



T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ULTRA ESER DÜZEYDEKİ URANYUM VE TORYUMUN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

Gülay DEMİRKIRAN
TEMEL ECZACILIK BİLİMLERİ ANABİLİM DALI
(ECZACILIK PROGRAMI)
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Funda AYDIN

VAN-2018

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ULTRA ESER DÜZEYDEKİ URANYUM VE TORYUMUN KATI
FAZ EKSTRAKSİYONU**

Gülay DEMİRKİRAN
TEMEL ECZACILIK BİLİMLERİ ANABİLİM DALI
(ECZACILIK PROGRAMI)
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Funda AYDIN

VAN-2018

Bu araştırma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2018-TYL-6900 numaralı proje olarak desteklenmiştir.

KABUL VE ONAY

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Temel Eczacılık Bilimleri Anabilim Dalında Gülay DEMİRKIRAN tarafından hazırlanan “Tezin başlığının “Ultra Eser Düzeydeki Uranyum ve Toryumun Katı Faz Ekstraksiyonu” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak OY BİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 14/12/2018

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK
Erciyes Üniversitesi
Jüri Başkanı

Doç. Dr. Funda AYDIN
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Jüri Üyesi

Prof. Dr. Yavuz YARDIM
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Jüri Üyesi

Tez hakkında alınan jüri kararı, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu tarafından onaylanmıştır.

Prof. Dr. Semiha Dede
Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Yüksek Lisans olarak hazırlayıp sunduğum “Ultra Eser Düzeydeki Uranyum ve Toryumun Katı Faz Ekstraksiyonu” başlıklı tezim; bilimsel ahlak ve değerlere uygun olarak tarafımdan yazılmıştır. Tezimin fikir/hipotezi tümüyle tez danışmanım ve bana aittir. Tezde yer alan deneysel çalışma/araştırma tarafımdan yapılmış olup, tüm cümleler, yorumlar bana aittir. Bu tezdeki bütün bilgiler akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak hazırlanıp, bu kural ve ilkeler gereği, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce ve sonuçlara atıf yapılmış ve kaynak gösterilmiştir.

Yukarıda belirtilen hususların doğruluğunu beyan ederim.

Gülay DEMİRKİRAN

14.11.2018

İmza:

TEŞEKKÜR

Tezin hazırlanmasında ve geliştirilmesinde bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen ve sağlamış olduğu bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan değerli hocam Doç. Dr. Funda AYDIN'a, akademik kariyerimin önemli basamaklarında gösterdiği değerli katkılarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca hem adsorbanın sentezlenmesi ve hem de bana sağlamış oldukları bilimsel destekleri nedeniyle Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a ve Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Öğretim Üyesi Dr. Öğr. Üyesi Erkan YILMAZ'a sağlamış oldukları katkılarından dolayı teşekkür ederim. Üniversite öğrenimim sırasında benim için çok gerekli ve önemli olan bilgi ve becerileri kazandıran, büyük ilgi ve alaka gösteren her zaman hoşgörü çerçevesi içerisinde davranan ve bu tezi hazırlamamda bana gerekli fikirleri vererek beni yönlendiren değerli ablam Doç Dr. Gülhan BORA'ya teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eczacılık Fakültesi lisans öğrencisi Enver ÖLMEZ'e, ICP-MS cihazı ile analizleri gerçekleştiren Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilim Uygulama ve Araştırma Merkezine, Rafet ÇELEBİ ve Kübra Dinler'e ve su örneklerinin sağlanmasında yardımcı olan Van Devlet Su İşleri 17. Bölge Müdürlüğü'ne teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, 2018-TYL-6900 numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım

ÖZET

Demirkıran G, Ultra Eser Düzeydeki Uranyum ve Toryumun Katı Faz Ekstraksiyonu. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Fakültesi, Temel Eczacılık Bilimleri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Van, 2018. Bu tez çalışması, ultra eser düzeydeki uranyum ve toryumun ayrılması/zenginleştirilmesi ve ICP-MS ile tayini için yeni bir katı faz ekstraksiyon (KFE) çalkalama (batch) tekniğinin geliştirilmesine dayanmaktadır. Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen TiO₂/ZnO hibrit nanoadsorbanı, uranyum ve toryumun KFE tekniği ile tayini için sorbent olarak ilk defa geliştirilen bu çalışmada kullanılmıştır. Çalışmamızda ilk olarak kantitatif geri kazanımların sağlanabilmesi için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Analitlerin geri kazanımlarına etki edecek pH, sorbent miktarı, şelatlaştırıcı (amonyum pirolidin ditiyokarbamat) miktarı, eluasyon çözeltisi türü ve hacmi, örnek hacmi, ultrasonik banyo, santrifüjleme süreleri ve matris etkisi gibi analitik parametrelerin etkileri incelenmiştir. Elde edilen optimizasyon sonuçlarına göre pH 6, (asetat tamponu), eluent türü 2 M HCl (2.5 mL), nanoadsorban miktarı 50 mg, Amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) hacmi 500 µL (%0.1, etanolde) örnek hacmi 40 mL, vorteks, ultrasonik banyo ve santrifüj süreleri ise sırasıyla 2 dak, 30 dak ve 8 dakika olarak belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırı (TS) değerleri uranyum ve toryum için sırasıyla 0.63 ve 2.09 µg/L ve 0.75 ve 2.48 µg/L olarak hesaplanmıştır. % Bağlı Standart Sapma (BSS) değerleri uranyum ve toryum için sırasıyla 2.83 ve 2,34 olarak belirlenmiştir. % Geri kazanım (R) değerleri ise U için %99,2 ± 2,8, Th için %98,5 ± 2,3 olarak belirlenmiştir. ICP-MS ile 2.5-200 µg/L çalışma aralığında uranyum ve toryum için sırasıyla kalibrasyon doğru denklemleri $y=0.6652x+0.7854$ ($R^2:0.9992$) ve $y=0.3522x-0.0317$ ($R^2:0.9998$) olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu TMDA 62.2 (Environment Canada) ve TM 25.3 (Environment Canada) sertifikalı referans maddeleri ile çalışılarak test edilmiştir. Ayrıca farklı su örneklerine ekleme/geri kazanma çalışmaları optimum koşullarda uygulanarak, doğruluk çalışmaları yapılmıştır. Gerçek su örneklerinden elde edilen geri kazanım sonuçları % 95-99 aralığında elde edilmiştir. Sonuç olarak, geliştirilen yöntem su örneklerinde bulunan eser uranyum ve toryum miktarlarının belirlenmesinde başarılı bir şekilde uygulanabilir.

Anahtar Kelimeler: Nanosorbent, Katı Faz Ekstraksiyon, Uranyum, Toryum, ICP-MS.

ABSTRACT

Demirkıran G, Solid Phase Extraction of Ultra Trace Level of Uranium and Thorium, Van Yüzüncü Yıl University, Health Sciences Institute, Faculty of Pharmacy, Basic Pharmacy Sciences Department, Master Thesis, Van, 2018. This thesis study is based on the development of a new solid phase extraction (SPE) batch technique for separation/enrichment of ultra trace level of uranium and thorium and determination with ICP-MS. TiO₂/ZnO hybrid nanosorbent synthesized by hydrothermal synthesis method was used for the first time as a sorbent in SPE technique for determination of uranium and thorium. In our study, optimization studies were firstly carried out to obtain quantitative recoveries. The effects of analytical parameters such as pH, sorbent amount, chelating agent (ammonium pyrrolidine dithiocarbamate) amount, elution solvent type and volume, sample volume, ultrasonic bath and centrifugation times, matrix effect that affect the recovery of analytes were investigated. According to the obtained results; pH 6 (acetate buffer), eluent type 2 M HCl (2.5 mL), nanosorbent amount 50 mg, Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) volume 500 µL (%0.1 in ethanol), sample volume 40 mL, vortex, ultrasonic bath and centrifugation times were 2 min, 30 min and 8 min, respectively. LOD and LOQ values were calculated as 0.63 and 2.09 µg/L and 0.75 and 2.48 µg/L for uranium and thorium, respectively. The RSD values were 2.83 and 2.34 for uranium and thorium respectively. The % recovery values were 99.2% ± 2.8% for U and 98.5 ± 2.3% for Th, respectively. Calibration equations for uranium and thorium were determined as $y = 0.6652x + 0.7854$ ($R^2: 0.9992$) and $y = 0.3522x - 0.0317$ ($R^2: 0.9998$) respectively in the range of 2.5-200 µg/L with ICP-MS. The accuracy of the developed method has been tested with TMDA 62.2 (Environment Canada) and TM 25.3 (Environment Canada) certified reference materials. Also, accuracy studies were carried out by applying to the different water samples in optimum conditions. The results obtained from real water samples were in the range of 95-99%. As a result, the developed method can be applied successfully to determine the amounts of trace uranium and thorium found in water samples.

Key Words: Nanosorbent, Solid Phase Extraction, Uranium, Thorium, ICP-MS.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----|
| KABUL VE ONAY | II |
| ETİK BEYAN..... | III |
| TEŞEKKÜR..... | IV |
| ÖZET | V |
| ABSTRACT..... | VI |
| İÇİNDEKİLER | VII |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | IX |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | XI |
| TABLolar LİSTESİ..... | XII |
| 1. GİRİŞ | 13 |
| 2. GENEL BİLGİLER | 16 |
| 2.1. Ayırma ve Zenginleştirme Tekniklerinin Önemi | 16 |
| 2.2. Ayırma/Zenginleştirme Amaçlı Kullanılan Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri | 16 |
| 2.3. Katı Faz Ekstraksiyon Tekniğinin Uygulamaları | 17 |
| 2.3.1. Kolon metodu | 17 |
| 2.3.2. Çalkalama (Batch) metodu | 19 |
| 2.4. Katı Faz Ekstraksiyon Tekniklerinde Kullanılan Güncel Sorbentler | 19 |
| 2.5. Katı Faz Ekstraksiyon Çalışmalarında Nanomalzemelerin Önemi | 20 |
| 2.6. Nanomalzemelerin Tanımı ve Sınıflandırılması..... | 22 |
| 2.7. Metal Bazlı Nanomateryaller | 23 |
| 2.7.1. Metal nanomateryaller | 23 |
| 2.7.2. Metal oksit nanomateryaller | 23 |
| 2.7.3. Metal oksit nanomalzemelerin sentezlenmesinde kullanılan yöntemler | 26 |
| 2.7.4. Manyetik nanomalzemeler | 28 |
| 2.8. Karbon Bazlı Nanomateryaller | 29 |
| 2.8.1. Karbon nanotüp (CNT)..... | 30 |
| 2.8.2. Grafen ve grafen oksit (G ve GO) | 30 |
| 2.8.3. Fulleren | 31 |
| 2.9. Silika Bazlı Nanomateryaller | 31 |
| 2.10. Polimer Bazlı Organik Nanomateryaller | 32 |
| 2.11. Moleküler Baskılı Polimerik (MIP) Nanomateryaller | 34 |
| 2.12. Uranyum ve Toryum Elementleri ve Tayinlerinde Kullanılan KFE metodları..... | 35 |

| | |
|---|----|
| 2.12.1. Uranyum ve Toryum elementlerinin Önemi | 35 |
| 2.12.2. Uranyum ve Toryumun tayinine dayanan KFE çalışmaları | 38 |
| 3. GEREÇ VE YÖNTEM..... | 46 |
| 3.1. Gereç..... | 46 |
| 3.1.1. Analizlerde kullanılan cihazlar | 46 |
| 3.1.2. Analizlerde kullanılan kimyasallar ve çözeltiler | 47 |
| 3.2. Yöntem | 50 |
| 3.2.1. TiO ₂ /ZnO nanorod hibrit materyalinin sentezi | 50 |
| 3.2.2. U(VI) ve Th(IV) elementlerinin ayrılması ve zenginleştirilmesi | 51 |
| 4. BULGULAR..... | 54 |
| 4.1. TiO ₂ /ZnO Nanorod Hibrit Nanosorbentinin Karakterizasyonu..... | 54 |
| 4.2. Yöntemin Optimizasyonu | 56 |
| 4.2.1. Örnek çözeltisinin pH'sının etkisi..... | 56 |
| 4.2.2. Elüasyon çözeltisinin türü, derişimi ve hacminin etkisi | 57 |
| 4.2.3. Şelatlaştırıcı miktarının etkisi | 59 |
| 4.2.4. TiO ₂ /ZnO nanoadsorbanının miktarının etkisi | 60 |
| 4.2.5. Ultrasonik banyo ve santrifüjleme sürelerinin etkisi | 61 |
| 4.2.6. Örnek hacminin etkisi..... | 63 |
| 4.2.7. İnterferans (matriks) iyonlarının etkisi | 64 |
| 4.2.8. Yöntemin istatistiksel değerlendirilmesi | 65 |
| 4.2.9. Gerçek örnekler ile ekleme-geri kazanma çalışmaları..... | 65 |
| 4.2.10. Standart referans madde analizleri..... | 66 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ | 68 |
| KAYNAKLAR | 73 |
| ÖZGEÇMİŞ | 83 |
| EKLER..... | 83 |
| EK 1. Etik Kurul Gerektirmez Raporu | 84 |
| EK 2. Tez Orijinallik Raporu..... | 84 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|------------------|--|
| AAS | : Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi |
| AES | : Atomik Emisyon Spektroskopisi |
| APDC | : Amonyum Piroolidin Ditiyo Karbamat |
| AFS | : Atomik Floresans Spektroskopisi |
| BSS | : Bağlı Standart Sapma |
| BET | : Brunauer Emmett Teller |
| Bq | : Bekerel |
| C60 | : Fulleren |
| CNT | : Karbon Nano Tüp |
| DSC | : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre |
| DWNT | : İki Duvarlı Nanotüp |
| FTIR | : Frouier Transform Infrared Spektroskopisi |
| FIA | : Akış Enjeksiyon Analizi |
| G/GO | : Grafen/Grafen Oksit |
| GS | : Gözlenebilme Sınırı |
| HA | : Humik Asit |
| IAEA | : Uluslararası Atom Enerji Ajansı |
| ICP-MS | : İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektroskopisi |
| ICP-OES | : İndüktif Eşleşmeli Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi |
| KFE | : Katı Faz Ekstraksiyon |
| LA-ICP-MS | : Lazer Uygulamalı ICP-MS |
| MKFE | : Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon |
| MIP | : Moleküler Baskılı Polimerler |
| MNP | : Manyetik Nano Partikül |
| MOF | : Metal Organik Çerçevesel |
| MWNT | : Çok Duvarlı Nanotüp |
| µg | : Mikro Gram |
| ng | : Nano Gram |
| N | : Çalışılan Paralel Sayısı |
| Nanorod | : Nanoçubuk |

