



**T.C.
SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MANYETİK DEMİR NANOPARTİKÜLLERİNİN LİMON
KABUĞU ile SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve
KURŞUN İYONUNUN KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDA
KULLANILMASI**

EMRE ÇAKMAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI**

SIVAS-2020



**T.C.
SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MANYETİK DEMİR NANOPARTİKÜLLERİNİN LİMON
KABUĞU ile SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve
KURŞUN İYONUNUN KATI FAZ EKSTRAKSİYONUNDA
KULLANILMASI**

**Emre ÇAKMAK
(201595341001)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. TÜLAY OYMAK**

SIVAS-2020

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 18.02.2015 tarihli ve 4/4 sayılı kararı ile kabul edilen Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzuna göre hazırlanmıştır.



Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Emre ÇAKMAK, 2020

Katkı Belirtme ve Teşekkür

Çalışma sırasında deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Doç. Dr. Tülay OYMAK'a, çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr. Esra Bağda'ya, üzerimden emeğini esirgemeyen annem Gül ÇAKMAK ve babam Mehmet ÇAKMAK'a, ne zaman umutsuzluğa kapılısam beni her zaman dinleyip akıl veren ablalarım Özlem KÖYBAŞI, Özge Üstün ve abim Hakan ÇAKMAK'a, hayatımın her anında yanımda olan teyzem Songül YÖRÜK'e, yüksek lisansım boyunca manevi desteğini esirgemeyen Ayhan ÜNGÖRDÜ'ye ve uzun yıllardır kardeş bağı ile bağlandığımız arkadaşlarım Özkan DALKILIÇ, Arif EMRAHOĞLU, Ersin AKARLI, Fatih TOY, Onur BAHTİYAR, Kadir KAYNAK, Turan Sefa TATLISU ve Ahmet ÇAKMAK'a çalışmaya maddi destek sağlayan Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) birimine teşekkür ederim. "Bu çalışma Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından ECZ-064 proje numarası ile desteklenmiştir."

ETİK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

21.05.2020

Emre ÇAKMAK

ÖZET

Manyetik Demir Nanopartiküllerinin Limon Kabuğu ile Sentezi, Karakterizasyonu ve Kurşun İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılması

Emre ÇAKMAK

Yüksek Lisans Tezi

Analitik Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Tülay OYMAK

2020, 47+ix sayfa

Bu çalışmada, eser düzeydeki Pb(II)'nin limon kabukları kullanarak sentezlenen manyetit (Fe_3O_4 -LK) üzerinde ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi (MSPE) geliştirildi. Örneklerde bulunan Pb(II) tayini ICP-MS ile yapıldı. Sentezlenen manyetik nanopartikül taramalı elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı, Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı ve titreşimli örnek manyetometresi ölçümleri ile karakterize edildi. Geliştirilen manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi için pH, adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süreleri, elüent derişimi ve hacmi ve matriks etkisi gibi çeşitli değişkenlerin kurşunun geri kazanma verimine etkisi araştırıldı. Geliştirilen yöntem için optimum pH değeri 5 olarak seçildi. Kantitatif elüsyon için elüent, 2,5 mL %3'lük HNO_3 olarak seçildi. Optimum şartlarda Pb(II)'nin geri kazanma değerleri \geq % 95 olarak elde edildi. Fe_3O_4 -LK 'nin adsorpsiyon kapasitesi Pb(II) için 93,1 mg/g bulundu. Gözlenebilme sınırı yöntemin zenginleştirme faktörü (ZF) dikkate alınarak 39 ng/L olarak hesaplandı. Geliştirilen yöntemin doğruluğu BCR 185 R Bovine Liver ve 2976a Mussel Tissue standart referans maddelerinin analizi ile test edildi. Elde edilen sonuçların, sertifikalı değerler ile iyi bir uyum içerisinde olduğu görüldü.

Anahtar kelimeler: Kurşun (II), Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon yöntemi, İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi

ABSTRACT

Manyetik Demir Nanopartiküllerinin Limon Kabuğu ile Sentezi, Karakterizasyonu ve Kurşun İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılması

Emre ÇAKMAK

Graduate Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Tülay OYMAK

2020, 47+ix pages

In this study, a new magnetic solid phase extraction method (MSPE) was developed to enrichment and separation of trace amount Pb (II) on the superparamagnetic (Fe_3O_4 -LK) synthesized using lemon peels. The determination of Pb(II) in the samples was performed with the inductively coupled plasma mass spectrometry. The synthesized magnetic nanoparticles was characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Brunauer-Emmett-Teller surface area and vibration sample magnetometry. Recovering values of Pb (II) at optimum conditions were obtained as ≥ 95 %. The effect of different parameters such as pH, adsorption and elution contact time, concentration of eluent and volume and matrix effect on the recovery of Pb(II) were investigated for the magnetic solid phase extraction. The optimum pH of the method was found to be 5. The eluent for quantitative elution was selected as 2,5 mL %3 HNO_3 . The adsorption capacity of the Fe_3O_4 -LK for Pb (II) was found to be 93,1 mg/g. Considering this EF value, the detection limit value of the method was calculated to be 39 ng/L for Pb (II). The accuracy of the developed method was tested by analysis of the BCR 185 R Bovine Liver ve 2976a Mussel Tissue certified reference materials. The results were in good agreement with certified values. The developed method was successfully applied for the determination of trace amount of Pb (II) in tissue samples.

Keywords: Lead (II), magnetic solid phase extraction, inductively coupled plasma mass spectrometry

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Kurşun ve Özellikleri	3
2.1.1. Kurşunun toksik etkileri	4
2.1.2. Kurşuna maruz kalma şekilleri ve zehirlenmeler	4
2.2. Katı faz Ekstraksiyon Yöntemi.....	4
2.3. Manyetik Nanopartiküller.....	8
2.3.1. Manyetik nanopartiküllerin özellikleri	8
2.3.1.1. Histeresis	8
2.3.1.2. Ferromanyetizma	9
2.3.1.3. Antiferromanyetizma.....	9
2.3.1.4. Ferrimanyetizma	10
2.3.1.5. Diyamanyetizma	10
2.3.1.6. Paramanyetizma.....	10
2.3.1.7. Süpermanyetizma	10
2.3.2. Demir oksit nanopartiküller	11
2.3.2.1. Manyetik demir oksit nanopartiküllerin sentez yöntemleri.....	13
2.4. İndüktif eşleşmiş plazma spektrometresi (ICP)	14
2.4.1. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)	15
2.4.1.1. ICP-MS cihazının çalışma prensibi	15
2.4.1.2. Örnek girişi	16
2.4.1.3. Plazma	16
2.4.1.4. Plazma-ara yüzey.....	17
2.4.1.5. Kütle spektrometresi.....	17
2.4.1.6. Dedektör	18
2.4.2. ICP-MS’de görülen girişimler	18
2.4.2.1. İzobarik girişimler	18
2.4.2.2. Moleküler girişimler	18
2.4.2.3. Spektral olmayan girişimler	19
2.5. Analitik Performansı ile İlgili Terimler	19
2.5.1. Doğruluk	19
2.5.2. Kesinlik	19
2.5.3. Duyarlılık	19
2.5.4. Gözlenebilme Sınırı.....	19
2.5.5. Tayin Sınırı	19
2.5.6. Doğrusal aralık.....	19
2.5.7. Geri Kazanım	20
2.6. Karakterizasyon Yöntemleri.....	20
2.6.1. XRD yöntemi	20
2.6.2. Yüzey alanı (BET) analizi.....	21
2.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	21

2.6.4. Titreşen Numune Manyetometresi	22
3.GEREÇ ve YÖNTEM.....	24
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	24
3.1.1. ICP-MS	24
3.1.2. pH metre	24
3.1.3. Vorteks	24
3.1.4. Çalkalayıcı	24
3.1.5. Santrifüj	24
3.1.6. Etüv	24
3.1.7. Saf su cihazı	24
3.1.8. Yüzey alanı analiz cihazı	24
3.1.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	24
3.1.10. X-Işını kırınım cihazı (XRD).....	24
3.1.11. Titreşimli Numune Manyetometresi	25
3.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışları.....	25
3.2.1. Tampon çözeltiler.....	25
3.2.2. Elüent çözeltileri.....	25
3.2.3. Matris iyonu ve ara stok çözeltileri.....	25
3.3. Limon Kabukları Kullanarak Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi	26
3.3.1. Limon kabuklarının hazırlanması.....	26
3.3.2. Limon kabukları ile manyetik nanopartiküllerin sentezi	26
3.3.3. Fe ₃ O ₄ -LK 'nin adsorban olarak Pb(II)'nin katı faz ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirilmesinde kullanılması.....	27
3.3.4. ICP-MS için kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması.....	28
4. BULGULAR.....	29
4.1. Sentezlenen Nanopartiküllerin Karakterizasyonu.....	29
4.1.1. SEM ve EDS	29
4.1.2. XRD	31
4.1.2.1. Manyetik parçacıkların manyetik alan eğrileri	32
4.1.3. Yüzey alanı (BET) analizi.....	32
4.1.3.1. Sıfır yük noktası (pzc)	33
4.2. Geliştirilen Yöntemin Optimizasyonu için Yapılan Çalışmalar	34
4.2.1. Pb(II) iyonlarının geri kazanma değerine pH etkisi.....	34
4.2.2. Adsorpsiyon ve elüsyon süresinin etkisi.....	35
4.2.3. Elüent derişimi ve hacminin etkisi	36
4.2.4. Matris bileşenlerin etkisi	36
4.3. Yöntemin Pb(II) için Adsorpsiyon Kapasitesi.....	37
4.4. Zenginleştirme Yönteminin İstatistiksel Değerlendirilmesi.....	37
4.5. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması	38
4.5.1. Örneklerin mikrodalga çözünürleştirme ile analize hazırlanması.....	38
4.5.2. Gerçek örnek ve standart referans madde analizi.....	38
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	40
KAYNAKLAR.....	44
ÖZGEÇMİŞ	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. (a) Tek domainli ferromanyetik nanopartiküllerin, (b) Süperparamanyetik nanopartiküllerin tipik histeresis döngüleri.....	9
Şekil 2.2. Partikül boyuna bağlı giderilme mıknatıslığı. (Dsp; süperparamanyetik partikül çapı, Ds; tek domain partikül çapı.	11
Şekil 2.3. (a) Hematit, (b) manyetit ve (c) maghemitin kristal yapısı ve kristalografik verileri (siyah top Fe^{2+} , yeşil top Fe^{3+} ve kırmızı top O^{2-}).....	12
Şekil 2.4. ICP-MS cihazının şematik gösterimi	15
Şekil 2.5. Oluşan plazmadaki bölgeler.	17
Şekil 2.6. SEM'in şematik yapısı.	22
Şekil 2.7. Titreşen örnek manyetometresi (VSM) sisteminin şematik gösterimi.	23
Şekil 3.1. Manyetik katı faz eksterksiyon yöntemi kullanılarak Pb nin ICPMS tayinini şematik gösterimi	27
Şekil 4.1. SEM görüntüleri a. Fe_3O_4 b. LK c. Fe_3O_4 -LK	29
Şekil 4.2. EDS analiz sonuçları a. Fe_3O_4 b. LK c. Fe_3O_4 -LK.....	30
Şekil 4.3. Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -LK örneklerine ait XRD desenleri	31
Şekil 4.4. Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 - LK'nin M-H eğrisi	32
Şekil 4.5. Fe_3O_4 -LK 'nin Sıfır yük nokta grafiği	34
Şekil 4.6. Pb % Geri kazanımına pH in etkisi.	35
Şekil 4.7. Pb % Geri kazanımına adsorpsiyon süresinin etkisi.	35
Şekil 4.8. Pb(II) % Geri kazanımına elüent derişiminin Etkisi.	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Farklı demir oksit türlerinin kimyasal formülleri.....	12
Çizelge 2.2. Manyetik demir oksit nanopartiküllerin sentez yöntemleri ve bazı parametrelerin karşılaştırılması.....	14
Çizelge 3.1. ICP MS cihazına ait okuma parametreleri.....	28
Çizelge 4.1. BET analiz sonuçları	33
Çizelge 4.2. Matriks iyonlarının etkisi	37
Çizelge 4.3. Mikrodalga çözünürleştirme sıcaklık programı	38
Çizelge 4.4. Sertifikalı referans maddelerinin analizi	38
Çizelge 4.5. Gerçek örneklerinin analizi	39
Çizelge 5.1. Fe ₃ O ₄ -LK ile geliştirilen yöntemin optimum deneysel parametreleri.....	41
Çizelge 5.2. Fe ₃ O ₄ -LK için yöntemin performans parametreleri	42
Çizelge 5.3. Mevcut çalışmanın diğer çalışmalarla karşılaştırılması	43



KISALTMALAR DİZİNİ

- AAS : Atomik absorpsiyon spektrometrisi
FAAS : Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
CV-AAS : Soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi
GFAAS : Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi
ICP-AES : İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi
ICP-MS : İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
BET : Brunauer-Emmett-Teller
SEM : Taramalı elektron mikroskopisi
VSM : Titreşimli numune manyetometresi
XRD : X ışınları kırınımı
FTIR : Fourier Transform-İnfrared Spektroskopisi
SPE : Katı faz ekstraksiyonu
MSPE : Manyetik katı faz ekstraksiyonu
HCL : Oyuk katot lambası
IUPAC : Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
BSS : Bağlı standart sapma
AC : Aktif karbon
GS : Gözlenebilme sınırı
SD : Standart sapma
ZF : Zenginleştirme faktörü
UV-vis : Ultraviyole görünür bölge
A° : Angstrom
nm : Nanometre

1. GİRİŞ

Eser elementlerin ve türlerinin ekolojik sistem ve biyolojik organizmalar üzerinde önemli etkisi vardır ve biyolojik etkilerini ve çevre kirliliğini incelemek için elementlerin ve türlerinin farklı örneklerdeki eser / ultra eser düzeylerini belirlemek büyük önem taşır. Alev atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS)[1], grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi (GFAAS)[2], atomik floresans spektrometrisi (AFS)[3], indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES)[4] ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS)[4] dahil atomik spektrometri teknikleri eser elementler ve tür analizlerinde en sık kullanılan tekniklerdir. Bu atomik spektrometri teknikleri arasında, düşük gözlenebilme sınırı (GS), geniş dinamik doğrusal aralık, çok elementli / izotop analiz kabiliyeti, hızlı tespit ve az sayıda kütle etkileşimi nedeniyle ICP-MS en güçlü alternatiftir. Örneğin diğer atomik spektrometri tekniklerine GFAAS, FAAS ve ICP-OES'den çok daha hassastır ve ICP'de yaygın olarak kullanılan pnömatik nebulizasyon (PN), bir pompa sistemi yardımıyla ölçümlerin kolayca yapılmasını sağlar. Bununla birlikte, eser ve ultra-eser elementlerin karmaşık olmayan numunelerinin doğrudan analizi için ICP-MS uygulaması genellikle matris etkisinden zarar görür ve bazen hedef elementlerin konsantrasyonu, enstrümantal GS'lerden bile daha düşüktür. Bu nedenle, girişim yapan numune matriksinin ayrılması ve hedef element / türlerin deriştirilmesi için ICP-MS ile tayinden önce örnek hazırlama yöntemi gereklidir.

Günümüzde, çeşitli matrikslerden belirli elementlerin / türlerin ayrılması için yeni seçici ve hassas tekniklerin geliştirilmesi üzerinde büyük girişimlerde bulunulmuştur. Basit konfigürasyon, yüksek geri kazanım değerleri nedeniyle katı faz ekstraksiyonu (SPE) ICP-MS tayini ile en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. İlgilenilen elementlerin / türlerin SPE'si için temel prensip, hedef elementlerin / türlerin numune matriksinden ayrılarak adsorban üzerinde tutunmasıdır. Adsorban, ilgili yöntemin seçicilik / girişim önleme kabiliyetini, duyarlılığını ve ekstraksiyon / desorpsiyon özelliklerini belirleyen anahtar faktördür.

Katı faz ekstraksiyonda aktif karbon, modifiye edilmiş silikajeller, mezoporus silikalar ve nanopartiküller gibi çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır [5, 6]. Nanopartiküller eşsiz fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ve yüzey alanlarının hacimlerine göre oldukça büyük olmasından dolayı son zamanlarda büyük önem kazanmıştır [6, 7]. Metal nanopartiküllerin yapısı, boyutu, şekilleri ve yüzey özellikleri uygun kimyasal yöntemlerle kontrol edilebilir. Bununla birlikte nanopartiküller oldukça kararsızdırlar bu yüzden

buldukları çözelti içerisinde toplama eğilimi gösterirler. Çözelti içinde çökmelerini engellemek için farklı sentez ve yüzey modifikasyonu stratejileri geliştirilmiştir. Çoğu nanopartiküllerin sentezi esnasında sitrat, etilen glikol ve polivinilpirolidon gibi stabilizatör görevi gören kimyasallar kullanılmaktadır. Stabilizör ajanlar parçacıkların yüzeyleriyle etkileşerek nanopartiküller süspansiyon halindeyken partikül yüzeyini kaplamakta ve aynı yüklü partiküllerin elektrostatik olarak birbirini itmesi sonucu toplanmayı engellemektedir. Ayrıca manyetik nanopartiküller (MNPs) özel ligantlarla modifiye edilerek seçicilik özelliği artırılabilir [8-12].

Manyetik nanopartiküllerin adsorban olarak kullanıldığı katı faz ekstraksiyonu (MSPE) ile ICP-MS 'in birleştirilmesi, gerçek örnek analizinde ICP-MS'in uygulama potansiyelini daha da iyileştirme, numune / reaktif miktarı tüketimini en aza indirme ve ön hazırlık sürecini basitleştirme imkânı sağlamıştır.

Bu çalışmada, Fe_3O_4 -LK manyetik nanopartikülleri, birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu malzemenin karakterizasyonunda XRD (X-ışını kırınımı), SEM (Taramalı elektron mikroskopisi), BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı ölçümü ve VSM kullanılmıştır. Fe_3O_4 -LK manyetik nanopartikülleri, eser düzeydeki Pb(II) iyonunun katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanılarak bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir Pb(II) iyonunun tayini ICP-MS ile yapılmıştır. Pb(II) iyonunun MSPE de geri kazanılmasında etkisi olan örnek çözeltisinin pH'sı, adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresi, elüent türü ve hacminin etkisi ve matriks iyonlarının etkisi gibi analitik parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Yöntem istatistiksel olarak değerlendirilerek gözlenebilirlik sınırı, doğruluk ve kesinlik değerleri bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin doğruluğu için BCR 185 R Bovine Liver ve 2976a Mussel Tissue standart referans maddeleri analiz edilmiştir. Geliştirilen yöntem, optimum şartlarda çeşitli doku örneklerine uygulanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kurşun ve Özellikleri

Pb simgesine sahip bir element olan kurşun Latince Plumbum kelimesinden türemiş olup, bu element, yer kabuğunda en çok bulunan ağır metal olarak bilinir[13-14]. Bu element doğada saf metalik formda bulunmaktadır (Diğer elementlerin çoğu bileşikleri halinde bulunur). Parlak, mavimsi, beyaz bir metal olan kurşun, yumuşak ve dövülebilir bir metal olup, zayıf iletken özellik gösterir. Korozyon karşısında oldukça dayanıklı olan bu metal, havaya maruz bırakıldığında kolayca kararmaktadır.

