

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEVRE SUYU ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI FUNGİSİTLERİN SIVI
KROMATOĞRAFİSİ İLE TAYİNLERİ ÖNCESİNDE MANYETİK KATI-FAZ
MİKROEKSTRAKSİYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GİZEM TARHAN ZENGİN

OCAK 2020

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEVRE SUYU ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI FUNGİSİTLERİN SIVI
KROMATOĞRAFİSİ İLE TAYİNLERİ ÖNCESİNDE MANYETİK KATI-FAZ
MİKROEKSTRAKSİYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gizem TARHAN ZENGİN

DANIŞMAN: Doç. Dr. Hasan ÇABUK

ZONGULDAK
Ocak 2020

KABUL:

Gizem TARHAN ZENGİN tarafından hazırlanan “Çevre Suyu Örneklerindeki Bazı Fungisitlerin Sıvı Kromatografisi ile Tayinleri Öncesinde Manyetik Katı-Faz Mikroekstraksiyon ile Zenginleştirilmesi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 06/01/2020

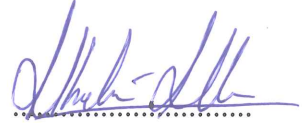
Danışman: Doç. Dr. Hasan ÇABUK

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



Üye : Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Atakan TORAK

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Devrek Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimya Teknolojileri Bölümü



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..../..../2019



Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Gizem TARHAN ZENGİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEVRE SUYU ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI FUNGİSİTLERİN SIVI KROMATOĞRAFİSİ İLE TAYİNLERİ ÖNCESİNDE MANYETİK KATI-FAZ MİKROEKSTRAKSİYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Gizem TARHAN ZENGİN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hasan ÇABUK

Ocak 2020, 59 sayfa

Bu çalışmada, çevre suyu örneklerindeki seçilen bazı fungusitlerin manyetik katı-faz mikroekstraksiyon ile zenginleştirildiği bir analitik yöntem geliştirilmiştir. Azoksisitrobin, klorotalonil, siprodinil ve trifloksisitrobin seçilen fungusitlerdir. Mikroekstraksiyon sonrasında fungusitlerin kromatografik analizleri ultraviyole dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi ile yapılmıştır. İlk olarak Zonguldak bölgesinden toplanan ham kömür numunesine uygulanan kül giderme işlemiyle birlikte karbon malzeme elde edilmiş ve ardından karbon malzemedeki termal yöntemle manyetik özellikte C/Fe₃O₄ kompoziti üretilmiştir. Gerekli karakterizasyon işlemleri sonrasında, C/Fe₃O₄ kompoziti çevre suyu örneklerindeki fungusitlerin manyetik katı-faz mikroekstraksiyonunda adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorbent miktarı, desorpsiyon çözücüsünün türü ve hacmi, adsorpsiyon ve desorpsiyon süresi, iyon şiddeti ve pH gibi mikroekstraksiyon verimliliğini etkileyen deneysel parametreler optimize edilmiştir. Belirlenen en uygun mikroekstraksiyon

ÖZET (devam ediyor)

koşullarında azoksisitrobin, klorotalonil, siprodinil ve trifloksisitrobin için ortalama ekstraksiyon verimleri sırasıyla %71, %44, %41 ve %70 olarak bulunmuştur. Azoksisitrobin, klorotalonil, siprodinil ve trifloksisitrobin için metot algılama limitleri sırasıyla 0,4 µg/L, 0,6 µg/L, 1,1 µg/L ve 0,8 µg/L olarak bulunmuştur. Fungisitler için bulunan bağıl standart sapma değerleri gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirlik olarak sırasıyla % 6,6 ve % 6,9'dan daha düşük bulunmuştur. İlgili fungisitlerin Zonguldak bölgesinden toplanan çevre suyu örneklerinden mikroekstraksiyonu verimli bir şekilde yapılmıştır. Standart madde ilavesi yapılan çevre suyu örnekleri için geri kazanım değerleri % 71 ile %106 arasında değişim göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Manyetik katı-faz mikroekstraksiyon, Fungisitler, Çevre suları, Yüksek performans sıvı kromatografisi.

Bilim Kodu: 405.03.01.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PRECONCENTRATION OF SOME FUNGICIDES IN ENVIRONMENTAL WATER SAMPLES WITH MAGNETIC SOLID-PHASE MICROEXTRACTION PRIOR TO LIQUID CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS

Gizem TARHAN ZENGİN

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied
Sciences Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Hasan ÇABUK

January 2020, 59 page

In this study, an analytical method was developed in which some selected fungicides in environmental water samples were preconcentrated by magnetic solid-phase microextraction. Azoxystrobin, chlorothalonil, cyprodinil and trifloxystrobin were the fungicides selected. After the microextraction, the chromatographic analysis of fungicides was performed by high performance liquid chromatography-ultraviolet detection. First, a carbon material was obtained by application of an ash removal process to raw coal sample collected from Zonguldak region and then C/Fe₃O₄ composite was produced from carbon material by a single step thermal method. After necessary characterization processes, C/Fe₃O₄ composite was used as an adsorbent in magnetic solid-phase microextraction of fungicides in environmental water samples. The experimental parameters influencing the microextraction efficiency such as the amount of adsorbent, type and volume of desorption solvent, adsorption and desorption time, ionic strength and pH were optimized. Under the optimized microextraction conditions,

ABSTRACT (continued)

the average extraction recoveries for azoxystrobin, chlorothalonil, cyprodinil and trifloxystrobin were found to be as 71%, 44%, 41% and 70%, respectively. The method detection limits for azoxystrobin, chlorothalonil, cyprodinil and trifloxystrobin were 0,4 µg/L, 0,6 µg/L, 1,1 µg/L and 0,8 µg/L, respectively. Relative standard deviations obtained for the fungicides were less than 6,6% and 6,9% for intra-day and inter-day precisions, respectively. The microextraction of related fungicides from environmental water samples collected from Zonguldak region was carried out efficiently. The recoveries obtained from spiked environmental water samples were in the range of 71–106%.

Keywords: Magnetic solid-phase microextraction, Fungicides, Environmental waters, High performance liquid chromatography.

Science Code: 405.03.01.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayıran ve bana faydalı olabilmek için elinden geleni yapan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, samimiyetini benden esirgemeyen, hoşgörüyüyle hem çalışma, hem de yazım aşamasında yanımda olan danışman hocam Doç. Dr. Hasan ÇABUK'a teşekkür ederim.

Manyetik nanopartikül sentezi sırasındaki katkılarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Atakan TOPRAK'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmam boyunca yanımda olan, yardımları ve bilgi birikimi ile bana destek olan hocam Arş. Grv. Dr. Elif ÖZDAL YILDIZ'a teşekkür ederim.

Gerek akademik, gerekse yaşantım boyunca her zaman önümde örnek olan, beni cesaretlendiren canım abim Uzm. Klinik Psk. Giray TARHAN'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, maddi manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim, uzakta olmalarına rağmen ellerinden geleni yapan canım annem Semra TARHAN ve canım babam İsmail TARHAN'a teşekkür ederim.

Son olarak, çalışma yaptığım süre içerisinde bana destek olan, yapamayacağım dediğim zamanlarda motivasyonumun artması için elinden geleni yapan, kıymetli eşim Can ZENGİN'e teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 KİMYASAL ANALİZ ÖNCESİ NUMUNE HAZIRLAMA	1
1.2 KATI-FAZ EKSTRAKSİYON	2
1.3 KATI-FAZ MİKROEKSTRAKSİYON	5
1.4 PAKETLENMİŞ SORBENT İLE MİKROEKSTRAKSİYON	8
1.5 KARIŞTIRMA ÇUBUĞU SORPTİF EKSTRAKSİYON.....	10
1.6 MATRİKS KATI-FAZ DİSPERSİYON	13
1.7 MANYETİK KATI-FAZ EKSTRAKSİYON	16
1.8 FUNGİSİTLER	21
1.9 ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ	22
BÖLÜM 2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
2.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE CİHAZLAR	25
2.2 STANDART ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI	26
2.3 ÖRNEKLERİN TOPLANMASI.....	26
2.4 KÖMÜR NUMUNESİNİN KÜL İÇERİĞİNİN GİDERİLMESİ.....	26
2.5 MANYETİK KARBON/Fe ₃ O ₄ KOMPOZİTİNİN HAZIRLANMASI.....	27

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.6 MANYETİK KATI-FAZ MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ.....	28
2.7 KROMATOĞRAFİK ANALİZ ŞARTLARI.....	29
2.8 KROMATOĞRAFİK SİSTEMİN KALİBRASYONU	29
BÖLÜM 3 SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	31
3.1 C/Fe ₃ O ₄ KOMPOZİTİNİN KARAKTERİZASYONU.....	32
3.2 DENEYSEL PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU.....	35
3.2.1 Adsorbent (C/Fe ₃ O ₄) Miktarı.....	35
3.2.2 Desorpsiyon Çözücüsünün Türü.....	36
3.2.3 Desorpsiyon Çözücüsünün Hacmi.....	37
3.2.4 İyon Şiddeti.....	39
3.2.5 pH.....	40
3.2.6 Adsorpsiyon Süresi.....	41
3.2.7 Desorpsiyon Süresi.....	42
3.3 C/Fe ₃ O ₄ -MKFME YÖNTEMİNİN ANALİTİK PERFORMANSI.....	43
3.4 C/Fe ₃ O ₄ -MKFME YÖNTEMİNİN ÇEVRE SUYU ÖRNEKLERİNE UYGULANMASI.....	45
3.5 C/Fe ₃ O ₄ -MKFME YÖNTEMİNİN LİTERATÜRLE KARŞILAŞTIRILMASI	48
3.6 GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 KFE yönteminin aşamaları.....	3
Şekil 1.2 KFE yöntemindeki bazı analit-sorbent etkileşimleri	4
Şekil 1.3 Doğrudan daldırma ve tepe boşluklu KFME uygulamalarının şematik gösterimi.	6
Şekil 1.4 KFME fiber kaplamaların sınıflandırılması ve hazırlanış teknikleri	7
Şekil 1.5 PSME yönteminin aşamaları.....	8
Şekil 1.6 KÇSE yönteminin uygulanması ve karıştırma çubuğunun şematik gösterimi.	11
Şekil 1.7 MKFD yönteminin şematik gösterimi.	15
Şekil 1.8 MKFE yönteminin aşamaları.	16
Şekil 1.9 Farklı fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş silika kaplı MNP'lerin sentezi.	18
Şekil 1.10 Çalışma kapsamında seçilen fungusitlerin kimyasal yapıları.	23
Şekil 2.1 Çevre suyu örneklerine uygulanan C/Fe ₃ O ₄ -MKFME yönteminin şematik gösterimi.	28
Şekil 2.2 Fungisitleri içeren standart çözeltinin (0,5 µg/mL) analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramı.	29
Şekil 2.3 Fungisitler için elde edilen kalibrasyon grafikleri.	30
Şekil 3.1 C/Fe ₃ O ₄ kompozitinin gözenek dağılımı (N ₂ and CO ₂) ve N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	32
Şekil 3.2 C/Fe ₃ O ₄ için elde edilen XRD spektrumu.....	34
Şekil 3.3 C/Fe ₃ O ₄ kompozitine ait SEM görüntüsü ve EDX spektrumu.	34
Şekil 3.4 C/Fe ₃ O ₄ kompoziti için elde edilen FT-IR spektrumu.	35
Şekil 3.5 Değişen miktarlarda adsorbent (C/Fe ₃ O ₄) kullanılarak fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.	36
Şekil 3.6 Değişik desorpsiyon çözücüleri kullanılarak fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.	37
Şekil 3.7 Değişen hacimlerde desorpsiyon çözücüsü kullanılarak fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.....	38
Şekil 3.8 Değişen hacimlerde desorpsiyon çözücü kullanılarak fungusitler için elde edilen zenginleştirme faktörleri.....	39
Şekil 3.9 Farklı tuz konsantrasyonlarında fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.	40

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.10 Farklı pH'larda fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.	41
Şekil 3.11 Farklı adsorpsiyon sürelerinde fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.	42
Şekil 3.12 Farklı desorpsiyon sürelerinde fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.	43
Şekil 3.13 C/Fe ₃ O ₄ -MKFME yöntemiyle fungusitler için elde edilen kalibrasyon grafikleri. .	44
Şekil 3.14 Standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan çeşme suyu örneğinin MKFME sonrası kromatografik analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları.	46
Şekil 3.15 Standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan dere suyu-1 örneğinin MKFME sonrası kromatografik analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları... ..	46
Şekil 3.16 Standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan dere suyu-2 örneğinin MKFME sonrası kromatografik analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları.....	47
Şekil 3.17 Standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan dere suyu-3 örneğinin MKFME sonrası kromatografik analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları.....	47
Şekil 3.18 Standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan dere suyu-4 örneğinin MKFME sonrası kromatografik analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları.....	48
Şekil 3.19 Standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan dere suyu-5 örneğinin MKFME sonrası kromatografik analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları.....	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 PSME, SPE ve KFME yöntemlerinin karşılaştırılması	10
Çizelge 1.2 Literatürdeki bazı MKFE yöntemleri.....	21
Çizelge 2.1 Çalışma kapsamında kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları.....	25
Çizelge 2.2 Ham kömür ve külü giderilmiş kömürün bileşimi.....	27
Çizelge 2.3 Kalibrasyon işlemlerine ait kalibrasyon denklemleri ve belirleme katsayıları.	30
Çizelge 3.1 C/Fe ₃ O ₄ kompozitinin N ₂ ve CO ₂ izotermelerinden hesaplanan fiziksel karakteristikleri.....	33
Çizelge 3.2 Fungisitler için C/Fe ₃ O ₄ -MKFME yönteminin analitik parametreleri.	44
Çizelge 3.3 Standart madde ilavesi yapılan çevre suyu örneklerinin analizinden elde edilen yüzde geri kazanım ve RSD değerleri.....	45
Çizelge 3.4 C/Fe ₃ O ₄ -MKFME yönteminin literatürdeki diğer yöntemlerle karşılaştırılması..	50



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Å	: Angström
°C	: Santigrat derece
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
g	: Gram
K	: Kelvin
kg	: Kilogram
L	: Litre
m	: Metre
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
mL	: Mililitre
µg	: Mikrogram
µm	: Mikrometre
µL	: Mikrolitre
ng	: Nanogram
nm	: Nanometre
pH	: Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
pK _a	: Asitlik sabitinin eksi logaritması
r ²	: Belirleme katsayısı

KISALTMALAR

ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
C	: Karbon
C ₂	: Etil

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

C ₈	: Oktil
[C ₈ MIM][PF ₆]	: 1-oktil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat
C ₁₈	: Oktadesil
CAR	: Karboksen
CEC	: Kapiler elektrokromatografi
C/Fe ₃ O ₄	: Karbon/manyetit kompoziti
CO ₂	: Karbon dioksit
CW	: Carbowax
DAD	: Diyot dizi dedektörü
DA-KODME	: Doğrudan asılı-katılaştırılan organik damla mikroekstraksiyon
DVB	: Divinilbenzen
EDX	: Enerji dağılımı X-ışını spektroskopisi
FeCl ₂	: Demir (II) klorür
FeCl ₃	: Demir (III) klorür
Fe(NO ₃) ₃	: Demir (III) nitrat
Fe ₃ O ₄	: Manyetit
γ-Fe ₂ O ₃	: Maghemit
FID	: Alev iyonlaşma dedektörü
FT-IR	: Fourier dönüşümlü-infrared spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
HCl	: Hidroklorik asit
HDSSME	: Hava destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon
HF	: Hidroflorik asit
[HMIM]NTf ₂	: 1-hekzil-3-metilimidazolyum bis(triflorometansülfonimid)
HPLC	: Yüksek performans sıvı kromatografisi
HPLC-UV	: Yüksek performans sıvı kromatografisi-ultraviyole dedektörü
IS-UDME	: İyonik sıvı esaslı-ultrasonik destekli mikroekstraksiyon
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KÇSE	: Karıştırma çubuğu sorptif ekstraksiyon
KDSE	: Kumaş destekli sorptif ekstraksiyon

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

KFE	: Katı-faz ekstraksiyon
KFME	: Katı-faz mikroekstraksiyon
LC	: Sıvı kromatografisi
LC-MS/MS	: Sıvı kromatografisi-tandem kütle spektrometresi
LOD	: Algılama limiti
LOQ	: Tayin limiti
MKFD	: Matriks katı-faz dispersiyon
MKFE	: Manyetik katı-faz ekstraksiyon
MKFME	: Manyetik katı-faz mikroekstraksiyon
MNP	: Manyetik nanopartikül
MS	: Kütle spektrometresi
MS/MS	: Tandem kütle spektrometrisi
N ₂	: Azot
NaCl	: Sodyum klorür
NaH ₂ PO ₄	: Sodyum dihidrojen fosfat
NaOH	: Sodyum hidroksit
PA	: Poliakrilat
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon
PCB	: Poliklorlu bifenil
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PSME	: Paketlenmiş sorbent ile mikroekstraksiyon
PTFE	: Politetrafloroetilen
RSD	: Bağlı standart sapma
TEM	: Transmisyon elektron mikroskobu
TEOS	: Tetraetoksi silan
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
S/N	: Sinyal/gürültü
SiO ₂	: Silisyum dioksit (Silika)
SSE	: Sıvı-sıvı ekstraksiyon
UV	: Ultraviyole

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

VWD	: Değişken dalgaboyu dedektörü
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X ışını kırınımı



BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 KİMYASAL ANALİZ ÖNCESİ NUMUNE HAZIRLAMA

Her analitik prosedür birkaç aşamadan oluşmaktadır. Kimyasal analiz için numune hazırlamak, analitlerin kaybedilmesine ve ilave kirlenmelere neden olabileceği ve sonuç olarak araştırmannın sonucunu önemli ölçüde etkileyebileceği için özenle yapılması gereken önemli bir adımdır. Bu aşamada numune alma, taşıma, depolama ve analitlerin izolasyonu ve/veya zenginleştirilmesi gibi işlemler yer almaktadır. Numune hazırlama, özellikle karmaşık matrisler olarak nitelendirilen çevresel, gıda ve biyolojik numunelerde eser miktarlarda bulunan analitlerin izolasyonu ve diğer matris bileşenlerinden temizlenmesi için mutlaka gerekli olan bir adımdır.

Kimyasal analiz öncesinde numune hazırlama işlemi gerektirmeyen numuneler de mevcuttur. Örneğin, temiz içme suyu herhangi bir ön işlem yapılmadan doğrudan metal analizi için kullanılabilir. Ayrıca bazı teknikler (X-ışını floresans gibi) sadece minimal düzeyde numune hazırlanması gerektirmektedir. Ancak, çoğu numuneler için kimyasal analiz öncesinde zor ve uzun zaman alan numune hazırlama işleminin uygulanması gerekmektedir. Tipik bir kimyasal analizde harcanan toplam sürenin ortalama % 61'inin numune hazırlanmasına ayrıldığı tahmin edilmektedir [1].

Toplanan numunelere ekstraksiyon ve temizleme basamakları uygulanmadan önce bazı ön işlemlerin uygulanması gerekmektedir. Toplanan numuneler heterojense veya çok fazla nem içeriyorsa, hava ile kurutma, dondurarak kurutma (kimyasal kararsız ise), homojen hale getirme, boyut küçültme ve eleme gibi işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Kurutulan ve homojen hale getirilen numuneden analiz için alınan küçük bir miktarın tüm numuneyi temsil ettiğinden emin olunması gerekmektedir [1]. Sıvı numuneler için gerekli olan ön işlemler katı numunelere kıyasla daha basittir. Ekstraksiyon öncesi sıvı numuneler asılı partiküllerin

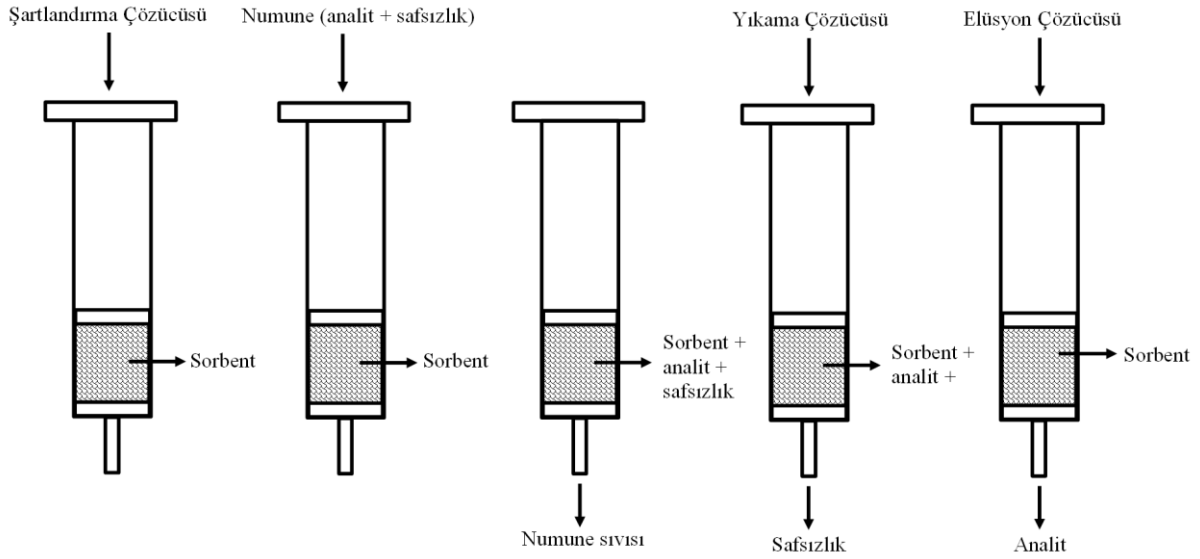
uzaklaştırılması için filtreden geçirilmelidir. Biyolojik numunelerde veya gıda numunelerinde bulunan proteinler, ekstraksiyon sırasında zorluklara neden olmaktadır. Proteinler, ekstraksiyon öncesinde trikloroasetik asit veya asetonitril benzeri su ile karışabilen bir çözücü ilavesiyle çöktürülerek numuneden uzaklaştırılabilmektedir [2].

Gerekli olan ön işlemler sonrasında, numunelerdeki analitlerin izolasyonu ve temizlenmesi için uygun bir ekstraksiyon yönteminin uygulanması gerekmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon (SSE), sulu numuneler için en sık kullanılan ve en eski ekstraksiyon yöntemidir. Bu yöntem, aynı numunenin bir çözücünün taze kısımları veya değişen polaritelerde bir dizi çözücü ile sıralı muamele edilmesine dayanır. Sonuç olarak, farklı bir analit veya bir analit grubu ile zenginleştirilmiş çeşitli çözücü fraksiyonları elde edilir. Bu yöntem, çok zaman alıcı ve emek gerektiren bir yöntemdir ve bu da laboratuvar personelinin kimyasal reaktiflerden ve özellikle organik çözücülerden kaynaklanan zararlı buharlara uzun süre maruz kalmasıyla sonuçlanır. Ayrıca, aynı numunede gerçekleştirilen işlem sayısının artmasıyla, analitlerin kaybedilmesi veya numunenin kirlenmesi riski artmaktadır [3]. SSE yönteminde, yüksek ekstraksiyon verimlerinin elde edilebilmesi için normal olarak taze çözücü ile tekrarlanan en az üç ekstraksiyon işleminin yapılması gerekmektedir. Ekstraksiyon sonrası analitleri içeren organik çözücüler birleştirilmekte ve kuruluğa kadar uçurulmaktadır. Ardından kalıntı uygun bir çözücüde tekrar çözülerek analiz edilmektedir. Günümüzde, bazen yüzlerce örneğin gün içerisinde paralel hazırlanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. SSE, bu anlamda uzun zaman gerektiren bir yöntem olduğu için dezavantaja sahiptir [4].

1.2 KATI-FAZ EKSTRAKSİYON

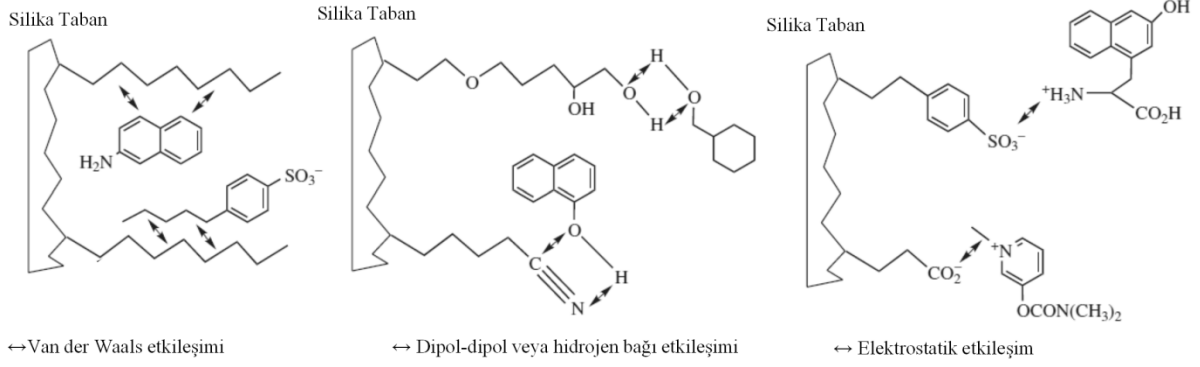
Katı-faz ekstraksiyon (KFE), günümüzde sıvı numunelerdeki analitlerin ekstraksiyonu için en çok kullanılan izolasyon ve zenginleştirme yöntemidir. Bu yöntem, başlangıçta SSE yöntemine bir alternatif olarak geliştirilmiştir. SSE yönteminin otomasyona uygun olmaması ve nispeten yüksek hacimlerde organik çözücü gerektirmesi, KFE yönteminin ortaya çıkmasına yol açmıştır. KFE yönteminin mekanizması, SSE yönteminin mekanizması ile benzerdir. Her iki yöntem de çözünenin iki faz arasında dağılımı esasına dayanmaktadır. Ancak SSE yönteminde çözünenin dağılım gösterdiği fazlar birbiriyle karışmayan iki sıvı iken, KFE yönteminde fazlardan bir sıvı (analit içeren numune matrisi veya çözücü) ve diğeri ise bir katıdır. KFE yönteminde analitleri içeren numune, içerisinde katı sorbent bulunan bir kolondan geçirilir. Bu sırada analitler ve bazı safsızlıklar sorbent yüzeyinde tutulurken,

numune içerisinde bulunan diğer bazı safsızlıklar ise sorbent ile etkileşime girmeden kolondan geçer. Ardından uygun bir çözücü ile yıkama işlemiyle sorbent yüzeyinde tutunmuş olan safsızlıklar uzaklaştırılır. Daha sonra ise sorbent yüzeyinde tutunan analitler uygun bir elüsyon çözücüsü ile geri alınarak analiz edilir [5]. KFE yönteminin aşamaları Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1 KFE yönteminin aşamaları [1].