| | |
|------------------------|---|
| NMO | : Nano Metal Oksit |
| NP | : Nano Partikül |
| PDMS | : Polidimetilsiloksan |
| ppb | : Parts Per Billion/ Milyarda Bir Kısım |
| ppm | : Parts Per Million/ Milyonda Bir Kısım |
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskobu |
| SEM-EDX | : Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Yayılımlı X Işını |
| SEM-Mapping | : Taramalı Elektron Mikroskobu-Haritalandırma |
| SSE | : Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon |
| SRM | : Standard Referans Madde |
| SWNT | : Tek Duvarlı Nanotüp |
| TEM | : Transmisyon Elektron Mikroskobu |
| TGA | : Termal Gravimetrik Analiz |
| Th | : Toryum |
| TS | : Tayin Sınırı |
| TiO₂ | : Titanyum Dioksit |
| U | : Uranyum |
| UV-VIS | : Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi |
| VSM | : Titreşimli Örnek Magnetometresi |
| WHO | : Dünya Sağlık Teşkilatı |
| XPS | : X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi |
| XRD | : X Işınları Kırınım Spektroskopisi |
| XRF | : X Işınları Floresans Spektroskopisi |
| ZF | : Zenginleştirme Faktörü |
| ZnO | : Çinko Oksit |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Şekil 1. Kolonda KFE uygulamasının temel aşamaları..... | 18 |
| Şekil 2. KFE çalkalama (batch) tekniğinin uygulama prosedürü..... | 19 |
| Şekil 3. Bazı metal oksitlerin yüzey modifikasyonlarının şematik gösterimi. | 26 |
| Şekil 4. Manyetik ayırmaya dayanan katı faz ekstraksiyon tekniği. | 29 |
| Şekil 5. Poli(L-glutamik asit) ile kaplanmış gümüş nanopartiküller. | 33 |
| Şekil 6. Magnetik Fe ₂ O ₃ nanopartikül-molekül baskılanmış polimer sentezinin şematik gösterimi | 35 |
| Şekil 7. APDC'nin kimyasal yapısı. | 48 |
| Şekil 8. Hidrotermal sentezde kullanılan teflon kaplı paslanmaz otoklav reaktörü.50 | |
| Şekil 9. TiO ₂ /ZnO nanohibrit materyalinin sentez aşamaları. | 51 |
| Şekil 10. Geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin deneysel akış şeması. | 52 |
| Şekil 11. TiO ₂ /ZnO nanorod hibrit materyalinin raman spektrumu..... | 54 |
| Şekil 12. TiO ₂ /ZnO nanorod hibrit materyalinin XRD spektrumu. | 55 |
| Şekil 13. TiO ₂ /ZnO nanorod hibrit materyaline ait SEM (a,b), SEM-EDX (c) SEM-Mapping (d) görüntüleri..... | 56 |
| Şekil 14. Çözelti pH'sının geri kazanıma etkisi (N=3)..... | 57 |
| Şekil 15. Eluasyon çözeltisi hacminin geri kazanıma etkisi (N=3)..... | 59 |
| Şekil 16. Ligant hacminin geri kazanıma etkisi (N=3)..... | 60 |
| Şekil 17. Adsorban miktarının geri kazanıma etkisi (N=3)..... | 61 |
| Şekil 18. Ultrasonik banyo zamanının geri kazanıma etkisi (N=3)..... | 62 |
| Şekil 19. Santrifüjleme süresinin geri kazanıma etkisi (N=3)..... | 62 |
| Şekil 20. Örnek hacminin geri kazanıma etkisi (N=3)..... | 63 |

TABLULAR LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Tablo 1. ICP-MS cihazının çalışma koşulları. | 46 |
| Tablo 2. Elüent türü ve derişiminin geri kazanıma etkisi (N=3). | 58 |
| Tablo 3. Analit iyonlarının geri kazanımlarına matriks türlerinin etkisi (N=3)..... | 64 |
| Tablo 4. Çeşme, dere ve nehir suları için ekleme-geri kazanma çalışması (N=3).. | 66 |
| Tablo 5. Uranyum içeren SRM örneklerine metodun uygulanması (N=4)..... | 67 |
| Tablo 6. Geliştirilen yöntemin farklı KFE çalışmaları ile karşılaştırılması..... | 72 |



1. GİRİŞ

Bir örnekte mg/L, µg/L ya da mg/kg, µg/kg düzeyinde bulunan elementlere eser elementler denir. Eser elementler, büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içerisinde çok az miktarda bulunan türlerdir. Eser derişimlerde bulunan organik ya da inorganik kökenli analitlerin kan, idrar, serum, saç, tırnak, gözyaşı gibi biyolojik örnekler, bitki, gıda, ilaç, metal, toprak ve su gibi ortamlardaki hassas ve güvenilir metodlarla tayini, birçok alanda ihtiyaç duyulan önemli bir konudur. Farklı ortamlarda eser miktarlarda bulunan eser elementler sahip oldukları çok yönlü işlevleri nedeniyle canlı sağlığı açısından önemli oldukları kadar, canlı sağlığını olumsuz etkilemeleri nedeniyle de çevre kirliliği açısından oldukça büyük öneme sahiptir. Teknolojideki hızlı gelişmeler, hızlı nüfus artışı ve endüstrileşme, kontrolsüzce atıkların doğaya bırakılması gibi bazı faktörler canlı sağlığını tehdit eder hale gelmiştir. Kirleticilerin doğaya karışması beraberinde ciddi sağlık sorunlarını getirmektedir. İşte bu nedenle günümüzde yapılan araştırmaların çoğu, çeşitli matrikslerdeki canlı sağlığı açısından önemli eser türlerin ve kirleticilerin miktarlarının tespitine ve bunların giderilmesine yönelik teknolojilerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır (Karatepe, 2006).

Ultra eser düzeydeki türlerin çeşitli cihazlarla doğrudan tayini, düşük derişimleri ve içinde buldukları ortamın neden olduğu olumsuz matriks etkisi nedeniyle zordur. Bu nedenle, tayin edilecek olan analit/analitleri içinde bulunduğu matriksten daha güvenilir bir ortama alarak ayırmak ve derişimini daha da arttırarak zenginleştirmek gerekir. Bu amaçla ayırma (separation) ve zenginleştirme (preconcentration) teknikleri, birçok alanda eser türlerin tayinlerinde kullanılan önemli bir çalışma konusu haline gelmiştir. Geliştirilen bu metodlar sayesinde, hem matriks etkisi elimine edilerek analit/analitler bulunduğu ortamdan daha güvenli bir çözelti ortamına alınabilmekte ve hem de tayin edilecek türlerin derişimi arttırıldığından tayin sınırları düşük olan cihazlar ile analizler gerçekleştirilebilmektedir (Ünsal, 2009).

Doğru numune hazırlama tekniğinin seçimi, optimum sonuç elde edebilmek ve süreci tamamen minimize edebilmek için oldukça önemlidir. Katı-faz ekstraksiyon (KFE) teknikleri analiz öncesi ayırma ve zenginleştirme prosedürlerinin uygulanmasına ihtiyaç duyulan eser ya da ultraeser düzeydeki türlerin tayinlerinde, birçok alanda kullanılan etkili örnek hazırlama yöntemlerinden biri olarak kullanılmaktadır. KFE teknikleri sahip

oldukları daha az organik çözücü kullanımı, zenginleştirme faktörünün yüksek elde edilebilmesi, kolay uygulanabilmesi ve kullanılan katı fazın defalarca kullanılabilmesi gibi üstünlükleri nedeniyle tercih edilen önemli ayırma ve zenginleştirme metodlarından biri haline gelmiştir. Farklı analitlerin analizleri için uygulanan KFE uygulamaları hem uygulanan format ve hem de kullanılan sorbent yönünden sürekli değişmektedir. Şu anda mevcut olan KFE sorbent kimyası ve yeni teknolojiler, bu tekniği sayısız uygulama alanlarında çok çeşitli analitlere uygulanabilir kılmaktadır.

Yeşil kimya (Green Chemistry)'nın 12 temel prensiplerini dikkate alarak yeni çalışmaların üretilmesi, kuşkusuz araştırma alanlarında çevre dostu olmanın yanı sıra sonuçların kalitesini artıran yeni metodolojik çözümlerin bulunabilmesi için itici bir güç haline gelmiştir. Son yıllarda, orijinal konseptin daha sade, basit, minyatür ve otomasyona uygun olmasını dikkate alan KFE metodolojilerinde önemli bir ilerleme kaydedilmiştir. Günümüzde birçok uygulamada kullanılan KFE formatları, 1951 yılında Braus ve çalışma arkadaşları tarafından yaklaşık 1.5 kg granül aktif karbonun bir demir silindir içerisinde kullanıldığı yöntemden tamamen farklıdır (Keith ve ark., 2007).

KFE uygulamalarında eser analizlerin tayinlerinin gerçekleştirilebilmesi için farklı sorbent ortamlarının geliştirilmesi konusu oldukça ilgi çekmektedir. Son yıllarda yapılan KFE çalışmaları sayesinde, çok çeşitli matrislere uygulanabilen hedef analitlere karşı yüksek seçiciliğe/özgüllüğe sahip yeni KFE sorbentler geliştirilmektedir. Nano çaplı sorbentlerin uygulaması da KFE uygulamalarında oldukça dikkat çekmeye başlamıştır. "Nano" kelimesi, Yunanca çok kısa adam anlamına gelen "nannos" kelimesinden türetilmiştir. Nanomalzemeler, yaklaşık 1-100 nanometre arasındaki boyut aralığında değişen malzemeler olarak tanımlanır. Nanomalzemeler hızla gelişmekte olan nanoteknoloji alanının başında gelmektedir. Günümüzde nanoteknoloji fizik, kimya, biyoteknoloji ve aynı zamanda malzeme bilimi gibi çeşitli bilim dallarında yaygın olarak kullanılan bir teknoloji haline gelmiştir (Liu ve ark., 2005). Nanomalzemeler sahip oldukları üstün mekanik mukavemet, termal stabilite, katalitik aktivite, elektriksel iletkenlik, manyetik ve optik özellikleri nedeniyle tıpta spesifik hücrelere (kanser hücreleri gibi) ilaçların taşınmasında, sensör üretiminde, semi kondüktörlerde, kozmetik ve tekstil ürünlerinde, boyalarda, gıda sektöründe vb. gibi birçok alanda önemli bir yere sahip olmaya başlamıştır.

Nanometre çapındaki nano malzemeler, sahip oldukları yüksek yüzey alanları ve adsorblama yetenekleri gibi avantajları nedeniyle son yıllarda sorbent olarak KFE çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , ZnO , SiO_2 ve diğer benzer nanometre çaplı metal oksit materyalleri farklı örneklerden eser analitlerin ayrılması ve/veya zenginleştirilmesi için kullanılmakta ve sahip oldukları yüksek adsorplama kapasiteleri nedeniyle de mit verici sonuçlar elde edilmektedir (Lemos ve ark., 2008; Baghban ve ark., 2013).

Yapılan bu tez çalışması, uranyum ve toryumun ICP-MS ile analizleri öncesinde ayrılması ve zenginleştirilmesi için çift bileşenli hibrit nanokompozit sorbentinin (TiO_2 nanoparçacık ve wurtzit ZnO nanorod) kullanılmasına dayanan yeni bir alkalama KFE tekniğinin geliştirilmesine dayanmaktadır. Bu çalışmada ilk olarak hidrotermal sentez ile TiO_2/ZnO hibrit metal nanokompozit malzeme sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni malzeme X-ışını kırınım metodu (XRD), raman spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri (SEM, SEM-EDX ve SEM-Mapping) ile doğrulanmıştır. Sentezlenen bu yeni hibrit nano malzeme sorbent olarak kullanılarak, uranyum ve toryum elementlerinin ICP-MS ile tayini için literatüre kazandırılacak yeni bir KFE metodunun geliştirilmesi sağlanmıştır.