İnsanoğlunun bildiği en eski metallere biri olan kurşun, Eski Mısır'da kurşun seramik kaplamalarda, neme karşı korunmada kullanılmıştır. Roma İmparatorluğu, su boruları, su tesisat malzemeleri ve çeşitli mutfak gereçlerini üretmek için kurşun kullanmıştır. Romalılarda büyük ölçüde kurşun zehirlenmesi görülmüştür. Kazılarda bulunan, Romalı kemiklerinde yüksek derişimde kurşun belirlenmiş olması da bu teoriyi desteklemektedir. O dönemde Simyacılar, kurşunu altına dönüştürmek için sayısız girişimde bulunmuşlardır [3].

Kurşun kan dolaşımına girdiğinde, kolaylıkla yumuşak doku, kemik ve dişlere dağılarak toksik etki göstermektedir. Bu elementin organik formları yağda çözünme özelliğine sahiptir. Absorpsiyon mekanizması henüz tam olarak açık olmamasına karşın, kurşunun enzimlerdeki okso gruplarına bağlanarak toksik etki gösterdiği düşünülmektedir. Ayrıca kurşun, asetilkolinesteraz, asit fosfataz ve ATPaz enzimlerini inhibe etmektedir. Kurşun zehirlenmesinin tipik belirtileri karın ağrısı, anemi, baş ağrısı ve kasılmalar, kronik böbrek yetmezliği, beyin hasarı ve merkezi sinir sistemi bozukluklarıdır. Kurşunun toksik etkilerinden dolayı, sanayileşmiş ülkeler kurşun kullanımına sınırlama getirmiş ve bazı alanlarda kullanımını yasaklamışlardır. Geçmişte kurşun zehirlenmesi, tipik belirtiler dikkate alınarak tahmin edilmesine rağmen, günümüzde atomik absorpsiyon metotları yardımıyla kurşunun kandaki varlığı kolaylıkla tespit edilmektedir.

2.1.1. Kurşunun toksik etkileri

Bu etkiler kronik veya akut olarak iki sınıfa ayrılabilir. Düşük dozda kurşuna maruz kalınmış ise akut etkiler genellikle gözlenmez. Eğer kişi yüksek miktarda ve tekrarlı bir şekilde kurşuna maruz kalıyorsa; ağızda metalimsi bir tat, mide bölgesinde ağrı, hazımsızlık, istifra ve diyare ile başlayıp dozajın miktarına göre koma, solunum durması ve ölümlerle sonuçlanabilir[15]. Kurşunun sinir hücreleri ve kan hücrelerindeki kronik etkilerinden dolayı klinik önemi bulunmaktadır. Kurşun özellikle selenyum ve sülfür içeren enzimlerin tepkimelerini yavaşlatarak antioksidan etkilerini bozar. Düşük doz kronik kurşuna maruz kalındığında anne karnında ve küçük yaşlarda sinir sistemi bozukluğu gelişme geriliği sorunlara yol açar[16]. Bunun dışında anemi, felç, körlük, kısırlık, hafıza kaybı, karaciğer böbrek ve kalp sorunlarına da sebep olabilir. Kurşuna maruz kalma belirtileri yetişkinlerde bir hafta gibi süreyle ortaya çıkarken çocuklarda birkaç gün içinde ortaya çıkar. Bazen de kurşun zehirlenmeleri vücutta belirti göstermeden de ilerleyebilir. Bu yüzden tedavi gerçekleşmez. Bu nedenle yukarıda belirtilen sıkıntıların görülmesi durumunda kurşun zehirlenmesi akla getirilmelidir.

2.1.2. Kurşuna maruz kalma şekilleri ve zehirlenmeler

İnhalasyon: Çevresel kurşun döngüsünün en önemli yolu hava olarak bilinir[17]. Yakıtların içerisinde bulunan kurşun yanma sonucu duman ile havaya karışırken endüstride öğütme işlemlerinde oluşan toz partikülleri havadaki kurşunun kaynağı olarak gösterilebilir. Havadaki yoğunluğu fazla bile olsa duyularımız bunu algılayacak eşik değere sahip değildir ve sonuçta hayvan ve insanlar solunum yolu ile kurşunu vücuda alırlar. Burun ve solunum yolundaki almaçlar partikül boyutu küçük olan kurşunun alveoler ortama ulaşmasına engel olamazlar ve alveoler yüzeyler geçirgen oldukları için risk oluştururlar.

Sindirim: Kurşunun çok düşük düzeyleri bile sindirim sistemi ile tutularak kanla dokulara verilir. Bu durum çocuklarda daha fazla görülür. Çünkü çocuklar yapısında kurşun barındıran boyalı oyuncak veya eşyaları albenili bulur ve ağızları alıp yutabilirler. Yaş arttığında ise durum kişinin ellerini yıkamadan bir şeyler tüketmesi ile kurşuna maruz kalma şeklinde karşımıza çıkar. İnce bağırsakta bulunan villuslar kurşun, kalsiyum fosfat gibi mineralleri sıra gözetmeksizin emerek kana karışmalarını sağlar, bu yüzden kalsiyumu yeterince alamayıp kurşuna maruz kalınması gerçekleşir ve kişiler kurşun zehirlenmesine duyarlı hale gelir.

Deriden emilim: Organik kurşunun vücuda alınması bu yolla olmaktadır[18]. Literatürde inorganik kurşunun emilimi kabul edilmemesine rağmen işçilerin oksitli ve karbonatlı kurşunu temas yolu ile vucuda aldığı tahmin edilmektedir.

İş ve İşyeri Kaynaklı Kurşun Zehirlenmeleri: Yetişkinlerde en çok zehirlenme nedeni iş ortamında kurşuna maruz kalma gösterilebilir. Ailesi bu gibi yerlerde çalışan çocuklarda iş sonrası ailesinin derilerine veya kıyafetlerine bulaşmış toz partiküllerini temas veya soluma yolu ile vücutlarına alarak zehirlenme yaşayabilirler. Çalışma ortamında radyasyon emici kalkanlar, askeri korunma eşyaları, x-ray makineleri filmi, kurşun içeren cerrahi ekipmanlar, jet motorları, sıhhi tesisat ekipmanları, kurşun kaynağı olabilir.

Boya Kaynaklı Kurşun Zehirlenmeleri: Kurşunun renkli bileşenleri bulunur bu yüzden boya sektörünün vazgeçilmez maddelerinden birini oluşturur. Çocuklardaki zehirlenmenin ana sebebinin boyalardan kaynaklandığını daha önce belirtmiştik. Sadece oyuncaklardan kaynaklı olmayıp emekleme çağındaki çocuklarda besin olmayan maddeleri yeme arzusundan kaynaklı duvardan düşen küçük bir parçayı yutarak yüzler miligram kurşunu vücuda alarakta zehirlenme görülebilir.

Toprak Kaynaklı Kurşun Zehirlenmesi: Toprakta bulunan kurşunun fazla olması, bu toprakta yetişen yiyeceklerin doğrudan veya işlenmiş şekilde tüketilmesi ya da toprağın vücut ile doğrudan teması gibi sebeplerle tehlike oluşturur.

Su Kaynaklı Kurşun Zehirlenmesi: Atmosferde bulunan kurşun yağışlarla birlikte yer altı ve yüzey sularının kurşun içermesine neden olur. Doğal sebeplerin dışında kurşun içeren sıhhi tesisat malzemeleri suyun taşınımı esnasında borulardaki toksinleri içme suyuna geçirebilir. Bu sebeplerin giderilmesi için çeşitli kimyasallar eklenerek önlem alınmalıdır.

2.2. Katı faz Ekstraksiyon Yöntemi

Bir analitik prosedürde analiz için numune hazırlama, analit kaybına, ek kontaminasyon ve hatalara neden olabileceğinden ve araştırmanın sonucunu önemli ölçüde etkileyebileceğinden, gerekli ve özenle yapılması gereken önemli bir adımdır. Bu adım numunenin saklanması, taşınması, depolanması, eser miktarda ve ultra eser miktarda analitlerin çevre gıda ve biyolojik numuneler gibi kompleks matriksten ayrılması /zenginleştirilmesi gibi örnekleme ile ilgili işlemleri içerir. Analitlerin saptanması ve miktarının belirlenmesi için numunenin hazırlanması, bir çalışmanın toplam süresinin üçte ikisini alan bir aşamadır.

Örnek ortamından analit için bir ayırma / zenginleştirme işlemi matriks etkisini ortadan kaldırmak ve kantitatif tayini için gereklidir. Örnek hazırlamasında en fazla karşılaşılan

sorunlar uzun zaman alması, kantitatif geri kazanımın elde edilememesi ve safsızlıkların önlenememesi ve yüksek maliyettir.

Son zamanlarda yeşil kimya ve yeşil analitik kimya da yeni ayırma / zenginleştirme yöntemleri oldukça popüler hale gelmiştir. Bu yöntemlerde az miktarda çözücü kullanılır ve çözücü analizden önce tamamen ortamdan uzaklaşır.

Katı faz ekstraksiyon yöntemi ayırma ve zenginleştirme yöntemleri arasında çevre, gıda, analitik kimya, biyokimya, farmasotik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik gibi alanlarda yaygın olarak kullanılır. Katı faz ekstraksiyon yöntemi, bir sıvı faz içerisinde bulunan analitin, katı bir faz olarak nitelendirilen bir adsorban üzerinde toplanması esasına dayanır [19]. Bu uygulanan yöntem ile örnek içindeki tayin edilecek element hem kendi ortamından uzaklaştırılarak saflaştırılır hem de deriştirilmesi sağlanır. Katı faz ekstraksiyon yönteminin adsorbanın şekline, boyutuna, kullanım şekline ve absorbe olan materyalin tipine göre birçok çeşidi vardır. Son yıllarda yaygın olarak kullanılan katı faz ekstraksiyonları şunlardır.

- paketlenmiş sorbent ile mikro ekstraksiyon (MEPS);
- matriks katı faz dispersiyonu (MSPD);
- karıştırma çubuğu sorptif ekstraksiyonu (SBSE);
- katı faz mikroekstraksiyonu (SPME);
- dağıtıcı katı faz ekstraksiyonu (d-SPE) ; ve
- manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE).

Katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılan adsorbanın özelliğine bağlı olarak uzun analiz süresi düşük geri kazanım değerleri ve numune matriksinden tam verimli bir şekilde ayrılabilmesi gibi dezavantajları vardır. Manyetik nanoparçacıkların (MNP) adsorban olarak kullanımı bu sınırlamaların aşılmasına izin verir. Nanoboyutlarından dolayı MNPler analit için spesifik bir yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve seçicilik sağlar.

MSPE MNP'leri sulu çözelti içinde dağıtarak ve harici manyetik alanla geri kazanma prensibine dayanır [6]. Çözelti içinde askıda kalan MNP'ler ve analitler arasındaki geniş temas alanı, hızlı bir kütle transferine ve yüksek ekstraksiyon verimliliğine katkıda bulunur. Yüksek hızlı santrifüjleme veya filtrasyon yerine bir miknatis kullanılarak fazların ayrılmasını basitleştirir ve geleneksel SPE yönteminde kolonda karşılaşılan sorunları önler. Bu nedenle, MSPE, yüksek zenginleştirme faktörü, yüksek hız ve nispeten büyük hacimli sulu çözeltiden hedef analitlerin ayrılması ve ön konsantrasyonu için uygundur bir katı faz ekstraksiyon yöntemidir [20].

MSPE'de ilk olarak analit içeren bir çözeltiye veya süspansiyona sorbent yerleştirilir. MNP'lerin analitlerle doğrudan teması katı yüzeylerde seçici adsorpsiyona neden olur. Adsorbe edilmiş analitlere sahip sorbent daha sonra numunenin santrifüjlenmesi veya filtrasyonuna gerek kalmadan ekstraksiyon kabının dışında düzenlenmiş harici bir manyetik alan (mıknatıs) kullanılarak çözeltiden ayrılır, böylece ekstraksiyon süresinin kısalmasına katkıda bulunur. Adsorbe edilmiş analitin desorpsiyonu, uygun bir çözücü kullanılarak gerçekleştirilir. Ekstraksiyon işleminin tamamlanmasından sonra, sorbent tekrar kullanılmak için uygun çözücüler ile yıkanır ve rejenere edilir. Sonra elüentteki analitleri kantitatif olarak tespit etmek için ölçüm cihazı kullanılır [6].

MSPE de ayırma mekanizması, klasik katı faz ekstraksiyonda olduğu gibi sorbentin yüzey fonksiyonel grupları ile analit türlerinin etkileşimine bağlıdır. Sorbent ile analit arasındaki etkileşim türleri iyonik, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol, hidrojen bağı ve dağılma kuvvetleri olarak kabul edilmiştir. Sorbentin yüzeyinin zayıf polar veya polar olmayan yapıya sahip olduğu ters faz (RP) sisteminde, etkileşimler çoğunlukla hidrofobik ve van der Waals'tır. Normal fazlı (NP) bir sistemde, sorbent polar veya polar olmasını sağlayacak bir gruba sahiptir ve polar analitler ile etkileşir. Analitlerin sorbent yüzeyinde tutunması hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimleri ve π - π etkileşimleri ile gerçekleşir. Analitin sorbente kararlı olarak bağlanması desorpsiyonu zorlaştıracığından veya mümkün kılmayacağından istenmeyen bir durumdur. Analitin polaritesi, çözünürlüğü ve bulunduğu ortam dikkate alınarak sorbent seçiminin yapılması gerekir. Bu özellikler, analitin sorbent ile etkileşiminin gücünü etkileyebilir [21-22].

MSPE de uygun bir elüent seçilmesi ve analitleri elue etmek için kullanılan çözücü miktarında sorbent seçimi kadar önemlidir. Elüent, sorbentin yüzeyinden az miktar ile analiti kantitatif bir şekilde uzaklaştırmak için yeterli elüsyon gücüne sahip olmalıdır.

MSPE de manyetik adsorbanlar ile analit içeren sulu faz vorteks veya çalkalayıcı ile dispers edilir. Bu çalkalama MNP'lerin analit ile daha fazla etkileşmesini sağlar ve ekstraksiyon verimini artırır. Adsorpsiyon kapasitesi ve adsorbanın dağılımı yeterince iyi olursa, örnek hacmi istediğiniz gibi seçilir, böylece klasik katı faz kolon tekniğindeki zaman kaybını önler.

MNP'ler benzersiz manyetik özellikleri, yüzey modifikasyonu kolaylığı ve geleneksel adsorbanlara göre daha iyi kinetik, daha yüksek ekstraksiyon kapasitesi ve verimlilik sağlayan yüksek yüzey alanı-hacim oranına sahiptir. Son yıllarda eser elementlerin ve türlerinin çevresel, biyolojik ve gıda örneklerindeki analizinde çeşitli manyetik sorbentler

ve ekstraksiyon seçenekleri ile manyetik katı faz ekstraksiyonu ile ICP-MS 'in bir arada kullanılması popüler hale gelmiştir [23].

2.3. Manyetik Nanopartiküller

Manyetik nanopartiküller nanometre boyutunda demir, nikel, kobalt gibi metalleri ve oksitlerini içerir. Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve manyetit (Fe_3O_4) olarak bilinen demir oksit nanopartikülleri, en yaygın kullanılan manyetik nanopartiküllerdir [24]. Bununla birlikte, saf demir oksitler topaklanmaya eğilimlidir ve bu da manyetizmalarının kaybına neden olur. Ayrıca, birkaç nanometrelik bir boyut, analitleri büyük hacimli numunelerden izole etmek için genellikle yeterli değildir, bu nedenle MNP'lerin seçiciliği iyi değildir.

Bu zorlukların üstesinden gelmek için MNP ler silika, alümina, mangan (IV) oksit, kitosan, sürfaktanlar veya grafen çeşitli ajanlarla kaplanır. Uygun bir kaplama, MNP nin dayanıklılığını artırır ve oksidasyonunu önler. Ayrıca, MNP nin inorganik veya organik kaplamasının uygun fonksiyonel gruplarla modifikasyonu, adsorpsiyon özelliklerindeki geliştirir.

2.3.1. Manyetik nanopartiküllerin özellikleri

2.3.1.1. Histeresis

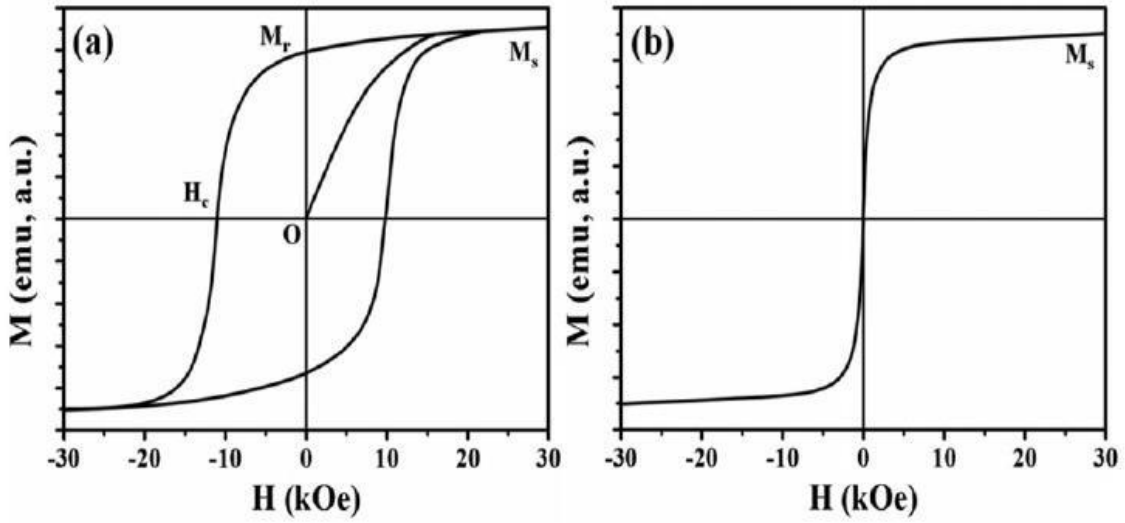
Manyetik alana karşı mıknatıslanma değişim grafiği ferromanyetik malzemenin hacimsel manyetik özellikleri hakkında bilgi verir.