Prensip olarak, KFE yöntemi bir dizi analit-sorbent etkileşim mekanizmasına dayanmaktadır. Ters faz, normal faz, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi belli başlı ayırma mekanizmaları bulunmaktadır. Ters faz KFE yönteminde sorbent olarak genellikle C₁₈ (oktadesil) bağlı silika ve C₈ (oktil) bağlı silika kullanılmakta ve en yaygın olarak hidrofobik çevresel analitlerin ekstraksiyonu yapılmaktadır. Normal faz KFE yönteminde, sorbent olarak siyanopropil, diol veya aminopropil bağlı silika kullanılmaktadır. Bu yöntem genellikle katyonik bileşikler ve organik asitler gibi polar kirleticiler için kullanılmaktadır. İyon değişimi esaslı KFE, analit üzerindeki yüklü bir grup ile sorbent yüzeyindeki yüklü bir grup arasındaki elektrostatik etkileşime dayanmaktadır. Bu yöntemde sıklıkla kuaterner amin, sülfonik asit veya karboksilik asit bağlı silika kullanılmaktadır. Adsorpsiyon esaslı KFE, analitin modifiye edilmemiş alümina, florisil, grafit ve reçine bazlı sorbent malzemelerle etkileşimlerine dayanır. KFE yönteminde bazı analitlerin oluşturduğu polar olmayan, polar ve elektrostatik etkileşimler Şekil 1.2’de gösterilmiştir [1].



Şekil 1.2 KFE yöntemindeki bazı analit-sorbent etkileşimleri [1].

KFE yönteminde farklı uygulama biçimleri mevcuttur. Yaygın uygulama biçimi şırınga haznesi ve kartuş tipidir. Farklı kolon hacimlerine sahip polipropilen şırınga haznesi veya kartuşlarda iki destek malzemesi arasında birçok farklı türde ve miktarda sorbent (40-60 μm) bulunur. Sulu numunelerin bu kolonlardan geçirilmesi yerçekimi vasıtasıyla olabildiği gibi vakum uygulayarak da işlem hızlandırılabilir. Kartuş tipi uygulamaların bazı sınırlamaları mevcuttur. Yüzey suyu veya atık su gibi süspansiyon halindeki katı maddeler içeren numunelerle çalışırken üst destek malzemenin tıkanması nedeniyle sınırlı akış hızı meydana gelmektedir. Daha önceden filtre edilmemiş numunelerde tipik numune hacmi 500 mL'dir. Filtrelenmiş numunelerde hacim daha da yüksek olabilmektedir. KFE kartuşları, 1 mL ile 50 mL arasında değişen hacimlerde ve çok çeşitli boyutlarda mevcuttur.

KFE yönteminde kullanıma sunulan bir başka tasarım ise disklerdir. Diskler, sorbentin bir mikro elyaf ağı içinde hareketsiz hale getirildiği 0,5 mm kalınlığındaki bir membrandan oluşur. Sorbent, bir teflon (politetrafloroetilen, PTFE) veya cam elyaf ağına gömülür. Cam elyaf diskler daha kalın ve daha sert olduğundan, PTFE membranlara göre daha yüksek akış hızları sağlar. Disklere gömülü olan sorbentin çapı (8-12 μm), kartuşlarda bulunanlardan daha küçüktür. Partikül boyutunun daha küçük oluşu ve numunenin aldığı yolun daha kısa oluşu, kartuşlarla karşılaştırıldığında, sorbent boyunca nispeten yüksek bir akış hızı ile analitlerin daha verimli bir şekilde tutulmasını sağlar. Diskler özellikle büyük miktarlarda sulu çevre numuneleri ile çalışılırken analiz süresini azaltmak için tercih edilmektedir [6].

KFE yönteminin daha düşük hacimli numuneler için pipet ucu uygulamaları da mevcuttur. Pipet ucu konfigürasyonunda, sorbent iki destek malzeme arasında bir pipet ucuna yerleştirilmiştir. Sorbent, numuneyle karıştırıldığından, geleneksel KFE için gerekli şartlandırma aşaması gerekli değildir. Numune, yükleme sonrasında bir atık kabına gönderilir

ve sorbent, sadece 1 ml su veya tamponla yıkanır. Yıkama sonrasında sorbent üzerinde tutunan analitler yalnızca 0,1 – 0,3 mL çözücü ile geri alınarak uygun bir enstrümantal teknik ile analiz edilmektedir. Düşük hacimde çözücü kullanıldığından dolayı, uçurma işlemi gerekli değildir. Pipet ucu yöntemi, geleneksel KFE ile karşılaştırıldığında daha kısa ekstraksiyon süresi (1-2 dk), temiz ekstraktlar, daha az numune hacmi (200 µL) ve daha az çözücü hacmi (200 - 400 µL) gerektirmektedir. Günümüzde, özellikle kan ve idrar gibi biyolojik numunelerin ekstraksiyonlarına yönelik tek kullanımlık KFE pipet uçları ticari olarak üretilmiştir [5].

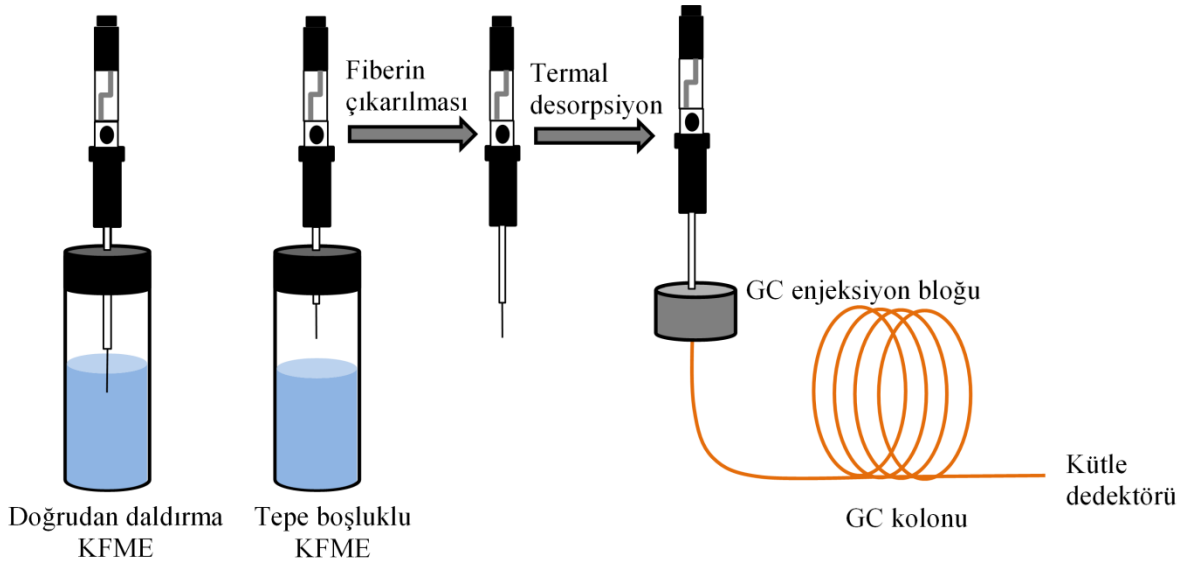
KFE yönteminin bir diğer uygulaması ise 96 kuyulu KFE plakasıdır. Bu yöntemde, 96 oyuğun her biri, 3-10 mg sorbent içeren 1 veya 2 mL'lik küçük bir KFE kolonuna sahiptir. Bu yöntem çok sayıda düşük hacimli numunenin aynı anda ekstraksiyonuna olanak sağladığından dolayı diğer uygulamalara avantaj sağlamaktadır [5,6].

KFE yöntemi, basitlik, düşük maliyet ve kolay otomasyon sayesinde SSE yöntemine alternatif olarak ortaya çıkmıştır. KFE yöntemi, izolasyon, zenginleştirme, temizleme ve çözücü değiştirme amacıyla yaygın olarak kullanılan bir numune hazırlama yöntemidir. Günümüzde daha seçici ve kullanımı daha kolay olan sorbentlerin kullanıldığı ve basitleştirilmiş prosedürler ile hata risklerinin azaltıldığı yeni KFE yöntemleri geliştirilmiştir ve bu konudaki çalışmalar halen daha ilgi çekmektedir.

1.3 KATI-FAZ MİKROEKSTRAKSİYON

Katı-faz mikroekstraksiyon (KFME) yöntemi, Arthur ve Pawliszyn tarafından 1990 yılında SSE ve KFE gibi geleneksel yöntemlere alternatif olarak geliştirilmiş ve çözücü kullanılmayan bir numune hazırlama yöntemi olarak sunulmuştur [7]. KFME, sıvı veya gaz numunelerdeki uçucu veya uçucu olmayan farklı türden analitlerin, sıvı (polimer) veya katı (sorbent) ekstraktif faz ile kaplanmış bir fiberin kullanılmasıyla ekstrakte edildiği bir numune hazırlama yöntemidir. KFME aparatı, uygun ekstraktif fazın ince bir katman halinde (5-100 µm) bir silika fiberin üzerine kaplanmasıyla imal edilmiştir. Kaplanmış fiber, şırınga benzeri bir düzenekte bir iğnenin içine yerleştirilmiş şekilde bulunur. KFME yöntemi, sıvı veya gaz halindeki numunelerde bulunan analitlerin, iğne ucundaki fiberin numuneye daldırılması ile doğrudan ekstraksiyonu için kullanılmaktadır. Bu yöntem doğrudan daldırma KFME yöntemi olarak tanımlanmaktadır. KFME yönteminin ayrıca, fiberin numuneye daldırılmadığı

uygulaması da mevcuttur ve bu uygulamada analitler numunenin üzerinde bulunan boşluktan fibere ekstrakte olmaktadır. Bu yöntem ise tepe boşluklu KFME olarak tanımlanmaktadır. Ekstraksiyon işlemi sonrasında fiber, enstrümantal cihazın enjeksiyon bloğuna yerleştirilir ve bu sayede fiber üzerine adsorbe olan analitler termal yolla desorbe edilir [8]. Doğrudan daldırma ve tepe boşluklu KFME uygulamalarının şematik gösterimi Şekil 1.3’de verilmiştir.



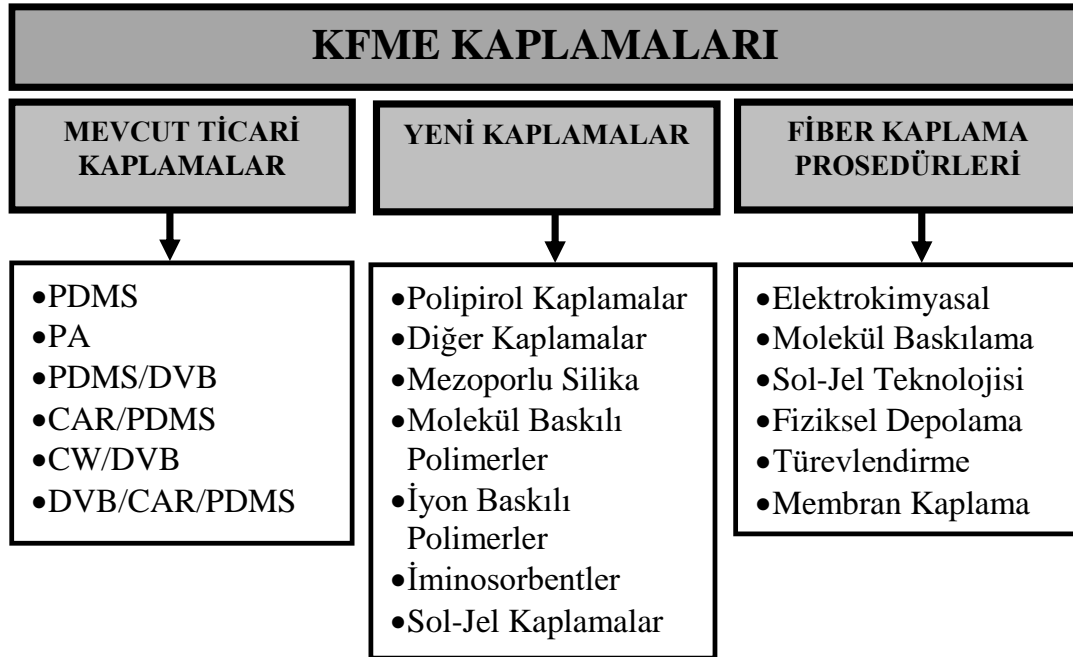
Şekil 1.3 Doğrudan daldırma ve tepe boşluklu KFME uygulamalarının şematik gösterimi.

KFME yöntemi, şüphesiz avantajları nedeniyle numune hazırlamada geniş çapta uygulanmaktadır. İşlemin basitliği, kısa ekstraksiyon süresi, çözücü gerektirmemesi, otomasyona uygunluk, gaz kromatografisi (GC) ile basit bağlantı ve eser miktarlardaki analitlerin izolasyonunun nispeten iyi sonuçları vermesi KFME yönteminin avantajları olarak sıralanabilir. Bununla birlikte, KFME yönteminin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Özellikle polar matrislerdeki polar analitlerin ekstraksiyonunda problemler yaşanması, zayıf seçicilik, fiberlerin mekanik olarak dayanıklı olmaması, ticari olarak temin edilebilen fiber kaplamaların sınırlı oluşu ise bazı dezavantajlardır.

KFME'nin en önemli dezavantajlarından biri, bu yöntemde kullanılan ticari olarak temin edilebilen sabit fazların ve fiber kaplamaların sınırlı oluşudur. Uçucu ve polar organik bileşiklerin belirlenmesini sağlayan bir duyarlılığa ulaşmak için, KFME fiberlerinin, hedef analitler için yüksek afiniteye sahip çok spesifik sorbentlerle kaplanması gerekmektedir. Ticari olarak temin edilebilen kaplamaların çeşitliliği genişlemesine rağmen, oldukça spesifik KFME uygulamalarında mevcut gereksinimler açısından hala çok azdır. Polidimetilsiloksan

(PDMS), divinilbenzen (DVB), poliakrilat (PA), karboksen (CAR) ve polietilen glikol (PEG, Carbowax, CW) yaygın kullanılan KFME fiber kaplamaları olarak öne çıkmaktadır. SPME fiberleri çoğunlukla yukarıda belirtilen malzemelerin kombinasyonları ile kaplanmaktadır. Polar ve polar olmayan malzemelerin birlikte kullanıldığı kaplamalar, numunelerden polar analitlerin daha yüksek verimlilikle ekstrakte edilmesini sağlamaktadır. Örneğin, PDMS/DVB, PDMS/CAR ve CW/DVB kaplamaları PA içerenlere göre daha polardır ve bu yüzden alkoller ve eterler gibi yüksek polaritedeki bileşiklerin ekstraksiyonunda bu kaplamalar tercih edilmektedir. Öte yandan, PDMS/CAR kompozitinde karboksenin (CAR) kullanılması, kompozite geniş bir yüzey alanı sağlamaktadır ve bu sayede de uçucu organik bileşiklerin ekstraksiyonu daha verimli bir şekilde gerçekleşmektedir [8].

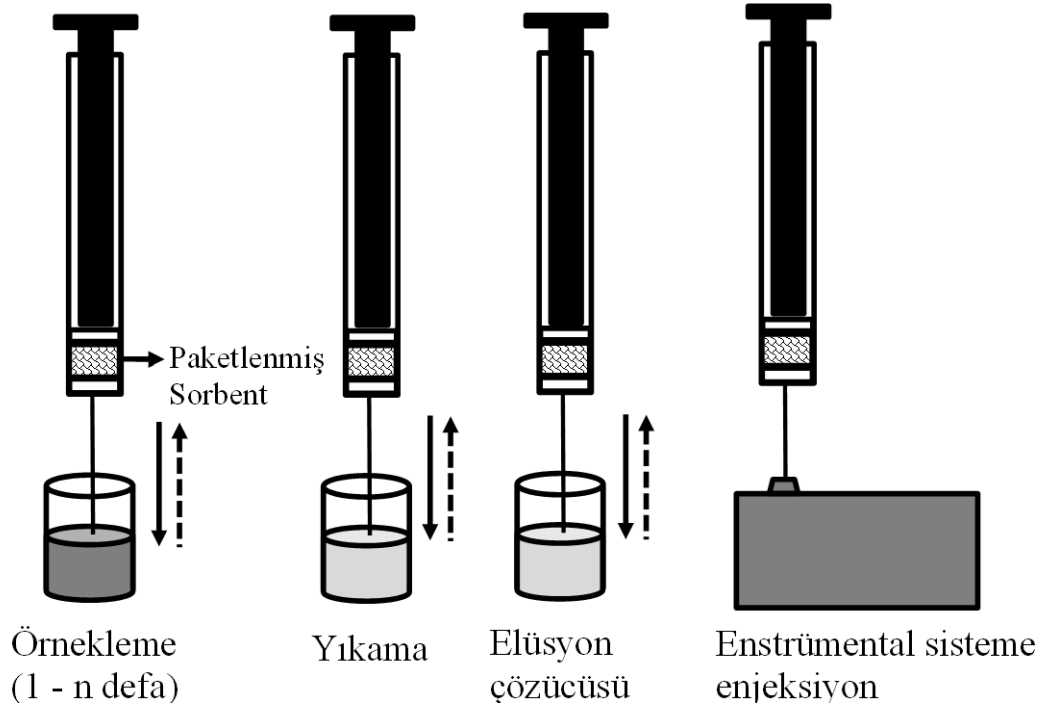
KFME yönteminde en sık kullanılan kaplama malzemesi, ekstraksiyon sıcaklığında hareketsiz bir sıvı olan PDMS'dir. Bu malzeme genel olarak GC kolonlarında sabit faz olarak da kullanılır ve bozunma ürünleri bilindiği için kütle spektrometresinde (MS) kolayca tanımlanabilir. Dahası, bu malzeme yaklaşık 300 °C'ye kadar kararlıdır ve analitler bu malzemeden makul sıcaklıklarda desorbe edilebilmektedir. PDMS, polar olmayan bir materyaldir ve bu nedenle en iyi verimler polar olmayan analitler için elde edilmektedir [8]. KFME fiber kaplamaların sınıflandırılması ve hazırlanış yöntemleri Şekil 1.4'de verilmiştir.



Şekil 1.4 KFME fiber kaplamaların sınıflandırılması ve hazırlanış teknikleri [8].

1.4 PAKETLENMİŞ SORBENT İLE MİKROEKSTRAKSİYON

Paketlenmiş sorbent ile mikroekstraksiyon (PSME) yöntemi ilk olarak 2004 yılında Abdel-Rehim tarafından geliştirilmiş ve herhangi bir modifikasyon yapılmadan, doğrudan gaz veya sıvı kromatografisine bağlanabilen minyatürleştirilmiş yeni bir katı-faz ekstraksiyon yöntemi olarak sunulmuştur [9]. Bu yöntemin geliştirilmesi sırasında matriks olarak plazma ve hedef analitler olarak ise lokal anestezi ilaçlarının etken maddeleri (ropivakain, mepivakain, lidokain, prilokain) seçilmiştir. PSME yönteminde yaklaşık 1 mg katı sorbent malzeme bir şırınganın (100-250 μ L) uç kısmına yerleştirilmektedir. Plazma numunesi (50-1000 μ l), numuneyi yukarı ve aşağı pompalayan bir otomatik numune alma cihazı ile şırıngaya çekilmektedir. Bu aşamada plazma içerisinde bulunan analitler şırınga içerisinde bulunan katı faza adsorbe olmaktadır. Ardından katı faz, proteinleri ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak için bir kez su (50 μ l) ile yıkanmaktadır. Analitler daha sonra doğrudan cihazın enjeksiyon bölümüne metanol (20-50 μ l) gibi bir organik çözücü ile elüe edilmektedir. İşlem tamamen otomatiktir. Sorbent olarak, alkil bağlı silikalar (C_2 , C_8 , C_{18}), sınırlı erişim materyalleri veya molekül baskılı polimerler kullanılabilir [9]. PSME yönteminin aşamaları Şekil 1.5’de verilmiştir.



Şekil 1.5 PSME yönteminin aşamaları.

PSME yöntemi, sorbentin ayrı bir kolon veya kartuşa değil de doğrudan şırınganın içine yerleştirilmesi bakımından geleneksel KFE yönteminden farklıdır. Paketlenmiş şırınga defalarca kullanılabilir. Plazma veya idrar numuneleri için en az 100 ve su numuneleri için ise 400 defa kullanılabilir. Geleneksel bir KFE kolonu ise sadece bir kez kullanılabilir. PSME yönteminde küçük hacimde numuneler (10 µL plazma, idrar veya su) ile çalışılabilir. Bunun yanında yüksek hacimde (1000 µL) numunelere de uygulanabilir. PSME yöntemi doğrudan GC, LC ve kapiler elektrokromatografi (CEC) uygulamaları için kullanılabilir. SSE ve KFE ile karşılaştırıldığında, PSME yöntemi numune hazırlama süresini ve organik çözücü tüketimini önemli ölçüde düşürmektedir. PSME yöntemi tamamen otomatiktir ve her bir numunenin hazırlanması sadece bir dakika sürmektedir. Katı-faz mikroekstraksiyon (KFME) ile karşılaştırıldığında, PSME yöntemi daha sağlamdır. KFME fiberleri karmaşık numune matrislerine karşı oldukça hassastır. PSME yöntemi ise plazma, idrar ve organik çözücüler gibi karmaşık numunelere de problemsiz uygulanabilir. PSME yöntemi, geliştirilmesini takiben çevre, gıda ve biyolojik numunelerdeki birçok farklı analitin ekstraksiyonunda başarıyla uygulanmıştır [10].

Her ne kadar PSME yönteminin, diğer numune hazırlama yöntemlerine göre birçok avantajı olsa da bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Viskoz veya yüksek konsantrasyonlu numuneler önceden seyreltilmeden kullanıldığında, şırınga içinde paketlenmiş sorbent kolayca tıkanabilmekte ve kullanılamaz hale gelmektedir. Birçok uygulamada, tıkanmayı önlemek için numunelerdeki proteinler asetonitril veya metanol kullanılarak uzaklaştırılmaktadır. Numunelerin seyreltilmesi bu sorunun çözülmesinde başka bir yoldur. Bu yolla sorbentlerin yeniden kullanılabilirlik özelliği artırılmaktadır. Ayrıca, PSME yöntemi büyük hacimli numunelerin ekstraksiyonu için çok uygun değildir. Çünkü bu yöntemde her seferinde sadece 500 µL hacminde numune yüklemesi yapılabilmektedir. Dolayısıyla 10 mL'lik bir numune için numunenin en az 20 kez yüklenmesi gerekir. Bu durumda, yöntem yarı otomatik veya tamamen otomatik olarak uygulansa bile tüm prosedürü çok uzun ve zahmetli bir hale getirmektedir. [10]. PSME yönteminin diğer bazı numune hazırlama yöntemleri ile karşılaştırılması Çizelge 1.1'de verilmiştir [11].

Çizelge 1.1 PSME, SPE ve KFME yöntemlerinin karşılaştırılması [11].