Yöntemin optimizasyon çalışmaları, analitlerin geri kazanımlarına etki edecek çözelti pH'ı, sorbent miktarı, ligant (APDC) hacmi, elüent türü, derişimi ve hacmi, örnek hacmi, ultrasonik banyo ve sanrifj karıştırma süreleri ve matriks etkisi gibi önemli analitik parametrelerin analit iyonlarının geri kazanımlarına etkilerinin model çözeltiler kullanılarak incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda incelenen parametrelerin optimum değerleri belirlenmiştir. Optimizasyon alışmaları tamamlandıktan sonra, içerisinde uranyum bulunan TMDA 62.2 (Environment Canada) ve TM-25.3 (Environment Canada) sertifikalı su referans malzemeleri ile optimum koşullarda çalışılmış ve geliştirilen metodun doğruluğu test edilmiştir. Daha sonra geliştirilen metodun doğruluk çalışmaları gerçek eşme, dere ve nehir su örneklerine ekleme/geri kazanma çalışmalarının uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Son hacimdeki analit derişimleri ICP-MS cihazı kullanılarak llmştr.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ayırma ve Zenginleştirme Tekniklerinin Önemi

Doğal örneklerdeki eser türlerin tayinleri, matriks bileşenlerinin olumsuz etkisi ve eser (iz) derişimdeki analitlerin doğrudan tayinlerinde yaşanan zorluklar nedeniyle önemli bir problemdir. Çünkü hem ortamda bulunan matriks türlerin varlığı eser düzeydeki tayinleri olumsuz etkilemekte (matriks etkisi) ve hemde kullanılan analitik cihazların duyarlılıklarının yetersiz olması tayinlerini güçleştirmektedir. Bu nedenle farklı matrikslerde tayin edilecek olan eser türlerin buldukları ortamdaki ayrılmasına ve zenginleştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Çok düşük derişimlerdeki birçok türün doğrudan analizi mevcut cihazlarla mümkün olamamaktadır. Yüksek hassasiyetli analitik cihazlar kullanılsa dahi, analitik cihazlar ile yapılan doğrudan tayinler matriks etkisinden dolayı başarısız olmaktadır. Bu nedenle, eser türlerin farklı matriks ortamlarından ayrılmasına ve zenginleştirilmesine dayanan duyarlı ve hassas analitik tekniklerin geliştirilmesine birçok alanda ihtiyaç duyulmaktadır. Uygulanan bu ön örnek hazırlama işlemleri sayesinde analitler buldukları matriksten alınmakta (ayırma) ve önderiştirilerek (zenginleştirme) analizleri uygun analitik cihazlarla gerçekleştirilebilmektedir. Bu amaçla, sıvı-sıvı ekstraksiyon (SSE), katı-faz ekstraksiyon (KFE), birlikte çöktürme, uçurma, elektrolitik biriktirme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu vb. gibi farklı örnek hazırlama teknikleri kullanılmaktadır. Bu teknikler içerisinde katı-sıvı (katı-faz) ekstraksiyon teknikleri, gerçek örneklerde bulunan eser türlerin tayinlerinde önemli bir role sahiptir (Yılmaz, 2012; Duran, 2010; Saraçoğlu, 2001).

2.2. Ayırma/Zenginleştirme Amaçlı Kullanılan Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri

İlk olarak 1970'li yılların ortalarında ortaya atılmış KFE teknikleri, eser türlerin çeşitli analitik cihazlarla analizleri öncesi ayırma/zenginleştirme amaçlı analitik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan önemli örnek hazırlama tekniklerinden biridir (Sabik ve ark., 2000; İlgün, 2011). Geliştirilen farklı KFE teknikleri sayesinde, eser analitlerin tayinleri daha hassas ve güvenilir bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. KFE'nin temel prensibi, iki faz arasındaki analitin dağılmasına dayanan SSE benzerdir.

Ancak LLE'de olduğu gibi iki karışmaz sıvı faz yerine, bir sıvı (örnek matrisi) ve bir de katı faz (sorbent) arasındaki dağılmayı içerir. KFE uygulamalarında, adsorplayıcı (sorbent) bir materyal üzerine hedef analit/analitler yoğunlaştırılmakta (deriştirme) ve sonrasında uygun bir eluasyon çözeltisi (solvent) ile elue edilmektedir. KFE metodları, hassasiyet (zenginleştirme) ve seçicilik (potansiyel kirleticilerin ortadan kaldırılması) açısından oldukça etkilidir. SSE tekniklerinin zahmetli ve zaman alıcı olmaları, pahalı ve emülsiyon oluşturmaya uygun olmaları, yüksek hacimlerde organik solvent kullanımı, büyük hacimlerden organik solventlerin buharlaştırılarak uzaklaştırılmasının gerekmesi, toksik ve yanıcı kimyasalların çevreye atılması gibi dezavantajları bulunmaktadır. SSE tekniklerinin sahip oldukları bu dezavantajlar nedeniyle, KFE teknikleri uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir (Temeltaş, 2015). KFE, hızlı ve seçici numune hazırlama için şu anda mevcut olan tekniklerden çok daha popüler bir tekniktir. KFE'nin çok yönlülüğu bu tekniğin saflaştırma, eser türleri zenginleştirme, tuzdan arındırma, türevlendirme, sınıf fraksiyonlanması gibi birçok amaçlar için izin vermektedir (Zwir-Ferenc ve Biziuk, 2006). KFE çalışmalarında, yeni sorbent malzeme materyallerinin kullanımına dayanan araştırma prosedürleri yoğun bir şekilde geliştirilmektedir. Geniş bir spektrumda farklı sorbentlerin analitik prosedürlere dahil edilmesi, KFE metodolojisinin gelişimi için oldukça önemli olmuştur (Rawa-adkonis ve ark., 2003).

2.3. Katı Faz Ekstraksiyon Tekniğinin Uygulamaları

Örneğin analize hazırlanması amacıyla kullanılan KFE uygulamaları genel olarak zenginleştirme kolonlarının kullanımına dayanan kolon ya da çalkalama (batch) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

2.3.1. Kolon metodu

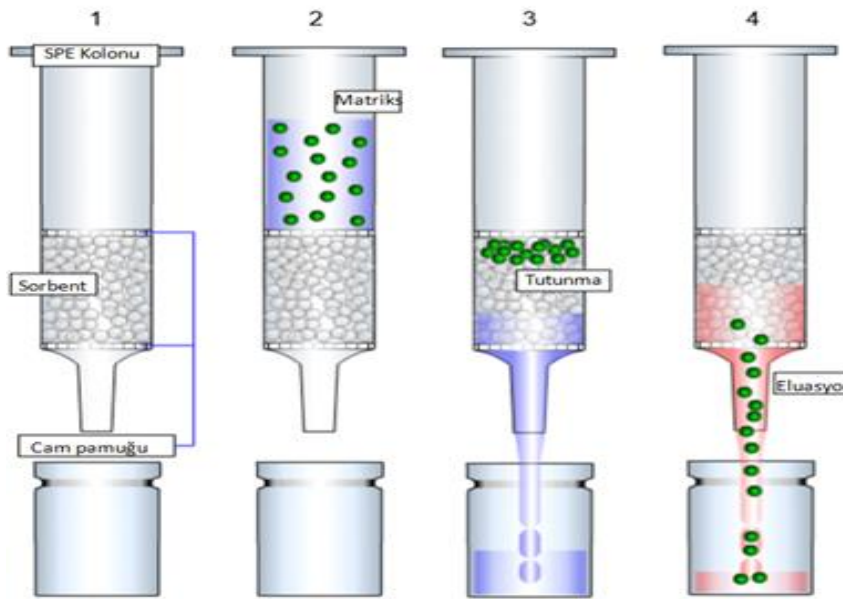
Ayırma ve zenginleştirme amaçlı kullanılan KFE zenginleştirme kolonu çalışmaları temel olarak 4 kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; sorbentin şartlandırılması, örneğin sorbent üzerinden geçirilerek tutunmanın sağlanması, sorbentin yıkanarak istenmeyen türlerin ortamdaki uzaklaştırılması ve uygun bir eluasyon çözeltisi ile analit/analitlerin eluasyonu.

Şartlandırma: Uygun bir şartlandırıcı (metanol, su ve ardından örnekle aynı pH'a sahip tampon çözeltiler gibi) sorbent üzerinden geçirilir ve sorbentin ıslatılması, aktif hale getirilmesi ve ortamdaki kirliliklerin uzaklaştırılması sağlanır.

Örneğin Geçirilmesi: Örnek kolondan yer çekimi kuvveti ya da bir pompa vasıtasıyla geçirilerek, analitin adsorban üzerinde tutunması sağlanır. Ancak örnek kolondan geçirilirken akış hızının optimum hızda olması gerekir. Örneğin kolondan hızlı bir şekilde geçirilmesi analitin sorbent üzerinde tutunmadan kolondan geçmesine, yavaş geçirilmesi ise zaman kaybına neden olmaktadır. Bu nedenle, uygun olan optimum hızın belirlenmesi gerekir. KFE'nin en önemli avantajlarından birisi de çok yüksek hacimlerle çalışılabilme fırsatı sunmasıdır. Böylelikle yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmektedir.

Yıkama: Adsorban üzerinde tutunan analit dışındaki matris türlerinin ortamdaki uzaklaştırılması amacıyla uygun bir çözücü ile yıkama işlemi yapılır.

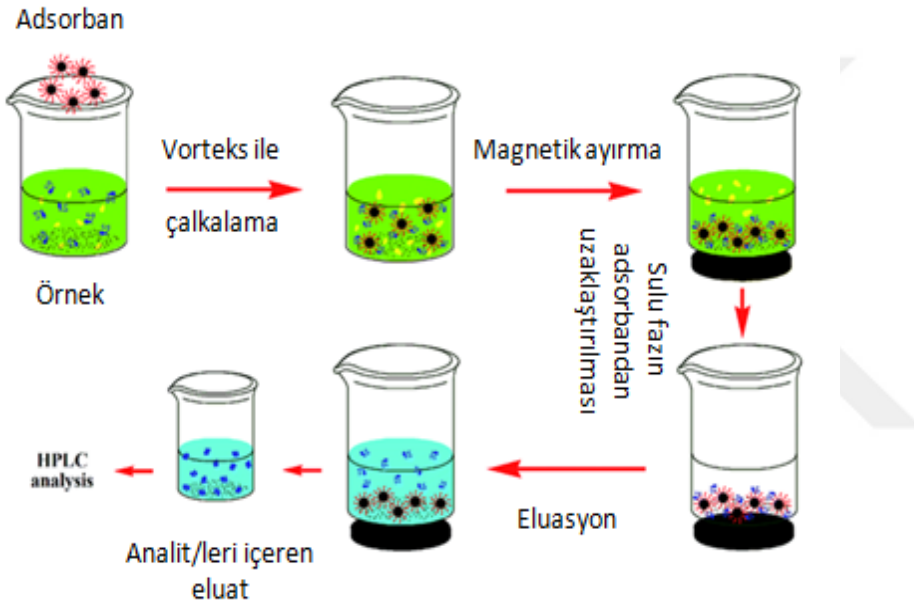
Eluasyon: Kolonda tutunan hedef analitin adsorban üzerinden sıyrılmasının (elue edilmesi) sağlanması, için uygun bir eluasyon çözeltisi kolondan geçirilir. Böylece tayin edilecek olan tür/türler daha güvenli bir ortama alınarak analize hazır hale getirilmiş olur. Eluasyon hacmi ne kadar küçük olursa zenginleştirme faktörü o kadar yüksek olacağından, daha küçük hacimlere alınmaya çalışılır (Aydın, 2008). KFE uygulamalarında kullanılan kolonun temel basamakları Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Kolonda KFE uygulamasının temel aşamaları (Chromacademy, 2018).

2.3.2. Çalkalama (Batch) metodu

Çalkalama metodunda, tayin edilecek olan analitin bulunduğu çözeltiye hedef analitin/analitlerin tutunmasını sağlayacak olan sorbent doğrudan eklenir. Daha sonra çözelti mekanik ya da ultrasonik olarak belli bir süre iyice karıştırılarak, ilgili analitin sorbent üzerinde tutunması sağlanır. Tutunma sağlandıktan sonra, sulu faz ortamdan uzaklaştırılır ve uygun bir eluasyon çözeltisi eklenerek analit adsorban üzerinden elue edilir. Analit derişimleri uygun bir analiz cihazı kullanılarak belirlenir. Şekil 2'de KFE çalışmalarında kullanılan çalkalama tekniğinin deneysel prosedürü görülmektedir.



Şekil 2. KFE çalkalama (batch) tekniğinin uygulama prosedürü (Ölmez, 2018).

2.4. Katı Faz Ekstraksiyon Tekniklerinde Kullanılan Güncel Sorbentler

KFE teknikleri farmasötik ürünlerin kalitesi, biyomedikal alandaki uygulamaları ilaç analizleri, biyolojik örnekler ve doğal ürünlerin analizleri, gıda ve çevresel örneklerin analizleri gibi farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Geliştirilen güncel KFE uygulamalarının amacı, bilime birçok bakımdan daha avantajlı teknikler sunmayı hedeflemektir. Analitlerin eser miktarlarının tayinlerine imkân sağlayan güncel KFE prosedürleri, farklı alanlarda sürekli olarak geliştirilmektedir (Moors ve ark., 1994).

KFE uygulamalarında, son derece polardan hidrofobik türlere kadar geniş bir yelpazedeki matrikslere uygulanabilen stabilitesi arttırılmış, daha yüksek adsorplama kapasitesine (daha iyi hassasiyet ve tayin edilebilirlik) sahip, hedef analitlere karşı daha seçici yeni sorbent malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu tür çalışmalardaki temel amaç, analitin ayrılması, zenginleştirilmesi ve tayini öncesi temiz ekstraktların elde edilebilmesi için daha çevreci, hızlı ve ekonomik prosedürler geliştirmektir (Gilart, 2014). Literatürde farklı analitler için çeşitli katı sorbentlerin ve atomik absorpsiyon spektrometresi (Soylak ve ark., 2014; Tuzen, 2008; Zhang 2012), Atomik Floresans (Li ve ark., 2009; Zhang, 2010), İndüktif Eşleşmiş Plazmalı Optik Emisyon Spektroskopisi (Das ve ark., 2012; Kalal, 2011), Spektrofotometre (Huang ve ark., 2009), İndüktif Eşleşmiş Plazmalı Kütle Spektroskopisi (Tsoi ve ark., 2012), Kemilüminesans (Xu ve ark., 2012), Voltametri (Du ve ark., 2008; Gong ve ark., 2010) gibi farklı analitik tekniklerin kullanıldığı çok sayıda çalışmalar rapor edilmiştir.