Ferromanyetik malzemenin manyetizasyonu dış bir manyetik alanın uygulanmasıyla, uygulanan alan yönünde artar. Manyetik alan şiddetinin artırılması ile manyetizasyon belli bir değerde doyuma ulaşır ve bu değer doyum mıknatıslanması olarak tanımlanır ve (M_s) ile gösterilir. Bu durum, malzeme içindeki tüm manyetik momentlerin alan yönünde yöneldiği durumdur [25]. Ferromanyetik bir madde manyetik alan kaldırıldıktan sonra bir dereceye kadar manyetize olmuş kalır, bu etki "artık veya kalıcı mıknatıslanma (M_r)" olarak adlandırılır ve kalıcı mıknatıslanmayı denkleştirmek için gereken manyetik alan da "koersivite (H_c)" olarak adlandırılır. Malzemenin manyetik geçmişini hafızalama eğilimi histeresis olarak adlandırılır [26].

Histeresis döngüsü iki temel parametreyle karakterize edilir: kalıcı mıknatıslanma ve koersivite. Koersivite, parçacık boyutuna bağlıdır ve histeresis eğrisinin döngü genişliğiyle ilgilidir. NP' lerin boyutu kritik çapın altına düştüğünde koersivite sıfır olur ve bu parçacıklar süperparamanyetik olarak adlandırılır. Süperparamanyetik parçacıklarda, termal değişimler önceden doyuma ulaşmış bir yapıyı kendiliğinden demanyetize edecek

kadar güçlüdür. Böylece bu parçacıklar sıfır koersiviteye sahiptir ve histeresis döngüsü yoktur.

Süperparamanyetik nanomalzemeler, manyetik alan varlığında manyetik özellik gösterirler ve manyetik alan kaldırıldığında manyetik özelliklerini kaybederler. Böylece dış bir manyetik alan uygulaması olmadığında nanomalzemenin aktif davranışını önlenmiş olur [27]. Şekil 2.1, tek domainli ferromanyetik nanopartiküllerin ve süperparamanyetik bir malzemenin histeresis eğrisini göstermektedir.



Şekil 2.1. (a) Tek domainli ferromanyetik nanopartiküllerin, (b) Süperparamanyetik nanopartiküllerin tipik histeresis döngüleri [28].

2.3.1.2. Ferromanyetizma

Ferromanyetik maddeler net bir manyetik momente sahiptir ve manyetik maddelerin bilinen en genel tipidir. Dışarıdan manyetik alan uygulandığında yapısındaki atomlar daha düzenli hale gelir ve oldukça yüksek manyetizasyona sahip olur. Ferromanyetik malzemelerdeki spinler arası etkileşimler manyetik temelli olmaktan çok elektriksel etkileşimlerin bir sonucudur. Ferromanyetik maddelerin yüksek sıcaklıklarda ferromanyetik yapıları bozulur ve paramanyetik davranış sergiler [28].

2.3.1.3. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik maddelerin kendiliğinden mıknatıslanması yoktur. Farklı alt örgülerdeki spinlerin antiparalel olarak sıralanmasıyla oluşan manyetizma türüdür. Kristal içindeki iyonların anti-paralel yönelmesi sonucu manyetik momentleri birbirlerini yok etmekte ve bu durumda net manyetik moment sıfır olmaktadır.

2.3.1.4. Ferrimanyetizma

Maddelerde, kristal içindeki iyonların manyetik momentleri anti-paralel yönelmiştir. Fakat bu yönelme sonucunda manyetik momentler birbirlerini tamamen yok etmediğinden net manyetik moment korunmakta ve manyetiklik özelliği devam etmektedir. Bu tür malzemelerde histeresis davranışı gözlenmektedir. Doyum manyetizasyonu ferromanyetik malzemelerden küçüktür. Ferrimanyetik bir materyali dışarıdan uygulanan manyetik alan manyetizasyonu artırır. Çünkü uygulanan manyetik alan ile manyetik moment dizilimi daha düzenli hale geçer ve bunun sonucunda manyetizasyon artar [28].

2.3.1.5. Diyamanyetizma

Diyamanyetik malzemeler negatif mıknatıslanma sergilerler. Zayıf bir manyetizma biçimi olan diyamanyetizma, elektronların yörüngesel hareketinden kaynaklanır. Diyamanyetik malzemeler dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında mıknatıslanma gösterirler ve uygulanan manyetik alan uzaklaştırıldığı zaman manyetizasyon kalmaz. Dış manyetik alan uygulanmasıyla birlikte diyamanyetik malzemedeki manyetik akı uyarılır ve uyarılan akı dış alandaki değişime karşı koyar. Bundan dolayı diyamanyetik malzemeler uygulanan manyetik alanın yönüne zıt yönde bir mıknatıslanma gösterirler. Bir diyamanyetik maddenin mıknatıslanması manyetik alanla orantılır ve yaklaşık büyüklükte negatif alınganlığa sahiptir [29].

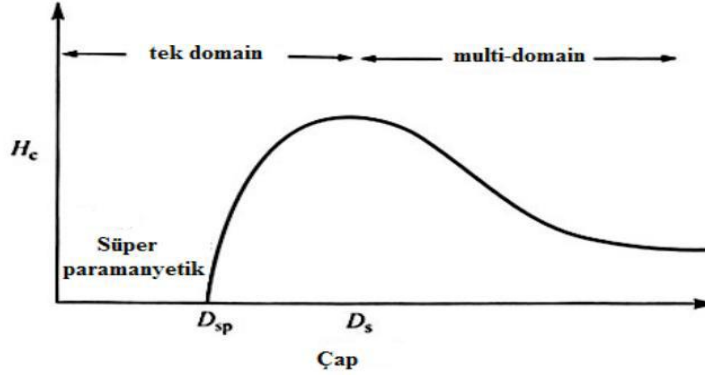
2.3.1.6. Paramanyetizma

Değerlik orbitalleri tam dolu olmayan yani eşleşmemiş elektron içeren atomlar bu elektronlardan dolayı net bir manyetik moment içerirler. Elektronların spin ve orbital hareketleri manyetizmayı doğurur. Eşleşmemiş elektron sayısı arttıkça paramanyetik özellik artar. Bu tür manyetizasyonun görüldüğü malzemelerde manyetizasyonun kaynağı eşleşmemiş elektronların spinleridir. Elektronların spinlerinden kaynaklanan manyetik momentlerin yönelimi, termal enerjiden dolayı farklıdır. Bir dış alan uygulandığında, bu alana göre yönelme eğilimindedirler. Böylece zayıf ama manyetik alan yönünde bir manyetizasyon görülür.

2.3.1.7. Süpermanyetizma

Nanopartiküllerin büyüklük ve yüzey etkileri, manyetik özelliklerini güçlü bir şekilde etkiler. Bu etki partikül büyüklüğü azaldıkça daha da artar. Büyüklük etkileri elektronların kuantum sınırlamalarından kaynaklanır, yüzey etkileri de her bir parçacık sınırında kristal yapının simetrisine bağlıdır. Ayrıca, bir nanopartikülün iç (çekirdek) ve dış (kabuk) kısımlarının farklı kimyasal ve manyetik yapılarıyla da ilişkilidir [30]. Nanopartiküller

boyutu, kritik parçacık boyutunun (D_{sp}) altında olduğunda süperparamanyetik davranış gösterir. Süperparamanyetik davranış paramanyetik ve ferromanyetik davranışların bir bileşimi şeklinde tanımlanmaktadır.



Şekil 2.2. Partikül boyuna bağlı giderilme mıknatıslığı. (D_{sp} ; süperparamanyetik partikül çapı, D_s ; tek domain partikül çapı).

Süperparamanyetik NP'ler uygulanan manyetik alana hızlıca yanıt verirler. Manyetik doyumluğa (M_s) ulaşmak için uygulanması gereken dış manyetik alan çok yüksektir. Süperparamanyetik NP'ler dış manyetik alan kaldırıldığı zaman demanyetize olur. Yani, artık mıknatıslama ve koersivite değeri sıfırdır. Manyetik döngü (histerizis) göstermezler. Süperparamanyetik NP'ler sulu bir çözeltide kolaylıkla dispers olurlar, daha stabil kalabilir ve harici bir mıknatıs kullanılarak kolayca toplanabilirler [28].

2.3.2. Demir oksit nanopartiküller

Demir oksitler genel formülü $MO \cdot Fe_2O_3$ (M: Co, Ni, Mn veya Cu gibi metaller olabilir) olan ve farklı manyetik özellikler gösteren maddelerdir. Demir oksitler oksijen ile tepkime verme eğiliminde diğer yapılara göre daha pasif oldukları için manyetik etkilerini koruma özelliğine sahiptirler. Bu yapıların içerisinde en çok bilinenleri manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$)tir. Ferrimanyetik özellik gösterme, kristal yapıları ve fiziksel özellikleri bakımından aynı olsalarda maghemit daha düşük mıknatıslığa sahiptir. Fe_3O_4 'ün oksitlenmesiyle $\gamma-Fe_2O_3$, $400\ ^\circ C$ ' ısıtılmasıyla da $\alpha-Fe_2O_3$ (hematit) oluşur. Maghemit yarı yarıya tetrahedral ve oktahedral düzenlemeye sahip Fe^{3+} iyonlarından oluşurken manyetit bir bileşik oksit olduğu için hem Fe^{2+} hem de Fe^{3+} iyonlarını içermektedir. Fe^{3+} iyonları maghemitte olduğu gibi yarısı oktahedral yarısı tetrahedral düzenlemeye sahipken Fe^{2+} iyonlarının tamamı oktahedral düzenlemeye sahiptir.

Hematitin kristal yapısı hekzagonaldır ve kararlı bir demir oksit şeklindedir. Zayıf ferromanyetik özellik gösterir. Şekil 2.3.'te bu üç farklı demir oksitin kristal geometrileri

verilmektedir [31]. Ayrıca demir oksitlere ait fiziksel ve manyetik özellikler de Çizelge 2.1' de sıralanmıştır.



Şekil 2.3. (a) Hematit, (b) manyetit ve (c) maghemitin kristal yapısı ve kristalografik verileri (siyah top Fe^{2+} , yeşil top Fe^{3+} ve kırmızı top O^{2-}) [31].

Manyetitin kimyasal formülü Fe_3O_4 olarak gösterilmekle birlikte $FeO \cdot Fe_2O_3$ olarak tanımlanmaktadır. Manyetit bileşiğinin kristal yapısı kübik spineldir. Şekil 2.3b' de görüldüğü gibi birim hücre, 32 O^{2-} anyonu 16 Fe^{3+} katyonu ve 8 Fe^{2+} katyonları olmak üzere 56 atomdan oluşmaktadır. Maghemit (Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4) ile benzer yapıya sahiptir. Maghemitin manyetitten farkı Fe^{2+} iyonlarının yerinde boşluklar olmasıdır

Çizelge 2.1.Farklı demir oksit türlerinin kimyasal formülleri [32]

Mineral	Formül	Manyetik Özellik
Goethite	α -FeOOH	Antiferromanyetik
Akaganéite	β -FeOOH	Antiferromanyetik
Lepidocrocite	γ - FeOOH	Antiferromanyetik
Feroksait	δ - FeOOH	Ferrimanyetik
Ferrihidrit	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$	Antiferromanyetik
Hematit	α -Fe ₂ O ₃	Zayıf ferrimanyetik
Maghemit	γ -Fe ₂ O ₃	Ferrimanyetik
Manyetit	Fe ₃ O ₄	Ferrimanyetik

Demir oksit nanopartiküllerin en önemli özelliklerinden biri 20 nm altında süperparamanyetik özellik göstermeleridir [33]. Süperparamanyetik nanopartiküller, stabilite ve geri kazanım dâhil olmak üzere çözelti içerisindeki performanslarını arttırmak için çeşitli ajanlarla fonksiyonelleştirilebilir. En önemli özelliklerinden biri de harici bir

mıknatıs kullanılarak kolayca toplanabilir ve çözelti içerisinde kolayca salınabilir olmalarıdır.

2.3.2.1. Manyetik demir oksit nanopartiküllerin sentez yöntemleri

MNP'ler, nanoboyuttan mikroboyutta kadar geniş bir aralıkta sentezlenebilmektedir. Ancak nanoboyutta olanlar daha çok kullanılır. MNP'lerin sentetik yöntemlerle oluşturulması için literatürde birlikte çöktürme, hidrotermal sentez ve termal ayrışma gibi birçok yöntem bulunmaktadır. MNP'lerin sentezi için uygun bir yöntem seçimi çok önemlidir. Sentez yöntemine bağlı olarak, NP'ler belirli bir boyut ve boyut dağılımında elde edilir. Ayrıca bu yöntemler farklı derecelerde, NP'lerde yapısal bozukluklara ve partikül yapısına safsızlıkların katılmasına sebep olur [34, 35].

Hidrotermal sentez yönteminde reaksiyon karışımı kapalı bir sistemde suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılır. Sonuçta homojen kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip MNP'ler elde edilir.

Genel olarak, parçacık büyüklüğü ve boyut dağılımı bileşenlerin derişimine, toplam reaksiyon süresine ve reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığa bağlıdır. Hidrotermal sentezde hiçbir organik çözücü kullanılmadığından çevre dostudur. Termal ayrışma, dar boyut dağılımı olan MNP'leri üretmek için en etkili yöntemlerden biridir. Bu yöntem için sıcaklık ve reaksiyon süresi önemlidir. Gerekli olan optimum sıcaklık 100°C ile 350°C arasında değişmektedir. Termal ayrışma ile 4 ila 30 nm çapında MNP'ler sentezlenebilir. Termal ayrışma ile manyetit ve hematit MNP'ler sentezlenmektedir [6, 36].

Birlikte çöktürme yöntemi manyetit MNP'leri elde etmek için kullanılır. Bu yöntemde manyetit MNP'ler Fe^{2+} ve Fe^{3+} tuzlarının saf su içinde belirli bir sıcaklıkta karıştırılırken bir baz ile çöktürülmesiyle elde edilir. Bu yöntemde sentez sırasında kullanılan sıcaklık parçacık boyutunu etkiler. Birlikte çöktürme yöntemi ile 2-4 nm boyutuna kadar manyetit MNP'ler sentezlenebilir [37, 38].

Boyut küçültme yönteminde nanopartiküller oluşturmak için 500-1000 saat gibi uzun bir öğütme periyodu gerekir. Bu yöntemde sentetik ya da biyolojik ortamlar (misel oluşumu gibi) kullanarak demir oksit nanopartiküller sentezlenmektedir. Bu sınırlı ortamlar polar olmayan çözücüler içinde amfoterik yüzey aktif maddeleri içermektedir. Su/yağ mikroemülsiyonları amfoterik yüzey aktif maddeler kullanılarak oluşturulmaktadır. Uygun derişimlerde farklı yüzey aktif maddelerin oluşturduğu miseller kullanılarak istenilen boyutta manyetik nanopartikül sentezi mümkün olmaktadır.

Çizelge 2.2. Manyetik demir oksit nanopartiküllerin sentez yöntemleri ve bazı parametrelerin karşılaştırılması [37]

Yöntem	Sıcaklık (°C)	Süre	Boyut (nm)	Doygunluk Miknatıslığı
Birlikte Çöktürme	20–150	Dakika	5–40	36,8 emu/g
Termal Ayrışma	100–350	Saat /Gün	4–30	13,4–49,5 A·m ² /kg
Hidrotermal	150–280	Saat /Gün	10–800	35–40 emu/g
Sol-jel	25–200	Saat	15–50	37,5 emu/g
Mikroemülsiyon	20–80	Saat	10–25	81 emu/g

2.4. İndüktif eşleşmiş plazma spektrometresi (ICP)

1980’li yıllardan sonra elektrikle uyarma yerine artık plazma teknikleri kullanılmaktadır. Kullanımı yaygın olan plazma çeşidi İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma, (ICP) dir [39]. ICP tekniğinde argon gazı plazma oluşturmak için kullanılır. Bu durumun en temel sebebi, argon gazının tepkimeye girme eğilimin olmaması ve kolay iyonlaştırılabilmesidir. ICP kaynağında argon plazmanın oluşumu; atmosfer basıncı altında ve radyo frekans jeneratörü yardımıyla indüksiyon akımı ile elde edilir. Plazmanın oluşturulabilmesi için iç içe geçmiş üç kuvarts borudan oluşmuş torch adı verilen bir aygıta ihtiyaç vardır. Tüm bu bileşenler vasıtasıyla plazma; indüksiyon bobini aracılığıyla oluşturulan manyetik alanda torcha giren argon gazı iyonlaştırılır. Bu elektronlara çekirdek elektronları denir ve bu elektronlar manyetik alandan dolayı hızlı bir dönme hareketi yaparlar. Hızlanan elektronlar argon atomlarıyla çarpışarak Ar⁺ ve e⁻’lar oluşturur ve bu sistem kendisini yineleyerek 6000-10000 K arasında bir sıcaklığa ulaşır plazmayı oluşturur. Analizi yapılacak olan elementin iyonlaşma enerjisi bir soygaz olan argonun iyonlaşması için gerekli olan enerjiden daha küçük olduğundan iyonlaşmadan kaynaklanan girişim etkisi gözlenmez. ICP-OES sisteminde örnek argon gazı ile püskürtülerek sis oluşturur ve iyon plazmaya ulaşır. Yüksek sıcaklık etkisiyle kurur parçalanıp atomlaşır ve iyon oluşturur. Oluşan iyonlar uyarılır. Uyarılan bu iyonlar temel hale dönerken açığa çıkan emisyon şiddetinin optik olarak ölçülmesiyle analiz gerçekleştirilir.