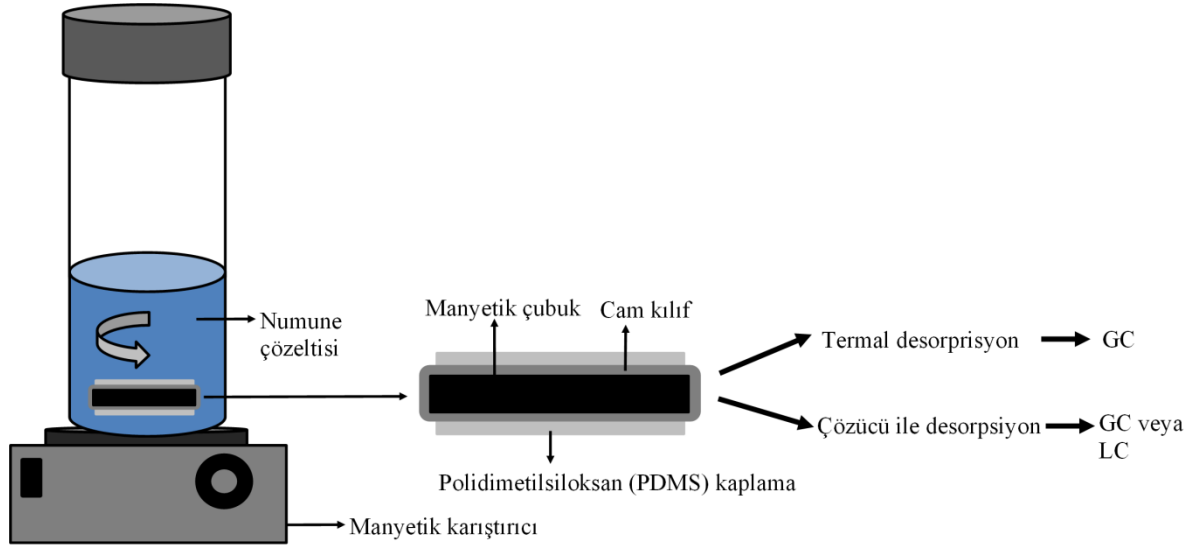
	PSME	KFE	KFME
Sorbent miktarı	2-4 mg	50-2000 mg	150 µm kalınlık
Ekstraksiyon süresi	1-2 dk	15-20 dk	20-40 dk
Yeniden kullanım (sorbent)	100 defa	1 defa	50 defa
Ekstraksiyon verimi	iyi	iyi	düşük
Hassaslık	iyi	iyi	düşük

1.5 KARIŞTIRMA ÇUBUĞU SORPTİF EKSTRAKSİYON

Karıştırma çubuğu sorptif ekstraksiyon (KÇSE), ilk olarak 1999 yılında Baltussen ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve sulu numunelerdeki uçucu ve yarı-uçucu analitlerin ekstraksiyonunda kullanılmıştır [12]. KÇSE yöntemi de KFME yöntemi gibi çözücüsüz bir ekstraksiyon yöntemi olarak sunulmuştur. Yöntem, sorpsiyon esaslı bir ekstraksiyon yöntemidir. Bu yöntemde sulu çözelti içerisindeki analitler, manyetik bir karıştırma çubuğu üzerindeki polimer kaplamanın içine sorpsiyon yoluyla transfer olmaktadır. Ekstraksiyon işlemi, polimer kaplama ile numune matrisi arasındaki analitlerin dağılma katsayılarına ve polimer kaplama hacminin numune hacmine oranına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bir polidimetilsiloksan (PDMS) kaplama ve sulu numuneler için bu dağılma katsayısı, oktanol-su dağılma katsayısına benzemektedir. KFME yöntemine kıyasla, KÇSE yönteminde daha fazla miktarda sorptif faz (50-250 kat) kullanıldığından analitler için daha hassas sonuçlar elde edilebilmektedir [13].

Karıştırma çubukları üç temel parçaya sahiptir. Bunlar, (a) bir karıştırma plakasının dönme hareketini sıvı numuneye aktarmak için gerekli olan manyetik bir karıştırma çubuğu, (b) manyetik karıştırma çubuğunu kaplayan bir ince cam kılıf ve (c) analitlerin ekstrakte edildiği polidimetilsiloksan (PDMS) sorbent tabakası. Tipik bir karıştırma çubuğunda PDMS kaplama kalınlığı 0,5–1 mm aralığındadır. PDMS kaplı bu çubuklar sulu numunelerin karıştırılmasında kullanılmaktadır ve bu esnada da sulu çözeltideki analitlerin PDMS fazına sorpsiyonu gerçekleşmektedir. Ekstraksiyon sonrasında karıştırma çubuğu üzerindeki analitler termal desorpsiyon yoluyla GC’de analiz edilmektedir. Ayrıca çözücü ile yapılan desorpsiyon işlemi sonrasında analiz işlemi GC veya LC ile de yapılabilmektedir. KÇSE yönteminin uygulanması ve karıştırma çubuğunun şematik gösterimi Şekil 1.6’da verilmiştir. Ticari olarak piyasada 0,5 veya 1 mm tabaka ile kaplanmış 1 veya 2 cm uzunluğunda karıştırma

çubukları mevcuttur. Manyetik karıştırma çubuklarında, manyetik malzeme ile PDMS kaplama arasında cam bir kılıf bulunmaktadır. Cam kılıf kullanılmadığında PDMS ile doğrudan temas eden metalin, termal desorpsiyon sırasında polimerin bozunmasını katalizlediği bulunmuştur.



Şekil 1.6 KÇSE yönteminin uygulanması ve karıştırma çubuğunun şematik gösterimi.

Bir sıvı numunesinin karıştırma çubuğu ile ekstraksiyonu uygun miktarlarda numune ile gerçekleştirilmektedir. Karıştırma çubuğunun numuneye eklenmesiyle birlikte ve manyetik karıştırma işlemi uygulanmaktadır. Tipik olarak 30-240 dk sürelerde karıştırma işlemi uygulanmaktadır. Bir ekstraksiyon prosedürü için karıştırma süresi, numune hacmi, karıştırma hızı ve karıştırma çubuğu boyutları optimize edilmesi gereken başlıca parametrelerdir. Optimizasyon, normal olarak analit geri kazanımının ekstraksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak ölçülmesi ile gerçekleştirilir. En yüksek geri kazanım denge koşulları altında elde edilir ve bu aşamadan sonra karıştırma süresi daha da arttırıldığında geri kazanımda ilave artış meydana gelmez. Bununla birlikte, KFME’de de olduğu gibi, seçilen karıştırma süreleri tam dengeye ulaşmak için gereken süreden çok daha kısadır. Bu denge dışı koşullar, yeterli hassasiyet ve iyi tekrarlanabilirlik sağladığından dolayı karıştırma süresi aşırı uzun tutulmaz [13].

KÇSE yöntemi genellikle düşük konsantrasyonlarda organik bileşikleri içeren sulu numunelerin ekstraksiyonunda kullanılmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda analitleri içeren numuneler, ekstraksiyon öncesinde seyreltilmelidir. Sulu numunelerdeki polisiklik aromatik

hidrokarbonlar (PAH'lar) ve poliklorlu bifeniller (PCB'ler) gibi hidrofobik özelliği sahip analitlerin ekstraksiyonu sırasında, çoğu zaman analitlerin numune kabının yüzeyine adsorpsiyonunu en aza indirmek için numune içerisine organik bir modifiye edici madde ilave edilmektedir. İlave edilen organik modifiye edici madde analitlerin PDMS-su dağılma katsayısını etkilemektedir, ancak bu uygulama genellikle analitler için daha yüksek geri kazanım sağlamaktadır.

KÇSE yönteminin uygulanması sırasında analitler için ayrıca bir türevlendirme işlemi de yapılabilmektedir. Oktanol-su dağılım katsayısı düşük olan polar analitler için normalde çok düşük geri kazanım değerleri elde edilmektedir. Genel olarak, aynı analitler türevlendirme sonrasında daha yüksek oktanol-su dağılma katsayısına sahip olurlar ve sonuç olarak daha yüksek geri kazanım ve hassasiyet elde edilir. Sulu ortamda gerçekleştirilebilen tipik türevlendirme reaksiyonları, asetik anhidrit kullanılarak fenollerin asetillenmesi, asitlerin esterlenmesi, etil kloroformat kullanılarak aminlerin açillenmesi ve pentaflorobenzil hidroksilamin kullanılarak aldehitlerin ve ketonların oksimlenmesidir. Kromatografik performansı ve hassasiyeti arttırmak için analitlerin türevlendirilmesi işlemi ekstraksiyon sonrası da yapılabilmektedir. Örneğin, analitlerin silillenmesi ekstraksiyon sonrasında yapılmalıdır çünkü sililasyon reaksiyonu sulu ortamda gerçekleşmez. Analitlerin silil türevlerine dönüştürülmesi ayrıca termal desorpsiyon esnasında da mümkündür.

KÇSE ile ekstraksiyon sonrasında, karıştırma çubuğu numuneden çıkarılmakta ve su damlacıklarını uzaklaştırmak için temiz bir kağıt doku üzerine bırakılmaktadır. Ardından karıştırma çubuğu analiz için GC'nin termal desorpsiyon ünitesine yerleştirilmektedir. Bazı durumlarda, adsorbe olmuş şekerlerin, proteinlerin veya diğer numune bileşenlerinin uzaklaştırılması için karıştırma çubuğu hafifçe damıtılmış suyla çalkalanmaktadır. Analitler polidimetilsiloksan fazının iç kısmında bulunduğu için yapılan bu yıkama işlemi analit kaybına neden olmamaktadır. Karıştırma çubuklarının analizinde termal desorpsiyona alternatif olarak, sıvı bir çözücü ile desorpsiyon işlemi de kullanılabilir. Genel olarak, karıştırma çubuğu küçük bir şişeye (2 mL) yerleştirilmekte ve desorpsiyon işlemi GC analizi için apolar çözücüler (hekzan gibi) ile veya LC analizi için polar çözücüler (metanol, asetonitril gibi) ile yapılmaktadır [13]. Yapılan çalışmalar karıştırma çubuklarının analit kaybı olmadan 1 hafta boyunca 4 °C'de saklanabileceğini göstermiştir [14]. Bu durum, sahada örnekleme ve ekstraksiyon yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Dolayısıyla sahada yapılan ekstraksiyon sonrasında karıştırma çubukları analiz için laboratuara taşınmakta ve

numunelerin taşınmasına gerek kalmamaktadır. Termal desorpsiyon veya sıvı ile desorpsiyon sonrasında, karıştırma çubukları yeniden kullanılabilir. Bir karıştırma çubuğu genellikle matrise bağlı olarak 20 ile 50'den fazla ekstraksiyonda kullanılabilir [13].

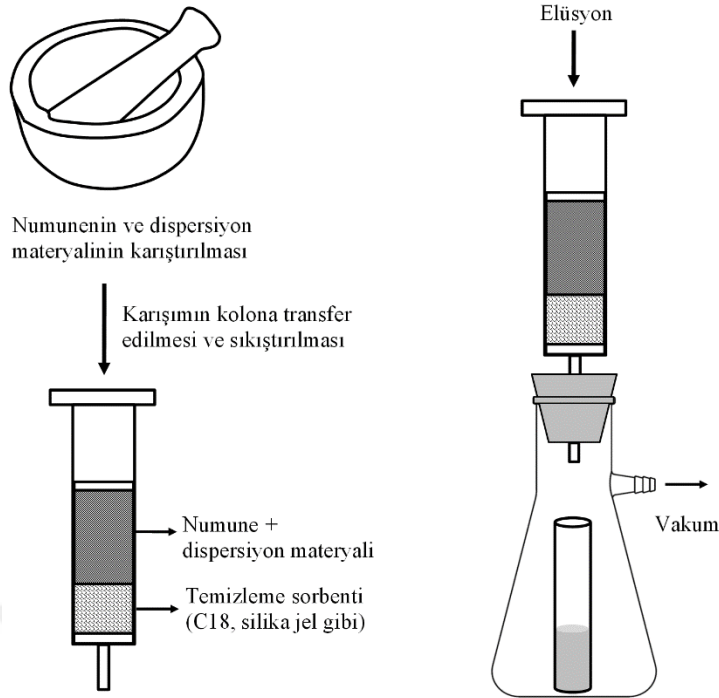
Her ne kadar KÇSE yöntemi çevre, gıda ve biyolojik örneklerin analizlerinde yaygın olarak uygulansa da bazı dezavantajları bulunmaktadır. Dezavantajlardan biri, karıştırma çubuğunun termal desorpsiyon için GC cihazının enjeksiyon bölgesine doğrudan yerleştirilememesidir. Bu nedenle özel tasarlanmış termal desorpsiyon ünitelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca, karıştırma çubuğunu numuneden çıkarma, durulama ve kurutma (isteğe bağlı) gibi işlemler genellikle zaman alan ve hatalara neden olan işlemlerdir. Bu adımların otomasyonu mümkündür ancak bu durum, söz konusu donanımın maliyetini ve karmaşıklığını artırmaktadır. Bununla birlikte, KÇSE yönteminin en önemli dezavantajı, karıştırma çubuklarının kaplanması ile ilgilidir. Karıştırma çubukları için ticari olarak temin edilebilen tek kaplama malzemesi PDMS'dir. PDMS, polar olmadığından dolayı polar analitlerin ekstraksiyonlarında düşük verimler elde edilmektedir. Ekstraksiyon verimlerini arttırmak için sıklıkla türevlendirme işlemi uygulanmaktadır. Yukarıda belirtilen sınırlamanın üstesinden gelmek ve uygulama alanını genişletmek için KÇSE yönteminde kullanılacak yeni bazı malzemelerin geliştirilmesi gereklidir [15].

1.6 MATRİKS KATI-FAZ DİSPERSİYON

Matris katı-faz dispersiyon (MKFD), hayvansal dokular ve lipid içeriği yüksek gıdalar dahil olmak üzere katı, yarı katı veya viskoz numunelere yaygın şekilde uygulanan bir numune hazırlama yöntemidir. MKFD ilk olarak 1989 yılında Barker ve arkadaşları tarafından geliştirilen patentli bir yöntemdir [16]. Barker ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu yöntemde, sığır dokuları bir cam havan içerisinde uygun miktarda lipofilik dispersiyon malzemesi (C₁₈) ile karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen homojen karışım, şırınga şeklindeki boş bir SPE kolonunun içine yerleştirilmiştir. Karışım içerisindeki hedef analitlerin (ilaç etken maddeleri) elüsyonu uygun bir çözücü ile yapılmıştır. Barker ve arkadaşları, lipofilik dispersiyon malzemesinin (C₁₈), klasik metodolojilerde kullanılan yüzey aktif maddeler ve deterjanların aynı rolünü üstlenerek dokuların dağıtılmasına ve hücre zarının parçalanmasına yardımcı olduğu sonucuna varmıştır. Yazarların hipotezine göre, hücre zarının parçalanması, fosfolipid bileşenlerinin ve kolesterolün C₁₈ maddesinde çözünmesi

sayesinde gerçekleşmektedir. Bu durum hiç şüphesiz ekstraksiyon verimliliği bakımından avantaj sağlamaktadır [16].

MKFD prosesi oldukça basit malzemeler kullanılarak birkaç adımda gerçekleştirilmektedir. MKFD yönteminin uygulama aşamaları Şekil 1.7’de verilmiştir. Sıvı, viskoz, yarı katı veya katı bir numune, bir cam veya porselen havana yerleştirilmekte ve üzerine dispersiyon malzemesi ilave edilerek tam bir bozulma ve dispersiyon sağlanana kadar bir tokmak yardımıyla karıştırılmaktadır. Ne kadar dispersiyon malzemesi kullanılacağı numunenin türüne göre değişiklik göstermektedir. Genellikle numune/dispersiyon malzemesi oranı 1:1 ile 1:4 arasında olacak şekilde seçilmektedir. Karıştırma işlemi sonrasında, elde edilen karışım, alt kısmında polipropilen filtre, selüloz filtre veya bir parça cam yünü bulunan boş bir şırınga haznesine transfer edilmektedir. Ardından karışımın üst kısmına da bir destek filtre veya cam yünü yerleştirilmekte ve bir piston yardımıyla sıkıştırma işlemi yapılmaktadır. Elüsyon işlemi ile ilgili olarak ise iki farklı yol izlenmektedir. Birincisinde, hedef analitler kolon üzerinde tutulmakta ve diğer matriks bileşenleri bir yıkama işlemiyle uzaklaştırılmaktadır. Ardından da hedef analitlerin farklı bir çözücü ile elüsyonu yapılmaktadır. İkinci yol ise, matriks bileşenlerinin seçici olarak kolon üzerinde tutulması ve hedef analitlerin doğrudan uygun bir çözücü ile elüsyonunun yapılması şeklindedir. Son aşamada ise, ilave bir temizleme işlemi yapılmakta veya numune doğrudan analiz edilmektedir. Bazen, MKFD kolonu bir KFE kolonu ile birleştirilmekte veya KFE sorbenti, ilave bir temizleme sağlaması için MKFD kolonunun alt kısmında yerleştirilmektedir [17].



Şekil 1.7 MKFD yönteminin şematik gösterimi.

MKFD yönteminde genellikle ters-faz veya normal-faz dispersiyon malzemeleri kullanılmaktadır. Özellikle, gıdalarda doğal olarak bulunan bazı maddelerin ve antropojenik kirleticilerin MKFD ile ekstraksiyonunda çoğunlukla ters-faz dispersiyon materyali olarak C₁₈ ve C₈ gibi lipofilik sorbentler kullanılmaktadır.

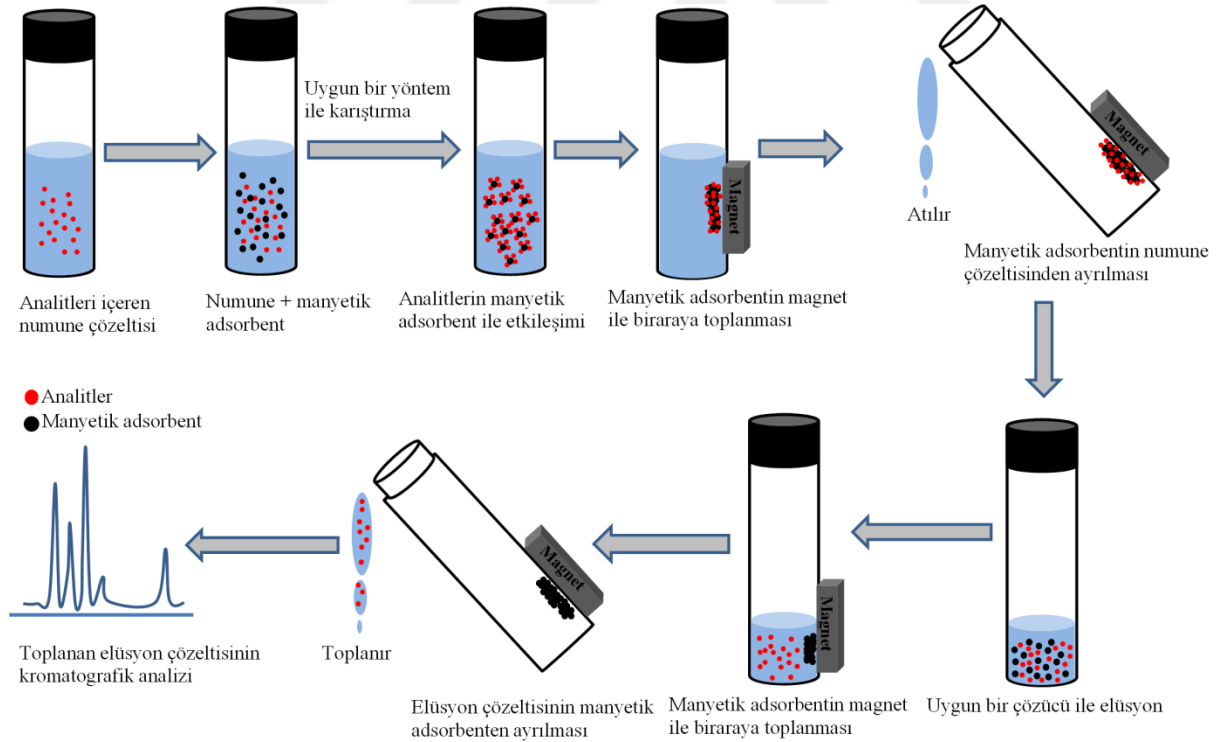
Matriks dispersiyonu sonrasındaki elüsyon stratejileri, matriks yapısına ve analit polaritesine bağlı olarak değişebilmektedir. Tuzları ve polar bileşikleri uzaklaştırmak için elüsyondan önce su ile yıkama nadiren de olsa işleme dahil edilmektedir. Orta dereceli polariteye sahip organik bileşiklerin elüsyonu için metanol, asetonitril veya ılık su (60-80 °C) gibi polar çözücüler kullanıldığında yağlı matrislerden nispeten temiz ekstraktlar elde edilebilmektedir. Enstrümantal analiz tekniği olarak GC kullanılacağı zaman dispersiyon ortamına su tutma amacıyla susuz sodyum sülfat eklenebilmektedir.

MKFD yönteminde normal-faz dispersiyon materyalleri olarak ise alümina, Florisil ve silika kullanılmaktadır. Numunenin normal-faz dispersiyon materyali ile karıştırılması sırasında oluşan mekanizma, lipofilik materyaller (C₁₈, C₈) için önerilen mekanizma ile aynı değildir. Normal-faz dispersiyon materyalleri, lipofilik materyaller gibi numune matriksini çözemez ve hücresel bozunmayı sağlayamaz, ancak numune matriksinin parçalanması ve dağıtılmasında etkili olabilir. MKFD yönteminde kum ve silisli toprak gibi dispersiyon materyalleri de

kullanılabilmektedir. Bu tür materyallerin kullanılması, yönteme daha ekonomik olma özelliği kazandırmaktadır. Yakın zamanlarda ise molekül baskılı polimerler ve karbon nanotüpler gibi daha seçici dispersiyon materyallerinin kullanılabildiği MKFD yöntemleri geliştirilmiştir [18].

1.7 MANYETİK KATI-FAZ EKSTRAKSİYON

Manyetik katı-faz ekstraksiyon (MKFE), farklı hacimlerdeki numunelerden organik ve inorganik analitlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için manyetik sorbentlerin kullanımına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemde manyetik adsorbent, numune çözeltisine ilave edilmekte ve hedef analitler, manyetik adsorbent partiküllerinin yüzeyine adsorbe edilmektedir. Analitleri içeren manyetik adsorbent, harici bir manyetik alan uygulanarak numune çözeltisinden ayrılmakta ve ardından analitler uygun bir çözücü ile elüsyon sonrasında geri kazanılarak analiz edilmektedir. MKFE yöntemi, adsorbentin kolona doldurulması, santrifüjleme veya filtrasyon gibi geleneksel KFE yöntemlerinde ihtiyaç duyulan bazı adımların bertaraf edildiği hızlı ve basit bir ekstraksiyon yöntemidir [19]. MKFE yönteminin aşamaları Şekil 1.8’de verilmiştir.



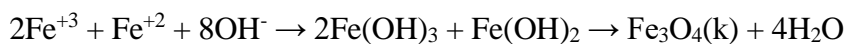
Şekil 1.8 MKFE yönteminin aşamaları.

Her ne kadar manyetik ayırma mekanizması çok eski yıllardan beri bilinse de, bu konudaki ilk analitik uygulama 1999 yılında Safarikova ve Safarik tarafından yapılmıştır. Yapılan bu

çalışmada, bakır ftalosiyanın boyası bağlı manyetit ve manyetik kömür iki farklı adsorbent olarak kullanılmış ve seçilen bazı organik boyaların yüksek hacimli numunelerden (100–800 mL) ekstraksiyonu yapılmıştır [20]. Bu çalışmayı takiben ilerleyen yıllarda, yeni manyetik adsorbentlerin ve otomasyon stratejilerinin geliştirilmesi üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır.

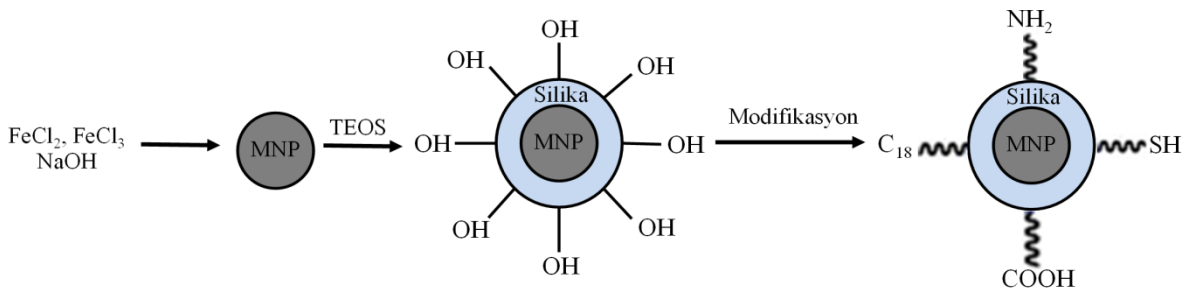
MKFE yönteminde, manyetik nanopartiküller (MNP'ler) sahip oldukları avantajlar nedeniyle yaygın kullanılmaktadır. MNP'lerin manyetik çekirdeği esas olarak demir, nikel, kobalt ve bunların oksitleridir. En sık kullanılanlar, manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) gibi demir oksitleridir. MNP'ler, tek başlarına analitleri büyük hacimli numunelerden izole etmek için genellikle yeterli değildir. Bu nedenle, manyetik çekirdeğin yüzeyi uygun bir inorganik madde (silika, alümina veya grafen gibi) veya organik madde (molekül baskılı, kitosan, divinilbenzen, poliamidoaminler veya yüzey aktif maddeler gibi) ile kaplanmaktadır. Manyetik çekirdeğin uygun bir kaplama malzemesi ile kaplanması, manyetik malzemenin dayanıklılığını arttırmakta ve oksidasyonunu önlemektedir. Dahası, çekirdeğin uygun fonksiyonel gruplar ile modifiye edilmesi analitlerle etkileşim özelliklerini artırmaktadır. Silika, MNP'lerin çekirdeğini kaplamada en yaygın kullanılan malzemedir. Silikanın yaygın olarak kullanılması, öncelikle malzemenin genel kullanılabilirliğinden ve spesifik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Silika kaplaması, yüksek termal ve mekanik kararlılığa sahiptir ve silika kaplı yüzey, inorganik ve organik maddelerin silan gruplarına bağlanmasıyla kolayca modifiye edilebilmektedir. Oktadesilsilan ile yapılan modifikasyon sonucunda, polar olmayan veya düşük polariteye sahip analitlerin ekstraksiyonu için apolar özelliğe sahip bir malzeme elde edilebilmektedir [21].