Bir KFE sorbentinin güçlü ekstraksiyon materyali olarak kullanılabilmesi için geniş bir pH aralığında kullanılabilmesi, yüksek eluasyon verimi, yüksek kapasite ve reaktivite gibi koşullara sahip olması gerekir. Bu amaçla son yıllarda hedef analitlerin tayinlerinde, kullanılan KFE tekniklerinin performansını daha da iyileştirmek amacıyla yeni güncel sorbentler geliştirilmeye başlanmıştır. Grafen/grafen oksit, fulleren, karbon nanotüp, magnetik nanopartiküller, karbon nanokonlar, nanodiskler, nanofiberler ve nanohornlar gibi nanoyapılı sorbentler, molekül ya da iyon emdirilmiş sorbentler, metal ve metal oksit nanosorbentler, dendrimerler, immunosorbentler, biyosorbentler, metal-organik çerçeveler (MOF), sınırlı erişilebilir materyaller (Restricted-access materials, RAM) gibi materyaller son dönemlerde KFE uygulamalarında sorbent malzemeleri olarak kullanılan önemli güncel sorbentlerdendir. Çeşitli sorbentlerin kullanıldığı KFE tekniklerinin geliştirilmesi sayesinde, birçok farklı polariteli bileşiğin farklı matrikslerden ayrılması ve zenginleştirilmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

2.5. Katı Faz Ekstraksiyon Çalışmalarında Nanomalzemelerin Önemi

Nanoteknoloji kavramı ilk olarak 1959 yılında R. Feynman tarafından ortaya atılmıştır (Gribbin, 1997). “Nano” kelimesi, Yunanca çok kısa adam anlamına gelen nannos kelimesinden türetilmiştir. Nanomalzemeler, yaklaşık 1-100 nanometre

arasındaki boyut aralığında değişen malzemeler olarak tanımlanır. Nanomalzemeler hızla gelişmekte olan nanoteknoloji alanının başında gelmektedir. Nanometre (nm) ölçeğinde malzemelerin (nanopartiküller, nanokristaller, nanotüpler, nanojeller gibi) geliştirilmesine ve kullanılmasına dayanan çalışmalar, bilimin birçok alanında yaygın olarak gerçekleştirilmektedir. Nano malzemeler, büyük parçacıklarına nazaran daha üstün ve yeni özellikler sergilemektedir. Küçük boyutlara sahip nano malzemelerin kontrol edilebilen şekillerinin ve morfolojilerinin olması, ayrı bir üstünlük kazanmalarına neden olmaktadır (Ateş ve Bahçeci, 2015).

Günümüzde nanomalzemeler gerek ultra küçük boyutta olmaları ve gerekse farklı modifikasyonlarla üstün özellikler kazandırılabilmesi nedeniyle, son yıllarda elektrik, elektronik, malzeme, tekstil, tarım, gıda ve kimya gibi pek çok alanda kullanılan önemli malzemelerden biri haline gelmiştir. Ayrıca kanser teşhis ve tedavisinde, kontrollü ilaç salınımında ve farklı biyosensörlerin geliştirilmesinde tıpta ve biyoteknolojide kullanılmaktadır (Sayiner ve Çomoğlu, 2016). Nano boyutlu malzemelerin nanokristaller, nanokapsüller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanofilmler ve nanoçubuklar gibi çeşitleri bulunmaktadır (Ular, 2016).

Nanomalzemeler, eser düzeydeki analit iyonlarının ayrılması/zenginleştirilmesi amacıyla kullanılan KFE uygulamalarında yaygın olarak tercih edilen güncel sorbentlerden biri haline gelmiştir (Tibbals, 2010; Korkin 2010; Subramanian 2015). Yüksek yüzey atomu fraksiyonları ve yüzey enerjileri, bu küçük partiküllerin sahip oldukları önemli avantajlarından bazılarıdır. Nanomalzemelerin en ilginç özelliklerinden biriside, yüksek yüzey atomu fraksiyonları nedeniyle yüzey alan/hacim oranlarının yüksek olmasıdır. Bu durum, serbest moleküller, atomlar ve iyonlar ile etkileşime girebilecek aktif atomların mevcut olduğu anlamını taşımaktadır.

Numune hazırlama amaçlı nano-partiküllerin kullanılması, kolay işlevselleştirilmeleri ve tekrar kullanılabilirliklerinin yanı sıra, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve zenginleştirme faktörleri gibi bazı avantajlar sağlamaktadır (Ahmadi, 2017). Birçok araştırmacı, gözenekli yapılara sahip nanoparçacıkların farklı matrikslerdeki analitlerin adsorpsiyonunda yüksek verimlilik elde edildiğini doğrulamıştır (Ali, 2012; Zhang 2013). Ancak, nanomalzemelerin sorbent olarak uygulanmasında yüksek yüzey enerjisinden kaynaklanan bazı sınırlamaları bulunmaktadır. Yüksek yüzey enerjisine

sahip olan nanomalzemeler, yüzey enerjilerini azaltmak için ya diğer moleküllere adsorbe olurlar ya da aglomera eğilimi gösterirler. Aglomerasyon, sorbent spesifik yüzey alanının azalmasına yol açar. Bu durum, yüksek akış hızlarında küçük parçacıklı sorbentin sıkışmasına ve buna bağlı olarak akış hızının azalmasına, kolon geri basıncının artmasına, ekstraksiyon süresinin daha da uzamasına ve verim kaybına yol açar. Buna rağmen örnek hazırlamada nanomalzemelerin uygulanması, son yıllarda birçok araştırma grubunun ilgisini çekmiştir. Şimdiye kadar farklı kompozisyonları olan çeşitli nanomateryaller, hedef analitlerin tayini amacıyla sorbent olarak kullanılmıştır (Mitra, 2004).

Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip nanomalzemelerin sentezlenebilmesinde, sol-jel tekniği, kolloidal metodlar, mikrodalga, birlikte-çökeltme, elektrodepozisyon, su-yağ mikroemülsiyon ve hidrotermal teknikleri gibi yöntemler birçok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır (Cushing ve ark., 2004).

2.6. Nanomalzemelerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Nanoparçacık büyüklüğü 1 ile yaklaşık 100 nm arasında değişen nano boyuttaki malzemelerin, boyutlarına ve kompozisyonlarına bağlı olarak bazı tanımları ve sınıflandırmaları bulunmaktadır. Boyutlarına bağlı olarak, sıfır boyutlu (tüm boyutların nano boyutta olduğu nano parçacıklar gibi), tek boyutlu (sadece bir boyutun nano ölçekte olmadığı nanotüpler, nano çubuklar ve nanoteller gibi), iki boyutlu (iki boyutunda nano boyutta olmadığı nanofilmler, nano tabakalar ve nano kaplamalar gibi) ve nano boyutta hiçbir şekilde sınırlı olmayan üç boyutlu. Bu materyaller nanokompozit yapıya sahiptir (Ashby ve ark., 2009).

Nanomalzemelerin boyutları, yüzey yapıları ve parçacıklar arası etkileşimleri bu malzemelere benzersiz özellikler kazandırmakta ve geliştirilebilen performansları nedeniyle de yaygın olarak kullanılabilirler. Nanomalzemelerde atomların yüksek bir yüzdesinin yüzeyde olması, daha yüksek kimyasal aktiviteye sahip olmalarına (Liu ve ark., 2005) neden olmaktadır. Günümüzde, mevcut KFE sorbentlerine alternatif olarak daha verimli, uygun maliyetli ve çevre dostu nanomalzemelerin kullanıldığı prosedürler geliştirilmiştir (Lucena, 2011; Alberti, 2012). Bu tür çalışmalarda kullanılan nanomalzemelerin başlıcaları; metal, metal oksit ve manyetik nanopartikülleri içeren metal bazlı nanomateryaller, karbon nanotüp, grafen/grafen oksit ve fulleren gibi karbon

bazlı nanomateryaller, silikonlu nanomateryaller, organik polimer bazlı nanomateryaller ve moleküler baskılı polimer (MIP) nanomateryallerdir. Bütün bu nanomateryaller, çeşitli KFE uygulamalarında nanosorbentler olarak kullanılmaktadır.

2.7. Metal Bazlı Nanomateryaller

2.7.1. Metal nanomateryaller

Metal nanopartiküllerin sentezi ve karakterizasyonuna dayanan çalışmalar, malzeme kimyasının önemli bir araştırma alanıdır. Altın, gümüş, platin, paladyum, indiyum, titanyum, molibden, bizmunt, nikel, çinko, demir ve silis gibi metal nanopartiküllerin nanoteknoloji alanındaki uygulamaları önemli hale gelmiştir. Metal nanopartiküller, sahip oldukları bu üstün özellikler nedeniyle günümüzde özellikle elektronik, malzeme bilimi ve nanotıp gibi teknolojilerde geniş kullanım alanına sahip olmuştur (Beykaya ve Çağlar, 2016). Metal nanopartiküllerin hazırlanması genellikle stabilize edici bir ajan varlığında uygun bir metal tuzunun ıslak kimyasal indirgenmesine dayanmaktadır. Oluşan metal nanopartikülün boyutları ve şekilleri, reaksiyon koşulları tarafından kontrol edilebilmektedir. Küresel formları en yaygın olarak hazırlanan metal nanopartikül formlarıdır. Bunun yanı sıra çubuk benzeri şekiller, küp, altıgen ve hatta içi boş formları da hazırlanabilmektedir (Tauran ve ark, 2013).

Metalik nanopartiküller arasında özellikle altın, gümüş ve platin gibi metal nanopartikülleri sahip oldukları kimyasal stabiliteleri nedeniyle sorbent olarak geniş ilgi görmüştür (Pradeep ve Anshup, 2009). Farklı spesifik gruplar içeren moleküller, bu nanopartiküllere iyi organize olmuş ve kendiliğinden toplanan tekli tabakalar oluşturabilmek için adsorbe olurlar. Örneğin tiyol ve amino gruplarına sahip olan biyomoleküller, altın nanopartiküllere (AuNP) kendiliğinden adsorbe olabilirler. Bu nedenle, örnek hazırlama sorbentleri olarak metalik nanopartiküller tercih edilmektedir (Niemeyer, 2001).

2.7.2. Metal oksit nanomateryaller

Yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek kimyasal kararlılık gibi benzersiz özellikleri nedeniyle farklı inorganik nanopartiküller içeren metal oksit

nanopartiküller, KFE uygulamalarında sorbent olarak oldukça ilgi çekmiştir. Bunlar arasında, Fe_3O_4 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MnO , NiO , ZnO , SiO_2 ve CeO_2 gibi bazı nanopartiküller, ya kendi formlarında ya da farklı fonksiyonel gruplarla modifiye edilerek kullanılmaktadır. Literatürde yapılan birçok çalışmada, çeşitli nanometre boyutlu metal oksitlerin yüksek derecede seçici ve hassas sorbent oldukları belirtilmiştir (Hua ve ark., 2012).

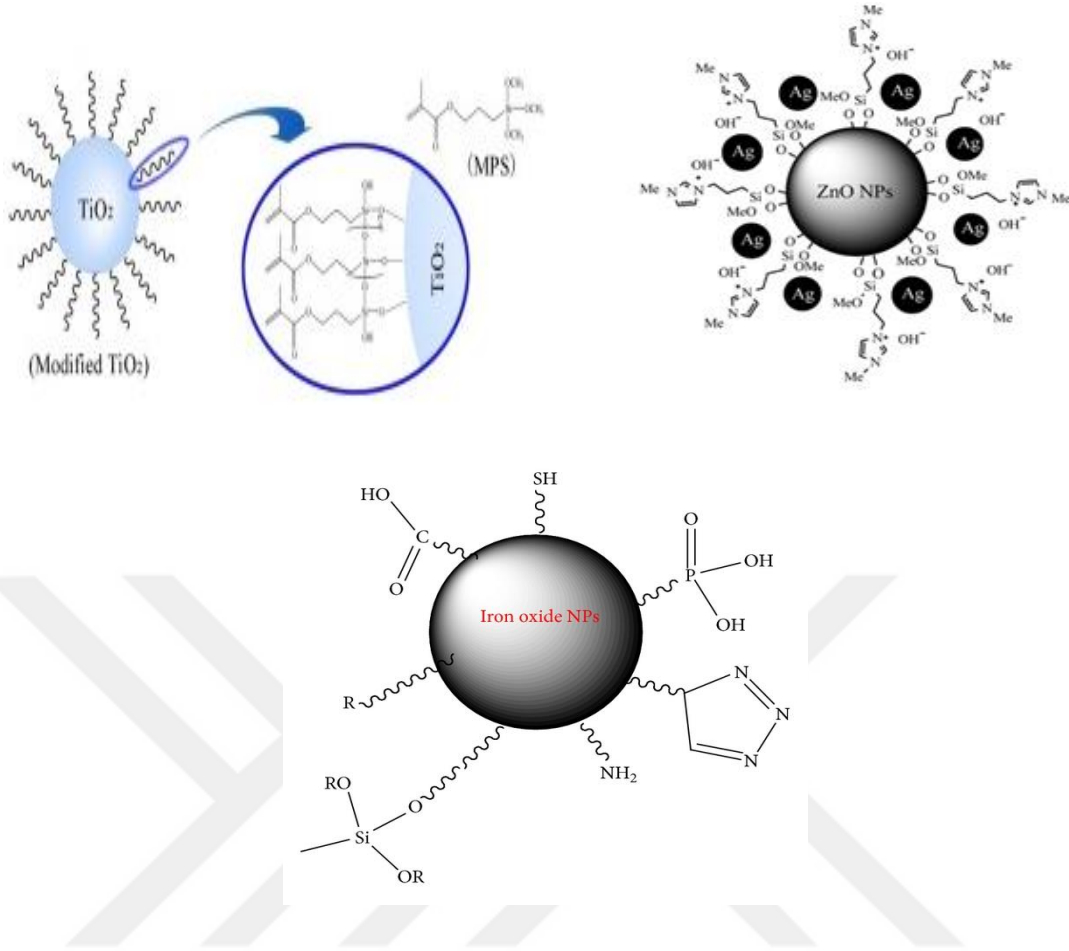
Yarı iletken fotokataliz, çevresel organik kirleticilerin ve toksiklerin fotodegradasyonunda kullanılan ileri fizikokimyasal süreçlerden biridir. Bu tür uygulamalarda, TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS ve Fe_2O_3 gibi nanopartiküller yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal oksit yarı iletkenler arasında özellikle çinko ve titanyum oksitkimyasal stabilite ve etkin fotokatalitik özellikleri nedeniyle oldukça yoğun ilgi çekmiştir (Gnanaprakasam ve ark., 2015). Çinko ve titanyum oksitoldükça benzer bant aralıklarına (ZnO , 3.37 eV ve TiO_2 , 3.2 eV) sahip, ucuz, toksik olmayan ve çok etkili yarı iletken fotokatalizörler olarak bilinirler. Son yıllarda, modifikasyon ile fotokatalitik aktivitenin geliştirilmesine yönelik çalışmalar araştırmacılar tarafından yapılmaktadır (Pant ve ark., 2013).