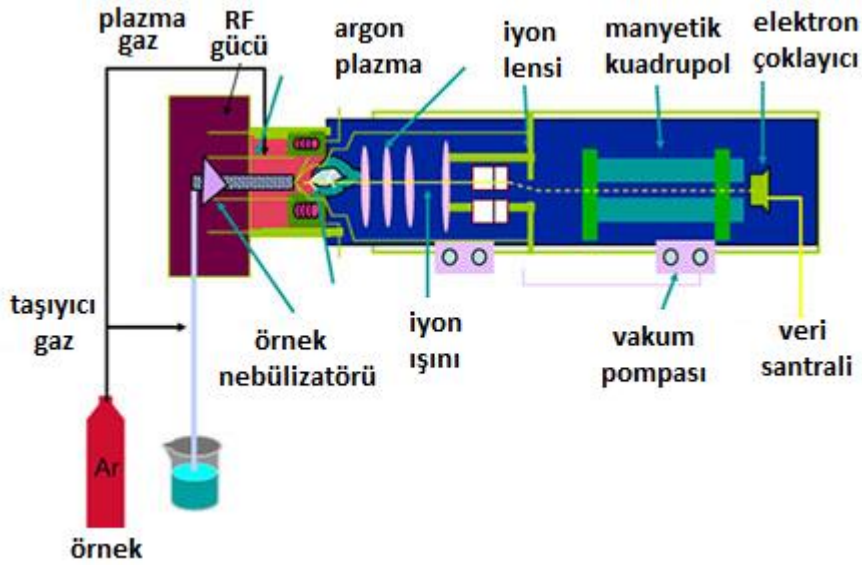
2.4.1. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)

ICP-MS cihazı, örneklerin aynı türden olan plazmaya gönderilerek moleküler bağların kırılarak, iyonlaştırıldığı ve bu iyonların kütle filtresine yönlendirilerek, kütle/yük oranısına göre ayrılarak ölçüldükleri bir yöntemdir.

2.4.1.1. ICP-MS cihazının çalışma prensibi

ICP-MS ile yapılan ölçümler m/z (kütle/yük) oranına dayanır. Sistemde genel olarak ölçümü yapılan analitin pozitif yüklü tek iyonu oluşur. Çift yüklü iyonların meydana gelmesi girişime sebep olacağından, bu iyonların oluşması istenmez. Çift yüklü iyonların oluşumunu engellemek için bazı önlemler alınabilir. Örneğin, plazma ortamını oluşturan frekansı (RF) güç miktarının azaltılarak çift yüklü iyonların meydana gelmesi engellenebilir [40].

Sıvı biçimde ICP-MS cihazına verilen numune iyonlaştırma ortamına enjektör ile gönderilir. Buradaki sıcaklık değeri 8000-10000 K aralığındadır. Sıcaklığın yüksek olmasıyla birlikte numune atomlarına ayrışır. Atomun en yüksek enerjili son kabuğundan ayrılan elektron atomu tek yüklü pozitif hale getirir. Oluşan pozitif yüklü iyonlar kütle filtresi yardımıyla farklı kütle/yük oranına göre ayrıştırılıp dedektör bölümüne girer. Dedektörde bulunan bu iyonlar sayılarak sinyal şeklinde monitörden bilgi alınması sağlanır. Şekil 2.4, tipik bir ICP-MS cihazının şekli görülmektedir.



Şekil 2.4. ICP-MS cihazının şematik gösterimi [41].

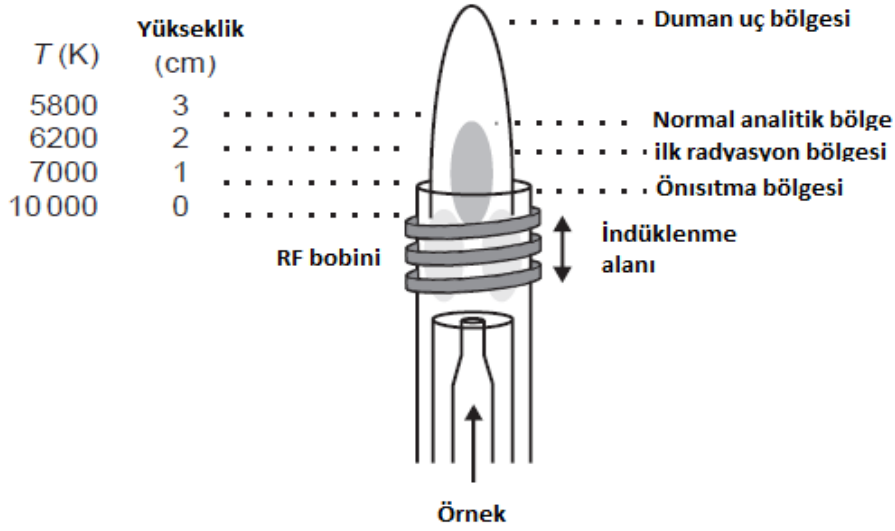
2.4.1.2. Örnek girişi

ICP-MS sisteminde analizler için genellikle sıvı örnekler kullanılmaktadır. Katı örneklerle olan çalışmalarda maliyeti yüksek lazerle aşındırma sistemi kullanılır.

ICP-MS cihazında analizi yapılması istenen katı maddelerin tamamen çözünmüş olması gerekir. Örnek çözündürme işleminde her bir matriks için birbirinden farklı olan asit çözeltileri tercih edilmelidir. Seçilen asit çözeltileri için de girişim oluşturacağı düşünülmesi gerekir. Yapılan çözündürme işleminde örnekte heterojenliğin oluşması püskürtücünün tıkanmasına neden olabilir. Bulanıklık ve heterojenlik örneğin bütünüyle çözünmediğini gösterir. Bu durumda sonuçlar hatalı okunabilir. Çözündürme işleminin başarısı matriks girişimlerini en aza indirir. Sıvı örnekler pompa ile cihaza gönderilir.

2.4.1.3. Plazma

Plazma, sıvı halde cihaza verilen örneklerin, atomlaştırma işlemi yapıldıktan sonra elektron kaybettirilerek pozitif (+) yüklü iyon haline getirilmesinin sağlandığı kısımdır. Bu kısımda, iç içe geçmiş kuartz tüpler bulunur ve bu tüplerin içinden yüksek saflıkta argon gazı geçirilir. Torch adı verilen bu parçanın üst tarafında sarmal biçimde yerleşmiş bakır bir radyo frekans bobini bulunur. RF güç kaynağı 1000 ile 1500 watt arasında bir güç sağlar. Bu sayede torch parçasının üst kısmında manyetik ve elektriksel alan oluşturulur. Bu oluşum sırasında torch cihazını saran argon gazından kıvılcım ile elektron uzaklaştırılır. Koparılan elektronlar manyetik alanla hızlandırılır. Hızlanmış olan elektronlar bakır yapılı sarmalla bir güç iletimi oluşturur. Bu olaya indüktif eşlenmiş plazma adı verilir. Yüksek enerjili bu elektronlar argon atomlarına etki ederek daha fazla elektron oluşmasını sağlar. ICP boşalımı olarak bilinen iyonizasyon olayı zincir reaksiyonu oluşturarak devam edip plazmayı oluşturur [41]. Şekil 2.5.'de oluşan plazmada farklı alanlar gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Oluşan plazmadaki bölgeler [41].

2.4.1.4. Plazma-ara yüzey

10^{-4} torr'dan daha düşük bir basınca gerek duyan bir kütle spektrometre ile birlikte atmosfer basıncında çalışan, ICP hamlacını bağlayan ara birimdir. Bunu diferansiyel pompayla vakuma alınan bir arayüzey bağlantı birimi sağlar. Metal katyonları, ortasında çapı 1 mm'den daha az deliği olan ve suyla soğutulan nikel bir koniye turbo moleküler pompa aracılığıyla gelir. Burada yüksek vakum bulunmaktadır. Daha sonra, sıyırıcı denem ikinci bir koniye ve buradan da basıncı kütle spektrometresi ile aynı olan bir bölgeye geçer. Burada sadece katyonların dedektöre ulaşması istendiğinden foton ve nötral türler uzaklaştırılır.

2.4.1.5. Kütle spektrometresi

Bu cihaz, iyonların kütle/yük oranlarına göre birbirinden ayrılmasını sağlar. Kuadrapol (dört kutuplu), uçuş zamanlı ve çift odaklamalı gibi türleri bulunmaktadır. Bunlar içinde, kuadrapol kütle spektrometreleri yaygın olarak kullanılmasının sebebi; kolay kullanılabilirliği, sağlamlığı, tarama hızının yüksek olması, kütle aralığının geniş olması gibi özelliklere sahip olması sayılabilir. Elektriksel olarak birbirine bağlı olan dört paralel silindirik çubuktan oluşur. Çubukların ikisi doğru akım kaynağının negatif ucuna diğer ikisi de pozitif ucuna bağlanmıştır. İyonların hızlandırılması amacıyla, çubuk çiftlerine 5-10 V'luk alternatif akım potansiyeli uygulanır. İstenen kütle/yük oranına sahip olan iyonların dedektöre ulaşması için, RF ve doğru akım kaynağının voltajları doğru olarak ayarlanmalıdır. İstenen kütle/yük oranına sahip olmayan iyonlar ise çubuklara çarparak nötr moleküllere dönüşür.

2.4.1.6. Dedektör

ICP-MS’de en çok elektron çoğaltıcı dedektörler kullanılır. ICP-MS cihazındaki dedektörlerin yüksek duyarlılığa sahip, çalışma aralığı geniş ve gürültü seviyesinin düşük olması istenen bir durumdur. Kuadropolden çıkan iyonlar, dedektörün iç yüzeyine doğru çekilirler. Belirlenmek istenen iyonla zıt yüklenecek şekilde koni biçimindeki tüpe yüksek gerilim uygulanır. Yüzeydeki dinodlara çarpan iyonlar, elektronlar fırlatarak yüzey boyunca zincirleme şekilde daha fazla elektronun fırlatılmasını sağlarlar. Bu sayede elde edilen elektron demetleri, elektriksel sinyale dönüştürülür ve kaydedilir.

2.4.2. ICP-MS’de görülen girişimler

2.4.2.1. İzobarik girişimler

Proton ve nötron sayıları farklı kütle numaraları aynı olan elementler izobarik türlerdir. Kuadropol kütle spektrometrelili ICP-MS cihazında izobarik türler ise kütleleri bir birimden daha az farklı olan izotoplar olarak bilinir. Periyodik tablodaki birçok element izobarik örtüşme yapmayan bir, iki ve üç izotopa sahiptir. Bunların dışında örtüşme yapan çok sayıda izotop bulunur. Örneğin $^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ca}^+$ ile $^{58}\text{Ni}^+$, $^{58}\text{Fe}^+$ ile $^{112}\text{Cd}^+$, $^{112}\text{Sn}^+$ ile $^{116}\text{Cd}^+$, $^{116}\text{Sn}^+$ ile indiyum’un $^{113}\text{In}^+$ ve $^{115}\text{In}^+$ izotopları ise sırasıyla $^{113}\text{Cd}^+$, $^{115}\text{Sn}^+$ ile çakışır [42].

2.4.2.2. Moleküler girişimler

Poliatomik ve çift yüklü poliatomik girişimler olmak üzere iki gruba ayrılır:

Poliatomik Girişimler: Numune çözücüsü ve numune matrisindeki türlerin etkileşmesinden oluşan plazma gazına çok sayıda moleküler iyon girişimi yapabilir. Bunlara $^{40}\text{ArH}^+$, $^{16}\text{O}_2^+$ örnek olarak verilebilir. Farklı bir analit izotopu kullanılarak bu girişimler giderilebilir. Matriste klorür bulunması ya da çözündürme amaçlı kullanılan asit çözeltilerinden klorür gelmesi durumunda $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ vb. yapıların oluşması nedeniyle poliatomik girişim oluşabilir. Birçok ICP-MS cihazında dört kutuplu (kuadropol) kütle sistemi öncesinde reaksiyon hücresine hidrojen, helyum gibi gazlar gönderilerek bu tür girişimlerin azaltılması sağlanabilir.

Çift yüklü poliatomik girişimler: Plazmada 2+ yüklü katyonların oluşması durumunda gözlenmektedir. ICP-MS de ölçümler m/z (kütle/yük) oranına dayanır Bu hesaplamada, yük değeri genelde (1) kabul edilir. Yük değerinin değişmesi ile m/z oranı değişip ve hatalı sonuçlar oluşacaktır. Bu tür girişim etkisi çift yüklü türler oluşturabilecek seryum (Ce), stronsiyum (Sr), ve baryum (Ba) türleri örnek olarak verilebilir. Bu tür girişimler, plazma ve torch koşullarının iyi ayarlanmasıyla düzeltilebilir.

2.4.2.3. Spektral olmayan girişimler

Numune matriksinden kaynaklanan girişim türleridir. ICP-MS’de bozucu maddelerin derişim aralığının 500-1000 µg/mL’den büyük olması durumunda matriks etkisi ile karşılaşılabilir. Bu analit sinyalinin düşmesine neden olabilir. Girişimleri azaltabilmek için, seyreltik çözeltiler kullanılabilir, örnek verme yöntemi değiştirilebilir, birbirini etkileyen türler ayrılabilir, standart ekleme yapılabilir ya da uygun bir içstandart kullanılabilir [43].

2.5. Analitik Performansı ile İlgili Terimler

2.5.1. Doğruluk

Bir yöntemin doğruluğu, yöntem ile elde edilen verinin kabul edilen değere yakınlığı olarak bilinir. Gerçek değere analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeniyle ulaşmak mümkün değildir. Gerçek değer tam olarak bilinmediği için doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir [44].

2.5.2. Kesinlik

Analitik yöntemin kesinliği, bütün ortam şartları sabit tutularak tamamen aynı yolla elde edilen numunenin analizleri için ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığını ifade eder. Kesinlik, varyasyon katsayısı ile verilir.

2.5.3. Duyarlılık

Doğruluk ve kesinlikten çok farklı anlamda olan duyarlılık; konsantrasyondaki küçük bir artışa karşı sinyalde görülen artıştır.

2.5.4. Gözlenebilme Sınırı

Belirli bir güven aralığında ölçülebilen en küçük analit derişimi veya analit kütlesidir.

2.5.5. Tayin Sınırı

Tayin sınırı, kabul edilebilir kesinlik ve doğruluk seviyesinde belirlenebilen en düşük analit derişimidir.

2.5.6. Doğrusal aralık

Kalibrasyon eğrisinde tayin edilebilen en düşük derişimden, doğrusallıktan sapma gösterdiği derişime kadar olan derişim aralığını kapsar.

2.5.7. Geri Kazanım

Numune ortamı içindeki analitin tayini ile elde edilen miktarın, saf analitin çözeltisine göre ne kadar geri kazanıldığına analiz edilmesi gerekir. Analitin geri kazanımı %100 olmak zorunda değildir. Ancak tutarlı, kesin ve tekrarlanabilir olmalıdır. Alt, orta ve üst, bilinen derişimdeki standart çözeltiler, matrikse eklenir varsa bir ayırma metodu kullanma ile geri elde edilir ve tayin edilerek bilinen miktarla karşılaştırılarak sonuç hata ile verilir

2.6. Karakterizasyon Yöntemleri

2.6.1. XRD yöntemi

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal fazı için bu kırınım bilgileri bir nevi parmak izi gibi o kristalin kimliği hakkında bilgi verir. XRD yöntemi, analiz sırasında örneğe zarar vermez ve örnek miktarının çok az olması analiz yapılmasına engel değildir. XRD cihazıyla nitel ve nicel olarak kayaçların, kristal malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin atomlarının aralarındaki mesafe ve geometrik düzeni analiz edilebilir. Özellikle, XRD kristal bileşiklerin nitel olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir [45]. Analizde kullanılan örneğin elektronları ile X-ışını arasında etkileşim olur ve bu etkileşimle saçılma meydana gelir. Eğer saçılma kristaldeki düzenli ortam tarafından oluşturulursa X ışınının dalga boyu ile saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe aynı dereceden olduğu için saçılan ışınlar negatif veya pozitif girişim oluştururlar. Bu olay, kırınımın oluşmasına sebep olur. XRD ile ilgili yapılan araştırmalarda, sabit dalga boylu X-ışınları tercih edilir. X-ışını tüpleri, X-ışını kaynağı olarak kullanılır. Sabit dalga boylu X-ışını elde etmek için, ısıtılmış tungsten filamandan ısıyla yayınlanan elektronlar hızlandırılması için elektromanyetik bir alan gerekir. Elektromanyetik alandan ayrılan yüksek enerjili elektronlar bir anoda çarparak anodun elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerjili elektronlar çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona enerji sağlayıp onu yerinden ayırırsa, elektron kopmasından dolayı atom kararsız olur ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektronla doldurulur. Katmanlar arasındaki bu elektronik geçişle oluşan enerji, karakteristik X-ışını fotonu olarak yayınlanır.

2.6.2. Yüzey alanı (BET) analizi

Parçacık ya da toz haline getirilmiş katı maddelerin yüzey alanlarının bulunması adsorpsiyon için önemli olduğu kadar, heterojen katalizör için de önemlidir. Bu gibi cisimlerin yüzey alanlarının gaz adsorpsiyonu ile belirlenebileceği Brunauer, Emmett ve Teller (BET), tarafından ortaya konulmuştur [46].

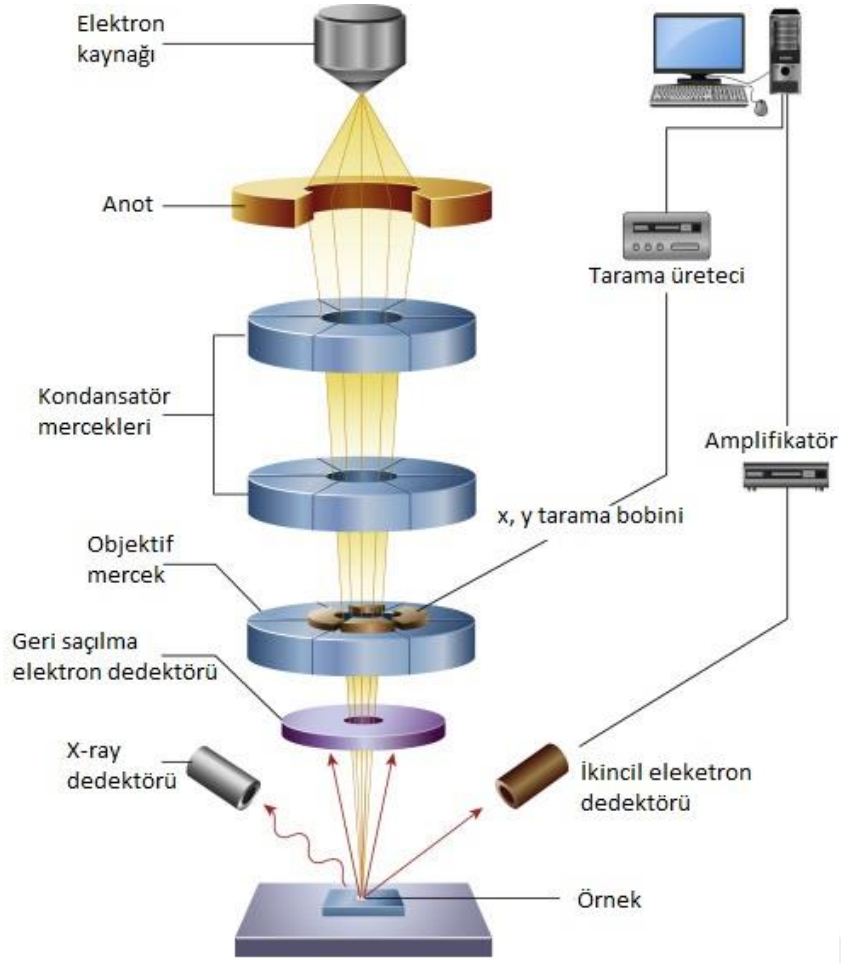
Bu işlemde, örnek U biçimindeki cam tüpün içine konur ve fırında bekletilir. Daha sonra gaz uzaklaştırma işlemi için helyum gazı cam tüpten geçirilir. Tüp içerisine azot gazı sağlanması için örneğin bulunduğu cam tüp 77 K'lık sıvı azot içerisine daldırılır. Bu esnada örnek azot gazını soğurup yoğunlaştırarak yüzeyde toplar. Soğurumdan önceki ve sonraki azot gazı basınç farkından yararlanarak örneklerin yüzey alanları bulunabilir. Hesaplanan yüzey alanının birimi, genellikle m^2/g olarak verilir.