Bir manyetik malzemenin hazırlanması genellikle, manyetik nanopartikülün (manyetit veya maghemit) sentezi, manyetik çekirdeğin kaplanması ve elde edilen çekirdek-kabuk yapısının modifikasyonu da dahil olmak üzere üç aşamayı içermektedir. Fe(II) ve Fe(III)'ün alkali çözelti içindeki kimyasal birlikte çöktürülmesi yöntemi, manyetik bir çekirdek olarak manyetit hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntem, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ karışımını 2:1 mol oranında içeren sulu çözeltinin, azot atmosferi altında 70-85 °C'de kuvvetlice karıştırılmasını ve bu çözeltiliye sulu amonyak ilave edilmesini içerir. Sonuç olarak, manyetit nanoparçacıklarından oluşan siyah renkli bir çökelti oluşmaktadır. Manyetit oluşturan kimyasal reaksiyon aşağıda verilmiştir;



Birlikte çöktürme yönteminde reaksiyon koşulları (sıcaklık, karıştırma ve pH gibi), oluşan nanopartiküllerin boyutunu, morfolojisini ve özelliklerini etkilemektedir. Manyetit nanopartiküllerin hazırlanmasında elektrokimyasal, sol-jel ve termal ayrışma yöntemleri de kullanılmaktadır. Bunlar arasında, termal ayrışma yöntemi de yaygın kullanılmaktadır. Termal ayrışma, demir oleat, demir (III) asetilaseton, demir pentakarbonil, ferrosen ve demir-üre kompleksi gibi demir içeren maddelerin termal ayrışması sonucunda elde edilmektedir [19]. Manyetitin hazırlanmasının bir başka yolu ise etilen glikol, oleik asit ve trioktilfosfin oksit veya heksadesilamin varlığında solvotermal bir reaksiyondur [22].

Manyetik çekirdeğin kaplanması, silika, alümina veya başka metal oksitlerin yanı sıra bazı organik maddeler ve polimerler kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Silika kaplı MNP'ler genel olarak azot atmosferi altında asidik veya bazik ortamlarda bir alkoksi silanın (temel olarak tetraetoksi silan, TEOS) kullanımını içeren bir sol-jel reaksiyonu ile sentezlenir. Demir oksit, silikaya karşı güçlü bir afiniteye sahiptir, bu nedenle, birikmesini ve silikaya yapışmasını arttırmak için hiçbir primer gerekmez. Seçiciliği artırmak için silika kaplı manyetik parçacıklar, yüzeylerine inorganik veya organik moleküller eklenerek kolayca modifiye edilebilmektedir. Organik moleküller söz konusu olduğunda modifikasyon, kimyasal bağlanma veya fiziksel adsorpsiyon yoluyla gerçekleştirilmektedir. Modifiye edilmiş silika yüzeyi, organik analitlerin ve metal iyonlarının etkili ve seçici bir şekilde tutulması için kullanılmaktadır. Amin, tiyol, karboksilik asit ve C₁₈ gibi fonksiyonel gruplar silanasyon yoluyla silika kaplı MNP'lerin yüzeyine eklenebilmektedir. Farklı fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş silika kaplı MNP'lerin sentezi için temel bir şematik diyagram Şekil 1.9'da verilmiştir [22].



Şekil 1.9 Farklı fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş silika kaplı MNP'lerin sentezi.

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X ışını kırınımı (XRD), hazırlanan manyetik malzemelerin tanımlanmasında kullanılan ana tekniklerdir. TEM, elektron yoğunluğundaki farklılıkların tespitine dayanmakta ve manyetik

parçacıkların boyutunun ve şeklinin belirlenmesine olanak sağlamaktadır. SEM ise MNP'lerin morfolojik özelliklerinin karakterizasyonu için kullanılmaktadır. Yapı ve kompozisyonu araştırmak ve katı matristeki manyetit veya maghemit varlığını doğrulamak için ise XRD kullanılmaktadır. Modifiye edilmiş veya edilmemiş MNP'lerin yüzey alanı, gözenekliliği ve ortalama çapları, 77 K'deki azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile belirlenmektedir. Katı yüzeylerin fonksiyonel gruplarını tespit etmek ve hedef analitlerin adsorpsiyon mekanizmalarını araştırmak için yaygın yöntemler Fourier dönüşümlü-infrared spektroskopisi (FT-IR) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisidir (XPS) [22].

MNP'lerin kullanıldığı ekstraksiyon yöntemlerinde etkileşim mekanizması, kullanılan adsorbent fonksiyonel gruplarına ve analit moleküllerinin türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Genel olarak gerçekleşen etkileşimler iyonik, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol, hidrojen bağı ve dispersiyon kuvvetleridir. Adsorbent yüzeyinin zayıf polar veya polar olmayan bir doğaya sahip olduğu ters fazlı bir sistemde, etkileşimler çoğunlukla hidrofobik ve van der Waals etkileşimleridir. Normal faz sistemlerde, adsorbent yüzeyi polar özelliktedir ve polar analitlerle etkileşim gerçekleşmektedir. Bu durumda, analitlerle etkileşim mekanizması, hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimleri ve π - π etkileşimlerine dayanır. Kimyasal bağlanma gibi daha kararlı etkileşimler, geri dönüşümsüzlüklerinden dolayı pratikte ayırma için kullanılmazlar [21].

MNP'ler ile bazı karbon esaslı adsorbentler (aktif karbon, karbon nanotüpler ve grafen gibi) kullanılarak çeşitli kompozit malzemeler elde edilebilmektedir. Yang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, pirinç kabuklarından aktif karbon üretilmiş ve ardından aktif karbondan, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak termal yöntemle aktif karbon- Fe_3O_4 kompoziti üretilmiştir. Bu çalışmada ilk olarak, pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon, yüzeyin hidrofilik hale getirilmesi için 80 °C'de 3 saat boyunca nitrik asitle (% 63) muamele edilmiştir. Ardından, aktif karbon ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ karışımı ultrasonik banyoda iyice karıştırılmıştır. Karışım süzülüp kurutulduktan sonra yüksek sıcaklık fırınında azot gazı varlığında 750 °C'de 3 saat boyunca bekletilmiştir. Bu yöntemle yüksek yüzey alanına (770 m^2/g) ve geniş gözenek çapına (3,1 nm) sahip aktif karbon- Fe_3O_4 kompoziti elde edilmiş ve bu kompozit malzeme atık suların boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır [23]. Benzer bir çalışmada, karbon kaynağı olarak selüloz kullanılarak termal yöntemle manyetik karbon kompoziti üretilmiştir. Bu yöntemde, selüloz ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ etanol içerisinde iyice karıştırılmıştır. Ardından karıştırılmış süspansiyon, etanolü tamamen buharlaşana kadar 50

°C’de su banyosunda bekletilmiştir. Kalan katı ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{selüloz}$) bir tüp fırında azot gazı varlığında 800 °C’ye ısıtılmıştır. Elde edilen manyetik adsorbent sulu numunelerden Cr(VI) giderimi amacıyla kullanılmıştır [24]. Yapılan bir başka çalışmada ise karbon kaynağı olarak glikoz kullanılmış ve manyetik karbon kompoziti hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiştir. Kısaca, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{karbon}$ kompozitinin hazırlanması için, glikoz ve Fe_3O_4 nanopartikülleri su içerisinde karıştırılmıştır. Daha sonra, karışım 50 mL’lik bir teflon kapaklı otoklav içinde 170 °C’de 4 saat ısıtılmıştır. Son olarak, otoklav havada soğutulmuş ve oluşan kompozit malzeme bir mıknatıs yardımıyla sulu çözülden toplanmıştır. Elde edilen manyetik kompozit malzeme çevre suyu örneklerindeki organofosforlu pestisitlerin ekstraksiyonunda kullanılmıştır [25].

MNP’ler ile grafen kullanılarak elde edilen kompozit malzemeler de sahip oldukları önemli avantajlar nedeniyle araştırmaların ilgi odağındadır. Grafen, sahip olduğu delokalize π elektronları sayesinde karbon esaslı halkalı yapılar ile kuvvetli π - π etkileşimleri yapabilen apolar bir adsorbenttir. Son birkaç yılda, grafen esaslı manyetik kompozitlerin hazırlanmasına yönelik çeşitli yöntemler geliştirilmiştir ve bu kompozitler, organik kirliliklerin, biyolojik makromoleküllerin ve metal iyonlarının izolasyonu ve zenginleştirilmesinde mükemmel verimlilik göstermiştir. Genel olarak, grafen esaslı manyetik kompozitler, π - π etkileşimleri, katyon- π etkileşimleri, elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler yardımı ile çok sayıda organik bileşiklere ve metal iyonlarına karşı mükemmel adsorpsiyon kapasitesi sergileyebilmektedir [26].

Geçmişten günümüze çeşitli numunelerdeki analitlerin manyetik adsorbentler ile ekstraksiyonlarına yönelik birçok MKFE yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları Çizelge 1.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 1.2 Literatürdeki bazı MKFE yöntemleri.

Analitler	Numune	Manyetik malzeme kaplaması	Elüsyon çözücüsü	Elüsyon çözücü hacmi	Analiz tekniği	LOD	Ref.
PAH'lar	Çevre suları	SiO ₂ /C ₁₈	hekzan	1,5 mL	GC-MS	0,8–36 µg/L	[27]
Organofosforlu pestisitler	Çevre suları	Glikoz esaslı karbon	Asetonitril	8 mL	HPLC-UV	4,3–47 ng/L	[25]
Triazin herbisitler	Çevre suları	Grafen	Aseton	0,5 mL	HPLC–DAD	25–40 ng/L	[28]
Sudan boyları	Çevre suları	SiO ₂ /C ₁₈	Metanol	4 mL	HPLC-UV	0,066–0,12 ng/mL	[29]
Steroid hormonları	İdrar	SiO ₂ /C ₁₂ -Tween-20	Metanol	0,15 mL	HPLC-UV	0,28–20,2 ng/mL	[30]
Östrojenler	Plazma	SiO ₂ /Molekül baskılı polimer	Toluen/asetonitril	1 mL	HPLC-UV	0,30–0,40 ng/mL	[31]
Asetanilit herbisitler	Yeşil çay	Grafen	Aseton	1 mL	GC-FID	0,01–0,03 µg/L	[32]
Melamin	Süt	Molekül baskılı polimer	Metanol/ % 5 asetik asit	3 mL	LC-MS/MS	2,6 ng/mL	[33]
PAH'lar	Yemeklik yağlar	Çok duvarlı karbon nanotüp	Toluen	0,1 mL	GC-MS	0,10–0,88 ng/g	[34]

PAH'lar: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar; GC: Gaz kromatografisi; MS: Kütle spektrometresi; HPLC: Yüksek performans sıvı kromatografisi; UV: Ultraviyole dedektörü; DAD: Diyot dizi dedektörü; FID: Alev iyonlaşma dedektörü; LC-MS/MS: Sıvı kromatografisi-tandem kütle spektrometresi; LOD: Algılama limiti.

1.8 FUNGİSİTLER

Pestisitler, farklı alanlardaki zararlıları kontrol etmek ve uzaklaştırmak için uzun zamandan beri kullanılan geniş ve heterojen kimyasallar grubudur. Zararlıları kontrol etmek her zaman insan yaşamı için bir endişe kaynağı olmuştur. Tarımsal ürünlerin üretilmesi ve güvenli hale getirilmesi, ev zararlıların uzaklaştırılması ve bulaşıcı hastalıkların kontrol edilmesi gibi farklı alanlarda pestisitlerden yararlanılmaktadır. İnsanların pestisitlere maruziyeti çeşitli yollarla olabilmektedir. Pestisit kalıntılarının yüksek olduğu yerlerde yaşamak, pestisitlerin üretimi, nakliyesi ve uygulanmasıyla ilgili mesleklerde çalışmak ve pestisit kalıntıları içeren gıdaları tüketmek maruz kalma yollarından bazılarıdır. Pestisitler, mücadele edilen canlı organizmalar için toksik olan kimyasallar olduklarından, insan ve diğer hayvan türleri için de toksisiteyi kaçırmazdır. Pestisitlere maruz kalma ile ilişkili olarak insanlarda üreme ve gelişim

bozuklukları, solunum yolu hastalıkları ve bazı metabolik hastalıklar gibi farklı hastalıkların görülme sıklığı pek çok araştırmanın konusu haline gelmiştir. Ayrıca yapılan araştırmalar, pestisitlere maruz kalma ile bazı organlardaki (beyin, prostat, meme, pankreas, akciğer) kanserli tümörlerin oluşumu arasında ilişki olabileceğini ortaya koymaktadır [35].

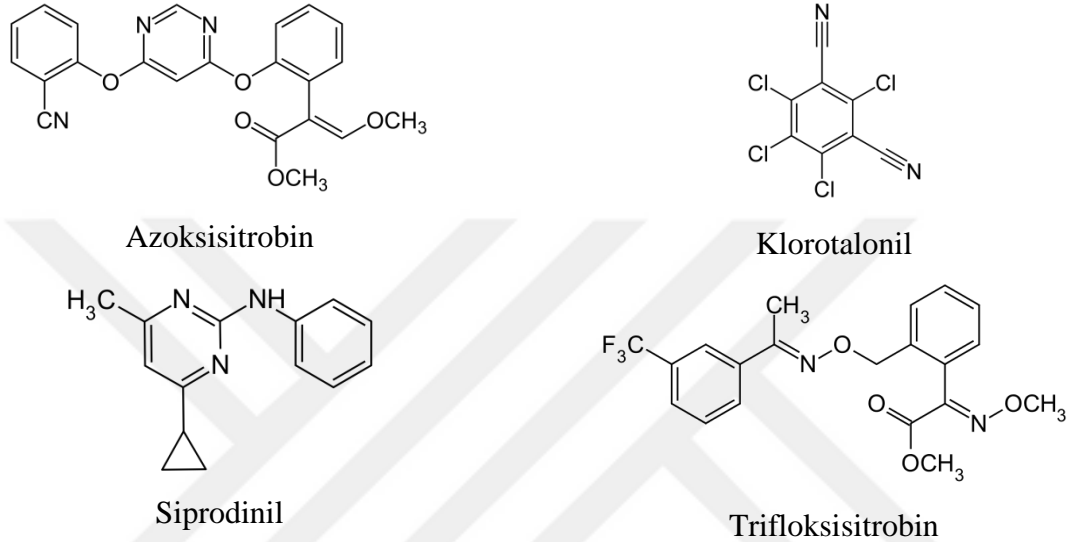
Bir pestisit sınıfı olarak fungusitler, özellikle sebze ve meyve bitkilerinde, tüylü küf (*Plasmopara viticola*), gri küf (*Botrytis cinerea*) ve siyah nokta (*Diplocarpon rosae*) gibi mantar hastalıklarını kontrol etmek için kullanılmaktadır. İyi tarım uygulamaları kapsamında, bir mantar enfeksiyonunun mevcut olup olmadığına bakılmaksızın, sebze ve meyvelere büyüme mevsimi boyunca fungusitlerin düzenli olarak uygulanması gerekmektedir. Sonuç olarak, sebze ve meyve yetiştirilen havzalarda önemli miktarlarda fungusit uygulaması yapılmakta ve bu da besin zincirinde besin, su ve çevresel kaynakların fungusitler bakımından kirlenmesine neden olmaktadır. Bu kimyasalların hepsinin insan sağlığı üzerinde önemli olumsuz etkilerinin olabileceği bilinmektedir. Avrupa Birliği'nde fungusitlerin içme sularında izin verilen miktarları, tekli kalıntılar için 0,1 µg/L ve toplu kalıntılar için ise 0,5 µg/L olarak belirlenmiştir [36,37]. Bu nedenle, çevresel sulardaki fungusit kalıntı seviyelerinin belirlenmesi, insan sağlığı ve çevre güvenliği için özel bir öneme sahiptir. Bu anlamda, çevre sularında bulunabilecek eser seviyelerdeki fungusitlerin belirlenmesine yönelik güvenilir, hassas ve hızlı analitik yöntemlerin geliştirilmesi önemli bir husustur.

1.9 ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ

Günümüzde geniş bir yelpazedeki analitler için yeni analitik yöntemlerin geliştirilmesi çalışmaları devam etmektedir. Katı-faz ekstraksiyon yöntemlerinde manyetik nanopartiküllerin kullanılması, işlem basamaklarının sayısını azaltarak analiz süresini önemli ölçüde kısaltmaktadır. Manyetik katı-faz ekstraksiyon yöntemlerinde adsorbentin sulu çözüldüden ve aynı zamanda elüsyon çözücüsünden ayrılması oldukça pratik bir yolla yapılmaktadır. Ekstraksiyon kabının dışına tutulan bir mıknatıs sayesinde bu işlem kolay ve zahmetsiz bir şekilde yapılmaktadır. Günümüzde manyetik çekirdeğin etkili bir şekilde korunmasını sağlayacak, sulu çözüldüdeki dispersiyonunu artıracak çok işlevli yeni manyetik nanopartikül kaplamaların geliştirilmesi üzerine halen daha çalışmalar devam etmektedir.

Bu çalışmada Zonguldak bölgesinden toplanan lokal kömür örneklerinden kül giderme işlemiyle karbon (C) malzeme elde edilmiş ve sonrasında bu malzemeden termal yöntemle tek

basamakta yeni bir C/Fe_3O_4 kompoziti üretilmiştir. Üretilen kompozit malzemenin seçilen bazı fungusitlerin ekstraksiyonunda adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Düşük miktarda adsorbent ve mikrolitre seviyesinde organik çözücü kullanıldığından dolayı bu yöntem, manyetik katı-faz mikroekstraksiyon (MKFME) yöntemi olarak adlandırılmıştır. Azoksisitrobin, klorotalonil, siprodinil ve trifloksisitrobin seçilen fungusitlerdir. Bu fungusitlerin kimyasal yapıları Şekil 1.10’da verilmiştir.



Şekil 1.10 Çalışma kapsamında seçilen fungusitlerin kimyasal yapıları.

Elde edilen sonuçlar, hazırlanan manyetik kompozit malzemenin fungusitlerin MKFME ile ekstraksiyonunda başarıyla uygulanabileceğini ortaya koymaktadır. Yapılan bazı modifikasyonlarla birlikte söz konusu kompozitin başka analitlerin ekstraksiyonunda da uygulanabileceği öngörülmektedir.



BÖLÜM 2

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE CİHAZLAR

Bu çalışmada kullanılan fungusit standartları (azoksisitrobin, siprodinil, klorotalonil ve trifloksisitrobin) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan asetonitril, aseton, metanol ve NaCl Sigma-Aldrich firmasından, NaOH, HCl, HF, NaH₂PO₄.2H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O Merck firmasından temin edilmiştir. Tüm deneysel çalışmalarda Zeener Power I Scholar-UV (18.2 MΩ) sisteminden elde edilen saf su kullanılmıştır. Bu çalışmada ayrıca bazı cihazlar kullanılmıştır. Kullanılan bu cihazlar ve kullanım amaçları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Çalışma kapsamında kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları.

Kullanılan Cihazlar	Marka/Model	Kullanım amacı
Hassas terazi	Kern Abs 220-4M	Örneklerin ve kimyasal maddelerin tartımı
pH metre	Hanna HI8314	pH ölçümü
Ultrasonik banyo	Protech	Su örneklerinin ve adsorbentin karıştırılması
Elektrikli fırın	Protech Lab KF-6	Manyetik kompozit üretimi
Fourier dönüşümlü-infrared (FT-IR) spektrometresi	Perkin Elmer	Manyetik kompozitin karakterizasyonu
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	FEI QUANTA FEG 450	Manyetik kompozitin karakterizasyonu
X-ışını kırınım (XRD) cihazı	Panalytical Empyican	Manyetik kompozitin karakterizasyonu
Yüzey analiz cihazı	Quantachrome Instruments Autosorp 1C	Manyetik kompozitin karakterizasyonu

Bu çalışmanın kromatografik analiz basamağında ise Thermo Finnigan marka UV dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC-UV) kullanılmıştır. Kullanılan HPLC-UV

sisteminin bileşenleri, S3000 otomatik enjeksiyon ünitesi, P 1000 pompa, SCM 1000 degazör, UV 1000 dedektör ve SN 4000 kontrol sistemi şeklindedir. Verilerin işlenmesinde ise ChromQuest 4.0 programı kullanılmıştır.

2.2 STANDART ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Stok standart çözeltiler, fungusitleri 100 µg/mL konsantrasyonunda içerecek şekilde asetonitril ile hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerin asetonitril ile seyreltilmesi ile de farklı konsantrasyonlarda ara stok çözeltiler hazırlanmıştır. Bu ara stok çözeltiler deneysel çalışmaların değişik aşamalarında kullanılmıştır. Tüm stok çözeltiler buzdolabında (4 °C) muhafaza edilmiştir.

2.3 ÖRNEKLERİN TOPLANMASI

Zonguldak il merkezinin 5 farklı örnekleme noktasından (Dağ Köy, Ilıksu, Değirmenağzı, Kozlu Merkez ve Zonguldak Merkez) dere suyu örnekleri toplanmıştır. Çeşme suyu örneği ise Zonguldak şebeke suyundan alınmıştır. Su örnekleri renkli cam kaplara konularak analiz edileceği güne kadar buzdolabında +4 °C'de saklanmıştır. Manyetik özelliğe sahip karbon esaslı adsorbent hazırlanmasında kullanılan ham kömür örneği ise Zonguldak ilinin Kilimli ilçesinden temin edilmiştir.

2.4 KÖMÜR NUMUNESİNİN KÜL İÇERİĞİNİN GİDERİLMESİ

Zonguldak ilinin Kilimli ilçesinden temin edilen ham kömür numunesi öğütme makinesinde öğütüldükten sonra elekten geçirilerek tanecik boyutu 100-300 µm'ye getirilmiş ve ardından numune bir gün süreyle 110 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kömür numunesi, inorganik içeriğinin giderilmesi için % 20'lik (v/v) HCl ile 70 °C'de geri soğutucu altında 4 saat muamele edilmiştir. Muamele sonrası kömür numunesi, klorür iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla sıcak saf su ile yıkanmıştır. Kömür numunesindeki kül içeriğinin minimuma indirilmesi amacıyla % 20'lik HF (v/v) ile yukarıdaki işlemlerin aynısı tekrarlanmıştır. Tekrar sıcak suyla yıkama işlemi sonrasında külü giderilen kömür numunesi 110 °C'de 1 gün süreyle kurutularak desikatöre alınmıştır [38].

Külü giderilmiş kömürün ve ham kömürün kül içeriğinin belirlenmesi ASTM D 3174 standardına göre yapılmıştır. Bu standarttaki işlemlere göre kömür numunelerinden alınan numuneler kapaksız krozeler içerisine fırına konulmuş ve fırının sıcaklığı dakikada 10 °C artacak şekilde 500 °C'ye kadar çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta 1 saat beklendikten sonra fırının sıcaklığı dakikada 10 °C artacak şekilde 750 °C'ye kadar çıkarılmış ve bu sıcaklıkta da 2 saat beklenmiştir. Ardından numunelerin bulunduğu krozeler soğuması için desikatöre yerleştirilmiştir. Soğutulduktan sonra tartılan numunelerin kütle farkından kül oranı belirlenmiştir. Uçucu madde analizleri ASTM D 3175 standardına göre yapılmıştır. Buna göre kömür numunelerinden alınan numuneler kapaklı krozeye konularak fırında 950 °C'de 7 dk bekletildikten sonra soğuması için desikatöre alınmıştır. Soğuyan kömür numunesi tartılıp kütle farkından uçucu madde içeriği hesaplanmıştır. Sabit karbon yüzdesi ise, uçucu madde ve kül yüzdeleri toplamının 100'den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Ham kömür ve külü giderilmiş kömür numunelerinin bileşimi Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Ham kömür ve külü giderilmiş kömürün bileşimi.

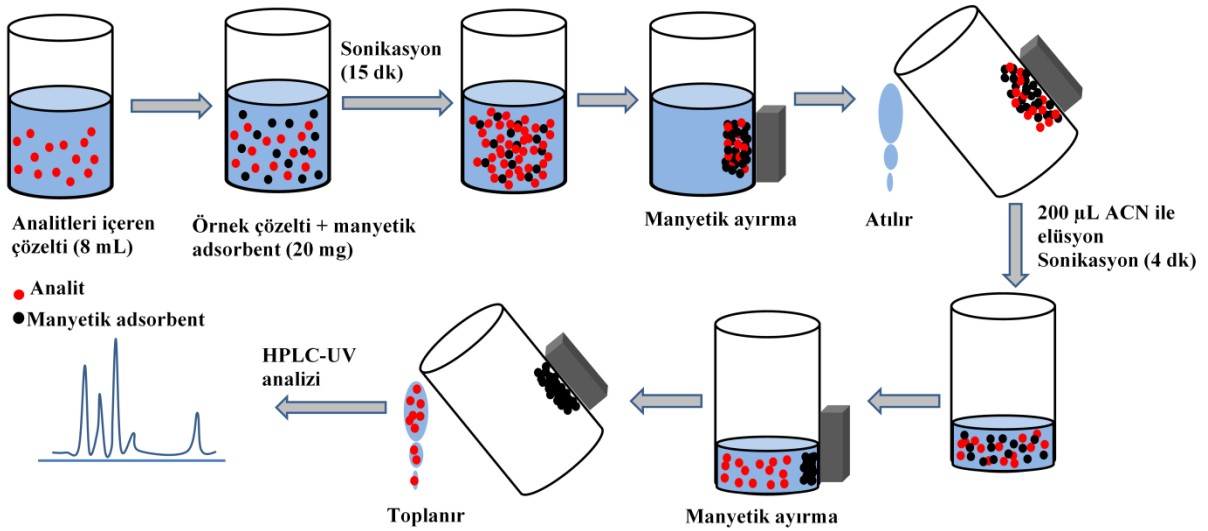
	Ham Kömür	İşlenmiş Kömür
Sabit Karbon (%)	63,1	67,4
Uçucu Madde (%)	31,3	32,0
Kül (%)	5,6	0,6

2.5 MANYETİK KARBON/Fe₃O₄ KOMPOZİTİNİN HAZIRLANMASI

Manyetik özelliğe sahip C/Fe₃O₄ kompoziti literatürdeki bazı yöntemler [23,24] esas alınarak, külü giderilmiş kömür numunesinden tek basamakta 800°C'de termal yöntem ile üretilmiştir. 3 g külü giderilmiş kömür numunesi, 6 gr Fe(NO₃)₃.9H₂O ve 10 mL etanol bir kroze içerisinde 45 °C'de manyetik karıştırıcı ile 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Ardından karışım 60 °C'de 1 saat boyunca tekrar karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası karışımda bulunan etanol etüvde uçurulmuştur. Karışımının bulunduğu kroze kapak ile kapatılarak elektrikli fırına yerleştirilmiş ve fırının sıcaklığı dakikada 20 °C artırılarak 800 °C'ye getirilmiştir. Bu sıcaklıkta 10 dk beklendikten sonra fırının sıcaklığı oda sıcaklığına getirilmiştir. Karışım soğuduktan sonra sıcak saf su ile yıkanmış ve ardından kurutularak C/Fe₃O₄ kompoziti elde edilmiştir.