Titanyum ve çinko oksit nanomalzemeler birçok alanda kullanılmaktadır. Örneğin çinko oksit optik ya da biyolojik sensör olarak, manyetik ve gaz algılama gibi çeşitli alanlarda, güneş enerjilerinde, seramiklerde ve fotodedektörlerde kullanılmaktadır. Kalamın losyonu çinko oksit tozlarından yapılmaktadır. Ayrıca kremlerde ve deri hastalıklarının tedavisinde kullanılan ilaçlarda kullanılmaktadır. Betonun üretiminde ve kahvaltılık gevrekler gibi gıda ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Seramik endüstrisinde ve kaplama maddesi olarak çeşitli boyalarda da kullanılmaktadır (Zhao ve Edward, 2018). Titanyum oksit ise, sahip olduğu üstün fotokatalitik özelliği nedeniyle antiseptik ve antibakteriyel bileşiklerin yapısında kullanılmaktadır. Organik kirleticilerin ve mikropların parçalanmasında, UV ışınlarından korunmak için UV-resistant materyali olarak, yazıcıların boylarında, kendiliğinden temizlenen seramiklerin ve camların yapısında, güneş kremi, beyazlatıcı krem, gece ve gündüz kremi gibi kozmetik ürünlerde ve kağıdın saydamlığını iyileştirmek için kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Shaheed ve Hussein, 2015). Titanyum ve çinko bileşikleri, inorganik antimikrobiyal ajanlar olarak da kullanılmaktadır. Çevre kirleticilerin

eliminasyonunda, antibakteriyel doplarda ve kendini temizleyen yapılarda, mükemmel fotokatalitik özelliklere sahip yarı iletkenler olarak kullanılmaktadırlar. Eşsiz antibakteriyel özellikleri, tıbbi cihazlar ve sıhhi tesisat yüzeylerindeki uygulamaları için de önemli bir aday haline getirir (Stoyanova ve ark., 2013).

Yüksek yüzey alanlı titanyum ve çinko oksitlerin sahip oldukları önemli uygulamalarından biri de sahip oldukları yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle farklı matrislerde eser türlerin tayinlerinde sorbent olarak kullanımlarıdır (Habila ve ark., 2016). Farklı reaktiflerle nanometre büyüklüğündeki metal oksitlerin yüzeyleri modifiye edilerek, istenilen analitler ile etkileşimleri sağlanılmaktadır. Bu modifikasyon işlemlerinde reaktif ya da reaktifler ya nano metal sorbentlere kimyasal olarak (immobilizasyon) ya da fiziksel olarak bağlanmadır (impregnasyon) (Lemos ve ark., 2008). Fiziksel bağlanma, pratikte hazırlanması daha basit olanıdır. Immobilizasyon olarak bilinen kimyasal bağlanma ise, reaktif ve sorbent arasındaki kovalent bağlardan dolayı daha yüksek bir ömür sağlamaktadır (Liu ve ark., 2005). Şekil 3’de bazı metal oksitlerle yapılan yüzey modifikasyonlarının şematik gösterimi görülmektedir.

Son yıllarda bu metal oksitlerin eser analiz tayinlerinde sorbent olarak kullanımı, oldukça popülerlik kazanmıştır. Tüm yapılan bu çalışmalar, metal oksit nanomalzemenin KFE uygulamalarında sorbent olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Zhou ve ark., 2009; Huang ve ark., 2007; Ghaedi ve ark., 2014).



Şekil 3. Bazı metal oksitlerin yüzey modifikasyonlarının şematik gösterimi (Mohavedi ve ark. 2014; Dave ve Chopda, 2014; Qi ve ark., 2017).

2.7.3. Metal oksit nanomalzemelerin sentezlenmesinde kullanılan yöntemler

Metal oksitlerin büyüklüğü ve şekli, adsorpsiyon performansını etkileyen en önemli faktörlerdir. Şekil kontrollü, yüksek kararlılık ve monodispers metal oksit nanomalzemeleri elde etmek için çeşitli sentetik yöntemler kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme, termal parçalama, mikroemülsiyon, sonokimyasal ve hidrotermal sentezler bu amaçla başlıca kullanılan yöntemlerdir.

Birlikte çöktürme yöntemi: Birlikte çöktürme yöntemi, sulu ortamdaki nanopartiküllerin sentezi için uygulanan kolay ve basit bir yöntemdir. Sentezlenen nanomalzemelerin özellikleri pH, kullanılan tuzların cinsi, miktarı ve reaksiyon sıcaklığı gibi başlangıç reaksiyon parametrelerinin kontrol edilmesi ile belirlenir. Birlikte çöktürme yöntemi, Fe_3O_4 (magnetit) veya $\gamma-Fe_2O_3$ (maghemit) gibi nano partiküllerinin

elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, Fe(II) ve Fe(III) tuzlarının bazik ortamda çöktürülmesine dayanmaktadır. Bu taneciklerin boyutları ve şekli, kullanılan tuzlara (klorürler, sülfatlar, nitratlar, perkloratlar), Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının oranlarına, reaksiyon sıcaklığına, pH'a ve karıştırma hızına bağlıdır. Bu reaksiyon koşulları ayarlanarak, istenilen özellikte nano malzemeler sentezlenebilmektedir (Gündoğdu, 2016). Ayrıca, birlikte çöktürme reaksiyonlarında ortama dekstran ve polivinil alkol gibi farklı sürfaktantların (yüzey aktif madde) eklenmesiyle, farklı boyutlarda nano partiküllerin sentezlenebilmektedir (Lida ve ark., 2007).

Termal ayrıştırma yöntemi: Termoliz yöntemi olarak da bilinen termal ayrıştırma yöntemi, yüksek sıcaklık kullanılarak organik çözücü ortamında farklı tipteki öncül bileşimlerin oksitlenmesine ve parçalanmasına dayanır. Bu yöntemde, reaksiyon genellikle endotermiktir ve kimyasal bağların kırılması için yüksek ısının uygulanması gerekir. Nanokristallerin parçacık boyutları, sıcaklığa ve kaynama sürelerine bağlı olarak değişir (Navaladian ve ark., 2007). Örneğin demir oksit manyetik partikülleri, bu yöntem ile organik fazda (oleik asit gibi) parçalanarak hazırlanabilmektedir.

Mikroemülsiyon yöntemi: Mikroemülsiyon termodinamik olarak kararlı ve birbirleriyle karışmayan yağ ve su karışımının, yüzey aktif madde ortamında dağılmasına dayanır. Mikroemülsiyon prosesi yüzey aktif madde ve sonuçta meydana gelen arayüzeyleri kullanılarak, iki karışmayan seviyenin (genellikle su ve yağ çözücüsü) termodinamik olarak kararlı ve homojen bir dağılımının oluşmasına dayanır. Mikroemülsiyon, nanoyapıların oluşması için boyutu kontrol eder. Yağ içinde su mikroemülsiyonunda parçacıklar yüzey aktif madde tarafından sarılarak sıvı içine dispers olurlar. Bu parçacıkların miseller içinde büyümesi sağlanır (Vidal-Vidal ve ark., 2006). Elde edilen miselin boyutları su ve yüzey aktif maddenin molar oranlarına göre ayarlanabilir.

Sono-kimyasal yöntem: Sono-kimya nano bileşikleri hazırlamak için kullanılan eski tekniklerden biridir. Bu teknik, çözeltilere yüksek yoğunluklu ultrason radyasyonunun uygulanmasına dayanmaktadır. Uygulanan ultrasonlama işlemi sayesinde, akustik kaviteasyonlar oluşturulmaktadır. Kaviteasyon, bir sıvıda kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve çökmesidir. Yüksek yoğunluklu ultrasonik dalgaları sayesinde sıvı

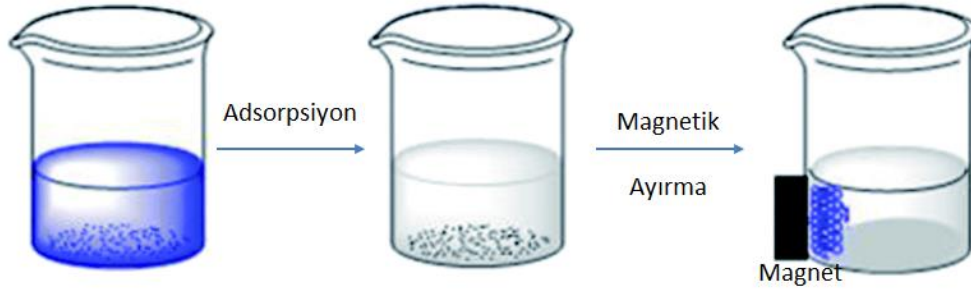
içinde balonlar oluşturulup büyümeleri ve ardından kavitasyonlar oluşturmaları sağlanır. Kabarcıklığın büyümesine yol açan aşama, çözünen buharın kabarcık hacmine difüzyonu yoluyla gerçekleşir. Kabarcıkların boyutları maksimum değerlerine ulaştığında da oluşan baloncuklar çöker. Sonokimyasal reaksiyonlarda, bir sıvı içinde bulunan kimyasal türlerin ultrasonik etki ile kabarcıklar halinde çökmesi, büyümesi ve şekillenmesi ile nanoyapılı malzemeler elde edilmektedir (Esen, 2011). Oluşan ultrasonik kavitasyonlar, çok parçacık yüzeylerinde malzeme transferini iyileştirmektedir. Bu etki sayesinde daha muntazam dağılımlı ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip nano malzemeler üretilmektedir (Gedanken, 2004).

Hidrotermal yöntem: Hidrotermal reaksiyonlar, kapalı bir sistemde atmosferden daha büyük bir basınçta ve oda sıcaklığı üzerinde uygun bir çözücü varlığında (sulu veya susuz) gerçekleşen heterojen reaksiyonlar olarak tanımlanır. Çözücü olarak su kullanılırsa hidrotermal, organik bir çözücü kullanılırsa solvotermal yöntemler olarak adlandırılır (Esen, 2011). Sıcaklık, basınç ve mineralleştiriciler bu yöntemde istenen fazların oluşmasına ve çözünürlüğün artmasına yardımcı olur. Mineralleştiriciler çözünür kompleksler oluşturarak, başlangıç maddelerin çözünürlüklerini arttıran kompleks ajanlardır. Bu uygulama sayesinde, taneciklerin partikül boyutları kontrol edilerek yüksek saflıkta ürünler elde edilebilmektedir (Ay, 2010). Hidrotermal yöntemler hariç kullanılan diğer yöntemlerde, kristal formda nano boyutlu metal oksit nanomalzemelerin sentezi için oldukça yüksek sıcaklıklara (>500 °C) ihtiyaç duyulur. Diğer yöntemlere kıyasla saf ve kristal yapıda, homojen tanecik boyutuna sahip metal oksit nano malzemelerin daha düşük ısıda ve kısa sürede sentezlenmesi, hidrotermal sentez yönteminin sağladığı önemli avantajlardandır.

2.7.4. Manyetik nanomalzemeler

Manyetik nanopartiküller, dış manyetik alan kullanılarak ortamdan ayrılmanın sağlandığı yeni bir nanosorbent sınıfıdır. Manyetik katı faz ekstraksiyonunda (MKFE) nano çaplı manyetik sorbentler, uygulanan manyetik alan tarafından orijinal matristen çok hızlı bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Kullanılan nano sorbentlerin manyetik özelliklere sahip olması, KFE uygulamalarında kullanılan en ilgi çekici sorbentlerden biri haline getirmiştir. Faz ayırımları, manyetik nanosorbentlerin bir dış manyetik alan

tarafından kolay bir şekilde ayrılmasıyla gerçekleştirilmektedir (Şekil 4). Manyetik desteklerin tayin edilecek olan türün çözelti ortamından santrifüjleme, süzme gibi işlemlere gerek duyulmadan, bir mıknatıs yardımıyla kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi, uygulamaların daha pratik ve ekonomik olmasına imkân sağlamaktadır (Yılmaz ve Soylak, 2016).



Şekil 4. Manyetik ayırmaya dayanan katı faz ekstraksiyon tekniği (Li ve ark., 2014).

Manyetik nanosorbentlerin tutma kapasitelerinin, yüzey alanlarının ve analitlere olan seçiciliklerinin yüksek olması KFE uygulamalarında yaygın kullanılan bir sorbent olmalarını sağlamıştır. Bu amaçla Fe_3O_4 (magnetit) ve $\alpha-Fe_2O_3$ (maghemit) gibi demir oksitler, Fe ve Co gibi toz metaller, $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ ve $CoFe_2O_4$ gibi spinel yapıda ferrimagnetler, $CoPt_3$ ve $FePt$ gibi alaşımlar katı faz ekstraksiyon çalışmalarında kullanılmaktadır. Manyetik nanopartiküller arasında, demir oksit nanopartikülleri (magnetit ve maghemit) sentez kolaylığı, düşük maliyeti ve biyoyumlulukları nedeniyle çok daha fazla ilgi görmüştür (Khan ve ark., 2016; Soylak ve Yılmaz, 2015).