Neminin giderilmesi için 24 saat kurutulan örnek gözeneklerinde bulunan bütün gazların uzaklaştırılması için $70^{\circ}C$ 'de bir süre bekletilir ve bu işleme gaz uzaklaştırma (degasing) işlemi denir. Bu işlemin ardından örnekteki çok noktalı yüzey alanı (Multi-point BET surface area) belirlenmesi yapılır [47].

2.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope) olarak bilinen cihaz oldukça dar bir alana hedeflenen yüksek enerjiye sahip elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışmaktadır [48]. Bu cihaz, 1930'lı yıllarda Manfred von Ardenne tarafından geliştirilmiştir. SEM'in şematik yapısı Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

SEM'de görüntü elde edilirken, örnek üzerine yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar gönderilir ve bu elektronlar örnek yüzeyinde taratılır. Elektron ve örnek atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda oluşan etkiler, uygun algılayıcılarda toplanıp sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına yansıtılır. Gelişmiş sistemlerde gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar ekranına aktarılır. SEM; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç ana kısımdan meydana gelir [49].



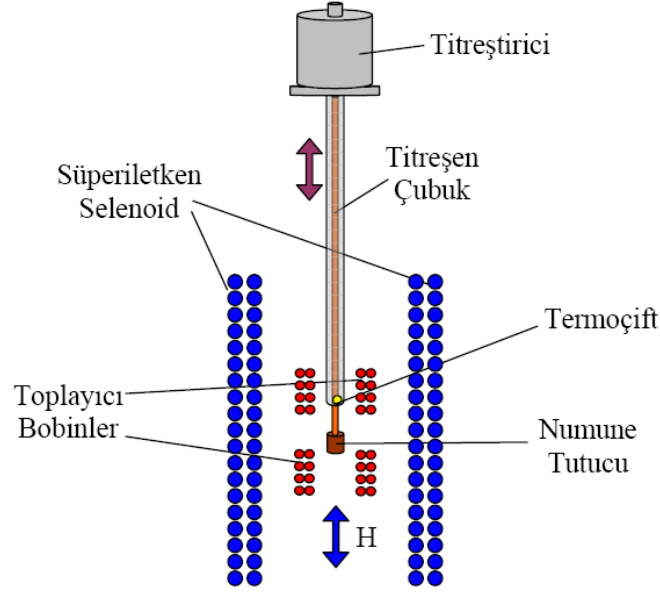
Şekil 2.6. SEM'in şematik yapısı [49].

Optik kolon kısmında, elektron kaynağı, elektronları örneğe doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektronları oluşturmak için kondensatör mercekleri, demeti örnek üzerine göndermek için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatürler ve elektronların örnek üzerini taraması için tarama bobinleri bulunur. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektronları örnek üzerine odaklamaktadır. Bütün optik kolon ve örnek 10^{-4} Pa gibi düşük basınca sahip bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde elektron demetleriyle örnek girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve örnek yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize eden manyetik bobinler bulunur [50].

2.6.4. Titreşen Numune Manyetometresi

Titreşen Numune Manyetometre (VSM) cihazı, örneklerin manyetik karakterizasyonlarının belirlenmesinde kullanılır. Tipik bir manyetometri cihazı Şekil 2.7'de gösterilmektedir. Titreşen numune manyetometresinde, ölçümü alınacak örnek, sabit düzgün manyetik alan içerisine konulur ve sonra manyetizasyonu artırılır. Manyetize olan örnek, uygulanan dış

manyetik alan içerisinde titretildikçe, pertürbasyon yaratır. Örnek tarafından yaratılan bu pertürbasyonlar, manyetik alan sensörleri veya sarmalları tarafından ölçülür. Titreşim yapan örnek, manyetik sarmallar üzerinde elektromotor kuvvet yaratır. Meydana gelen bu elektromotor kuvvet titreşimin genliğine ve frekansına, dış manyetik alanın büyüklüğüne ve örneğin manyetizasyonuna bağlıdır.



Şekil 2.7. Titreşen Örnek Manyetometresi (VSM) sisteminin şematik gösterimi [51].

3.GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

3.1.1. ICP-MS

Bu çalışmada Pb tayininde Thermo Fisher marka ICAP-Q model ICP-MS kullanıldı. Tayin edilen elemente ait çalışma parametreleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

3.1.2. pH metre

Çözeltilerin pH ölçümleri için Mettler Toledo Seven 7 model compact marka dijital pH metre kullanılmıştır.

3.1.3. Vorteks

Tez çalışması boyunca Jeotech marka SI-100 model vortex kullanılmıştır.

3.1.4. Çalkalayıcı

Tez çalışması boyunca Biosan R-24 marka çalkalayıcı kullanılmıştır.

3.1.5. Santrifüj

Çalışmalarda Hettich marka 3600 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

3.1.6. Etüv

Çalışmalarda Memmert marka ve VO400 model vakumlu etüv kullanılmıştır.

3.1.7. Saf su cihazı

Çözelti hazırlanmasında kullanılan saf su, Elga marka Felix 3 model saf su cihazından elde edilmiştir.

3.1.8. Yüzey alanı analiz cihazı

Manyetik naomalzemenin yüzey alanını belirlemek için Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde bulunan Quantachrome Corp AUTOSORB 1 C marka yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

3.1.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Sentezlenen Manyetik naomalzemenin SEM görüntüleri Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi’nde TESCAN Mira 3XMU marka taramalı elektron mikroskobu cihazı ile alınmıştır.

3.1.10. X-Işını kırınım cihazı (XRD)

Sentezlenen Manyetik nanomalzemenin XRD analizleri Yozgat Bozok Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi’nde bulunan RIGAKU, MINIFLEX 600 X-

ışınları toz difraktometresi (XRD) cihazı (Cu K α radyasyonu $\lambda=0,15406\text{nm}$, $2\theta=10-90^\circ$ aralığında) ile gerçekleştirildi.

3.1.11. Titreşimli Numune Manyetometresi

Sentezlenen manyetik nanopartiküllerin manyetik alan özellikleri Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde LAKE SHORE marka 7407 model titreşimli numune manyetometresi ile incelenmiştir.

3.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışları

Bütün deneysel çalışmalarda deiyonize su kullanıldı. Etanol, metanol ve amonyum hidroksit (%26), Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Demir (III) klorür, Merck; Nitrik Asit (suprapur), Carlo Erba, ICP-MS çoklu element standart çözeltisi, Chem Lab firmasından temin edildi.

3.2.1. Tampon çözeltiler

pH 4, 5 ve 6 tamponu: 1M CH₃COOH ve 1M NaOH'den gerekli hacimlerde ilave edilerek ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 7 tamponu: 1M CH₃COOH ve 1M NH₃'den gerekli hacimlerde ilave edilerek ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 8 tamponu: 1M NH₃ üzerine 1M HCl'den gerekli hacimde ilave edilerek ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.2.2. Elüent çözeltileri

% 5 HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65(w/w)'lik HNO₃'ten 5,00 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

% 3 HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65(w/w)'lik HNO₃'ten 3,00 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

% 2 HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65(w/w)'lik HNO₃'ten 2,00 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.2.3. Matriks iyonu ve ara stok çözeltileri

1M CH₃COOH çözeltisi: %100 (w/w)'lük (d=1,05 g/mL) asetik asitten 5,72 mL alınıp 100 mL'ye ultra saf su ile tamamlandı.

1M NaOH çözeltisi: 4,0 g katı NaOH tartılıp, az miktarda ultra saf suda çözüldü ve ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

1M NH₃ çözeltisi: Yoğunluğu 0,91 g/mL olan %25 (w/w)'lik NH₃'den 7,47 mL alınıp 100 mL'ye ultra saf su ile tamamlandı.

1000 µg/L Pb(II) stok çözeltisi: 100 mg/L Pb(II) 'den 0,1 mL alınıp 100 mL'ye % 2 lik HNO₃ çözeltisi ile tamamlandı.

100 µg/L Pb(II) ara stok çözeltisi: 1000 µg/L derişimindeki Pb(II) stok çözeltisinden 1 mL alınıp 10 mL'ye % 2 lik HNO₃ çözeltisi ile tamamlandı.

1000 mg/L Cu(II) stok çözeltisi: 0,380g Cu(NO₃)₂.3H₂O tartılarak ultra saf suda çözüldü ve hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

1000 µg/mL Cr(III) stok çözeltisi: 0,769 g Cr(NO₃)₃.9H₂O tartılarak ultra saf suda çözüldü ve hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

1000 µg/mL Zn²⁺ çözeltisi: 0,454 g Zn(NO₃)₂.6H₂O tartılarak ultra saf suda çözüldü ve hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

50000 µg/mL Na¹⁺ çözeltisi: 12,720 g NaCl tartılarak ultra saf suda çözüldü ve hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

50000 µg/mL K¹⁺ çözeltisi: 6,464 g KCl tartılarak ultra saf suda çözüldü ve hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

10000 µg/mL Mg²⁺ çözeltisi: 52,740 g Mg(NO₃)₂.6H₂O tartılarak ultra saf suda çözüldü ve hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

10000 µg/mL Ca²⁺ çözeltisi: 0,589 g Ca(NO₃)₂.4H₂O tartılarak ultra saf suda çözüldü ve hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

3.3. Limon Kabukları Kullanarak Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi

3.3.1. Limon kabuklarının hazırlanması

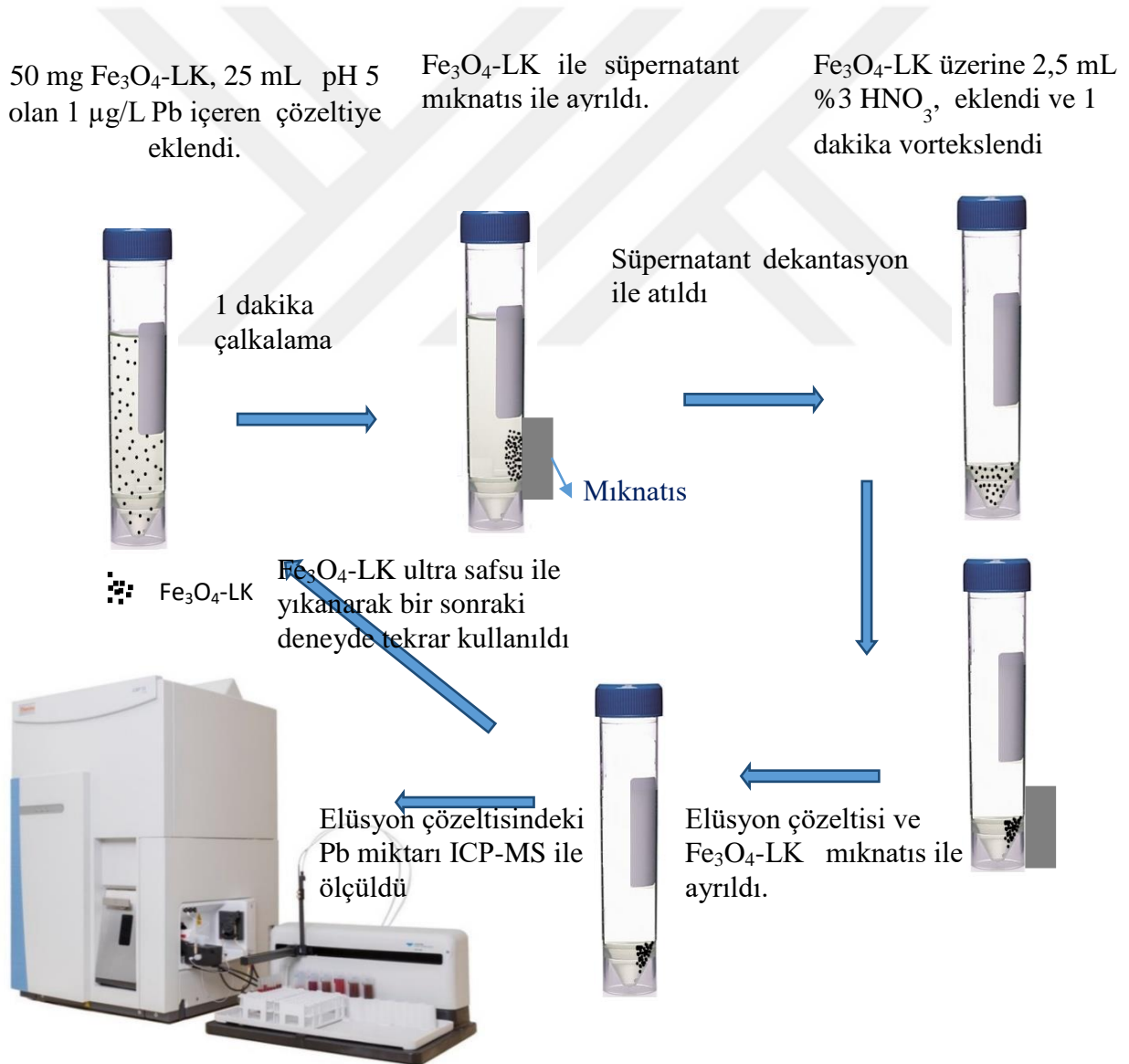
Limon kabukları (LK) deionize su ile yıkanıp etüvde 55 °C'de kurutuldu ve kurutulmuş kabuklar havanda öğütülerek elendi. Kurutulmuş toz haline getirilen limon kabukları manyetik parçacıkların sentezinde kullanıldı.

3.3.2. Limon kabukları ile manyetik Nanopartiküllerin sentezi (Fe₃O₄ -LK)

Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak manyetik nanoparçacıklar, Fe³⁺ ve Fe²⁺ karışımı ve öğütülmüş limon kabukları kullanarak sentezlendi. Manyetik nanoparçacıkları sentezlemek için 6.1 g FeCl₃.6H₂O 100 mL deiyonize su içerisinde çözüldü ardından Fe(OH)₃ çökmesini önlemek için birkaç damla derişik HCl (%37) eklendi, sonra 4.2 g FeSO₄.7H₂O eklenerek 90°C 'ye kadar ısıtıldı. Daha sonra bu çözelti üzerine 100 mL deionize suda 1 saat dispers edilmiş 1 g Limon kabuğu ve 20 mL NH₃ (%26) hızlı bir şekilde ilave edildi. Karışım 90 °C'de 30 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Ortaya çıkan katı siyah madde güçlü mıknatıs ile toplandı, etanol ve deiyonize su ile kez yıkandı. Elde edilen Fe₃O₄ -LK 60°C'de kurutuldu [52].

3.3.3. Fe₃O₄-LK 'nin adsorban olarak Pb(II)'nin katı faz ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirilmesinde kullanılması

Fe₃O₄-LK ile ayırma ve zenginleştirme yönteminin geliştirilmesinde model çözeltiler kullanıldı. 50 mg Fe₃O₄-LK 50 mL'lik falkon tüpe aktarıldı ve üzerine bir miktar saf su ve Pb(II) stok çözeltisinden uygun miktar ilave edilerek 25 mL de 1 µg/L Pb (II) olması sağlandı. 0,1 M CH₃COOH / NH₃ ile pH 5'e ayarlandı ve 25 mL ye deiyonize su ile tamamlandı. Çözeltiler 1 dakika çalkalandı. Güçlü bir mıknatıs kullanılarak Fe₃O₄-LK tüpün kenarında toplandı. Süpernatant pastör pipet ile alındı. Daha sonra, adsorbe olan Pb(II) iyonunu elue etmek için 2,5 mL %3'lük HNO₃, Fe₃O₄-LK üzerine ilave edildi ve 1 dakika çalkalandı. Fe₃O₄-LK ile elüent kuvvetli mıknatıs kullanılarak ayrıldı. Elüsyon çözeltisindeki Pb(II) derişimi ICP-MS ile ölçüldü.



Şekil 3.1. Manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak Pb nin ICP-MS ile tayininin şematik gösterimi.

3.3.4. ICP-MS için kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması

1000 mg/L stok kurşun ve bizmut içeren stok çözeltiler kullanılarak uygun seyreltmeler ile kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Stok çözeltiden 1 mg/L ara stok çözeltisi ve bu ara stoktan uygun seyreltmeler ile 0,1–50 µg/L aralığında kalibrasyon için kurşun çözeltileri hazırlanmıştır. Bizmut ise tüm çözeltilere 10 µg/L olacak şekilde iç standart olarak eklenmiştir. ICP-MS çalışma koşulları Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. ICP -MS Cihazına ait okuma parametreleri.