2.6 MANYETİK KATI-FAZ MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ

Çevre suyu örneklerindeki fungusitlerin (azoksisitrobin, klorotalonil, siprodinil ve trifloksisitrobin) ekstraksiyonu manyetik katı-faz mikroekstraksiyon (MKFME) yöntemi ile yapılmış ve bu yöntemde adsorbent olarak hazırlanan C/Fe₃O₄ kompoziti kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemleri, 20 mL hacim kapasiteli cam beherler içerisinde yapılmıştır. İçerisinde 8 ml çevre suyu veya standart maddeleri içeren çözelti bulunan behere 0,4 gram NaCl ilave edilmiş ve çözününceye kadar hafifçe karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiliye 20 mg manyetik adsorbent (C/Fe₃O₄) ilave edilerek ultrasonik banyoda 15 dk boyunca karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karıştırma sonrası cam beherin dış yüzeyine tutulan bir mıknatıs yardımıyla sulu çözelti içerisinde dağılan manyetik adsorbentin bir araya toplanması ve bu sayede de sulu fazın dekantasyon yöntemiyle kolaylıkla uzaklaştırılması sağlanmıştır. Ardından adsorbentin bulunduğu behere 200 µL asetonitril ilave edilmiş ve ultrasonik banyoda 4 dk karıştırma işlemiyle adsorbentin yüzeyinde tutunan analitlerin desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Yine beherin dış yüzeyine tutulan mıknatıs yardımıyla manyetik adsorbentin ayrılması ve analitleri içeren asetonitril fazının kolaylıkla toplanması sağlanmıştır. Toplanan asetonitril fazından alınan 20 µL HPLC-UV sistemine otomatik enjektör ile enjekte edilerek analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Çevre örneklerindeki fungusitlerin analizinde kullanılan C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin aşamaları Şekil 2.1’de verilmiştir.

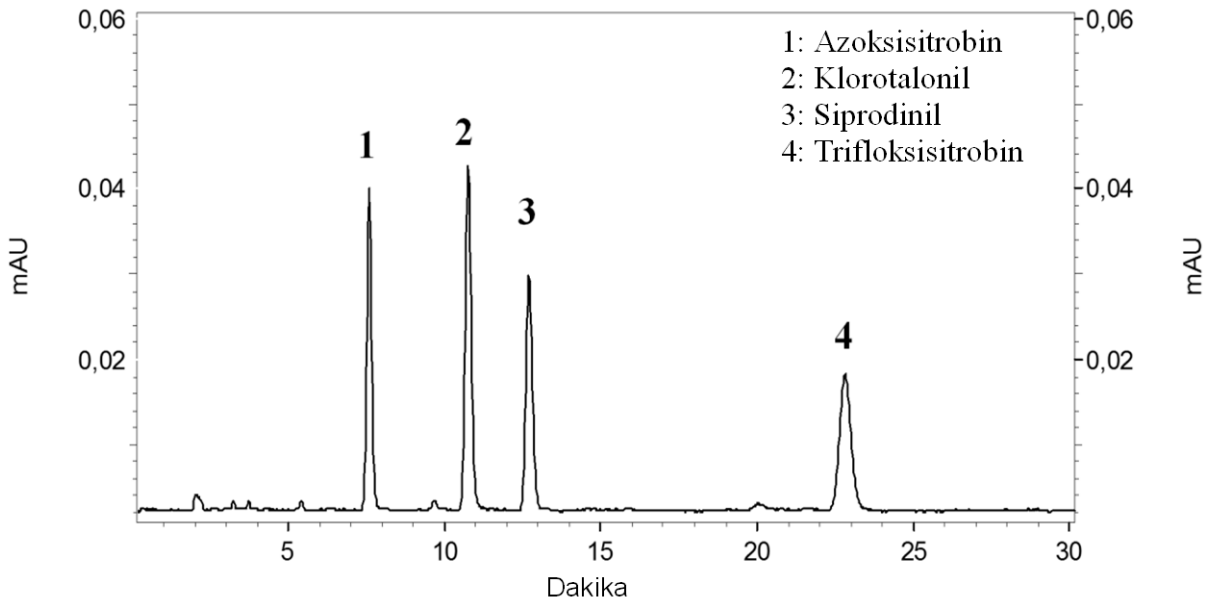


Şekil 2.1 Çevre suyu örneklerine uygulanan C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin şematik gösterimi.

2.7 KROMATOĞRAFİK ANALİZ ŞARTLARI

Fungisitleri içeren numunelerin kromatografik analizleri HPLC-UV ile yapılmıştır. Fungisitlerin kromatografik analizlerinde Phenomenex Max-RP (250x4,6 mm, 4µm) kolon kullanılmıştır. Hareketli faz olarak asetonitril ve su kullanılmıştır. Fungisitler için en uygun ayırım izokratik elüsyon işlemi ile elde edilmiştir. Hareketli faz, % 65 asetonitril ve % 35 saf su bileşiminde hazırlanmış ve bu çözücü karışımı sabit bileşimde 30 dk analiz süresi boyunca HPLC sisteminden geçirilmiştir. Analizlerde hareketli fazın akış hızı 1 mL/dk, UV dalga boyu 250 nm ve numune enjeksiyon hacmi 20 µL olarak uygulanmıştır.

Belirlenen analiz koşullarında, fungusitleri (azoksisitrobin, klorotalonil, siprodinil ve trifloksisitrobin) içeren standart çözeltinin (0,5 µg/mL) analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramı Şekil 2.2’de verilmiştir.

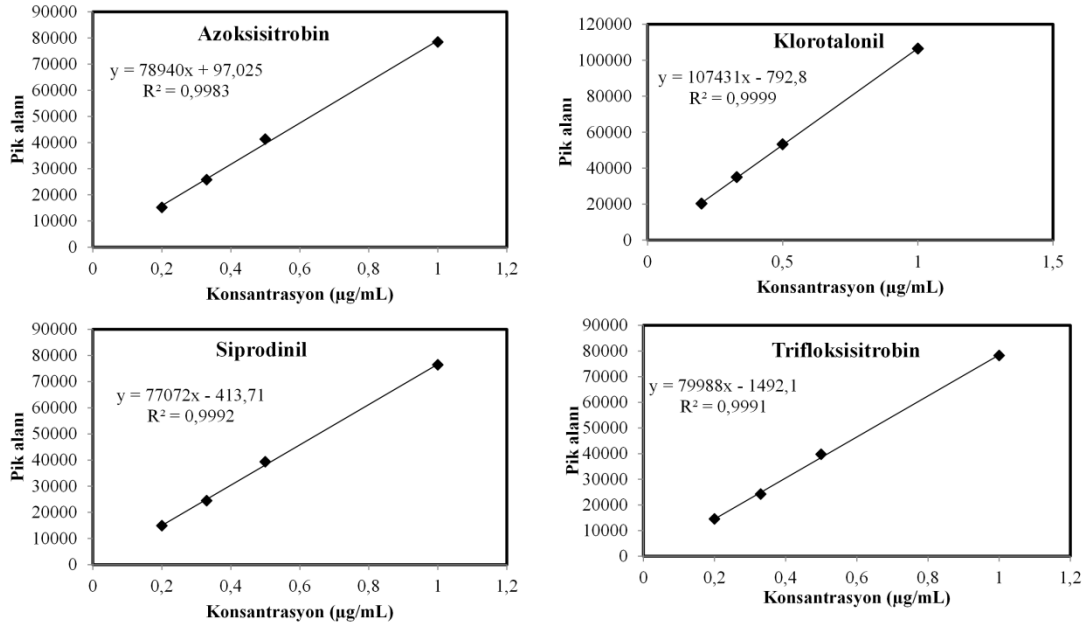


Şekil 2.2 Fungisitleri içeren standart çözeltinin (0,5 µg/mL) analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramı.

2.8 KROMATOĞRAFİK SİSTEMİN KALİBRASYONU

Kromatografik sistemin kalibrasyonu için fungusitleri içeren stok çözeltinin (10 µg/mL) asetonitril ile seyreltilmesiyle hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki (1 µg/mL, 0,5 µg/mL, 0,33 µg/mL, 0,2 µg/mL) çözeltilerin HPLC-UV ile analizleri yapılmıştır. Kalibrasyon

grafiklerinin hazırlanmasında fungusitlerin pik alanları ve konsantrasyon değerleri kullanılmıştır. Fungisitler için oluşturulan kalibrasyon grafikleri Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3 Fungisitler için elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Fungisitler için elde edilen kalibrasyon denklemleri ve belirleme katsayıları ise (r^2) Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Kalibrasyon işlemlerine ait kalibrasyon denklemleri ve belirleme katsayıları.

Fungisitler	Lineer aralık (µg/mL)	Kalibrasyon denklemi	Belirleme katsayısı (r^2)
Azoksistirobin	0,2 – 1,0	$y = 78940x - 97$	0,9983
Klorotalonil	0,2 – 1,0	$y = 107431x - 793$	0,9999
Siprodinil	0,2 – 1,0	$y = 77072x - 414$	0,9992
Trifloksisitrobin	0,2 – 1,0	$y = 79988x - 1492$	0,9991

y: pik alanı x: konsantrasyon (µg/mL)

BÖLÜM 3

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışma kapsamında çevre suyu örneklerindeki fungusitlerin (azoksisitrobin, klorotalonil, siprodinil ve trifloksisitrobin) manyetik katı-faz mikroekstraksiyon ile zenginleştirilmesi ve ardından HPLC-UV ile analizlerini içeren bir analitik yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak Zonguldak bölgesinden toplanan ham kömür numunesine uygulanan kül giderme işlemiyle birlikte karbon malzeme elde edilmiş ve ardından karbon malzemedan tek basamakta termal yöntemle manyetik özellikte C/Fe₃O₄ kompoziti üretilmiştir. Gerekli karakterizasyon işlemleri yapıldıktan sonra C/Fe₃O₄ kompozitinin çevre suyu örneklerindeki fungusitlerin ekstraksiyonunda adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

En uygun manyetik katı-faz mikroekstraksiyon koşullarının belirlenmesi için adsorbent miktarı, desorpsiyon çözücüsünün türü, desorpsiyon çözücüsünün hacmi, iyon şiddeti, pH, adsorpsiyon süresi ve desorpsiyon süresi gibi bazı parametreler optimize edilmiştir. Bu parametrelerin optimizasyonunda her bir fungusiti 12,5 µg/L konsantrasyonunda içeren 8 mL'lik sulu çözeltiler kullanılmıştır. Bu amaçla 8 mL'lik sulu çözeltilere her seferinde 100 µL standart herbisit çözeltisi (1 µg/mL) ilave edilmiştir. Standart madde ilavesi yapılan sulu çözeltilerdeki fungusitlerin manyetik katı-faz mikroekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesi ve ardından HPLC-UV ile tayinleri sonrasında her bir fungusit için zenginleştirme faktörü ve ekstraksiyon verimi hesaplanmış ve en uygun koşulların belirlenmesinde ekstraksiyon verimleri esas alınmıştır. Zenginleştirme faktörünün hesaplanmasında Eşitlik 3.1 ve ekstraksiyon veriminin hesaplanmasında ise Eşitlik 3.2 kullanılmıştır.

$$\text{Zenginleştirme Faktörü} = \frac{C_a}{C_b} \quad (3.1)$$

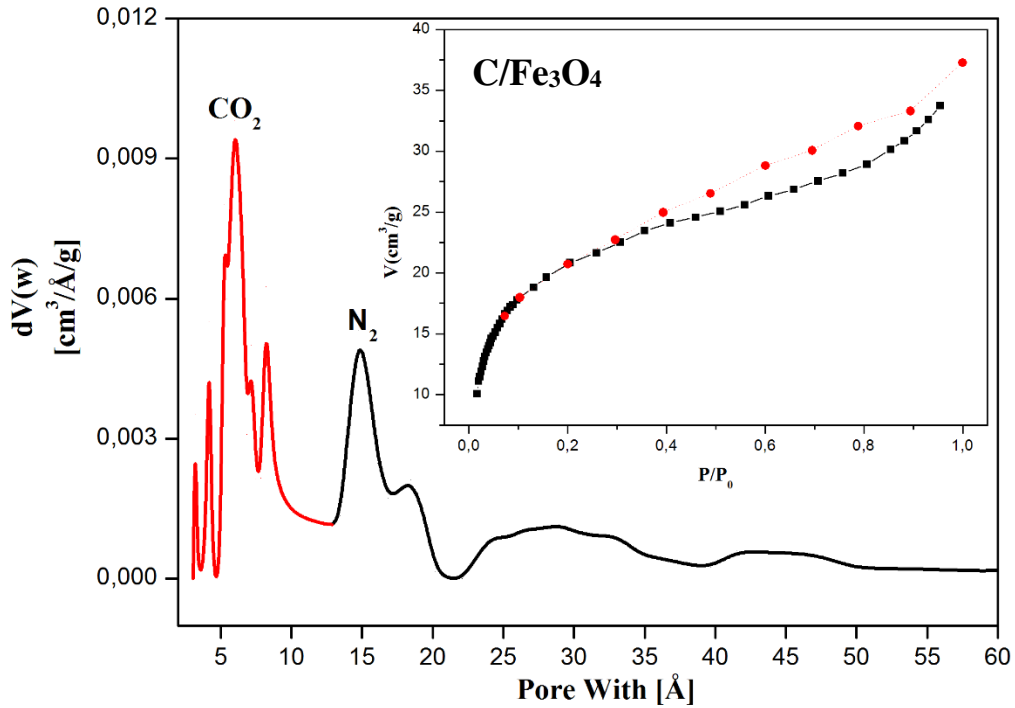
Eşitlik 3.1’de, C_a organik fazdaki analitin konsantrasyonunu ($\mu\text{g/L}$), C_b ise örnek çözelti içindeki analitin başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir ($12,5 \mu\text{g/L}$). C_a , $0,2 - 1 \mu\text{g/mL}$ konsantrasyon aralığında oluşturulan fungusitlerin kalibrasyon grafiklerinden hesaplanmıştır.

$$\text{Ekstraksiyon verimi} = \frac{(C_a \times V_a)}{(C_b \times V_b)} \times 100 = \text{Zenginleştirme Faktörü} \times \frac{(V_a)}{(V_b)} \times 100 \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2’de, V_a ekstraksiyondan sonra toplanan organik fazın hacmini (μL) ve V_b ise örnek çözeltinin hacmini (μL) göstermektedir.

3.1 C/Fe₃O₄ KOMPOZİTİNİN KARAKTERİZASYONU

Külü giderilmiş kömür numunesinden üretilen manyetik C/Fe₃O₄ kompozitinin yüzey özellikleri 77 K’de N₂ gazı ile adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri ile araştırılmıştır. Şekil 3.1’de C/Fe₃O₄ kompozitinin N₂ (77 K) ve CO₂ (273 K) gözenek dağılımları ve 77 K’deki N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir.



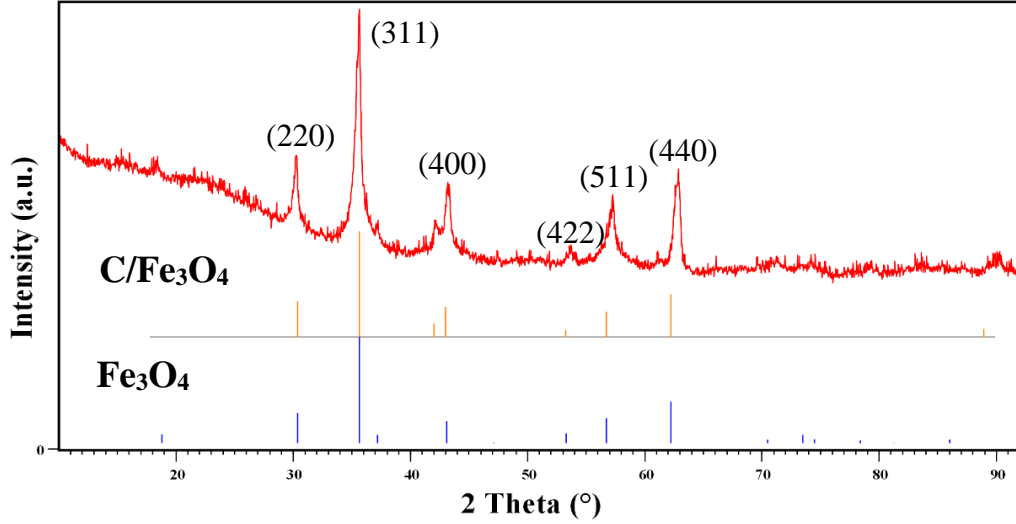
Şekil 3.1 C/Fe₃O₄ kompozitinin gözenek dağılımı (N₂ and CO₂) ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Elde edilen C/Fe₃O₄ kompozitinin N₂ izotermi IUPAC'ın sınıflandırmasına göre tip I ve II izotermine uymaktadır. Buna göre C/Fe₃O₄ kompoziti hem mikro gözenek yapısına hem de gözeneksiz veya makro gözenek yapısına sahiptir. Ayrıca C/Fe₃O₄ kompozitinin N₂ izotermine, bağıl basıncın (P/P₀) 0,99-0,4 aralığında histerezis (H4 tipi) olduğu görülmektedir. H4 tipi histerezis, C/Fe₃O₄ kompozitinin dar yarık-benzeri gözenekliliğe sahip oluşunu ortaya koymaktadır [39]. CO₂ ve N₂ gözenek dağılımlarına göre, C/Fe₃O₄ kompozitinin yüksek oranda mikro gözenek (<20 Å) ve düşük oranda da mezo gözenek (20 Å - 500 Å) yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır. C/Fe₃O₄ kompozitinin N₂ ve CO₂ izoterminden fiziksel karakteristikleri hesaplanmış ve Çizelge 3.1'de verilmiştir. C/Fe₃O₄ kompozitinin BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı ve eksternal yüzey alanı sırasıyla 75,7 ve 13 m²/g bulunmuştur. C/Fe₃O₄ kompozitinin N₂ adsorpsiyonundan hesaplanan mikro gözenek hacmi (0,032 cm³/g), CO₂ (0,042 cm³/g) ile hesaplanandan daha düşüktür. Bunun nedeni, C/Fe₃O₄ kompozitinin dar yarık benzeri gözenekliliğe sahip olması ve N₂ moleküllerinin 77 K'de kinetik sınırlamalardan dolayı bu gözeneklere ulaşmamasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 3.1 C/Fe₃O₄ kompozitinin N₂ ve CO₂ izoterminden hesaplanan fiziksel karakteristikleri.

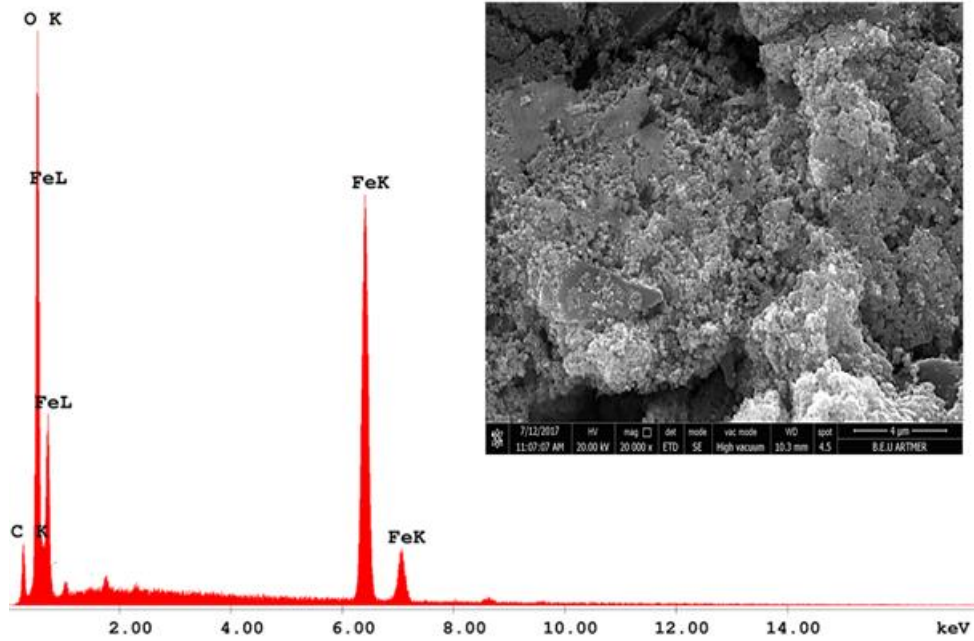
Adsorbent	Yüzey alanı (m ² /g)		Gözenek hacmi (cm ³ /g)				Gözenek boyutu (Å)	
	BET	Eksternal	Mikro		Mezo	Toplam (P/P ₀ =0.995)	(N ₂)	(CO ₂)
			V _{t-plot} (N ₂)	V _{DR} (CO ₂)	V _T -V _{DR} (CO ₂)	V _T (N ₂)		
C/Fe ₃ O ₄	75,7	13	0,032	0,042	0,015	0,057	14,75	5,73

C/Fe₃O₄ kompoziti için elde edilen XRD spektrumu Şekil 3.2'de verilmiştir. C/Fe₃O₄ kompozitinin XRD spektrumunda gözlenen 2θ = 30,3°, 35,5°, 43°, 53,5°, 57° ve 62° kırınım pikleri sırasıyla 220, 311, 400, 422, 511 ve 440 kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu sonuçlar, kompozit yapı içerisinde kübik yapıda saf Fe₃O₄ partiküllerinin oluştuğunu göstermektedir [40]. Ayrıca C/Fe₃O₄ kompozit bileşiminde bulunan Fe₃O₄ partiküllerinin boyutları Debye-Scherrer eşitliği [41] kullanılarak belirlenmiştir. XRD spektrumundaki 2θ = 30,3° ve 35,5° kırınım pikleri esas alınarak hesaplanan partikül boyutu yaklaşık 42 nm olarak bulunmuştur. 2θ = 43°, 57° ve 62° kırınım pikleri için ise partikül boyutları sırasıyla 25, 31 ve 17 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar kompozit yapı içerisinde yer alan Fe₃O₄ partiküllerinin nano boyutta olduğunu göstermektedir.



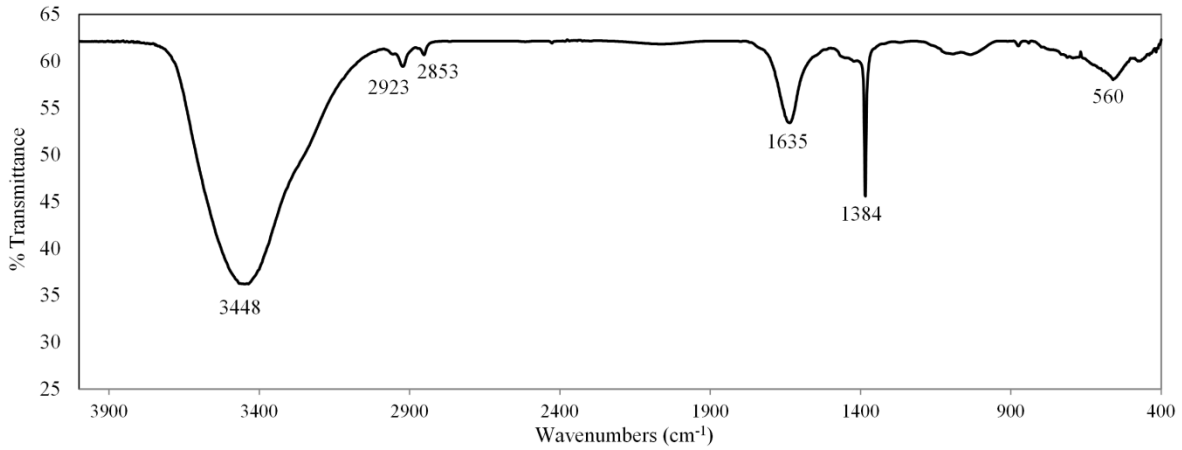
Şekil 3.2 C/Fe₃O₄ için elde edilen XRD spektrumu.

C/Fe₃O₄ kompozitinin yüzey morfolojisi ve elementel kompozisyonu enerji dağılımı X-ışını spektroskopisi (EDX) bağlantılı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. C/Fe₃O₄ kompoziti için elde edilen SEM görüntüsü ve EDX spektrumu Şekil 3.3’de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüsü, C/Fe₃O₄ kompozitinin dış yüzeylerinde düzensiz olarak dağılmış yarıkların ve farklı boyutlarda gözeneklerin bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca küre biçimindeki Fe₃O₄ nanopartiküllerinin kompozitin dış ve iç yüzey gözeneklerinde biriktiğini göstermektedir. EDX spektrumu C/Fe₃O₄ kompozitinin ise karbon, oksijen ve demir elementlerinden oluştuğunu ve malzemede ilave safsızlıkların bulunmadığını ortaya koymaktadır.



Şekil 3.3 C/Fe₃O₄ kompozitine ait SEM görüntüsü ve EDX spektrumu.