2.8. Karbon Bazlı Nanomateryaller

Karbon nanomalzemelerin nanosorbent olarak uygulanması fulleren C60'ın 1985'te keşfedilmesiyle başlamıştır (Kroto ve ark., 1985). Eşsiz özelliklere sahip olan yeni karbon bazlı nanomalzemelerin, eser türlerin tayinlerinde sorbent olarak kullanımlarına dayanan çok sayıda uygulamaları bulunmaktadır. Karbon nanomalzemelerin nanosorbent olarak uygulanması esas olarak karbon nanotüpler (CNT), Grafen (G), Grafen oksit (GO) ve fullerenler üzerinde odaklanmıştır (Pyrzyska, 2010).

2.8.1. Karbon nanotüp (CNT)

1991'de keşfedildikten sonra CNT'ler benzersiz özelliklerinden dolayı büyük dikkat çekmiştir. CNT'ler, grafen tabakalarının bir tüp biçiminde silindir şeklinde katlanmasıyla elde edilen ve uzunlukları birkaç mikrondan birkaç nanometreye kadar değişen karbonlu yapılardır. Yapıda bulunan C atomları sp^2 hibritleşmesine sahiptir. CNT'ler, katmanlarına göre tek duvarlı (SWNT), iki duvarlı (DWNT) ve çok duvarlı (MWNT) şeklinde sınıflandırılır. Yüksek yüzey alanı, yüksek pi-pi etkileşimleri, nispeten daha düşük fiyat, daha kolay erişilebilirlik ve kolay işlevselleştirebilme gibi üstünlükleri nedeniyle sorbent olarak ilgi çekicidir. Bu avantajları nedeniyle CNT'ler (özellikle MWNT'ler), son yıllarda KFE uygulamalarında metal iyonlarının, organik ve organometalik bileşiklerin tayinlerinde kullanılan büyük analitik potansiyele sahip sorbentlerden biri haline gelmiştir (Tuzen ve Soylak, 2007; Soylak ve Ünsal, 2010).

2.8.2. Grafen ve grafen oksit (G ve GO)

Farklı şekillerde dizilen karbon atomları farklı yapılar oluşturmaktadır. Elmas ve grafit gibi grafende karbonun allotroplarından biridir. Karbon bazlı bir malzeme olan grafen, sp^2 hibritleşmesi yapabilen karbon atomlarının altılı bal peteği şeklinde düzenlenmesiyle oluşan iki boyutlu kristal ağ yapısına sahip nanomateryallerdir. Grafen çelikten çok daha kuvvetli ve şu ana kadar elde edilebilen en ince maddedir. Grafen, ısıyı ve elektriği iletebilen son derece hafif malzemedir. Ancak bu olağanüstü malzemenin kırılma mukavemeti yüksektir. Grafen sensör, fotodedektör, güneş panelleri, enerji depolama aygıtları, yakıt hücreleri, ısı transfer malzemesi, havacılık ve otomotiv gibi alanlarda kullanılmaktadır. Bu uygulamaların yanısıra grafen, sorbent olarak KFE çalışmalarında da kullanılabilir (Wen ve ark., 2014).

Grafen oksit karboksil, hidroksil, keton ve epoksi fonksiyonel grupları gibi çok çeşitli fonksiyonel grupları içeren bir grafit tabakadır. Gelişmiş su dispersibilitesi, yüksek yüzey alanı, yüksek mekanik mukavemeti ve çok yönlü yüzey modifikasyonu nedeniyle araştırmacılar tarafından ilgi çekici bulunmuştur. Bu tür yapıların çeşitli moleküllerle modifiye edilmesi ile seçicilikleri daha da arttırılabilmektedir. Geniş yüzey alanı ve birçok reaktif gruba sahip fonksiyonel gruplarla kolayca modifiye edilebilme özelliği

grafen oksit'i kimyasal analizdeki uygulamalar için ideal yapmaktadır (Dreyer ve ark., 2014). Kimyasal buhar çöktürme, mekanik ve sıvı faz pullandırma, silisyum karbür'ün bozundurulması ve grafen oksidin kimyasal olarak indirgenmesi gibi yöntemlerle grafen üretilmektedir. Grafen'in sahip olduğu düşük su dağılıbilirliği, sorbent olarak KFE uygulamalarında çok büyük ilgi görmesine engel olmaktadır. Ayrıca, grafen'in grafen oksit'e nazaran organik bileşiklerin veya metallerin adsorplanmasını engelleyebilen güçlü van der Waals etkileşimleri nedeniyle çözünürlüklerinin düşük olması gibi dezavantajı da bulunmaktadır. Grafen oksit ise büyük miktarda oksijen atomu içerir. Bu nedenle grafen oksit daha hidrofilik özelliştir. Yüzeylerindeki bu zengin fonksiyonel gruplar nedeniyle birçok hedef analitlerle hidrojen bağı veya elektrostatiki etkileşimler yapabilir. Bu nedenle grafen'in grafen oksit'e dönüştürülmesiyle elde edilen yapılar sorbent olarak daha yaygın kullanılmaktadır (Liu ve ark., 2011).

2.8.3. Fulleren

Karbon'un allotroplarından olan (özellikle C60 ve C70) karbon nanoyapılı fullerenler 5 ya da 6 elemanlı karbon halkaları içeren içi boş küre, elipsoid veya tüp şeklindeki nanoyapılardır. Fullerenler, süperiletkenlik, fotooptik, biyokimya, malzeme mühendisliği veya kataliz gibi birçok alanda potansiyel uygulamalara alanlarına sahiptir. C60 molekülünün geometrik yapısı pentagonal ve hegzagonal halkalardan oluşur (Chwastowska ve ark., 2008). C60 yapısı, küresel yüzey üzerinde düşük elektron delokalizasyonu sunmasıyla karakterize edilir ve bu yüzden C60 bir elektron alıcısıdır. Bu nedenle, elektron donör gruplarına sahip bileşiklerle kolaylıkla yük-transfer kompleksleri oluşturabilir (Valcarcel ve ark., 2008). Bu nanomateryallerin en önemli dezavantajları ise, sulu ya da organik ortamlardaki çözünmezlikleri, yüksek fiyat ve daha düşük erişilebilirlikleridir. Bu gibi durumlar, uygulanabilirliklerini nispeten sınırlamaktadır. Ancak düşük agregasyon eğilimleri nedeniyle KFE uygulamalarında sorbent olarak tercih edilmektedirler (Wen ve ark., 2014).

2.9. Silika Bazlı Nanomateryaller

Silikajel'in asidik koşullar altında kararlı olması, şişmemesi, yüksek termal direncinin olması, kolay bulunur ve ucuz olması KFE çalışmalarında tercih edilen

sorbentlerden biri haline getirmiştir. Silika nanopartiküllerin yüzeyindeki silanol grupları, uygun silan komponentleriyle kolaylıkla fonksiyonlaştırılabilir. Farklı ligantların silikajel yüzeye immobilizasyonu ile elde edilen modifiye silika sorbentler, eser türlerin tayinlerinde sorbent olarak kullanılmaktadır. Bu tür materyallerin etkinliği, ligantta bulunan fonksiyonel gruplar ile kompleks yapabilen eser türlerin etkileşimine bağlıdır. Son yıllarda, ligantlar yerine nano çaplı materyaller kullanılmaya başlanmıştır (Peng ve ark., 2014; Xu ve ark., 2016; Srivastava ve Gadhav, 2015). Nanomateryallerin oldukça aktif yüzeylerinin ve geniş yüzey alanlarının olması, silika ile modifiye edilerek sorbent olarak kullanılmasına neden olmuştur. Bu tür çalışmalarda en çok magnetik Fe_2O_3 nanopartikülleri silis ile kaplanarak, eser analitlerin katı faz ekstraksiyon çalışmalarında kullanılmaktadır (Huang, 2008).

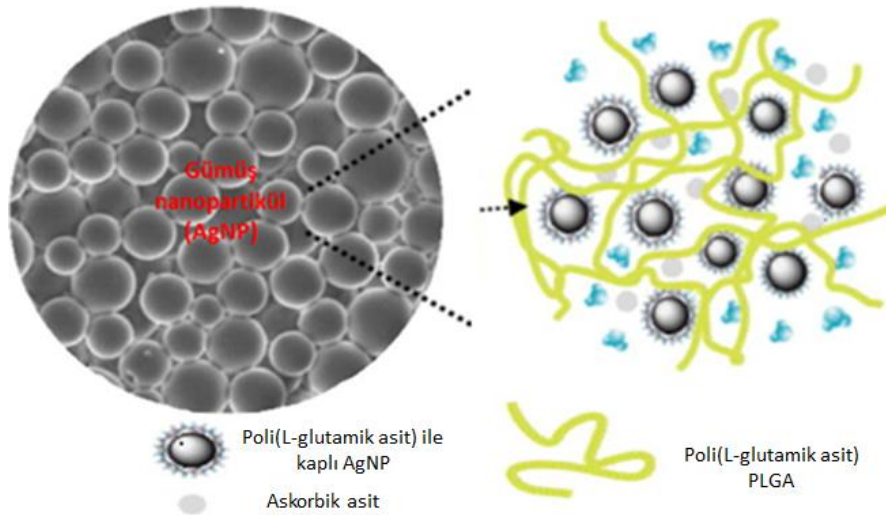
2.10. Polimer Bazlı Organik Nanomateryaller

Organik polimerler, en çok ilgi çeken sorbentlerden biri olarak kabul edilir. İnorganik nanomateryallere emdirilmek için bir matris olarak kullanılabilirdiği gibi, nanokompozitlerin kimyasal, termal, mekanik ve adsorplama özelliklerini ve biyouyumluluklarını daha da geliştirebilmek amacıyla sentezlenmelerinde ve immobilize edilmelerinde destekleyici sorbent materyali olarak kullanılmaktadır.

Geleneksel polimerik sorbentler ilk olarak 1960'larda jel geçirgenlik kromatografisinde kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Sahip oldukları üstün fiziksel özellikleri, adsorpsiyon ve filtrasyon işlemleri için çok popüler bir malzeme haline getirmiştir. Bu malzemeler, endüstriyel atıksulardan veya doğal sulardan organik kirleticilerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu adsorbanlar, geniş yüzey alanı ve mükemmel iskelet mukavemeti gösterirler ve iç yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı gibi temel fizikokimyasal özellikleri polimerizasyon koşulları değiştirilerek ayarlanabilir. Polistiren veya poliakrilik ester matrislerine dayanan sorbentler, en yaygın kullanılan polimerik sorbentlerdir (Pan ve ark., 2009). Polimerik desteklerin seçiminde genellikle mekanik ve termal davranışları dikkate alınır. Ayrıca kimyasal stabilite, biyouyumluluk, optik ve/veya elektronik özellikler ve kimyasal işlevsellikler gibi diğer özellikler, organik esaslı polimerleri belirlemede önemli parametrelerdir.

Fiziksel veya kimyasal (kovalent bağlanma yoluyla) modifikasyonlarla elde edilen polimerik esaslı metal oksit nanopartiküllerin adsorplama yetenekleri daha da iyileştirilmektedir. Fiziksel modifikasyon genellikle yüzey aktif maddeler veya makromoleküllerin metal oksit nanopartiküllerin yüzeyinde adsorblanmasıyla gerçekleştirilir. Bu maddelerin polar grupları, elektrostatik etkileşimler nedeniyle nanopartikül yüzeyine adsorbe edilebilir. Kimyasal modifikasyonda organik polimerler metal oksit nanopartiküllere kuvvetli kovalent bağlar ile bağlanmaktadır. Fiziksel modifikasyon sonucu elde edilen polimerik esaslı metal oksit nanopartiküller, sahip oldukları nispeten zayıf van der Waals kuvvetleri nedeniyle termal ve solvolitik olarak daha kararsızdırlar. Bu nedenle, kimyasal modifikasyon uygulamaları daha kararlı polimerik sorbentlerin elde edilmesi nedeniyle daha çok tercih edilmektedir (Mallakpour ve Madani, 2015).

Nanopartiküllerin yüzeylerinin modifiye edilmesinde kitosan, jelatin, sodyum alginat ve albumin gibi doğal polimerler kullanıldığı gibi, polilaktid (PLA), poliglikolit (PGA), poli(laktit-ko-glikolit) (PLGA), polianhidrit, polisiyanoakrilat, poliglutamik asit, poli malik asit, poli(N-vinil prolidon), poli(metilmetakrilat), poli(vinil alkol), poli(akrilik asit), poli(akrilamit), poli(etilen glikol) ve poli(metakrilik asit) gibi sentetik polimerler de kullanılmaktadır (Nagavarma ve ark., 2012). Şekil 5’de poli(L-glutamik asit) ile kaplanmış gümüş nanopartikülün şematik gösterimi görülmektedir.