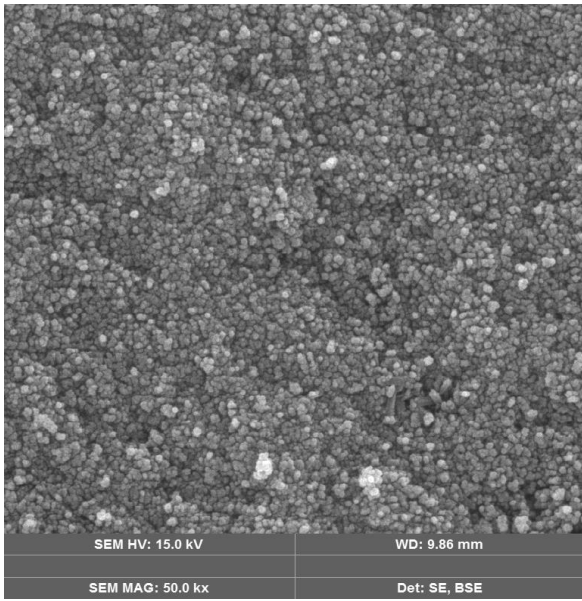
Parametreler	
RF Gücü (kW)	1,55
Sisleştirici	PFA-ST MicroFlow Nebulizer
Sprey çemberi	Cyclonic Quartz
Argon plazma akış hızı (L /min)	14
Auxiliary akış hızı (L/ min)	0,80
Sisleştirici gaz akış hızı (L/ min)	0,8
Sample uptake/mL/min	0,5
Scanning mode	Peak hopping
Örnekleyici ve Skimmer konu	Nikel
Dwell süresi (s)	0,01
Tekrar sayısı	3
Sampling Depth (mm)	5
Ölçülen İzotop	²⁰⁸ Pb
İç standart	²⁰⁹ Bi

4. BULGULAR

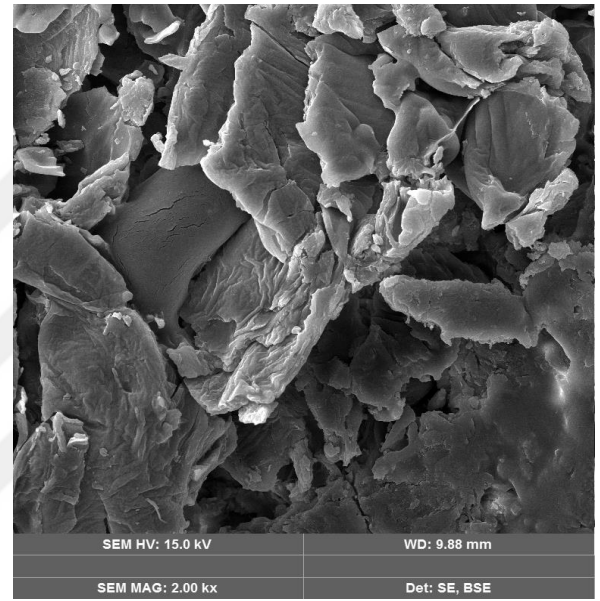
4.1. Sentezlenen Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

4.1.1. SEM ve EDS

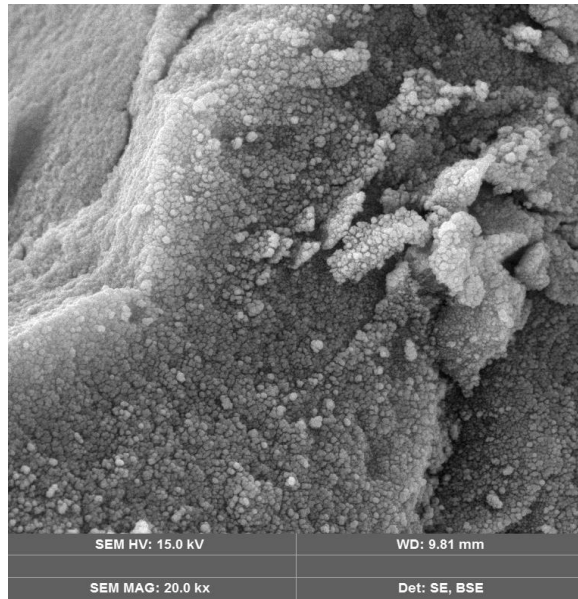
Limon kabuklarının, sentezlenen Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -LK nanopartiküllerin yüzey morfolojisi ve kesit yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelendi. Limon kabuklarının, Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -LK nanopartiküllerinin SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 de verilmiştir.



(a)

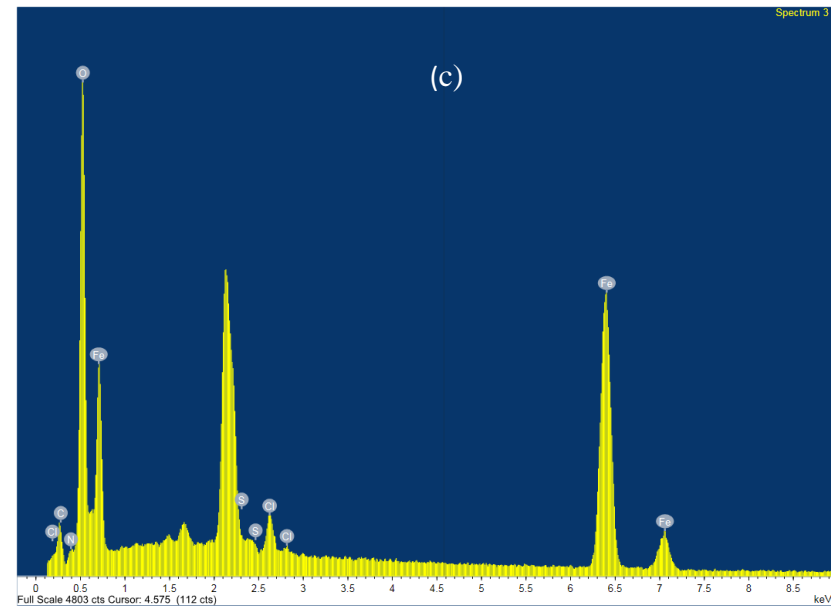
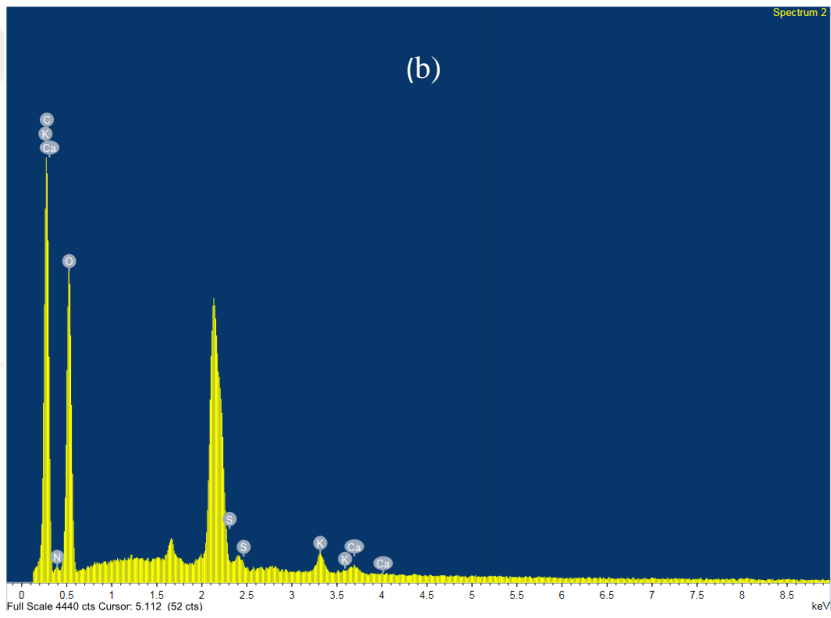
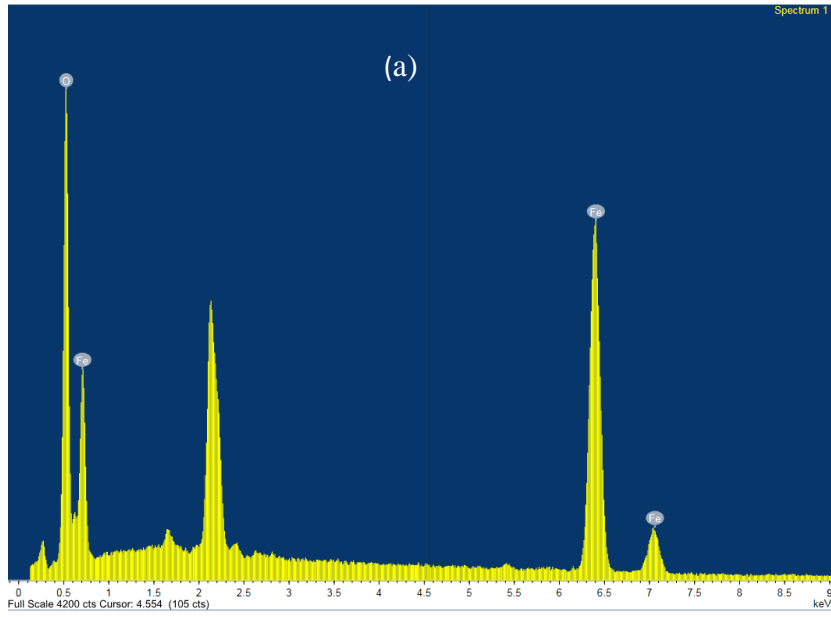


(b)



(c)

Şekil 4.1. SEM görüntüleri a. Fe_3O_4 b. LK c. Fe_3O_4 -LK

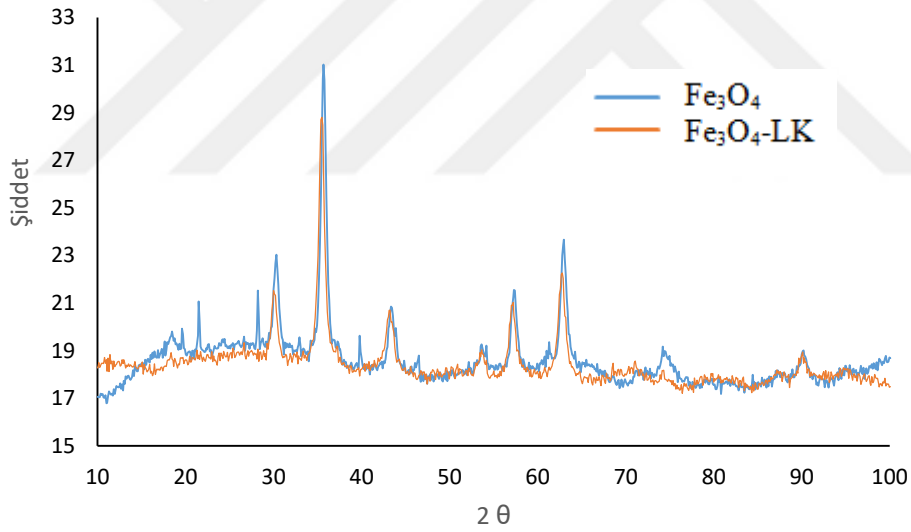


Şekil 4.2. EDS analiz sonuçları a. Fe_3O_4 b. LK c. Fe_3O_4 -LK

Şekil 4.1.c'de görüldüğü gibi, Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yüzey morfolojisi tamamen değişmiştir. Fe_3O_4 -LK'nın EDS spektrumunda C, N ve S piklerinin varlığı nanopartikül yapısına limon kabuklarının bileşenlerinin katıldığını göstermektedir.

4.1.2. XRD

Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -LK'nun kristal yapıları XRD ile karakterize edildi. Şekil 4.3.'den görüldüğü gibi MNPlar 21.5 (111), 30.3 (220), 35.7 (311), 43.3 (400), 54.1 (422), 57.3 (511) ve 62.9 (440)'da karakteristik pikler görülmektedir. Bu pikler MNP'nin majör kompozisyonunun Fe_3O_4 NP'lere (manyetit) ait olduğunu ve kübik spinel yapıda olduğunu göstermektedir. MNP'nin XRD deseninde farklı bir difraksiyon pikinin olmaması elde edilen üründe istenmeyen manyetik olmayan safsızlıklar olmadığını göstermektedir (27,28). Fe_3O_4 -LK'na ait piklerin şiddetindeki azalma Fe_3O_4 ve LK arasındaki etkileşim ile açıklanabilir.



Şekil 4.3. Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -LK'nın örneklerine ait XRD desenleri

XRD cihazından alınan veriler kullanılarak Debye-Scherrer formülü ile kristal boyutunu hesaplamak mümkündür.

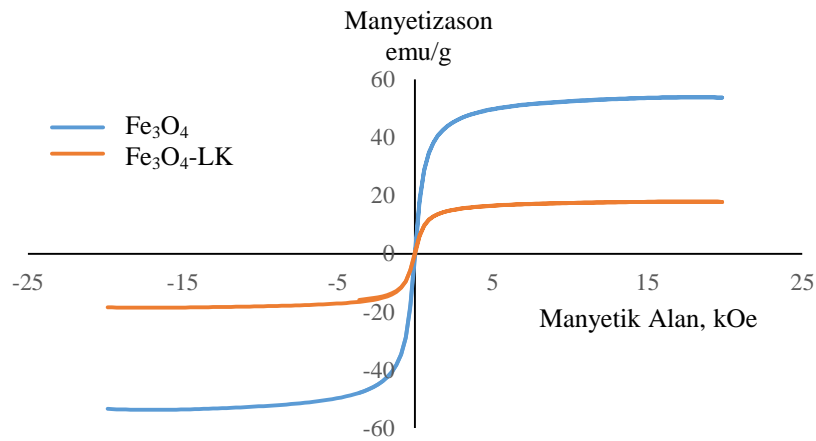
$$D_{HKL} = \frac{k * \lambda}{B(2\theta) * \cos\theta}$$

Bu eşitlikteki λ ; X ışınları dalga boyu, $B(2\theta)$; ilgili pikin yarı maksimum genişliği, θ : ilgili pikin açısıdır. Çalışmalarda genellikle en şiddetli pik kullanılarak parçacık çapı hesaplamaları yapılmaktadır [53-54].

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi 2θ değeri yaklaşık $35,7^\circ$ olan pik en şiddetli olduğundan, bu pik kullanılarak Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-LK}$ 'nun parçacık boyutu 12,1 nm ve 11,7 nm olarak hesaplanmıştır.

4.1.2.1. Manyetik parçacıkların manyetik alan eğrileri

Sentezlenen Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-LK}$ için titreşimli örnek magnetometresinde ölçümler alınmış ve manyetik nanoparçacıkların manyetik doyumluk histeresis eğrileri (M-H) çizilmiştir. M- H eğrileri, 288 K’de 20 kOe manyetik alan uygulanarak elde edilmiştir. Titreşimli manyetometri cihazından elde edilen verilere göre Fe_3O_4 ait manyetik doyumluk değeri 53,84 emu/g iken, $\text{LK-Fe}_3\text{O}_4$ ’ün manyetik doyumluk değeri 18,25 emu/g ‘dır. Fe_3O_4 , LK kullanılarak sentezlendiğinde manyetik doyumluk değerinin azalması LK de bulunan kimyasal bileşenlerin yapıya girmesinden kaynaklanabilir. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-LK}$ 'nun manyetik doyumluk değeri manyetik alan uygulandığında, sulu ortamdan kolay ve hızlı bir şekilde ayrılabilceğini gösterir. Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-LK}$ 'nin M-H eğrisi Şekil 4.4’te verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-LK}$ süper paramanyetik özellik göstermektedir.



Şekil 4.4. Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-LK}$ ’nin M-H eğrisi.

4.1.3. Yüzey alanı (BET) analizi

Elde edilen BET analiz sonuçları, Fe_3O_4 $85,3 \text{ m}^2 / \text{g}$ yüzey alanına sahip olduğunu ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-LK}$ nanopartiküllerinin $97,9 \text{ m}^2 / \text{g}$ olduğunu göstermektedir. Analiz sonuçlarına

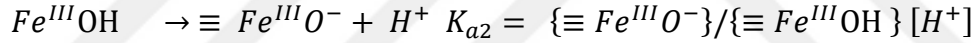
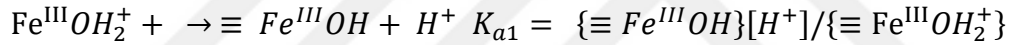
göre Fe₃O₄-LK'nin yüzey alanının Fe₃O₄' ten büyük ve ortalama gözenek çapının küçük olduğu görülmektedir. BET analizinin sonuçları Fe₃O₄'ün limon kabukları ile başarıyla sentezlendiği açıkça göstermektedir.

Çizelge 4.1. BET analiz sonuçları

	Yüzey Özellikleri		
	BET Yüzey Alanı m ² /g	Ortalama Gözenek Hacmi cm ³ /g	Ortalama gözenek Çapı Å
Limon Kabuğu	15,0	0,03	30,4
Fe ₃ O ₄	85,3	0,29	57,8
Fe ₃ O ₄ -LK	97,9	0,22	39,9

4.1.3.1. Sıfır yük noktası (pzc)

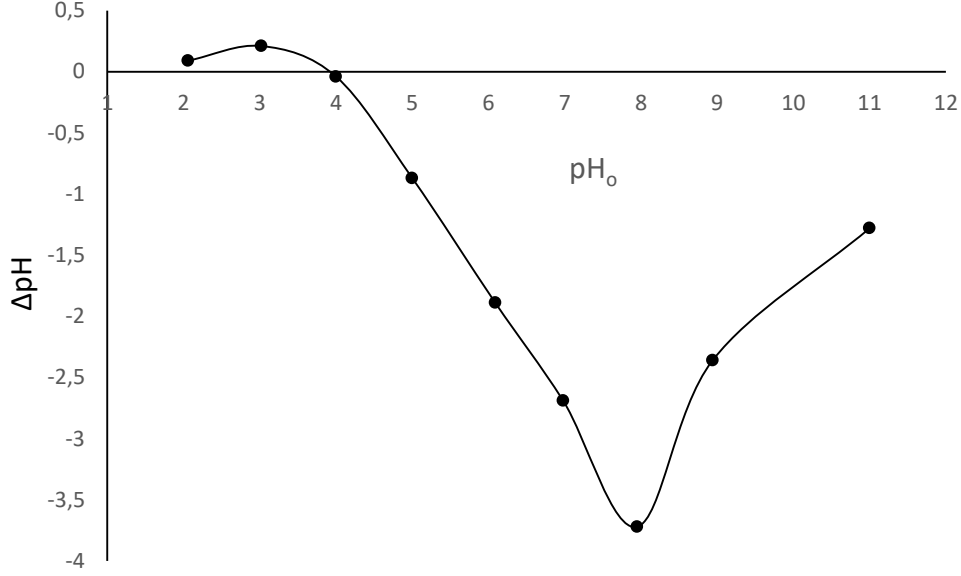
Sıfır yük noktası (pzc), net yüzey yükün sıfır olduğu pH değerlerini temsil eder. Adsorbanın net yüzey yükü, sıfır yük noktası üstündeki pH değerlerinde negatif, altındaki pH değerlerinde pozitif, sıfır yük noktası pH' ında ise nötraldir. Sulu çözeltide Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklar, OH⁻ ile çevrilidir. Amfoterik yüzeydeki proton transferlerinden kaynaklanan demir oksitlerin pH'a bağlı yükü aşağıdaki gibi ifade edilir [55].