C/Fe₃O₄ için elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 3.4’de verilmiştir. FT-IR spektrumunda 3448 cm⁻¹’de gözlenen geniş pik O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmakta ve yüzeyde hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir. Ayrıca 2923 ve 2853 cm⁻¹’de gözlenen pikler sırasıyla C-H asimetric gerilme ve C-H simetric gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bunların dışında 1635 cm⁻¹’de gözlenen pik aromatik C=C gerilme titreşimlerinden ve 1384 cm⁻¹’de gözlenen pik ise alifatik C-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [42,43]. FT-IR spektrumunda 560 cm⁻¹’de gözlenen pik ise Fe-O-Fe gerilme titreşimlerinden kaynaklanmakta ve kompozit bileşiminde Fe₃O₄ partiküllerinin bulunduğunu kanıtlamaktadır [44]. Elde edilen sonuçlar, C/Fe₃O₄ kompozit yüzeyinde hem hidrofilik (O-H) hem de hidrofobik grupların (C=C) bulunduğunu ortaya koymaktadır [45].



Şekil 3.4 C/Fe₃O₄ kompoziti için elde edilen FT-IR spektrumu.

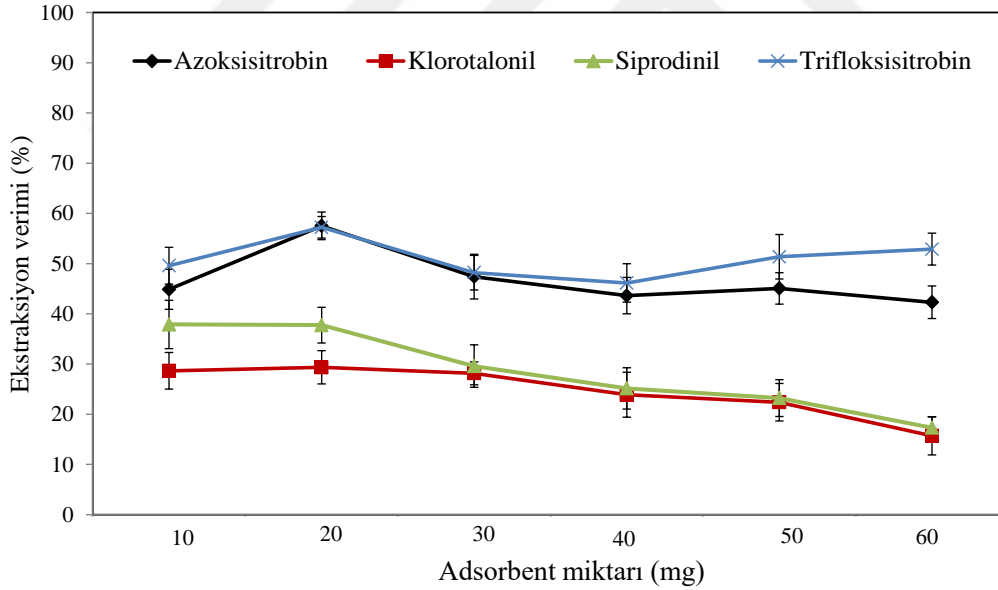
3.2 DENEYSEL PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU

Optimum deneysel koşulların belirlenmesi amacıyla adsorbent (C/Fe₃O₄) miktarı, desorpsiyon çözücüsünün türü, desorpsiyon çözücüsünün hacmi, iyon şiddeti, pH, adsorpsiyon süresi ve desorpsiyon süresi gibi parametreler optimize edilmiştir.

3.2.1 Adsorbent (C/Fe₃O₄) Miktarı

MKFME esaslı örnek hazırlama yöntemlerinde uygun miktarlarda adsorbent kullanılması önemli bir husustur. Çünkü adsorbent miktarın artırılmasıyla analitlerin etkileşim yapacağı temas yüzeyi artmaktadır. Bu durum ekstraksiyon veriminin artmasına yol açmaktadır. En ideal adsorbent miktarının belirlenmesi amacıyla farklı miktarlarda adsorbent (C/Fe₃O₄)

kullanılarak sulu çözeltilerdeki fungusitlerin ekstraksiyonu yapılmıştır. Ekstraksiyon esnasında sabit konsantrasyonda (12,5 µg/L) fungusitleri içeren çözeltiler (8 mL) kullanılmış ve bu çözeltilere 10 ile 60 mg arasında değişen miktarlarda adsorbent ilave edildikten sonra ultrasonik banyoda 5 dk boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonrasında adsorbent ile etkileşen fungusitlerin desorpsiyonu için 300 µL asetonitril kullanılmış ve bu esnada 2 dk ultrasonik karıştırma işlemi uygulanmıştır. Adsorbent miktarının değiştirilmesiyle fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri Şekil 3.5’de verilmiştir. Fungisitler için en yüksek ekstraksiyon verimleri 20 mg adsorbent kullanıldığında elde edilmiştir. Adsorbent miktarının 20 mg’ın üzerine çıkarılmasıyla ise ekstraksiyon verimlerinde hafif bir azalma meydana gelmiştir. Bu optimizasyon basamağında desorpsiyon çözücünün hacmi 300 µL’de sabit tutulduğundan, bu hacimdeki çözücü 20 mg’ın üzerindeki adsorbentin elüsyonu için yeterli gelmemektedir. Dolayısıyla en uygun adsorbent miktarı olarak 20 mg seçilmiştir. Bu koşulda azoksisitrobin, klorotalonil, siprodinil ve trifloksisitrobin için ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 58, % 29, % 38 ve % 57 olarak elde edilmiştir.

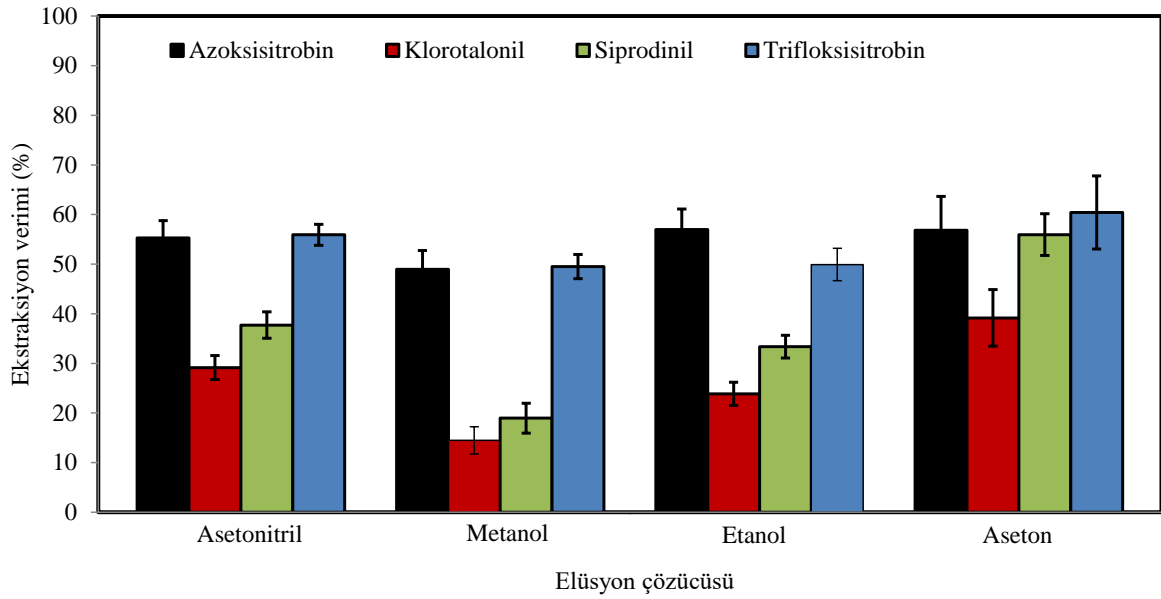


Şekil 3.5 Değişen miktarlarda adsorbent (C/Fe₃O₄) kullanılarak fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.

3.2.2 Desorpsiyon Çözücüsünün Türü

Fungisitleri içeren örnek çözeltinin C/Fe₃O₄ ile karıştırılması sonrası, adsorbent yüzeyi ile etkileşen fungusitlerin desorpsiyonu için uygun bir organik çözücünün kullanılması gerekmektedir. Uygun bir desorpsiyon çözücünün seçilmesi için MKFME sonrası adsorbent

yüzeyinde tutunan fungusitlerin geri alınmasında asetonitril, aseton, metanol ve etanol kullanılmış ve bu çözücülerin fungusitlerin ekstraksiyon verimlerine etkisi incelenmiştir. Bu basamakta adsorbent miktarı 20 mg ve desorpsiyon çözücüsünün hacmi ise 300 µL olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri ise sırasıyla 5 dk ve 2 dk olarak kullanılmıştır. Kullanılan desorpsiyon çözücülerini ile fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri Şekil 3.6’da verilmiştir. En yüksek ekstraksiyon verimleri desorpsiyon çözücüsü olarak asetonitril ve aseton kullanıldığında elde edilmiştir. Ancak, asetonitrilin tekrarlı analiz sonuçlarının daha iyi olması sebebiyle desorpsiyon çözücüsü olarak asetonitril seçilmiştir.

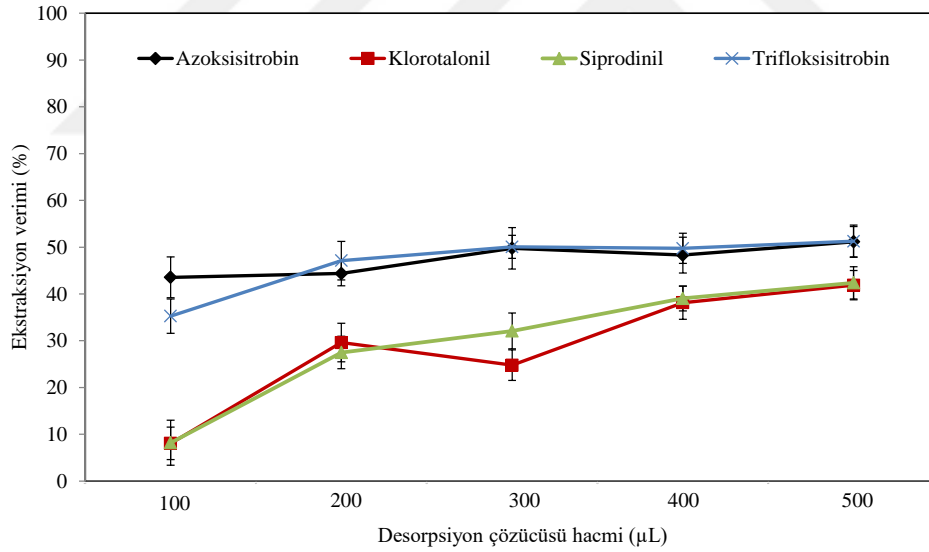


Şekil 3.6 Değişik desorpsiyon çözücülerini kullanarak fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.

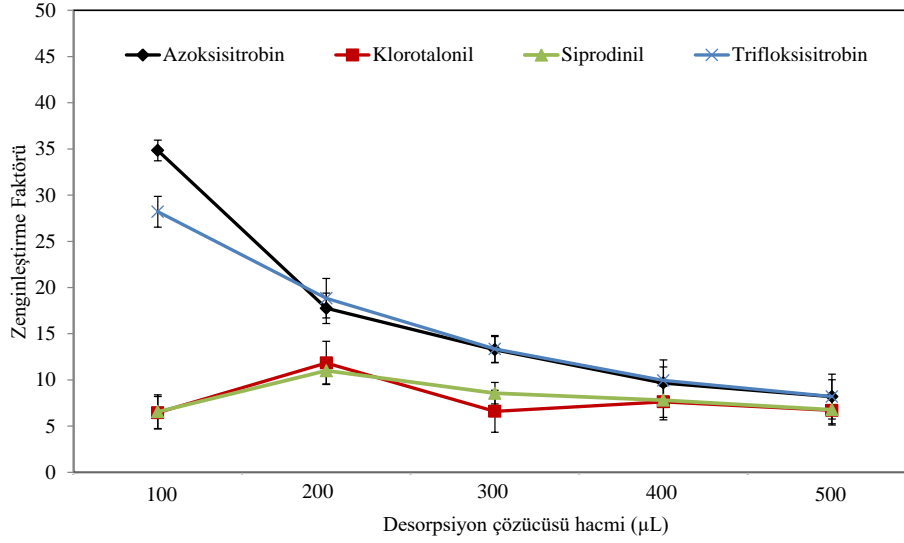
3.2.3 Desorpsiyon Çözücüsünün Hacmi

MKFME yöntemlerinde en uygun desorpsiyon çözücüsü hacminin belirlenmesi önemlidir. Yüksek hacimlerde desorpsiyon çözücüsü kullanılması analitler için seyreltme etkisi yarattığından dolayı yöntemin hassasiyetini düşürmektedir. Desorpsiyon çözücüsünün hacminin düşürülmesi ise genellikle çözücü-adsorbent etkileşiminin daha düşük oranda gerçekleşmesine neden olduğundan dolayı analitler için ekstraksiyon verimleri düşmektedir. Bu sebeplerden dolayı uygun hacimde desorpsiyon çözücüsünün seçilmesi gerekmektedir. Desorpsiyon çözücüsünün hacmi belirlenirken genellikle hem ekstraksiyon verimlerinin hem de zenginleştirme faktörlerinin dikkate alınması gerekmektedir.

Desorpsiyon çözücüsü hacmi 100 ile 500 μL arasında değiştirilmiş ve farklı hacimlerin fungusitlerin ekstraksiyon verimleri ve zenginleştirme faktörleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu basamakta adsorbent miktarı olarak 20 mg ve desorpsiyon çözücüsü olarak asetonitril kullanılmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri ise sırasıyla 5 dk ve 2 dk olarak kullanılmıştır. Değişen hacimlerde desorpsiyon çözücüsü ile fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri ve zenginleştirme faktörleri sırasıyla Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de verilmiştir. Desorpsiyon çözücüsü hacminin 100 μL 'den 200 μL 'ye çıkarılmasıyla bazı fungusitler için ekstraksiyon verimleri artmış ve 200 μL 'nin üzerine ise önemli sayılabilecek bir değişiklik olmamıştır. Zenginleştirme faktörleri ise bazı fungusitler için çözücü hacminin 100 μL 'den 500 μL 'ye çıkarılmasıyla azalmıştır. Fungisitler için en yüksek ekstraksiyon verimi ve orta seviyede zenginleştirme faktörü elde edildiğinden dolayı en uygun desorpsiyon çözücüsü hacmi olarak 200 μL seçilmiştir. Bu koşulda azoksisitrobin, klorotalonil, siprodinil ve trifloksisitrobin için ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 44, % 30, % 27 ve % 47, zenginleştirme faktörleri ise sırasıyla 18, 12, 11 ve 19 olarak bulunmuştur.



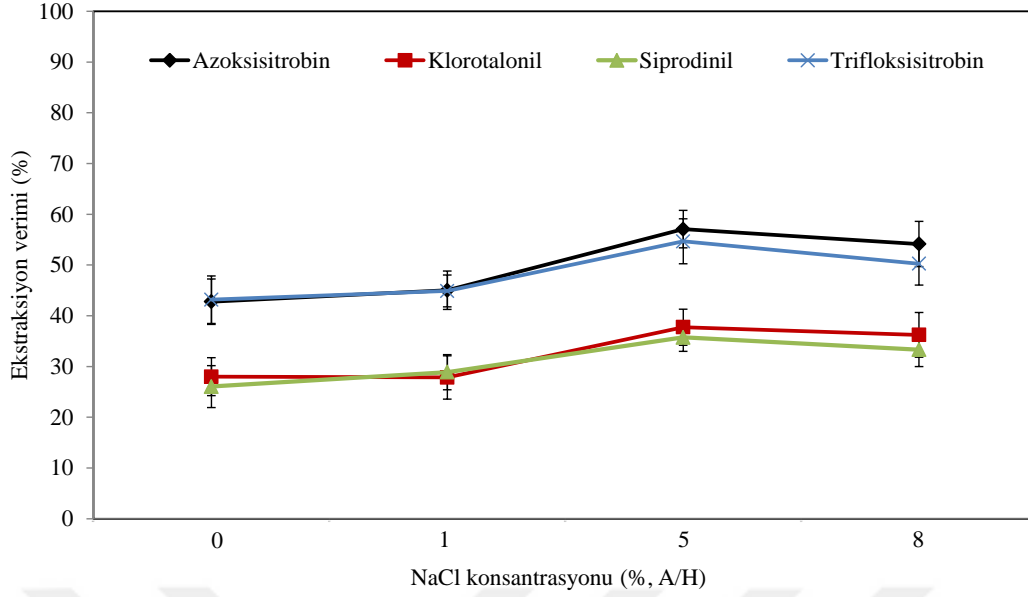
Şekil 3.7 Değişen hacimlerde desorpsiyon çözücüsü kullanılarak fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.



Şekil 3.8 Değişen hacimlerde desorpsiyon çözücü kullanılarak fungusitler için elde edilen zenginleştirme faktörleri.

3.2.4 İyon Şiddeti

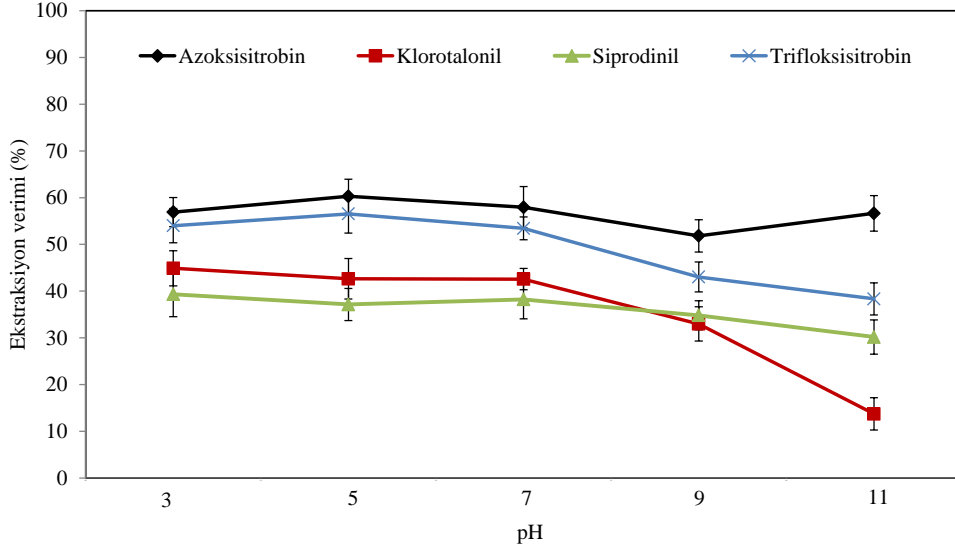
Genel olarak sulu çözeltilerin iyonik şiddetinin artırılması, analitlerin sulu faz içerisindeki çözünürlüklerinin azalmasına ve dolayısıyla ekstraksiyon veriminin artmasına yol açmaktadır. Aynı zamanda, çözeltinin iyon şiddetinin artırılması, Nernst difüzyon tabakasını değiştirerek analitlerin adsorbent yüzeyine difüzyon oranının düşmesine yol açmaktadır [46]. Bu da ekstraksiyon verimini düşüren bir durumdur. Fungisitlerin ekstraksiyonları üzerine iyon şiddetinin etkisini araştırmak için ekstraksiyonu yapılan sulu çözeltilere çeşitli konsantrasyonlarda olacak şekilde (A/H % 0-8) NaCl ilave edilmiş ve diğer parametreler sabit tutularak MKFME yöntemi uygulanmıştır. Farklı tuz konsantrasyonlarında fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri Şekil 3.9’da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, tuz konsantrasyonunun artmasıyla birlikte fungusitlerin ekstraksiyon verimlerinde artma meydana geldiğini göstermektedir. Tuz konsantrasyonunun artması analitlerin sulu çözelti içerisindeki çözünürlüğünü azaltmakta ve bu sayede de analitlerin adsorbent yüzeyine tutunması kolaylaşmaktadır. En yüksek ekstraksiyon verimi elde edildiğinden dolayı tuz konsantrasyonu olarak %5 seçilmiştir. Bu koşulda azoksisitrobin, klorotalonil, siprodinil ve trifloksisitrobin için ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 57, % 38, % 36 ve % 55 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.9 Farklı tuz konsantrasyonlarında fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.

3.2.5 pH

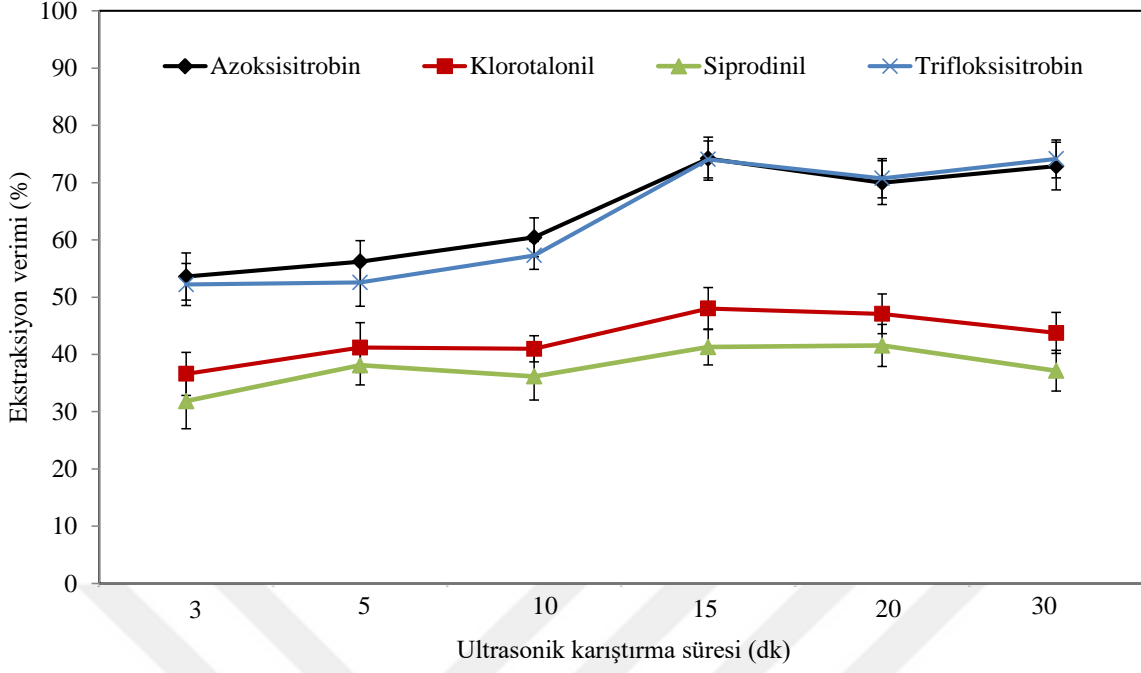
Ekstraksiyonu yapılan sulu örneklerin pH'sı ekstraksiyon verimini etkileyen bir diğer önemli parametredir. Çünkü analitler farklı pH koşullarında farklı formlarında bulunmaktadır. Genellikle analizi yapılan numunelerin pH'ları analitlerin pKa değerlerinden daha düşük tutulmakta ve bu sayede analitlerin iyonlaşmaları engellenerek moleküler halde kalmaları sağlanmaktadır. Bu sayede analitlerin sulu ortamdaki çözünürlükleri azaldığından dolayı ekstraksiyon çözücüsüne transferi veya adsorbent yüzeyi ile etkileşimi daha yüksek oranda gerçekleşmektedir. Fungisitleri içeren sulu çözeltilerin pH'ları 3 ile 11 aralığında değiştirilmiş ve bu çözeltilere MKFME yöntemi uygulanmıştır. Fungisitler için farklı pH'larda elde edilen ekstraksiyon verimleri Şekil 3.10'da verilmiştir. Fungisitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri pH'nın 3'den 7'ye çıkarılmasıyla değişiklik göstermemiş, ancak pH'nın 7'nin üzerine çıkarılmasıyla ekstraksiyon verimlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu çalışma kapsamında seçilen fungusitler geniş bir pH aralığında kararlıdır ve sulu ortamda moleküler halde bulunurlar. Ancak kuvvetli bazik ortamlarda hidroliz olabilirler [47]. Bu çalışmada analizi yapılan su numunelerinin pH'ları genellikle 7'den daha düşük olduğundan dolayı örnek çözeltilere pH ayarlama işlemi yapılmamıştır.



Şekil 3.10 Farklı pH'larda fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.