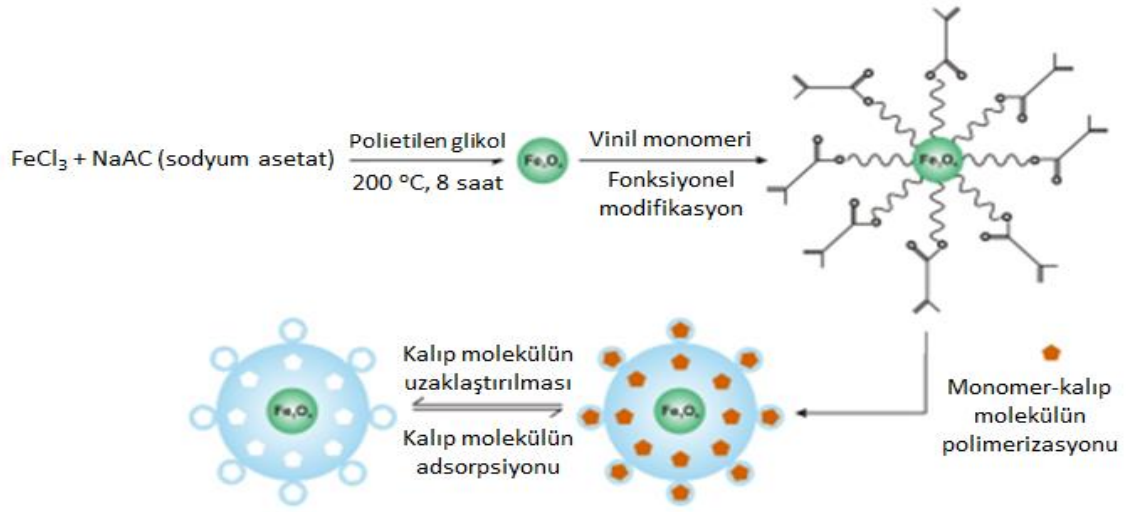


Şekil 5. Poli (L-glutamik asit) ile kaplanmış gümüş nanopartiküller (Stevanovic ve ark., 2014).

2.11. Moleküler Baskılı Polimerik (MIP) Nanomateryaller

MIP'ler, yüksek seçicilikleri nedeniyle iyi bilinen sorbentlerdendir. Uzun süreli kararlılık, aşırı pH ve sıcaklık koşulları altında mükemmel performans ve ayrıca organik çözücülerle kullanılabilmesi gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır. Bu malzemeler, kalıp molekül varlığında bir monomer ve çapraz bağlayıcısının ko-polimerleştirilmesiyle elde edilen çapraz bağlı sentetik polimerlerdir. Polimerizasyon işleminden sonra kalıp çıkarılarak, istenilen analitin tutunmasını sağlayan boşluklu malzemeler üretilir. Elde edilen bu boşluklar sayesinde, sorbentler üzerinde seçici bağlanma bölgeleri oluşturulmakta ve böylece spesifik türleri tutan seçici sorbentler sentezlenmektedir. (Chen ve ark., 2011). MIP oluşum mekanizması, bir sol-jel prosesi veya serbest radikal polimerizasyonu ile olabilir. Fonksiyonel monomer, yaygın olarak kovalent olmayan veya kovalent etkileşimler yoluyla şablon molekülü ile bir kompleks oluşturabilen özel fonksiyonel gruplar içerir. Çapraz bağlayıcının görevi, bu kompleksi kopolimer matriksinin içine çapraz bağlı bağlarla bağlamaktır. Baskılanmış polimer, KFE uygulamalarında hedef analitin matriks ortamından ayrılması için katı destek materyali olarak kullanılmaktadır (Çorman, 2010).

Nanopartikül kullanımına dayanan MIP sorbentlerinin geliştirilmesi sayesinde, nanopartikül içeren moleküler baskılanmış polimerler hedef molekülü seçici bir şekilde tanımaktadır (Şekil 6). Nanopartiküller kullanılarak geliştirilen hedef analitlere özgü ve seçici MIP sorbentlerinin kullanımına dayanan bu uygulamalar daha çok tıbbi ilaçlar, pestisitler, aminoasitler, peptitler, nükleoid bazlar, steroidler ve şekerler gibi küçük yapılı organik türlerin tayinlerinde tercih edilmektedir (Lucena ve ark., 2011).



Şekil 6. Magnetik Fe₂O₃ nanopartikül-molekül baskılanmış polimer (Imp-NPs) sentezinin şematik gösterimi (Dai ve ark., 2012).

2.12. Uranyum ve Toryum Elementleri ve Tayinlerinde Kullanılan KFE metodları

2.12.1. Uranyum ve Toryum elementlerinin önemi

1789 yılında Martin Heinrich Klaproth tarafından keşfedilen Uranyum (U) elementi, 1896 yılında radyoaktif bir element olarak kabul edilmiştir. Doğada serbest halde bulunmayan uranyum, çeşitli elementlerle birleşerek uranyum minerallerini oluşturmaktadır. Uranyum elementi su ve pek çok mineralin bünyesinde farklı derişimlerde bulunur. Uranyum'un yeryüzündeki ortalama konsantrasyonu ise 2-4 ppm arasında değişmektedir. Geniş bir alanda eser derişimler halinde pek çok mineralin içinde bulunabilmektedir. Başlıca uranyum mineralleri uraninit, autinit, pitchblend, tobernit ve koffinittir. Uranyum elementi nükleer enerji santrali yakıtı olarak, üretim reaktörlerinde, plütonyum hidrojen bombası yapımında, nükleer patlayıcı yapımında, zırh kaplama, gemi ve uçak yapımında, seramiğe renk vermek amacıyla ve çeşitli analitik uygulamalarda (uranil asetat gibi) kullanılmaktadır (Eroğlu ve Şahiner, 2017).

Doğadaki uranyum'un %99'unu ²³⁸U, %0,72'sini ²³⁵U ve %0,006'sını ²³⁴U oluşturur. ²³⁵U izotopu uranyum elementinin en önemli izotopudur. Çünkü nükleer

santrallerde nükleer enerji üretiminde uranyum'un bu izotopu kullanılır. Uranyum zenginleştirilerek, yüksek oranda ^{235}U içeren zenginleştirilmiş uranyum elde edilir. Uranyum'un zenginleştirilmesinde gaz difüzyonu, gaz santrifüj ve lazer ayırıştırma yöntemleri en yaygın olarak kullanılan metotlardır (Eskier, 2017).

Radyoaktif bir element olan Toryum (Th) ilk kez 1828 yılında Norveçli mineralog Morten Thrane Esmark tarafından keşfedilmiştir. ^{227}Th , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{231}Th , ^{232}Th ve ^{234}Th toryum'un bilinen izotoplarıdır. Bu izotoplardan ^{232}Th , doğada en yaygın olarak bulunan izotopudur. Uranyum gibi doğada serbest halde bulunmayan toryum, minerallerin bünyesinde bulunur. Toryum'un üretiminde monazit, torit, torianit ve allanit mineralleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Eroğlu ve Şahiner, 2017).

Toryum'un yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonu uranyum'a göre çok daha yüksektir. Ancak kayalarındaki konsantrasyonu oldukça düşüktür. Tek başına nükleer yakıt olarak kullanılmayan ^{232}Th , nükleer reaktörlerde ^{233}U 'e dönüştürülerek kullanılmaktadır. Toryum'un çevreye verdiği zarar uranyum'a nazaran daha az olduğundan, nükleer santrallerde kullanılacak temiz enerji kaynakları olarak kabul edilmektedir. Toryum ayrıca alaşımlarda magnezyum'un direncini arttırmak, yüksek ısıya dayanıklı potaları ve kaliteli kamera merceklerini üretmek amacıyla kullanılmaktadır. Bünyesinde kireç taşı (CaCO_3) bulunan kemik, diş, mercan ya da sedimanların yaşlarını tespit etmek için uygulanan yaş tayini metodunda ^{230}Th izotopu kullanılmaktadır. Bu metotta, kütle spektrometreleri kullanılarak $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ izotoplarının oranları tespit edilerek yaş analizleri yapılmaktadır (Eroğlu ve Şahiner, 2017).

Uranyum ve toryumun tayinleri, sadece endüstriyel uygulamalardaki önemleri açısından değil, enerji ve çevre sorunları açısından da oldukça önemlidir. Farklı ortamlarda bulunan uranyum ve toryum'un sağlıklı bir şekilde analizlerinin yapılabilmesi, çevresel maruziyetlerini değerlendirmede bir araç olarak önemli bir potansiyele sahiptir. Nispeten düşük spesifik aktivitelerine rağmen uranyum ve toryum'un toksik etkileri ve bozunma ürünlerinin radyo toksisiteleri önemli sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Toprakta, kayada ya da suda bulunan bu elementler, çeşitli yollarla insan besin zincirine dahil edilebilmektedirler. İnsanoğlu her zaman doğal radyasyona maruz kalmıştır. Bu nedenle uranyum ve toryumun su, toprak, kum ve kaya

gibi örneklerde belirlenmesi, insanın doğrudan veya dolaylı olarak maruz kaldığı radyasyon seviyelerini tahmin etmek için oldukça büyük bir öneme sahiptir.

Dünya sağlık örgütü (WHO)'ne göre içme sularında bulunması gereken uranyum ve toryum değeri 15 µg/Lya da 1 Bq/L olmalıdır (Rozmaric ve ark., 2009). İçme sularında düzenli olarak radyoaktivite izlemesinin yapılabilmesi için, uranyum ve toryum ölçümlerinin düzenli olarak yapılması gerekir. Bu nedenle analizciler, farklı ortamlarda bulunan uranyum ve toryum'un tayinine yönelik daha hızlı, ekonomik, hassas ve etkili metodlar geliştirme çabası içindedir.

Uranyum ve toryum izotoplarının doğrudan tayinleri çözelti içerisinde İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS), katı örnekte ise Lazer Uygulamalı-İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (LA-ICP-MS) kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Ayrıca florimetre, alfa spektrometresi ve nötron aktivasyon analizi gibi cihazlarla da izotop analizleri yapılmaktadır. Uranyum ve toryum gibi analitlerin analizlerinin daha doğru ve kesin bir şekilde yapılabilmesi, çeşitli ayırma ve zenginleştirme metodlarının analizleri öncesi uygulanması ile mümkün olabilmektedir. Uygulanan bu işlemler sayesinde tayin limitleri daha da iyileştirilmekte, konsantrasyon artışı nedeniyle hassasiyet artmakta ve elde edilen sonuçların doğruluğu ve kesinliği daha da arttırılmaktadır.

KFE teknikleri, uranyum ve toryum'un ayrılması ve zenginleştirilmesinde yaygın olarak tercih edilen önemli tekniklerden birisidir. Yeni geliştirilen KFE teknikleri sayesinde, farklı analitik cihazlarla daha hassas ve güvenilir uranyum ve toryum analizleri analizleri yapılabilmektedir. Bu tür uygulamalarda, yüksek yüzey alanına ve adsorplama kapasitelerine sahip KFE sorbentleri oldukça iyi performans sergilemektedir. Son yıllarda, metal nanooksitlerin farklı ligantlar ya da metal oksitler ile modifikasyonu sonucu elde edilen yeni sorbentlerin sentezine ve uygulamalarına dayanan çalışmalar bilim insanları tarafından büyük ilgi görmeye başlamıştır. Yapılan bu çalışmalar sayesinde, sorbentlerin adsorplama kapasiteleri daha da arttırılmaktadır (Abbasizadeh ve ark., 2013).

Yapmış olduğumuz literatür taraması sonucunda, farklı çözelti ortamlarında bulunan uranyum ve toryumun tayinlerinde nano çaplı metal oksitlerin kullanımına

dayanan KFE uygulamalarının çok yaygın olmadığı görülmüştür. Bu nedenle katı faz ekstraksiyon tekniği ile uranyum ve toryum tayinine dayanan bu tez çalışmamızda, TiO_2/ZnO hibrit metal oksit nanomateryali sorbent olarak seçilmiş ve ICP-MS ile su örneklerinde ultra eser düzeyde bulunan uranyum ve toryumun tayininde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

2.12.2. Uranyum ve Toryum'un tayinine dayanan KFE çalışmaları

Literatür çalışmaları incelendiğinde, çeşitli ortamlarda bulunan uranyum ve toryum'un tayini için farklı KFE tekniklerinin geliştirildiği görülmektedir. KFE temelli yapılan literatür çalışmalarından bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Yousefi ve arkadaşları geliştirdikleri çalışmalarında, 5-nitro-2-furaldehit (fural)'in gözenekli silikaya (MCM-41) modifiye edilmesi ile sentezledikleri yeni sorbenti, uranium(VI) ve toryum(IV) izotoplarının ICP-OES ile sulu çözeltilerden tayinine uygulamıştır. Optimum pH 5.5 (asetat tamponu) olarak belirlenmiş ve eluasyon çözeltisi olarak 1 mL 1.0 mol/L HNO_3 kullanılmıştır. Sentezlenen örneklerin doğruluğunun testi, Montana I Soil katı SRM örneği ve gerçek su örnekleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Yousefi ve ark., 2009).

Soylak ve ark. (2016) fosfor içeren graft polimerinin 4-aminoantipridin ile sentezini gerçekleştirdikten sonra, arsenazo (III) ile U(VI)'un UV-VIS spektrofotometrik tayini öncesi katı faz ekstraksiyon tekniğinde kullanmışlardır. Sorbentin FTIR ve SEM analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. pH, sorbent miktarı, kompleksleştirici reaktif miktarı, numune hacmi, matris etkisi gibi parametreler incelenerek, yöntemin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, GBW07424 toprak ve TMDA-64.2 çevresel su sertifikalı referans materyallerinin analizi ile kontrol edilmiş ve ayrıca yöntem, doğal su ve toprak örneklerine uygulanmıştır.

Sulu örneklerdeki U ve Th'un octadesil bağlı silika kartuşu kullanılarak on-line katı faz ekstraksiyonuna dayanan KFE metodu, Daneshvar ve ark. (2009) tarafından gerçekleştirilmiştir. Uranyum ve toryum elementlerinin 2,3-dihidro-9,10-dihidroksi-1,4-antrakenedion ligandı ile hidrofobik kompleksleri oluşturulduktan sonra, kompleksleri şeklinde KFE sorbenti üzerinde tutunmalarını sağlamışlardır. 0.5 M HNO_3 çözeltisi ile

elue edilen elementler, ICP-OES (U ve Th için dinamik lineer aralık sırasıyla; 1–200 µg/L ve 1-500 µg/L) ile tayin edilmiştir.