Yukarıdaki eşitliklerde K asitlik sabitini, [] sulu fazdaki türlerin molar derişimi mol/L { } katı türlerin derişimini, mol/g göstermektedir.

Fe₃O₄ ün etrafında yüksek pH'larda negatif yük {≡ Fe^{III}O⁻}, düşük pH'larda pozitif yük {≡ Fe^{III}OH₂⁺} baskındır.

Fe₃O₄-LK'nin sıfır yük noktasını belirlemek için 0,1 mol / L NaNO₃ içeren çözeltilerin pH'ı 0,1 mol / L HNO₃ ve NaOH çözeltileri kullanılarak 2 ila 11 arasında ayarlandı. Daha sonra 50 mg adsorbana 50 mL pH'ı ayarlanmış çözeltiler ilave edildi ve 25 ° C'de çalkalandı. 24 saat sonra mıknatıs ile adsorban ve süpernatant çözeltileri ayrılarak süpernatant çözeltilerinin pH'ı pH metre ile ölçüldü. ΔpH 'a karşı pH₀ grafiğe geçirilerek eğrinin sıfırı kestiği noktadan pH_{PZC} 3,9 olarak hesaplandı. Fe₃O₄-LK' nin yüzey yükü pH > 3,9 olduğunda negatiftir. Fe₃O₄-LK' nin 3,9 pH'dan yüksek pH'larda yüzeyinin negatif yüklenmesinden dolayı katyonları absorbe etmesi beklenir.



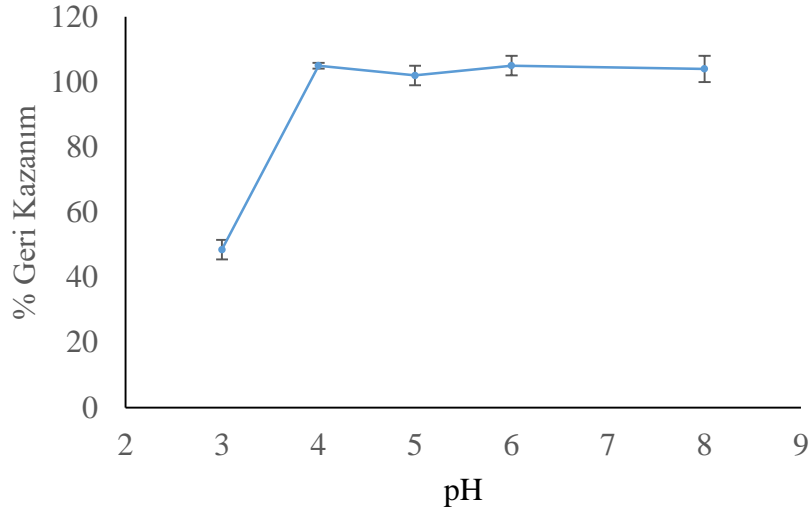
Şekil 4.5. Fe₃O₄-LK 'nin sıfır yük nokta grafiği

4.2. Geliştirilen Yöntemin Optimizasyonu için Yapılan Çalışmalar

Fe₃O₄-LK manyetik nanoparçacıkların Pb(II) iyonunun katı faz ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirilmesinde kullanılarak geliştirilen yöntemde, pH, adsorpsiyon ve elüsyon etkileşme süresi, elüent cinsi, hacmi, ve derişimi, örnek hacmi ve matriks bileşenlerinin etkisi gibi parametrelerin Pb(II) iyonunun geri kazanma değeri (GK) üzerine etkisi incelendi. Yöntemin optimizasyonu için her bir parametrenin etkisi aşağıdaki gibidir.

4.2.1. Pb(II) iyonlarının geri kazanma değerine pH etkisi

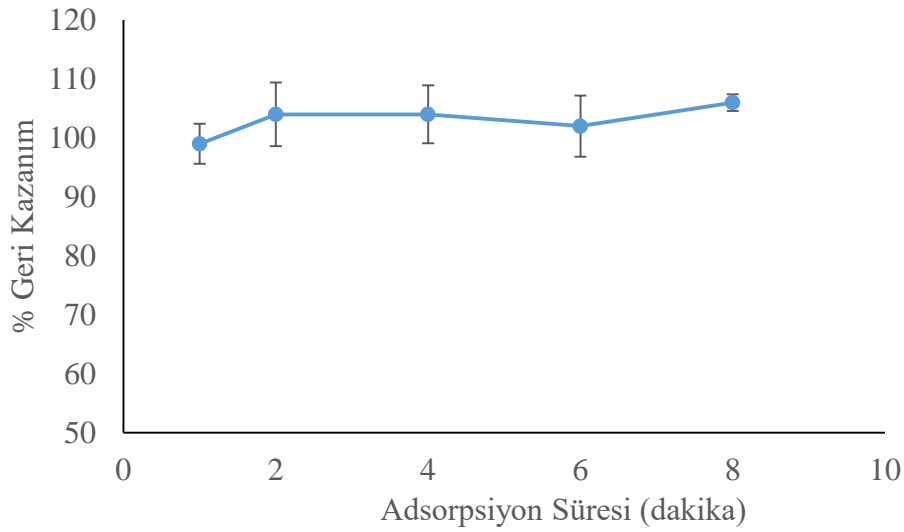
pH katı fazda ekstraksiyonda, eser elementlerin geri kazanımı için önemli bir parametredir. Ortam pH'ı adsorplanan iyonun ve yüzeyin, yüzeye bağlı grupların protonlanması/ deprotonizasyonu gibi dengeleri değiştirir. Bu nedenle, Fe₃O₄-LK adsorbenti ile kurşun iyonunun ayırma ve zenginleştirilmesinde çözelti pH ın etkisi çalışıldı. 50 mg adsorban, 1 µg/L Pb(II) içeren 25 mL'lik çözeltilerin pH'ı 4-8 aralığında uygun tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandı. 5 dakika çalkalama sonrası mıknatıs kullanılarak adsorban ile çözelti birbirinden ayrıldı. Üstteki sıvı dekantasyon ile atıldıktan sonra, %5 lik 5 mL HNO₃ elüe edici olarak ilave edildi. 5 dakika vorteks sonrası elüent ile adsorban mıknatıs kullanılarak ayrıldı. Elüentteki Pb(II) derişimleri ICP-MS ile belirlendi. Şekil 4.6 Pb(II) iyonlarının geri kazanma değerlerine pH'nın etkisini göstermektedir. Pb(II) iyonları için kantitatif kazanım değeri ≥% 95 pH 4-8 'de elde edildi. Sonraki deneyler için optimum pH olarak pH 5 seçildi.



Şekil 4.6. Pb % Geri kazanımına pH in etkisi.

4.2.2. Adsorpsiyon ve elüsyon süresinin etkisi

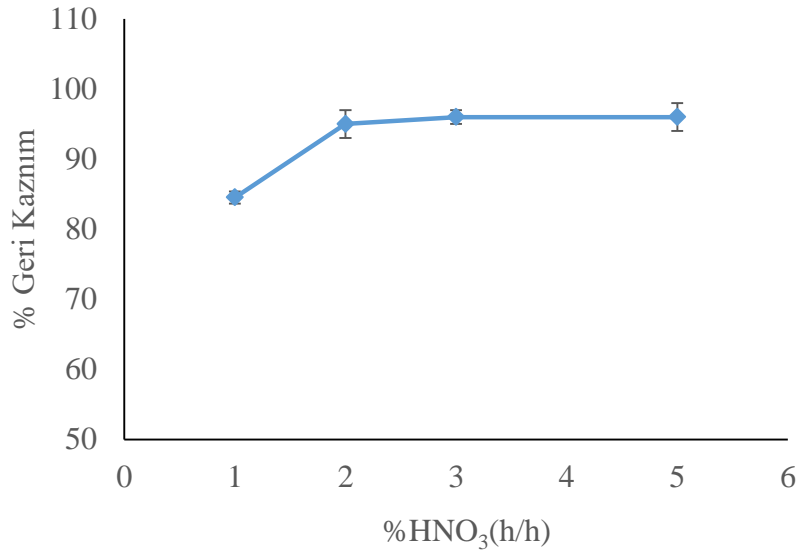
Pb (II) iyonunun Fe_3O_4 -LK ile ayırma ve zenginleştirmesinde adsorpsiyon ve elüsyon süresinin etkisi 25 mL de 50 mg Fe_3O_4 -LK ile pH 5'te incelendi. Adsorpsiyon etkileşim süresi ve elüsyon etkileşim süresi olarak 1, 2, 4, 6 ve 8 dakika çalışıldı. Her bir adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresi için Pb (II) iyonunun % GK değerleri 3 paralel çalışma sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. Optimum adsorpsiyon ve elüsyon süresi 1 dakika olarak seçildi ($R \geq \%95$). Bundan sonraki deneylerde bu süre kullanıldı. Şekil 4.7'de adsorpsiyon süresinin Pb(II) nin tayinine etkisini göstermektedir.



Şekil 4.7. Pb % geri kazanımına adsorpsiyon süresinin etkisi.

4.2.3. Elüent derişimi ve hacminin etkisi

Adsorban da tutunan Pb(II) iyonunun kantitatif olarak geri kazanılmasına elüe edicinin derişiminin ve hacminin etkisi incelendi. Bu amaçla pH'ı 5 olan 50 mg adsorban ve 1 µg/L Pb(II) iyonu içeren 25 mL hacmindeki model çözeltiler ile ayırma/zenginleştirme yöntemi uygulandı. Tutunan Pb(II) iyonlarının elüe edilmesi için 5 mL % 5'lik HNO₃, 5 mL % 3 lik HNO₃, 5 mL % 2'lik HNO₃ ve 5 mL % 1'lik HNO₃ çözeltileri ile çalışıldı. % 1'lik HNO₃ çözeltisi ile Pb(II) iyonunun geri kazanım değeri % 84 , %2, %3 ve % 5 HNO₃ çözeltileri ile GK değeri ≥% 95 elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu nedenle 5 mL %3 HNO₃ optimum elüent olarak belirlendi. Elüent derişimi %3 HNO₃ seçildikten sonra 2,5 mL elüent hacminin Pb(II) iyonun geri kazanımına etkisi incelendi. Optimum koşullarda elüent olarak 2,5 mL %3 HNO₃ ile Pb(II) iyonunun GK değeri ≥ % 95 elde edildi. Bundan sonraki deneylerde eluent olarak 2,5 mL %3 HNO₃ kullanıldı.



Şekil 4.8. Pb(II) % Geri kazanımına elüent derişiminin etkisi

4.2.4. Matris bileşenlerin etkisi

Pb(II) elementinin geri kazanma değeri üzerine matris iyonlarının etkisi optimum koşullarda incelendi. Na(I), Mg(II), Ca(II), Cr(III), Al(III), Zn(II), Cd(II) Fe (III) Cu (II) Ni(II) iyonlarının nitrat ve klorür tuzlarının farklı derişimlerini içeren 25 mL'lik model çözeltilere geliştirilen ayırma zenginleştirme yöntemi uygulandı.

Çizelge 4.2. Matriks iyonlarının etkisi (Pb (II) 1 µg/L n=3).

İyon	Eklenen Tuz	Derişim (mg /L)	%Geri kazanma ±SD
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1000	102±5
Na ¹⁺	NaCl	1000	108±13
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1000	93±6
Cd(II)	Cd(NO ₃) ₂	5	111±1
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	5	104±7
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₂ .	5	101±6
Cr(III)	Cr(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	5	101±7
Ni(II)	Ni(NO ₃) ₂	5	102±3
Fe(III)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1	110±2

4.3. Yöntemin Pb(II) için Adsorpsiyon Kapasitesi

Yöntemde adsorban olarak kullanılan Fe₃O₄-LK nanopartikülünün Pb(II) iyonu adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak amacıyla geliştirilen manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle çalışma yapıldı. Çalışma çalkalayıcı ile 1 saat çalkalama işlemi kullanılarak yapıldı. 50 mg manyetik nanopartikül, 200 mg/L Pb(II) içeren 25 mL'lik model çözeltiler ile pH 5'de çalışıldı. Miknatis kullanılarak sulu faz ile manyetik nanopartikül ayrıldı. Süpernatanttaki Pb(II) derişimi seyreltilerek ICP-MS ile tayin edildi. Aynı deney Fe₃O₄ manyetik nanopartikülü ile de yapıldı. Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak için aşağıdaki formül kullanıldı.

$$q_e = \frac{v(C_0 - C_e)}{W}$$

Burada q_e , adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); V , çözeltili hacmi (mL); C_0 , başlangıç derişimi (µg / mL); C_e , denge derişimi (µg/mL) ve W , adsorban miktarı (g)'dir. Fe₃O₄-LK manyetik nanopartikülün Pb(II) için adsorpsiyon kapasitesi 93,1 ± 1,3 mg/g ve aynı yöntemle sentezlenmiş Fe₃O₄ için adsorpsiyon kapasitesi 48,2 ± 4,5 mg/g olarak bulunmuştur. Fe₃O₄-LK manyetik nanopartikülün kapasitesinin daha büyük olması yüzey alanının Fe₃O₄ ten daha büyük olması ve ortalama gözenek çapının ise küçük olması ile açıklanabilir.

4.4. Zenginleştirme Yönteminin İstatistiksel Değerlendirilmesi

Gözlenebilme sınırının (GS) belirlenmesi için optimize edilen yöntem kullanılarak 10 paralel 25 mL'lik hacim ile kör çalışması yapıldı. GS değerlerinin hesabında 3s/b formülü kullanıldı. (s, kör çözeltilerinin standart sapması b; kalibrasyon doğrusunun eğimi). GS

hesabında 10 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alındığında GS değeri, Pb(II) için 39 ng/L olarak bulunmuştur. Yöntemim gün içi tekrarlanabilirlik değeri (% BSS olarak) % 5,5 (n=7) olarak günler arası tekrarlanabilirlik değeri ise Pb(II) için % 3,4 (n=3) olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem uygulanmaksızın lineer derişim aralığı Pb(II) için 0,1-50 µg/L olarak bulunmuştur ($R^2 = 0,9998$).

4.5. Yöntemin Gerçek Örnekler Uygulanması

4.5.1. Örneklerin mikrodalga çözünürleştirme ile analize hazırlanması

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için belirlenen optimum şartlarda sertifikalı referans maddeleri ve sığır doku örnekleri analiz edildi. 25-100 mg arasında tartılan örnekler 5 mL konsantre nitrik asit eklenerek mikrodalga cihazı ile çözüldü. Mikrodalga kaplarının patlama riskini azaltmak ve ön reaksiyonun gerçekleşmesini beklemek amacıyla numuneler mikrodalga cihazına yerleştirilmeden önce yaklaşık 15 dakika çeker ocağın altında bekletildi. Örnekleri çözmeye için uygulanan mikrodalga çözünürleştirme sıcaklık programı çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Uygulanan sıcaklık programı sonrasında numunelerin tamamen parçalandığı gözlemlendi. Yoğun asit içeren numuneler ultra saf su ile seyreltildi. 1M NH₃/1M CH₃COOH kullanılarak pH'ı 5 ayarlandı ve 25 mL'ye ultra saf su ile tamamlandı. Hazırlanan örnekler ve standart referans maddelere geliştirilen MSPE uygulanarak Pb(II) derişimleri ICP-MS ile ölçüldü.

Çizelge 4.3. Mikrodalga çözünürleştirme sıcaklık programı

Örnek Doku	Sıcaklık	Çıkış Süresi	Kalış Süresi	Uygulanan Güç
	200	20	15	1030-1800

4.5.2. Gerçek örnek ve standart referans madde analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için belirlenen optimum şartlarda BCR 185 R Bovine Liver ve 2976a Mussel Tissue standart referans maddeleri analiz edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3’te verilmektedir.

Çizelge 4.4. Sertifikalı referans maddelerinin analizi (n=3)

	Sertifikalı değer (µg/g)	Bulunan değer (µg/g)	%GK
BCR 185 R Bovine Liver	0,172±0,009	0,162±0,020	94
2976a Mussel Tissue	1,19±0,180	1,12±0,130	94

Sivas’ta özel bir kesimhaneden alınmış ve kurutulmuş olan sığır karaciğer, böbrek, kas ve akciğer örneklerine geliştirilen yöntem uygulandı. Sonuçlar Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Gerçek örneklerinin analizi (n=3)

Örnek	Bulunan değer (µg/g)
Karaciğer	0,057±0,001
Böbrek	0,034±0,002
Kas	0,104±0,007
Akciğer	TSA

TSA:tayin sınırının altında

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez çalışmasında eser düzeydeki Pb(II) elementinin manyetik katı faz ekstraksiyonu ile ayırma/zenginleştirilmesi için Fe₃O₄-LK manyetik nanopartikülleri kullanılarak yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Fe₃O₄' ün sentezinde limon kabukları kullanılmış ve Pb(II) iyonlarının değişik örneklerden MSPE için ilk kez adsorban olarak kullanılmıştır. Sentezlenen Fe₃O₄-LK nanopartikülleri SEM-EDS, XRD, VSM ve BET yüzey alan ölçümü ile karakterize edildi. Karakterizasyon analiz sonuçları Fe₃O₄ MNP'nin LK ile başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. VSM analiz sonuçlarına göre Fe₃O₄-LK süper paramanyetik özellik göstermektedir. Fe₃O₄-LK'nin manyetik doygunluk değeri 18,25 emu/g'dır. Gupta ve arkadaşlarının sentezlediği MNP-OPP için manyetik doygunluk değeri 68,1 emu/g, Sun ve arkadaşlarının sentezlediği Fe₃O₄/GO için manyetik doygunluk değeri 48,6 emu/g, Gugushe ve arkadaşlarının sentezlediği MWCNT-Fe₃O₄@Zeolit için manyetik doygunluk değeri 30,1 emu/g'dır [52,59,60]. BET analiz sonuçlarına göre, Fe₃O₄ -LK nanopartiküllerinin yüzey alanı 97,9 m² / g'dır. Zhang ve arkadaşları, Gupta ve arkadaşları ve Gugushe ve arkadaşlarının sentezledikleri Fe₃O₄@SiO₂@IDA, MNP-OOP ve MWCNT-Fe₃O₄@Zeolit manyetik nanopartiküllerinin yüzey alanları sırasıyla 87,7 m²/g, 65,19 ve 286 m²/g'dır [52,57,60].