3.2.6 Adsorpsiyon Süresi

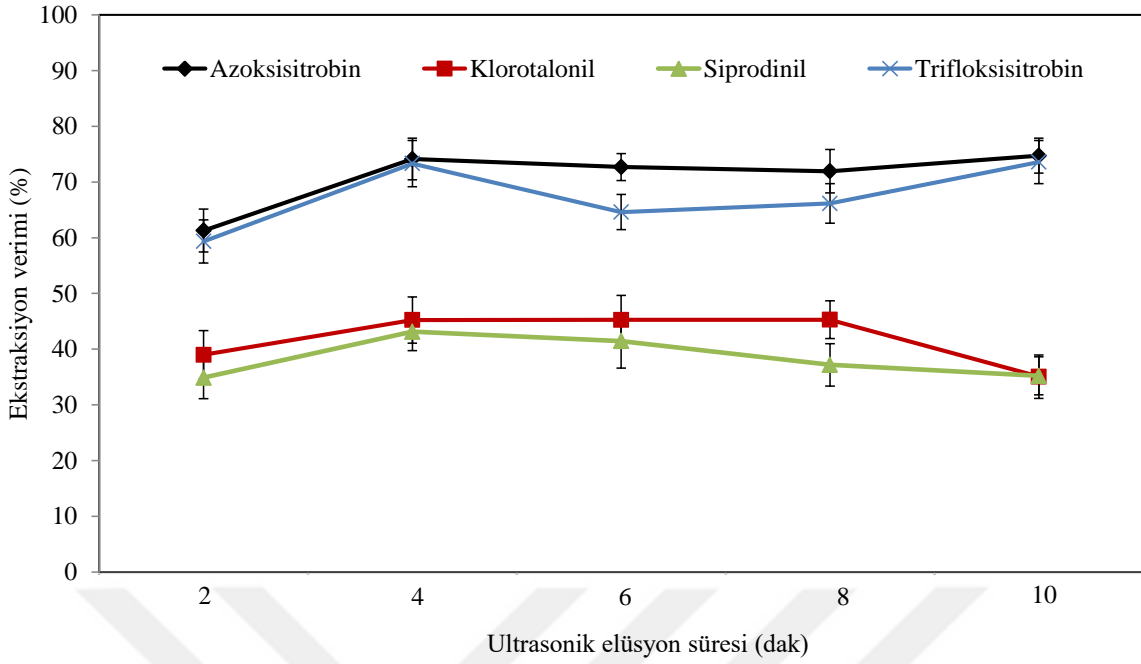
Sulu çözelti içerisinde bulunan analitlerin adsorbent ile etkileşmesinin dengeye ulaşması için uygun bir karıştırma yöntemiyle yeterli sürede karıştırılması gerekmektedir. Adsorpsiyon süresinin belirlenmesi amacıyla fungusitleri içeren sulu çözeltiler, adsorbent ilave edildikten sonra ultrasonik banyo kullanılarak farklı sürelerde (3-30 dk) karıştırılmıştır. Farklı adsorpsiyon sürelerinde fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri Şekil 3.11'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek ekstraksiyon verimleri 15 dk ultrasonik karıştırma işlemiyle sağlanmıştır. Daha uzun sürelerde yapılan karıştırma işlemleri ise ekstraksiyon verimlerinde önemli bir iyileştirme sağlamamıştır. Fungisitlerin adsorpsiyonu 15 dk içerisinde dengeye ulaştığından dolayı en uygun adsorpsiyon süresi olarak 15 dk seçilmiştir.



Şekil 3.11 Farklı adsorpsiyon sürelerinde fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.

3.2.7 Desorpsiyon Süresi

Adsorbent yüzeyinde tutunan fungusitlerin desorpsiyonu yine ultrasonik karıştırma işlemiyle yapılmış ve farklı desorpsiyon sürelerinin (2-10 dk) ekstraksiyon verimlerine etkisi incelenmiştir. Farklı desorpsiyon sürelerinde fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri Şekil 3.12’de verilmiştir. Fungisitler için en yüksek ekstraksiyon verimleri 4 dk karıştırma işlemiyle elde edildiğinden dolayı en uygun desorpsiyon süresi olarak 4 dk seçilmiştir.



Şekil 3.12 Farklı desorpsiyon sürelerinde fungusitler için elde edilen ekstraksiyon verimleri.

Belirlenen en uygun ekstraksiyon koşullarında azoksisitrobin, klorotalonil, siprodinil ve trifloksisitrobin için ortalama ekstraksiyon verimleri (n=3) sırasıyla % 71±5, % 44±4, % 41±3 ve %70±1 ve ortalama zenginleştirme faktörleri (n=3) ise sırasıyla 28±2, 18±2, 16±1 ve 27±1 olarak bulunmuştur.

3.3 C/Fe₃O₄-MKFME YÖNTEMİNİN ANALİTİK PERFORMANSI

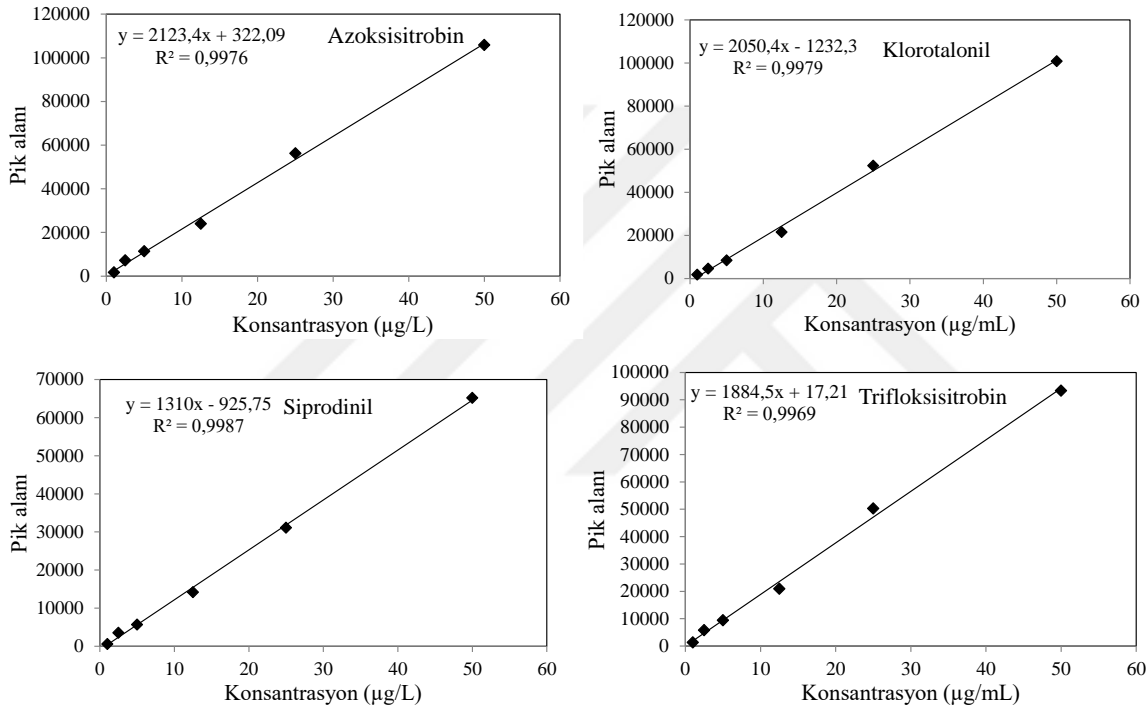
C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin analitik performansı optimize edilen deneysel koşullar altında değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmede metodun lineerliği, belirleme katsayısı, algılama limiti (LOD), tayin limiti (LOQ) ve gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirliği incelenmiştir. C/Fe₃O₄-MKFME yöntemi için elde edilen analitik performans parametreleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Çizelge 3.2’de görüldüğü gibi yöntemin lineerliği 1 ile 50 µg/L konsantrasyon aralığında incelenmiştir. Yapılan lineerlik çalışmasının sonucunda fungusitler için elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 3.13’de verilmiştir. Fungisitler için kalibrasyon grafiklerinden elde edilen belirleme katsayılarının (r^2) 0,9969 ile 0,9987 arasında değişim gösterdiği bulunmuştur.

Çizelge 3.2 Fungisitler için C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin analitik parametreleri.

Fungisitler	Lineer aralık (µg/L)	Kalibrasyon denklemleri	r ²	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	RSD ^a (%)	RSD ^b (%)
Azoksisitrobin	1,0-50	y= 2123x+322	0,9976	0,4	1,3	5,3	3,6
Klorotalonil	1,0-50	y= 2050x-1232	0,9979	0,6	2,0	6,6	6,9
Siprodinil	1,0-50	y= 1310x-926	0,9987	1,1	3,5	6,3	6,8
Trifloksisitrobin	1,0-50	y= 1885x+17	0,9969	0,8	2,8	6,3	5,9

^aGün-içi tekrarlanabilirlik (5 µg/L, n = 5).

^bGünler-arası tekrarlanabilirlik (5 µg/L, n = 5)



Şekil 3.13 C/Fe₃O₄-MKFME yöntemiyle fungusitler için elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Metot algılama limitleri (LOD), fungusitler için sinyal/gürültü (S/N) oranı 3 alınarak, metot tayin limitleri (LOQ) ise S/N oranı 10 alınarak hesaplanmıştır. LOD ve LOQ değerlerinin hesaplanmasında, 5,0 µg/L konsantrasyonunda fungusitleri içeren sulu çözeltilerin analizinden elde edilen S/N oranları kullanılmıştır. Fungisitler için LOD değerleri 0,4–1,1 µg/L, LOQ değerleri ise 1,3–3,5 µg/L aralığında bulunmuştur.

C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin tekrarlanabilirliği gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirlik olarak belirlenmiştir. Fungisitleri 5,0 µg/L konsantrasyonunda içeren sulu çözeltiler gün içerisinde beş kez ve sıralı beş gün boyunca analiz edilmiştir. Yöntemin gün-içi ve günler-arası

tekrarlanabilirliği yüzde bağıl standart sapma (% RSD) olarak hesaplanmıştır. Fungisitler için gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirlik sonuçları sırasıyla % 5,3–6,6 ve % 3,6–6,9 arasında değişiklik göstermiştir. Sonuçlar metodun iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

3.4 C/Fe₃O₄-MKFME YÖNTEMİNİN ÇEVRE SUYU ÖRNEKLERİNE UYGULANMASI

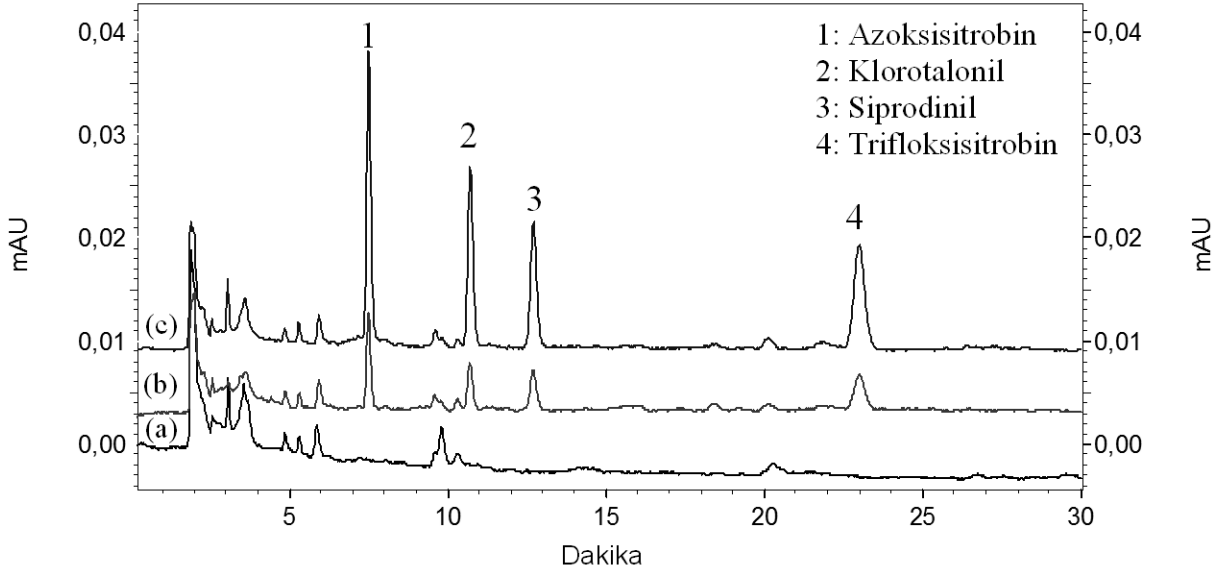
C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin farklı çevre suyu örneklerine uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çevre suyu örnekleri olarak çeşme suyu ve Zonguldak bölgesinin farklı mevkilerinden toplanan dere suyu örnekleri kullanılmıştır. Çevre suyu örnekleri hem standart madde ilavesi yapılmadan, hem de fungusitleri 2,5 µg/L ve 12,5 µg/L konsantrasyonlarında içecek şekilde standart madde ilavesi yapıldıktan sonra analiz edilmiştir. Standart madde ilavesi yapılmayan çevre suyu örneklerinin hiç birinde ilgili fungusitler tespit edilmemiştir. Standart madde ilavesi yapılan çevre suyu örneklerinin C/Fe₃O₄-MKFME yöntemiyle analizleri sonucunda bulunan konsantrasyon değerlerinin başlangıçtaki konsantrasyon değerlerine oranlanmasıyla fungusitler için bağıl geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Analizler, her bir standart madde ilavesi için üç kez tekrarlanmış ve tekrarlı analiz sonuçlarından yöntemin yüzde bağıl standart sapması (% RSD) hesaplanmıştır. Çevre sularındaki fungusitler için bulunan bağıl geri kazanım değerleri ve % RSD değerleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3’de görüldüğü gibi çevre suyu örneklerine uygulanan C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin geri kazanım değerlerinin % 71 ile % 106, RSD değerlerinin ise % 2,5 ile % 8,6 arasında değişim gösterdiği bulunmuştur.

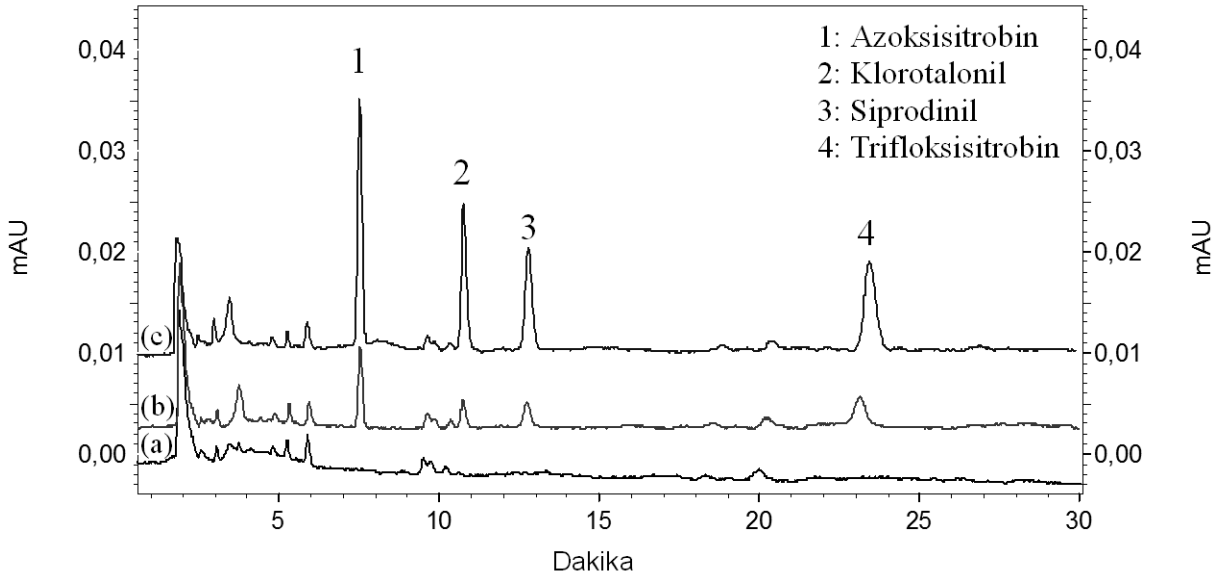
Çizelge 3.3 Standart madde ilavesi yapılan çevre suyu örneklerinin analizinden elde edilen yüzde geri kazanım ve RSD değerleri.

Örnek	Eklenen (µg L ⁻¹)	Azoksisitrobin		Klorotalonil		Siprodinil		Trifloksisitrobin	
		Geri kazanım (%)	RSD (%)	Geri kazanım (%)	RSD (%)	Geri kazanım (%)	RSD (%)	Geri kazanım (%)	RSD (%)
Çeşme suyu	2,5	106	3,5	96	3,5	106	2,7	96	6,3
	12,5	91	8,5	77	6,1	105	5,1	89	6,6
Dere suyu-1	2,5	105	3,7	77	5,1	98	3,2	91	5,8
	12,5	91	2,9	71	2,8	88	4,2	91	6,7
Dere suyu -2	2,5	101	8,6	96	5,2	99	6,0	102	2,5
	12,5	89	5,5	76	6,8	88	6,7	95	6,0
Dere suyu -3	2,5	105	3,2	101	7,0	98	7,9	95	4,5
	12,5	92	8,4	75	5,8	94	8,0	96	7,1
Dere suyu -4	2,5	96	6,1	83	4,6	102	5,6	106	2,5
	12,5	78	6,6	76	6,5	84	6,8	83	4,3
Dere suyu -5	2,5	85	8,2	97	4,4	96	6,5	106	3,4
	12,5	74	7,2	73	3,1	106	7,3	90	7,3

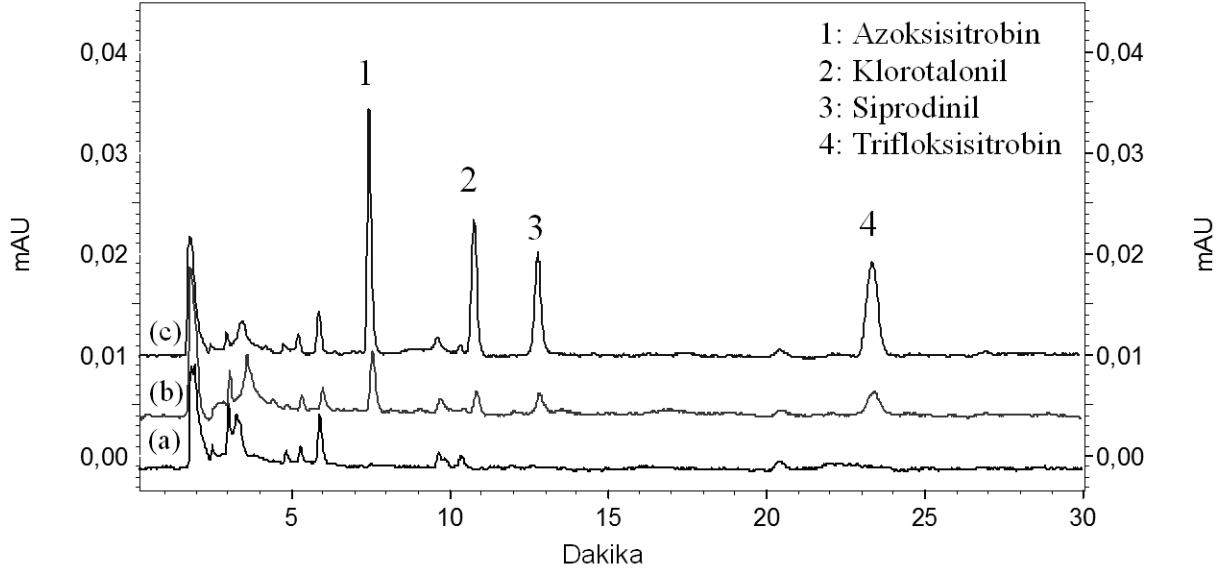
Standart madde ilavesi yapılmayan ve yapılan farklı çevre suyu örneklerinin C/Fe₃O₄-MKFME yöntemi ile ekstraksiyonları ve ardından HPLC-UV ile analizlerinden elde edilen kromatogramlar Şekil 3.14-Şekil 3.19’da verilmiştir.



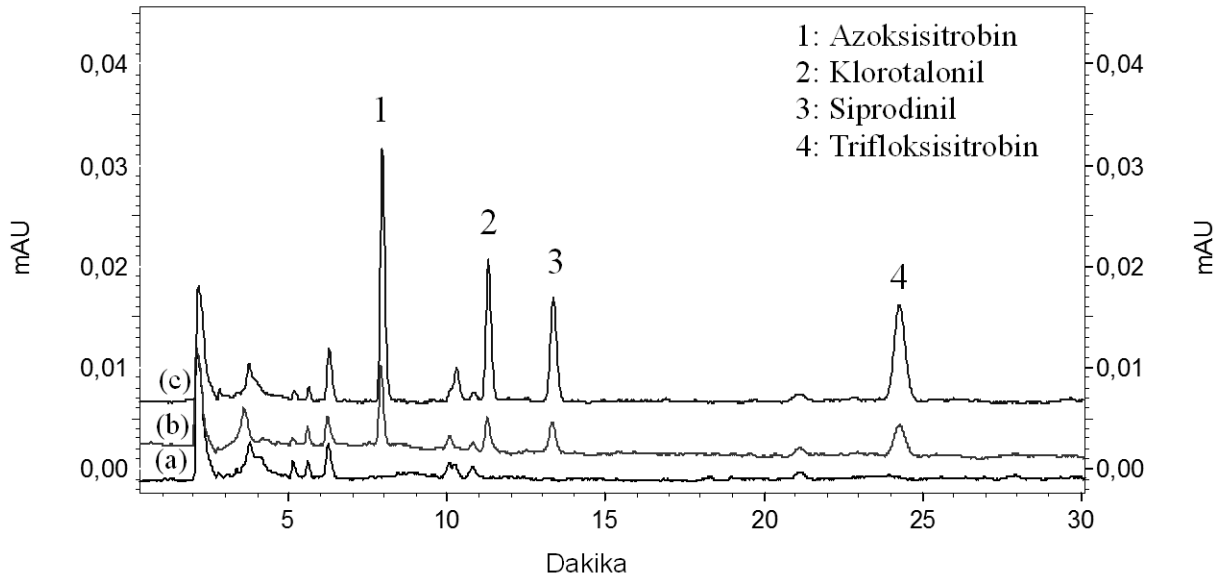
Şekil 3.14 Standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan çeşme suyu örneğinin MKFME sonrası kromatografik analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları. Standart madde ilavesi: a) 0, b) 2,5, c) 12,5 µg/L.



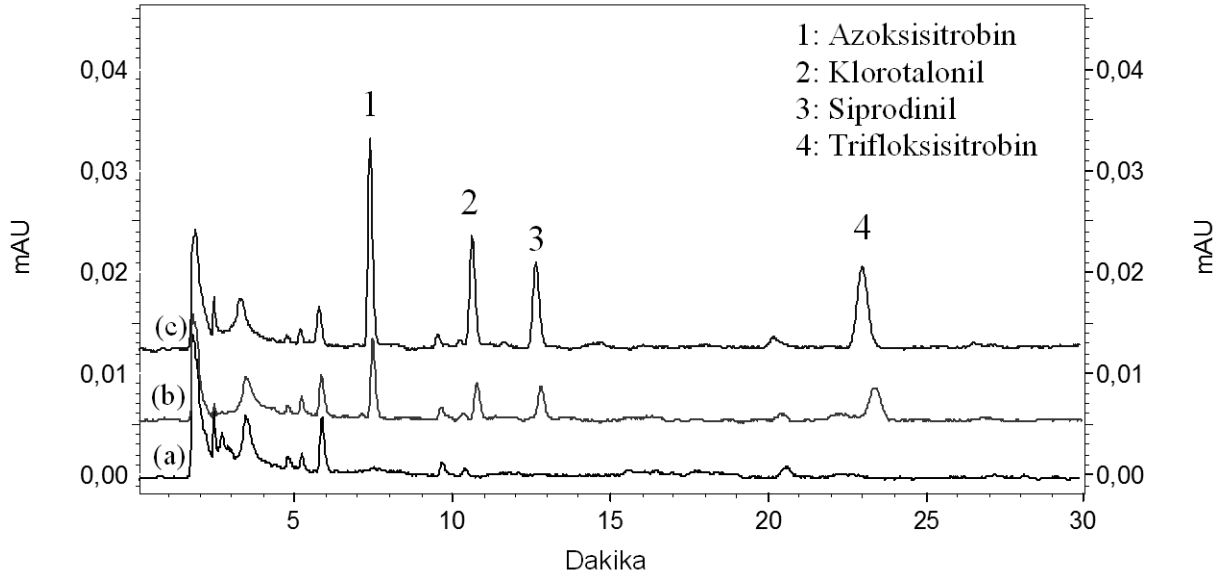
Şekil 3.15 Standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan dere suyu-1 örneğinin MKFME sonrası kromatografik analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları. Standart madde ilavesi: a) 0, b) 2,5, c) 12,5 µg/L.



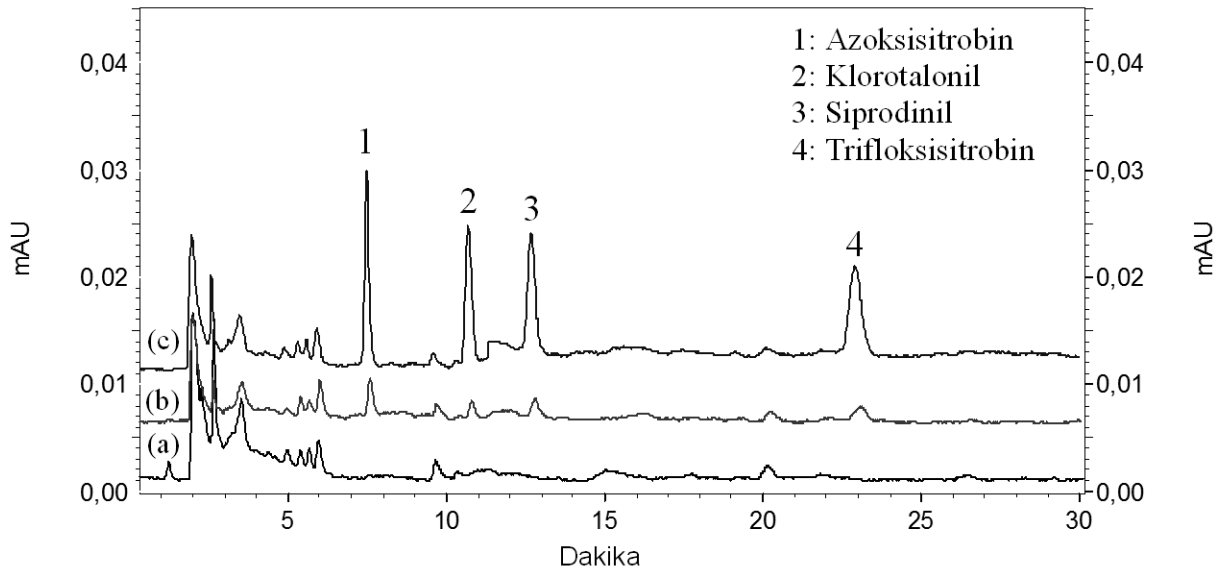
Şekil 3.16 Standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan dere suyu-2 örneğinin MKFME sonrası kromatografik analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları. Standart madde ilavesi: a) 0, b) 2,5, c) 12,5 µg/L.