Fe₃O₄-LK'nin manyetik doygunluk değeri Gupta ve arkadaşlarının portakal kabuklarını kullanarak sentezlediği MNP-OPP 'den daha küçüktür. Fe₃O₄-LK'nin yüzey alanı ise MNP-OPP ile karşılaştırıldığında daha büyük olduğu görülmektedir. Fe₃O₄ -LK'nin yüzey alanının literatürdeki mevcut diğer MNP'ler ile karşılaştırılabilir ya da daha iyi olduğunu söyleyebiliriz. Fe₃O₄-LK çözelti içerisinde kolayca dağılmakta ve mıknaatısla hızla çözüldüğüden ayrılabilir. Fe₃O₄-LK çözelti içerisinde kolayca dağılmakta ve mıknaatısla hızla çözüldüğüden ayrılabilir.

XRD cihazından alınan veriler ve Debye-Scherrer formülü kullanılarak Fe₃O₄-LK nun partikül boyutu 11,7 nm olarak hesaplandı.

Sentezlenen Fe₃O₄-LK manyetik nanopartikülleri kullanılarak eser düzeydeki Pb(II)'nin ICP-MS ile tayininden önce ayrılması ve zenginleştirilmesi için MSPE yöntemi optimize edildi. Yöntem optimizasyonu için Pb(II)'nin geri kazanımına pH, adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresi, elüent hacmi ve derişimi parametrelerinin etkisi incelendi.

Fe₃O₄-LK'nin deneysel olarak sıfır yük noktası pH'ının (pHpzc) 3,9 olduğu hesaplanmıştır. pH 3'te Pb(II) iyonunun MSPE ile geri kazanım değerinin düşük olması yüzeyin pozitif yüklü olmasından kaynaklanmaktadır. Fe₃O₄-LK' nin 3,9'tan daha büyük çözelti pH değerlerinde negatif yüke sahiptir ve elektrostatik çekim nedeniyle Pb(II) nin

pH 4 ten sonra MSPE ile ≥ 95 geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Geliştirilen yöntemde optimum pH değeri 5 olarak seçilmiştir. Yüksek pH değerlerinde kurşun iyonlarının hidroksitleri halinde çökebileceği öngörülmüştür.

Pb(II) iyonu 25 mL örnek hacminden 2,5 mL % 3 HNO₃ ortamına alındığından zenginleştirme faktörü 10 olarak elde edildi. Adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak için yapılan çalışmada, Pb(II) (için) Fe₃O₄-LK'nin adsorpsiyon kapasitesi 93,1 mg/g bulunurken, Fe₃O₄'n 48,2 mg/g olarak bulunmuştur. Fe₃O₄-LK'nin kapasitesinin daha fazla olması ortalama gözenek çapının ve manyetik nanopartikül çapının küçük olması ile yüzey alanının büyük olmasından kaynaklanabilir. Fe₃O₄-LK kullanılarak geliştirilen MSPE nin optimum parametreleri izelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Fe₃O₄-LK ile geliştirilen yöntemin optimum deneysel parametreleri

Parametre	Optimum değer
pH	5
Elüent cinsi ve hacmi	2,5 mL HNO ₃
Elüent derisimi % (h/h)	3
MNP miktarı (mg)	50
Adsorpsiyon Etkileşim Süresi(dakika)	1
Elüsyon Süresi(dakika)	1

Optimum deneysel şartlar belirlendikten sonra, geliştirilen yöntemin performansı izelge 5.2'de verilen parametreler ile belirlendi.

Çizelge 5.2. Fe₃O₄-LK için yöntemin analitik performans parametreleri

Parametreler	Sayısal değer
Zenginleştirme Faktörü	10
Adsorpsiyon Kapasitesi	93,1 mg/g
Gözlenebilme Sınırı (3s/b) (ZF kullanılarak)	39 ng/L
Gün içi kesinlik (% BSS)	5,5
Günler arası kesinlik (% BSS)	3,4
Kalibrasyon Doğrusu Denklemi	$y = 0,0598x + 0,012$
Lineer Aralık	0,1-50 µg/L
Korelasyon Katsayısı (R ²)	0,9998

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu incelemek amacıyla BCR 185 R Bovine Liver ve 2976a Mussel Tissue sertifikalı referans maddelerinde Pb(II) tayini yapıldı. BCR 185 R Bovine Liver için sertifikalı değer ile bulunan değer sırasıyla 0,172±0,009 µg/g ve 0,162±0,02 µg/g'dır. 2976a Mussel Tissue için sertifikalı değer ile bulunan değerler sırasıyla 1,19±0,18 µg/g ve 1,12±0,13 µg/g'dır. Elde edilen sonuçlardan sertifikalı değerler ile bulunan değerler arasında oldukça iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Geliştirilen yöntem ile karaciğer, kas, böbrek ve akciğer doku örneklerinde Pb(II) tayini yapılmıştır. Karaciğer, böbrek ve böbrek dokularında sırasıyla 0,057±0,001; 0,034±0,002 ve 0,104±0,007 µg/g Pb bulunmuştur. Akciğer dokusunda Pb derişiminin tayin sınırının altında olduğu gözlenmiştir.

Pb(II) için geliştirilen ayırma ve zenginleştirme yönteminin literatürdeki manyetik katı faz ekstraksiyonu ve nano boyutta adsorban kullanan katı faz ekstraksiyonu yöntemleri ile karşılaştırılması Çizelge 5.3'te verilmiştir. Tez çalışmasında sentezlenen Fe₃O₄-LK nin Pb(II) için adsorpsiyon kapasitesi benzer adsorbentle ile kıyaslandığında daha iyi bir değere sahip olduğu görülmektedir. Çizelge 5.3'de görüldüğü gibi, genel olarak geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı, adsorpsiyon ve elusyon zamanı diğer yöntemler ile karşılaştırılabilir ya da daha iyidir. Fe₃O₄-LK kullanılarak geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemi çeşitli örneklerde eser düzeyde bulunan kurşunun atomik spektrometrik yöntemlerle tayini öncesi ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılabilir.

Çizelge 5.3. Mevcut çalışmanın diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Manyetik Adsorban/ nano boyutlu adsorban	Teknik	pH	Elüent	GS ng/L	t _a , t _e (dakika)	q _e (mg/g)	m _a (mg)	ZF	Örnek	Ref.
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ gMPTS	ICPMS	6	1 M HCl+% 2 tiyoüre	56 ^a	10,2	70,4	50	413	Sediment, süt tozu	[56]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ IDA	ICPMS	7,5	0,5 mL 0,5 M HNO ₃	0,26	3,3	73,1	40	200	Süt tozu, Irmak Suyu	[57]
Nanometre-boyutlu Al ₂ O ₃	ICPMS	9	0,4 ml 1,0 mol /L HNO ₃	27	1,1	17,5	50	5	Göl suyu, pirinc unu, kara çayır	[58]
Fe ₃ O ₄ /GO	ICPMS	6,5	2mL1mol/L1 HNO ₃	157	7,7	9,71	6	25	İdrar plasma	[59]
MWCNT- Fe ₃ O ₄ @Zeolit	ICP-OES	8,3	1,8 mol/L HNO ₃	23	20	37,8	150		Atık su, Irmak Suyu	[60]
Multiwalled karbon nanotüp	ICP-AES	2	10 ml of 1 mol/L HNO ₃	600	5 ^b	10,3	300	80	NIST SRM 1515 Deniz suyu, Kaynak -suyu	[61]
MWCNTs-5-ASA	ICP-OES	4		250		32,75	50	125	-	[62]
Fe ₃ O ₄	FAAS	9,4	0,5 mL 0,5 mol/L HNO ₃	544	4,2	31,68	3		Maden Suyu /misel su	[63]
Fe ₃ O ₄ -LK	ICP-MS	5	2,5 mL % 3 HNO ₃	39	1,1	93,1	50	10	Doku	Bu çalışma

^a pg/L, ^b mL/dakika m_a :adsorban miktarı t_a:adsorpsiyon süresi t_e:elusyon süresi

KAYNAKLAR

1. Duran, C., et al., *Solid-phase extraction of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)*. Journal of hazardous materials, 2007. **146**(1-2): p. 347-355.
2. Miller-Ihli, N.J., *Solids analysis by GFAAS*. Analytical Chemistry, 1992. **64**(20): p. 964A-968A.
3. Warren, T., *Development of an atomic fluorescence spectrometer for the hydride-forming elements*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1993. **8**(1): p. 71-77.
4. Olesik, J.W., *Elemental analysis using ICP-OES and ICP/MS*. Analytical Chemistry, 1991. **63**(1): p. 12A-21A.
5. Vickers, N.J., *Animal Communication: When I'm Calling You, Will You Answer Too?* Current Biology, 2017. **27**(14): p. R713-R715.
6. Wierucka, M. and M. Biziuk, *Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014. **59**: p. 50-58.
7. Berijani, S., et al., *Application of a new modified magnetic nanoparticle as a selective sorbent for preconcentration and extraction of europium in environmental water samples prior to ICP-OES determination*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2015. **12**(4): p. 737-742.
8. Hu, C., et al., *A novel core-shell magnetic nano-sorbent with surface molecularly imprinted polymer coating for the selective solid phase extraction of dimetridazole*. Food chemistry, 2014. **158**: p. 366-373.
9. Shariati, S., et al., *Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions*. Desalination, 2011. **270**(1-3): p. 160-165.
10. Huang, Y. and A.A. Keller, *EDTA functionalized magnetic nanoparticle sorbents for cadmium and lead contaminated water treatment*. Water research, 2015. **80**: p. 159-168.
11. Gautam, R.K., et al., *Removal of Ni (II) by magnetic nanoparticles*. Journal of Molecular Liquids, 2015. **204**: p. 60-69.
12. Tajabadi, F., Y. Yamini, and M.R. Sovizi, *Carbon-based magnetic nanocomposites in solid phase dispersion for the preconcentration some of lanthanides, followed by their quantitation via ICP-OES*. Microchimica Acta, 2013. **180**(1-2): p. 65-73.
13. Kitman, J.L., *The secret history of lead*. NATION-NEW YORK-, 2000. **270**(11): p. 11-11.
14. Nriagu, J.O., *Saturnine gout among Roman aristocrats: did lead poisoning contribute to the fall of the Empire?* 1983, Mass Medical Soc.
15. Organization, W.H., *Major poisoning episodes from environmental chemicals*. 1994, World Health Organization.
16. Grandjean, P., *Health significance of metals*. Public health and preventive medicine. Prentice-Hall International Inc, London, UK, 1992.
17. Yapıcı, G., G. Can, and Ü. Şahin, *Çocuklarda asemptomatik kurşun zehirlenmesi*. Cerrahpaşa Tıp Dergisi, 2002. **33**(3).
18. Işıklı, B., et al., *Yol kenarı toprak ve bitkilerinde kurşun birikimi*. VI. Ulusal Halk Sağlığı Kongresi Adana, Nisan, 1998. **414**.
19. Thurman, E. and M. Mills, *Solid-phase extraction*. New York: John Wiley & Sons, 1998. **29**: p. 35-73.
20. Giakisikli, G. and A.N. Anthemidis, *Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review*. Analytica chimica acta, 2013. **789**: p. 1-16.
21. Safarikova, M., et al., *Magnetic solid phase extraction of non-ionic surfactants from water*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2005. **293**(1): p. 377-381.
22. Li, X.-S., et al., *Synthesis and applications of functionalized magnetic materials in sample preparation*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2013. **45**: p. 233-247.

23. He, M., et al., *Advanced functional materials in solid phase extraction for ICP-MS determination of trace elements and their species-a review*. *Analytica chimica acta*, 2017. **973**: p. 1-24.
24. Kumar, C.S. and F. Mohammad, *Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery*. *Advanced drug delivery reviews*, 2011. **63**(9): p. 789-808.
25. Gubin, S.P., et al., *Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties*. *Russian Chemical Reviews*, 2005. **74**(6): p. 489.
26. Jiles, D., *Introduction to magnetism and magnetic materials*. 2015: CRC press.
27. Khanna, L., N. Verma, and S. Tripathi, *Burgeoning tool of biomedical applications-Superparamagnetic nanoparticles*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. **752**: p. 332-353.
28. Akbarzadeh, A., M. Samiei, and S. Davaran, *Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine*. *Nanoscale research letters*, 2012. **7**(1): p. 144.
29. Dong, Y.Z., S.H. Piao, and H.J. Choi, *Fe₃O₄/sepiolite magnetic composite particles and their magneto-responsive characteristics*. *Colloid and Polymer Science*, 2018. **296**(1): p. 11-19.
30. Cullity, B. and C. Graham, *Diamagnetism and paramagnetism*. 2009.
31. Baranov, D. and S. Gubin, *Magnetic nanoparticles: recent advances and difficulties in chemical synthesis*. *Radioelectronic, Nanosystems, Information Technologies*, 2009. **1**(1-2): p. 129-147.
32. Tamer, U., et al., *Synthesis of magnetic core-shell Fe₃O₄-Au nanoparticle for biomolecule immobilization and detection*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010. **12**(4): p. 1187-1196.
33. Bhatia, R. and R. Singh, *A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal*. *Journal of Water Process Engineering*, 2019. **31**: p. 100845.
34. Elrahman, A.A.A. and F.R. Mansour, *Targeted magnetic iron oxide nanoparticles: Preparation, functionalization and biomedical application*. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2019.
35. Martínez-Mera, I., et al., *Synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles without surfactants at room temperature*. *Materials Letters*, 2007. **61**(23-24): p. 4447-4451.
36. De Carvalho, J., et al., *Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling*. *Applied Surface Science*, 2013. **275**: p. 84-87.
37. Ansari, S.A.M.K., et al., *Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, characterization and functionalization for biomedical applications in the central nervous system*. *Materials*, 2019. **12**(3): p. 465.
38. Jiang, H.-m., et al., *Magnetic solid-phase extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr (III) and Cr (VI) in environmental waters*. *Talanta*, 2013. **116**: p. 361-367.
39. Wu, J.-H., et al., *Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties*. *Materials Letters*, 2007. **61**(14-15): p. 3124-3129.
40. Hill, S.J., *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. 1999: Wiley Online Library.
41. Ross, P., et al., *The NKS-NORCMAS guide to beginners in IP-MS*. 2006, Nordisk Kernesikkerhedsforskning.
42. Thomas, R., *A beginner's guide to ICP-MS. Spectroscopy*, 2001. **16**(4): p. 38-42.
43. Skoog, D.A., et al., *Fundamentals of analytical chemistry*. 2013: Nelson Education.
44. Harvey, D., *Modern analytical chemistry*. 2000: Boston: McGraw-Hill Companies, Inc.
45. Stos-Fertner, Z., R.E. Hedges, and R. Evely, *The application of the XRF-XRD method to the analysis of the pigments of Minoan painted pottery*. *Archaeometry*, 1979. **21**(2): p. 187-194.

46. Fagerlund, G., *Determination of specific surface by the BET method*. Matériaux et Construction, 1973. **6**(3): p. 239-245.
47. Ahmad, T., *Nanomaterials for multifunctional properties and applications*. 2019.
48. Goto, K. and T. Sakurai, *A colloid-SEM method for the study of fine magnetic domain structures*. Applied Physics Letters, 1977. **30**(7): p. 355-356.
49. Natori, N., et al., *A novel fracturing device to observe the gut contents of copepod nauplii using a scanning electron microscope*. Limnology and Oceanography: Methods, 2017. **15**(6): p. 567-571.
50. Inkson, B., *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*, in *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. 2016, Elsevier. p. 17-43.
51. Lopez-Dominguez, V., et al., *A simple vibrating sample magnetometer for macroscopic samples*. Review of Scientific Instruments, 2018. **89**(3): p. 034707.
52. Gupta, V. and A. Nayak, *Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles*. Chemical Engineering Journal, 2012. **180**: p. 81-90.
53. Abd, A.N., D.M. Latif, and M.A. Wasna'a, *Synthesis And Some Physical Properties Of Magnetite (Fe₃O₄) NPS*. Synthesis, 2016. **2**(3).
54. Peternele, W.S., et al., *Experimental investigation of the coprecipitation method: an approach to obtain magnetite and maghemite nanoparticles with improved properties*. Journal of Nanomaterials, 2014. **2014**.
55. Yassin, O.A., *Copper removal from ammoniacal spent etchant by using magnetic nanoparticles*. 2016.
56. Huang, C. and B. Hu, *Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008. **63**(3): p. 437-444.
57. Zhang, N., et al., *Fast and selective magnetic solid phase extraction of trace Cd, Mn and Pb in environmental and biological samples and their determination by ICP-MS*. Microchimica Acta, 2011. **175**(1-2): p. 121.
58. Yin, J., et al., *Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using a nanometer-sized alumina packed micro-column*. Analytica Chimica Acta, 2005. **540**(2): p. 333-339.
59. Sun, J., et al., *One-step synthesis of magnetic graphene oxide nanocomposite and its application in magnetic solid phase extraction of heavy metal ions from biological samples*. Talanta, 2015. **132**: p. 557-563.
60. Gugushe, A.S., A. Mpupa, and P.N. Nomngongo, *Ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction of lead and thallium in complex environmental samples using magnetic multi-walled carbon nanotubes/zeolite nanocomposite*. Microchemical Journal, 2019. **149**: p. 103960.
61. Tuzen, M., K.O. Saygi, and M. Soylak, *Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(2): p. 632-639.
62. Soliman, E.M., H.M. Marwani, and H.M. Albishri, *Novel solid-phase extractor based on functionalization of multi-walled carbon nano tubes with 5-aminosalicylic acid for preconcentration of Pb (II) in water samples prior to determination by ICP-OES*. Environmental monitoring and assessment, 2013. **185**(12): p. 10269-10280.
63. Silva, C.A., et al., *Magnetic Solid-Phase Microextraction for Lead Detection in Aqueous Samples Using Magnetite Nanoparticles*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2020. **31**(1): p. 109-115.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı Emre ÇAKMAK
Doğum Yeri ve Tarihi Sivas-1988
Medeni Hali Bekar
Yabancı Dil İngilizce
E-posta Adresi ec190758@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise Gazi Lisesi, 2005
Lisans Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya, 2011
Önlisans Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, SMYO, Tıbbi Görüntüleme, 2017
Önlisans Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, SYMO, Anestezi, Kimya, devam ediyor
Yüksek Lisans Sivas Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019

İş Tecrübesi

Sivas Uğur Dershanesi Kimya Öğretmeni, 2008-2011
Sivas Lider Dershanesi Kimya Öğretmeni, 2011-2013
Piramit Etüt Merkezi Kimya Öğretmeni, 2013-2014
Bahçeşehir Koleji Kimya Öğretmeni, 2014-2016
Doğa Koleji- Kapsam Etüt Merkezi Kimya Öğretmeni, 2016-devam ediyor