Şekil 3.17 Standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan dere suyu-3 örneğinin MKFME sonrası kromatografik analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları. Standart madde ilavesi: a) 0, b) 2,5, c) 12,5 µg/L.



Şekil 3.18 Standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan dere suyu-4 örneğinin MKFME sonrası kromatografik analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları. Standart madde ilavesi: a) 0, b) 2,5, c) 12,5 µg/L.



Şekil 3.19 Standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan dere suyu-5 örneğinin MKFME sonrası kromatografik analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları. Standart madde ilavesi: a) 0, b) 2,5, c) 12,5 µg/L.

3.5 C/Fe₃O₄-MKFME YÖNTEMİNİN LİTERATÜRLE KARŞILAŞTIRILMASI

Çevre suyu örneklerindeki fungusitlerin ekstraksiyonları için geliştirilen C/Fe₃O₄-MKFME yöntemi, literatürde var olan örnek hazırlama yöntemleriyle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmada örnek tipi, örnek hacmi, ekstraksiyon çözücüsü ve hacmi, ekstraksiyon süresi

ve bazı analitik performans parametreleri (Geri kazanım, LOD ve RSD) seçilmiştir. C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin diğer metotlarla karşılaştırma detayları Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çevre örneklerindeki fungusitlerin belirlenmesi için geliştirilen C/Fe₃O₄-MKFME yöntemi mevcut yöntemlere kıyasla kullanılan ekstraksiyon çözücüsünün türü ve hacmi bakımından avantaj sağlamaktadır. Mevcut yöntemlerin bazılarında [48,49,53,54] 1-dodecanol, [C₈MIM][PF₆] ve [HMIM]NTf₂ gibi maliyeti yüksek olan çözücüler kullanılırken, bu çalışma kapsamında geliştirilen C/Fe₃O₄-MKFME yönteminde ise maliyeti daha düşük olan asetonitril kullanılmaktadır. Ayrıca C/Fe₃O₄-MKFME yönteminde kullanılan çözücü hacmi (200 µL), diğer bazı yöntemlerde [51,53] kullanılan çözücü hacimlerinden daha düşüktür. Bahsedilen durumlar, yeni geliştirilen C/Fe₃O₄-MKFME yöntemine daha ekonomik olma özelliği kazandırmaktadır. Bunların dışında C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin ekstraksiyon süresi (15 dk) mevcut bazı yöntemlerin [49,50,52] ekstraksiyon sürelerinden daha kısadır. Bu da C/Fe₃O₄-MKFME yöntemine zaman tasarrufu bakımından önemli bir avantaj sağlamaktadır. C/Fe₃O₄-MKFME yönteminde manyetik özelliğe sahip adsorbenti hem sulu çözeltiden hem de elüsyon çözücüsünden ayırmak için pratik bir işlem uygulanmakta ve dolayısıyla mevcut bazı yöntemlerde olduğu gibi adsorbentin bir kolona doldurulmasına [52] veya ekstraksiyon çözücüsünü ayırmak için ilave bir santrifüjleme basamağına [48,54] ihtiyaç duyulmamaktadır. Hassaslık, doğruluk ve tekrarlanabilirlik bakımından kıyaslama yapıldığında ise bütün yöntemlerde elde edilen LOD, % RSD ve % geri kazanım değerleri yakınlık göstermektedir. Karşılaştırma sonuçlarına göre, bu çalışma kapsamında geliştirilen C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin çevre suyu örneklerindeki fungusitlerin belirlenmesinde kullanılacak hızlı, kullanımı kolay, ekonomik ve hassas bir yöntem olduğu ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 3.4 C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin literatürdeki diğer yöntemlerle karşılaştırılması.

Analiz Yöntemi	Analit	Örnek	Örnek hacmi (mL)	Ekstraksiyon çözücüsü ve hacmi	Ekstraksiyon süresi (dk)	Geri kazanım (%)	RSD (%)	LOD (µg/L)	Ref.
IS-UDME-HPLC-VWD	Azoxystrobin	Su	5	[C ₈ MIM][PF ₆] (40 µL)	15	106-115	5,4	2,2	[48]
DA-KOD-ME-HPLC-DAD	Klorotalonil Siprodinil Trifloksisitrobin	Su	3	1-dodekanol (20 µL)	90	93-110	> 7,0	0,2-1,9	[49]
KÇSE-HPLC-DAD	Azoxystrobin Trifloksisitrobin	Meyve	5 g	Asetonitril/su (100 µL)	20	88-98	> 9,1	0,3-1,6 µg/kg	[50]
KFE-HPLC-DAD	Azoxystrobin Klorotalonil	Su	12,5	Asetonitril (1 mL)	-	75-95	> 7,3	0,05	[51]
KFME-GC-MS/MS	Azoksisitrobin, Klorotalonil, Siprodinil, Trifloksisitrobin	Şarap	19	Termal desorpsiyon	60	88-115	> 20,7	2,35-72,35	[52]
KDSE-HPLC-DAD	Azoksisitrobin, Klorotalonil, Siprodinil, Trifloksisitrobin	Çay	8	[HIMIM]NTf ₂ Asetonitril (500 µL)	2	78-101	> 7,3	0,09-0,23	[53]
AALLME-HPLC-UV	Azoksisitrobin, Siprodinil,	Meyve suyu	5	[HMIM]NTf ₂ (45 µL)	~ 1	75-115	> 6,2	0,4-1,8	[54]
C/Fe ₃ O ₄ -MKFME-HPLC-UV	Azoksisitrobin, Klorotalonil, Siprodinil, Trifloksisitrobin	Su	8	Asetonitril (200 µL)	15	71-106	> 6,9	0,4-1,1	Bu çalışma

IS-UDME: İyonik sıvı esaslı-ultrasonik destekli mikroekstraksiyon, DA-KODME: Doğrudan asılı-katılaştırılan organik damla mikroekstraksiyon, KÇSE: Karıştırma çubuğu sorptif ekstraksiyon, KFE: Katı-faz ekstraksiyon, KFME: Katı-faz mikroekstraksiyon, KDSE: Kumaş destekli sorptif ekstraksiyon, HDSSME: Hava destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon, C/Fe₃O₄-MKFME: Karbon/Fe₃O₄ kompoziti destekli manyetik katı-faz mikroekstraksiyon, HPLC: Yüksek performans sıvı kromatografisi, VWD: Değişken dalgaboyu dedektörü, DAD: Diyot dizi dedektörü, GC: Gaz kromatografisi, MS/MS: Tandem kütle spektrometrisi, UV: Ultraviyole dedektörü, [C₈MIM][PF₆]: 1-oktil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat, [HMIM]NTf₂: 1-hekzil-3-metilimidazolyum bis(triflorometansülfonimid).

3.6 GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, çevre suyu örneklerindeki bazı fungusitlerin ekstraksiyonlarına yönelik kolay uygulanabilen ve etkili bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Çevre suyu örneklerindeki fungusitlerin ekstraksiyonu için manyetik katı-faz mikroekstraksiyon (MKFME) yöntemi uygulanmış ve bu yöntemde adsorbent olarak yeni bir kompozit malzeme kullanılmıştır. Kompozit malzemenin hazırlanması için ilk olarak Zonguldak bölgesinden ham kömür numunesi toplanmış ve ham kömüre uygulanan kül giderme işlemiyle birlikte karbon malzeme elde edilmiştir. Ardından karbon malzemedan tek basamakta termal yöntemle manyetik özellikte C/Fe₃O₄ kompoziti üretilmiştir. Gerekli karakterizasyon işlemleri yapıldıktan sonra C/Fe₃O₄ kompoziti çevre suyu örneklerindeki fungusitlerin ekstraksiyonunda adsorbent olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonrasında hazırlanan numunelerin kromatografik analizleri ise HPLC-UV ile yapılmıştır.

MKFME yönteminde, 8 mL çevre suyu örneğine 20 mg C/Fe₃O₄ ilave edilmekte ve bu karışım ultrasonik banyoda 15 dk boyunca karıştırılmaktadır. Ardından manyetik özelliğe sahip kompozit malzeme sulu örnekten mıknatıs yardımıyla ayrılmaktadır. Analitleri yüzeyinde barındıran kompozit malzeme, 200 µL asetonitril ile tekrar ultrasonik banyoda 4 dk boyunca karıştırılmakta ve analitlerin asetonitril fazına geçmesi sağlanmaktadır. Son basamakta ise yine mıknatıs yardımıyla kompozit malzemenin asetonitril fazından ayrılması sağlanmakta ve bu sayede toplanan asetonitril fazının HPLC-UV ile analizleri yapılmaktadır.

En uygun mikroekstraksiyon koşulları ekstraksiyon verimleri esas alınarak belirlenmiştir. Adsorbent (C/Fe₃O₄) miktarı olarak 20 mg, desorpsiyon çözücüsü olarak asetonitril, desorpsiyon çözücüsü hacmi olarak 200 µL ve tuz konsantrasyonu olarak ise (A/H) % 5 seçilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri ise sırasıyla 15 dk ve 4 dk olarak seçilmiştir. Belirlenen en uygun mikroekstraksiyon koşullarında azoksisitrobin, klorotalonil, siprodinil ve trifloksisitrobin için ortalama ekstraksiyon verimleri (n=3) sırasıyla % 71±5, % 44±4, % 41±3 ve %70±1 ve ortalama zenginleştirme faktörleri (n=3) ise sırasıyla 28±2, 18±2, 16±1 ve 27±1 olarak bulunmuştur.

C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin analitik performansı optimize edilen deneysel koşullar altında değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmede metodun lineerliği, belirleme katsayısı, algılama limiti (LOD), tayin limiti (LOQ) ve gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirliği incelenmiştir.

C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin lineerliği 1 ile 50 µg/L konsantrasyon aralığında incelenmiş ve bu konsantrasyon aralığında fungusitler için 0,9969 ile 0,9987 aralığında değişen belirleme katsayıları (r²) elde edilmiştir. Fungisitler için LOD değerleri 0,4–1,1 µg/L, LOQ değerleri ise 1,3–3,5 µg/L aralığında bulunmuştur. Fungisitler için gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirlik sonuçları sırasıyla % 5,3–6,6 ve % 3,6–6,9 arasında değişiklik göstermiştir. C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin farklı çevre suyu örneklerine uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çeşme suyuna ve Zonguldak bölgesinin farklı mevkilerinden toplanan dere suyu örneklerine uygulanan C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin geri kazanım değerlerinin % 71 ile % 106, RSD değerlerinin ise % 2,5 ile % 8,6 arasında değişim gösterdiği bulunmuştur.

Çevre suyu örneklerindeki fungusitlerin ekstraksiyonları için geliştirilen C/Fe₃O₄-MKFME yöntemi, literatürde var olan örnek hazırlama yöntemleriyle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarına göre, bu çalışma kapsamında geliştirilen C/Fe₃O₄-MKFME yönteminin çevre suyu örneklerindeki fungusitlerin belirlenmesinde kullanılacak hızlı, kullanımı kolay ve hassas bir yöntem olduğu ortaya çıkmaktadır.

Günümüzde geniş bir yelpazedeki analitler için yeni analitik yöntemlerin geliştirilmesi çalışmaları devam etmektedir. Katı-faz ekstraksiyon yöntemlerinde manyetik nanopartiküllerin kullanılması, analitlerin izolasyonu ve zenginleştirilmesi için yapılan ekstraksiyon işlemindeki basamakların sayısını azaltarak analiz süresini önemli ölçüde kısaltmaktadır. Manyetik katı-faz ekstraksiyon yöntemlerinde adsorbent in sulu çözeltiden ve aynı zamanda elüsyon çözeltisinden ayrılması oldukça pratik bir yolla gerçekleştirilmektedir. Ekstraksiyon kabının dışına tutulan bir mıknatıs sayesinde bu işlem kolay ve zahmetsiz bir şekilde yapılmaktadır. Günümüzde manyetik çekirdeğin etkili bir şekilde korunmasını sağlayacak, sulu çözeltideki dispersiyonunu artıracak çok işlevli yeni manyetik nanopartikül kaplamaların geliştirilmesi üzerine halen daha çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmada Zonguldak bölgesinden toplanan lokal kömür örneklerinden kül giderme sonrasında termal yöntemle tek basamakta yeni bir C/Fe₃O₄ kompoziti üretilmiş ve bu kompozit malzemenin fungusitlerin manyetik katı-faz ekstraksiyonunda adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar hazırlanan adsorbent in fungusitlerin ekstraksiyonunda başarıyla uygulanabileceğini ortaya koymaktadır. Yapılan bazı modifikasyonlarla birlikte söz konusu kompozitin başka analitlerin ekstraksiyonunda da uygulanabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Chunlong Z** (2007) *Fundamentals of environmental sampling and analysis*. ISBN: 978-0-471-71097-4, John Wiley & Sons, New Jersey, pp 1-436.
- [2] **Prabu S L and Suriyaprakash T N K** (2012) Extraction of drug from the biological matrix: A review. *Appl. Biol. Eng.-Princ. Pract.*, IntechOpen, pp. 479-506.
- [3] **Spietelun A, Marcinkowski Ł, de la Guardia M and Namieśnik J** (2014) Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques. *Talanta*, 119: 34–45.
- [4] **Henion J, Brewer E and Rule G** (1998) Peer reviewed: Sample preparation for LC/MS/MS: Analyzing biological and environmental samples. *Anal. Chem.*, 70 (19): 650A–656A.
- [5] **Żwir-Ferenc A and Biziuk M** (2006) Solid Phase Extraction Technique--Trends, Opportunities and Applications. *Pol. J. Environ. Stud.*, 15 (5): 677–690.
- [6] **Buszewski B and Szultka M** (2012) Past, present, and future of solid phase extraction: a review. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 42 (3): 198–213.
- [7] **Arthur C L and Pawliszyn J** (1990) Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.*, 62 (19): 2145–2148.
- [8] **Spietelun A, Pilarczyk M, Kloskowski A and Namieśnik J** (2010) Current trends in solid-phase microextraction (SPME) fibre coatings. *Chem. Soc. Rev.*, 39 (11): 4524–4537.
- [9] **Abdel-Rehim M** (2004) New trend in sample preparation: on-line microextraction in packed syringe for liquid and gas chromatography applications: I. Determination of local anaesthetics in human plasma samples using gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, 801 (2): 317–321.
- [10] **Moein M M, Abdel-Rehim A and Abdel-Rehim M** (2015) Microextraction by packed sorbent (MEPS). *TrAC Trends Anal. Chem.*, 67: 34–44.
- [11] **Abdel-Rehim M** (2011) Microextraction by packed sorbent (MEPS): a tutorial. *Anal. Chim. Acta*, 701 (2): 119–128.
- [12] **Baltussen E, Sandra P, David F and Cramers C** (1999) Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles. *J. Microcolumn Sep.*, 11 (10): 737–747.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [13] **David F and Sandra P** (2007) Stir bar sorptive extraction for trace analysis. *J. Chromatogr. A*, 1152: 54–69.
- [14] **Benanou D, Acobas F, De Roubin M R, David F and Sandra P** (2003) Analysis of off-flavors in the aquatic environment by stir bar sorptive extraction–thermal desorption–capillary GC/MS/olfactometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 376 (1): 69–77.
- [15] **Prieto A, Basauri O, Rodil R, Usobiaga A, Fernández L A, Etxebarria N and Zuloaga O** (2010) Stir-bar sorptive extraction: a view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. *J. Chromatogr. A*, 1217 (16): 2642–2666.
- [16] **Barker S A, Long A R and Short C R** (1989) Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion. *J. Chromatogr. A*, 475 (2): 353–361.
- [17] **Kristenson E M, Udo A T and Ramos L** (2006) Recent advances in matrix solid-phase dispersion. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 25 (2): 96–111.
- [18] **Capriotti A L, Cavaliere C, Giansanti P, Gubbiotti R, Samperi R and Laganà A** (2010) Recent developments in matrix solid-phase dispersion extraction. *J. Chromatogr. A*, 1217 (16): 2521–2532.
- [19] **Herrero-Latorre C, Barciela-García J, García-Martín S, Peña-Crecente R M and Otárola-Jiménez J** (2015) Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: a review. *Anal. Chim. Acta*, 892: 10–26.
- [20] **Šafaříková M and Šafařík I** (1999) Magnetic solid-phase extraction. *J. Magn. Magn. Mater.*, 194: 108–112.
- [21] **Wierucka M and Biziuk M** (2014) Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 59: 50–58.
- [22] **Giakisikli G and Anthemidis A N** (2013) Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. *Anal. Chim. Acta*, 789: 1–16.
- [23] **Yang N, Zhu S, Zhang D and Xu S** (2008) Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Mater. Lett.*, 62: 645–647.
- [24] **Qiu B, Gu H, Yan X, Guo J, Wang Y, Sun D, Wang Q, Khan M, Zhang X and Weeks B L** (2014) Cellulose derived magnetic mesoporous carbon nanocomposites with enhanced hexavalent chromium removal. *J. Mater. Chem. A*, 2 (41): 17454–17462.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [25] **Heidari H and Razmi H** (2012) Multi-response optimization of magnetic solid phase extraction based on carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles using desirability function approach for the determination of the organophosphorus pesticides in aquatic samples by HPLC–UV. *Talanta*, 99: 13–21.
- [26] **Li N, Jiang H-L, Wang X, Wang X, Xu G, Zhang B, Wang L, Zhao R-S and Lin J-M** (2018) Recent advances in graphene-based magnetic composites for magnetic solid-phase extraction. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 102: 60–74.
- [27] **Liu Y, Li H and Lin J-M** (2009) Magnetic solid-phase extraction based on octadecyl functionalization of monodisperse magnetic ferrite microspheres for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples coupled with gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 77 (3): 1037–1042.
- [28] **Zhao G, Song S, Wang C, Wu Q and Wang Z** (2011) Determination of triazine herbicides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography using graphene-coated magnetic nanoparticles as adsorbent. *Anal. Chim. Acta*, 708: 155–159.
- [29] **Jiang C, Sun Y, Yu X, Zhang L, Sun X, Gao Y, Zhang H and Song D** (2012) Removal of sudan dyes from water with C₁₈-functional ultrafine magnetic silica nanoparticles. *Talanta*, 89: 38–46.
- [30] **Ye L, Wang Q, Xu J, Shi Z and Xu L** (2012) Restricted-access nanoparticles for magnetic solid-phase extraction of steroid hormones from environmental and biological samples. *J. Chromatogr. A*, 1244: 46–54.
- [31] **Wang S, Wang R, Wu X, Wang Y, Xue C, Wu J, Hong J, Liu J and Zhou X** (2012) Magnetic molecularly imprinted nanoparticles based on dendritic-grafting modification for determination of estrogens in plasma samples. *J. Chromatogr. B*, 905: 105–112.
- [32] **Sha-Sha B A I, Zhi L I, Xiao-Huan Z, Chun W and Zhi W** (2013) Graphene-based magnetic solid phase extraction dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatographic method for determination of five acetanilide herbicides in water and green tea samples. *Chin. J. Anal. Chem.*, 41 (8): 1177–1182.
- [33] **He D, Zhang X, Gao B, Wang L, Zhao Q, Chen H, Wang H and Zhao C** (2014) Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer for the extraction of melamine from milk followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Control*, 36 (1): 36–41.
- [34] **Zhao Q, Wei F, Luo Y-B, Ding J, Xiao N and Feng Y-Q** (2011) Rapid magnetic solid-phase extraction based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils. *J. Agric. Food Chem.*, 59 (24): 12794–12800.
- [35] **Mostafalou S and Abdollahi M** (2017) Pesticides: an update of human exposure and toxicity. *Arch. Toxicol.*, 91 (2): 549–599.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [36] **Wightwick A M, Bui A D, Zhang P, Rose G, Allinson M, Myers J H, Reichman S M, Menzies N W, Pettigrove V and Allinson G** (2012) Environmental fate of fungicides in surface waters of a horticultural-production catchment in southeastern Australia. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 62 (3): 380–390.
- [37] **Yang M, Xi X, Wu X, Lu R, Zhou W, Zhang S and Gao H** (2015) Vortex-assisted magnetic β -cyclodextrin/attapulgite-linked ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the fast determination of four fungicides in water samples. *J. Chromatogr. A*, 1381: 37–47.
- [38] **Davini P** (2001) SO₂ adsorption by activated carbons with various burnoffs obtained from a bituminous coal. *Carbon*, 39 (9): 1387–1393.
- [39] **Williams P T and Reed A R** (2006) Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. *Biomass Bioenergy*, 30 (2): 144–152.
- [40] **Ding X, Wang Y, Wang Y, Pan Q, Chen J, Huang Y and Xu K** (2015) Preparation of magnetic chitosan and graphene oxide-functional guanidinium ionic liquid composite for the solid-phase extraction of protein. *Anal. Chim. Acta*, 861: 36–46.
- [41] **Asgharinezhad A A, Karami S, Ebrahimzadeh H, Shekari N and Jalilian N** (2015) Polypyrrole/magnetic nanoparticles composite as an efficient sorbent for dispersive micro-solid-phase extraction of antidepressant drugs from biological fluids. *Int. J. Pharm.*, 494 (1): 102–112.
- [42] **Zhang J, Zhong Z, Shen D, Zhao J, Zhang H, Yang M and Li W** (2011) Preparation of bamboo-based activated carbon and its application in direct carbon fuel cells. *Energy Fuels*, 25 (5): 2187–2193.
- [43] **Zhang Y-J, Xing Z-J, Duan Z-K, Li M and Wang Y** (2014) Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. *Appl. Surf. Sci.*, 315: 279–286.
- [44] **Yu X, Sun Y, Jiang C-Z, Gao Y, Wang Y-P, Zhang H-Q and Song D-Q** (2012) Magnetic solid-phase extraction and ultrafast liquid chromatographic detection of Sudan dyes in red wines, juices, and mature vinegars. *J. Sep. Sci.*, 35 (23): 3403–3411.
- [45] **Bai L, Mei B, Guo Q-Z, Shi Z-G and Feng Y-Q** (2010) Magnetic solid-phase extraction of hydrophobic analytes in environmental samples by a surface hydrophilic carbon-ferromagnetic nanocomposite. *J. Chromatogr. A*, 1217 (47): 7331–7336.
- [46] **Ma J, Yao Z, Hou L, Lu W, Yang Q, Li J and Chen L** (2016) Metal organic frameworks (MOFs) for magnetic solid-phase extraction of pyrazole/pyrrole pesticides in environmental water samples followed by HPLC-DAD determination. *Talanta*, 161: 686–692.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [47] **Taha S M and Gadalla S A** (2017) Development of an efficient method for multi residue analysis of 160 pesticides in herbal plant by ethyl acetate hexane mixture with direct injection to GC-MS/MS. *Talanta*, 174: 767–779.
- [48] **Liang P, Wang F and Wan Q** (2013) Ionic liquid-based ultrasound-assisted emulsification microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of four fungicides in environmental water samples. *Talanta*, 105: 57–62.
- [49] **Li S, Yang X, Hu L, Cui X, Zhang S, Lu R, Zhou W and Gao H** (2014) Directly suspended-solidified floating organic droplets for the determination of fungicides in water and honey samples. *Anal. Methods*, 6 (18): 7510–7517.
- [50] **Campillo N, Viñas P, Aguinaga N, Férrez G and Hernández-Córdoba M** (2010) Stir bar sorptive extraction coupled to liquid chromatography for the analysis of strobilurin fungicides in fruit samples. *J. Chromatogr. A*, 1217 (27): 4529–4534.
- [51] **Catalá-Icardo M, Gómez-Benito C, Simó-Alfonso E F and Herrero-Martínez J M** (2017) Determination of azoxystrobin and chlorothalonil using a methacrylate-based polymer modified with gold nanoparticles as solid-phase extraction sorbent. *Anal. Bioanal. Chem.*, 409 (1): 243–250.
- [52] **Martins J, Esteves C, Simões T, Correia M and Delerue-Matos C** (2011) Determination of 24 pesticide residues in fortified wines by solid-phase microextraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 59 (13): 6847–6855.
- [53] **Yang M, Gu Y, Wu X, Xi X, Yang X, Zhou W, Zeng H, Zhang S, Lu R and Gao H** (2018) Rapid analysis of fungicides in tea infusions using ionic liquid immobilized fabric phase sorptive extraction with the assistance of surfactant fungicides analysis using IL-FPSE assisted with surfactant. *Food Chem.*, 239: 797–805.
- [54] **You X, Chen X, Liu F, Hou F and Li Y** (2018) Ionic liquid-based air-assisted liquid–liquid microextraction followed by high performance liquid chromatography for the determination of five fungicides in juice samples. *Food Chem.*, 239: 354–359.



ÖZGEÇMİŞ

Gizem TARHAN ZENGİN 1989 yılında Aydın'da doğdu. İlköğretimini Aydın Güzelhisar ilköğretim okulunda tamamladı. Aydın 80. Yıl Lisesinden mezun olduktan sonra, 2009 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 2015 yılında mezun olduktan sonra, 2014-2015 eğitim yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Eğitim Fakültesinde pedagojik formasyon eğitimini tamamladı ve aynı yıl Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında tezli yüksek lisans eğitimine başladı.

İLETİŞİM BİLGİLERİ

E-posta: gizemtarhanzengin@gmail.com