O-fenilen dioksidiasetik asit (OPDA)'in Amberlite XAD-2000 polimer matriksine emdirilmesi ile elde edilen reçinenin sulu çözeltilerde bulunan U(VI) ve Th(IV)'un tayinine uygulanmasına dayanan KFE tekniği, Seyhan ve ark. (2008) tarafından yapılmıştır. Reçine üzerine tutunan uranyum ve toryum sırasıyla 0.25 mol/L ve 1 mol/L HCl ile elue edilmiş ve spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Geliştirilen metod, sentetik örneklerdeki ve kaya örneklerindeki uranyum ve toryum'un tayinine uygulanmıştır.

Khalili ve Al-Banna (2015), uranyum ve toryum elementlerinin ekstraksiyonu için humik asit (HA) kullanarak yeni bir katı faz ekstraksiyon tekniği geliştirmişlerdir. Fouer Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR), Elementel Analiz, Termal Gravimetrik Analiz (TGA), X-ray Difraksiyonu ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile HA'in karakterizasyonunu yapmışlardır. U(VI) ve Th(IV) adsorpsiyonu farklı sıcaklıklarda (25.0, 35.0 ve 45.0 °C) ve farklı pH değerlerinde çalkalama tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tayinlerinde UV-VIS Spektrofotometre (10-40 mg/L) kullanmışlardır.

Uranyum ve toryumun çevresel örneklerdeki miktarlarının belirlenmesinde TRU-Spec™ reçinesi ile dolgulu bir kolon kullanarak on-line KFE metodununun uygulanması Truscott ve ark. (2001) tarafından gerçekleştirilmiştir. Elementlerin analizlerinde magnetik sektörlü ICP-MS kullanılmıştır. Katı örneklerin hazırlanmasında kuru yakma, yaş yakma ve mikrodalga ile parçalama tekniklerini uygulamışlardır.

Unsworth ve ark. (2001), yüksek derişimde matriks türlerini içeren sulu örneklerde eser düzeyde bulunan U ve Th'un tayini için, ICP-MS ile birlikte on-line KFE metodunu geliştirmişlerdir. TRU-spec ekstraksiyon reçinesini küçük bir kolona yerleştirerek, örnek giriş sistemine yerleştirmişler ve deniz suyu (NASS-4seawater), yeraltı suyu ve farklı miktarlarda çözünmüş organik karbon içeren (1 ng/mL U/Th, 8 µg/mL humik ve fulvik asitler) su örneklerini kolona enjekte ederek doğrudan tayin etmişlerdir.

Uranyum ve toryum izotoplarının UTEVA ekstraksiyon kromatografi reçinesi kullanılarak eş zamanlı akış enjeksiyon analiz (FIA) tekniği ile ayırımlarının yapılmasına dayanan KFE tekniği, Mola ve ark. (2014) tarafından gerçekleştirilmiştir. Uranyum ve toryum izotoplarının kolonda ayırımları sağlandıktan sonra, alfa partikül spektrometresi ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen metod, Uluslararası Atom Enerji Ajansı (IAEA) tarafından sağlanan karşılaştırma örnekleri ile analiz edilerek test edilmiştir.

Yüksek derişimlerde U ve Th içeren NORM örneklerindeki U ve Th izotoplarının α spektrometresi ile tayinleri için yeni bir metod, Casacuberta ve ark. (2012) tarafından yapılmıştır. Yapılan bu çalışma UTEVA reçinesi ile kromatografi ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Çalışmalarında fosfat endüstrisinden elde edilen NORM örneklerini kullanılmışlardır. UTEVA kolonu kullanılarak yapılan bu çalışmada, U ve Th başarılı bir şekilde ekstrakte edilmiştir.

Gladis ve Rao (2002), 5,7-diklorokinolin-8-ol ile modifiye edilmiş naftalin katı fazını hazırlayarak uranyum'un zenginleştirilmesi için kullanmışlardır. Uranyum'un pH 4.5-7.0 aralığında kantitatif olarak tutunduğunu belirlemişlerdir. Çalışmalarında Arsenazo(III) metodunu kullanarak uranyum miktarının tayinlerini spektrofotometrik olarak gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilmiş zenginleştirme prosedürünün validasyonu, standart deniz sediment referans materyalinin analizine başarıyla uygulanmıştır.

Liu ve ark. (2017), sulu örneklerde bulunan U(VI)'un geri kazanımlarının gerçekleştirilebilmesi için 2-pikolamin ile fonksiyonlaştırılmış poli (stiren-ko-maleik anhidrit) reçinesini sentezlemişlerdir. Reçinenin karakterizasyonunu FTIR, Elementel Analiz, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile gerçekleştirmişlerdir. Uranyum tayinlerini Arsenazo (III) metodunu uygulayarak UV-Vis spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirmişlerdir.

Lingamdinne ve ark. (2017), grafen oksit esaslı ters spinel nikel ferrit (GONF) nanokompozit ve indirgenmiş grafen oksit bazlı ters spinel nikel ferrit (rGONF) nanokompozitlerini U(VI) ve Th(IV)'un tayini için kullanmışlardır. Bu çalışmada, gözenekli GONF ve rGONF nano kompozitleri birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlendikten sonra sulu çözeltilerden U(VI) ve Th(IV)'un uzaklaştırılması için KFE'de

sorbenti olarak kullanılmıştır. Dış manyetik alanla ayrılan analitlerin tayinleri ICP-OES ile gerçekleştirilmiştir.

Kinolin-8-ol (HQ) ile modifiye edilmiş Merrifield klorometillenmiş reçine, Praveen ve ark. (2005) tarafından yeni bir şelatlayıcı polimerik sorbent olarak geliştirilmiştir. Modifiye polimerik reçinenin karakterizasyonu, FTIR spektroskopisi ve element analizleri ile gerçekleştirilmiştir. HQ ile hazırlanan polimerik reçine kullanılarak gerçekleştirilen KFE çalışmasında uranyum için 100 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, Arsenazo III prosedürü ile birlikte deniz sedimenti (MESS-3) ve toprak (IAEA-Soil 7) referans materyalleri ile analiz edilerek test edilmiştir. Ayrıca, geliştirilen yöntem, gerçek toprak ve sediment örneklerinde bulunan U(VI)'ın analizi için başarıyla kullanılmıştır.

Yeni bir pirazol türevi olan 1-fenil-3-metiltiyol-4-siyano-5-akrilikasitkarbamoyl-pirazol (PMTCAACP)'un sentezlenmesi ve toryum (IV)'un tayininde iyon emdirme polimeri olarak kullanılması, Lin ve ark. (2010) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında ilk olarak maleik anhidrit ile silika jel modifiye edilmiştir. İyon baskılama işleminde, Th(IV) PMTCAACP ile komplekslerine dönüştürüldükten sonra, modifiye silikajelin yüzeyine bağlanmış graft polimere baskılanmıştır. 6 M HCl kullanılarak Th(IV) ortamdan uzaklaştırılmış ve böylece Th(IV)'e duyarlı uygun bir IIP (iyon emdirme polimeri) ortamı elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, hazırlanan IIP'nin gerçek numunelerde eser düzeyde bulunan Th(IV)'un UV-vis spektrofotometre ile belirlenmesinde uygun bir KFE metodu olduğu sonucuna varılmıştır.

Su örneklerinde eser miktarlarda bulunan uranyum, toryum ve zirkonyum'un ayrıştırılması ve deriştirilmesi için yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi Ghasemi ve Zolfonoun (2010) tarafından önerilmiştir. Prosedür U(VI), Th(IV) ve Zr(IV) iyonlarının, Arsenazo III ile spektrofotometrik tayinleri öncesi α -benzoin oksim yüklü bir Amberlite XAD-2000 reçinesi bulunan zenginleştirme kolonu üzerinde adsorpsiyonlarına dayanmaktadır. Her biri için zenginleştirme faktörü 100 olarak bulunmuştur. U(VI), Th(IV) ve Zr(IV) için tayin limitleri sırasıyla 0.50, 0.54 ve 0.48 $\mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir. Geliştirilmiş adsorbanın uygulanabilirliği sentetik deniz suyu, doğal sular ve seramik örnekleri kullanılarak incelenmiştir.

Abdi ve ark. (2017), U(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda polipirol adsorbanının etkisini araştırmışlardır. Polipirol adsorbanı, polietilen glikol, sodyum dodesilbensulfonat ve sũrfaktan olarak setiltrimetilamonyum bromũr ile oksidant olarak demir (III) klorũr'ũn kullanılmasıyla kimyasal olarak sentezlenmiştir. Adsorbanın ȳzellikleri SEM ve FTIR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen polimer ile uranyum'un adsorpsiyonu için, pH, temas sũresi, başlangıç metal iyonu konsantrasyonları, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin çalkalama sistemindeki etkisi incelenmiştir.

Amidoksim (AO)'in SBA-15 adsorbanı ile fonksiyonlaştırılması ile elde edilen AO @ SBA-15 adsorbanı, Ji ve ark. (2017) tarafından sentezlenmiş ve uranyum iyonunun sulu ȳzeltelerden adsorbe edilmesinde kullanılmıştır. Bu adsorban, azot atmosferi altında siyanoetil ve hidroksilamin'in reaksiyonu ile sentezlenmiştir. AO-fonksiyonelleştirilmiş SBA-15 adsorbanının adsorplama kinetiği, termodinamiği, seçiciliği ve yeniden kullanılabilirliği, farklı çalışma koşulları altında çalkalama yȳntemi kullanılarak araştırılmıştır.

Eosin B ve Amberlite IRA-410 reçinesi kullanılarak yeni bir şelatlayıcı polimerik reçine, Hosseini ve Hosseini-Bandegharai (2010) tarafından sentezlenmiştir. Emdirme prosesi, FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Eosin B ile emdirilmiş reçine, U(VI) ȳzerinde Th (IV)'ũn iyi bağlanma affinitesine sahip olduğunu gȳstermiřtir. Çeşitli fizikokimyasal parametrelerin Th (IV) 'ũn geri kazanımı ȳzerindeki etkisi hem statik hem de dinamik yȳntemlerle optimize edilmiştir. Kolon ekstraksiyonu için zenginleştirme faktȳrũ 100 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yȳntemin Arsenazo III prosedũrũ ile doğruluğu, sentetik olarak hazırlanan deniz suyu numunesinin ve jeolojik referans materyallerinin analizleri ile test edilmiştir.

Sulu ȳzeltelerde bulunan uranyum'un tayini için, fonksiyonelleştirilmiş SBA-15 mezo-gȳzenekli silis parçacıklarının N-propilsalisilaldimin ve etilendiamin-propilsalisilaldimin (SBA/SA ve SBA/EnSA) Schiff bazları kullanılarak hazırlanması ve bu adsorbanın FTIR, element analizi, TGA, XRD (X-Işını Difraktometresi), TEM (Transmisyon Elektron Mikroskobu) ve SEM teknikleri ile karakterizasyonu, Dolatyari ve ark. (2016) tarafından yapılmıştır. Bu adsorbanlar kullanılarak, su ȳrneklerinden U(VI) iyonlarının katı faz ekstraksiyonundaki adsorplama potansiyelleri incelenmiştir. Adsorbe

olmuş uranyum iyonları 1 mL 0.1 mol/L nitrik asit çözeltisi ile adsorbandan elue edilmiş ve ICP-OES ile tayin edilmiştir. Çalışmalarında uranyum için zenginleştirme faktörünü 200 olarak belirlenmiştir.

Grafen oksitin fenantrolin diamid (GO-PDA) ile fonksiyonelleştirilmesiyle elde edilen yüksek verimli bir sorbent, Li ve ark. (2018) tarafından hazırlanmıştır. Bu çalışmada, GO-PDA adsorbanının U(VI) ve Th(IV)'ün ayrılması ve zenginleştirilmesinde çalkalama tekniği ile uygulaması değerlendirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, GO-PDA'nın nükleer atık yönetimi ve nükleer yakıt geri dönüşümü için büyük bir değere sahip olan güçlü asidik atık çözeltilerindeki U(VI) ve Th(IV) 'ün verimli bir şekilde ayrılması için umut verici bir sorbent olduğu belirtilmiştir.

Grafen oksit (GO) ile kompleksleşme yoluyla Th(IV)/U(VI) 'nın ayrılmasına dayanan bir çalışma Jiang ve ark. (2015) tarafından yapılmıştır. pH, iyonik mukavemet, temas süresi ve inorganik ligandların seçimi gibi farklı adsorpsiyon koşulları, GO'deki U(VI) üzerine Th(IV) için seçiciliği etkileyen faktörler olarak incelenmiştir. Ayrıca, Th(IV)/U(VI) sisteminde GO tarafından sergilenen seçici davranışların mekanizmalarını aydınlatmak için SEM-EDS, FTIR, XPS ve XRD ile analizleri yapılmıştır. Yapılan bu çalışmanın, GO ve fonksiyonelleştirilmiş GO materyalleri ile yapılacak çalışmalarda Th (IV)/U(VI) ayrımının daha da geliştirilmesi için önemli bilgiler sağladığı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir.

Alipour ve ark. (2016), 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (TMPTMS) ile fonksiyonlaştırdıkları yeni polivinil alkol/titanyum oksit/çinko oksit (PVA/TiO₂/ZnO) nanofiber adsorbanını elektrospin metodu kullanarak sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu PVA/TiO₂/ZnO/TMPTMS nanofiber adsorbanını toryum'un sulu çözeltideki adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Adsorbanın karakterizasyonu Yüzey Karakterizasyonu Brunauer-Emmett-Teller (BET), FTIR ve SEM analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Toryum'un adsorplama kapasitesine uranyum, nikel, kadmium, bakır, demir ve alüminyum gibi metal iyonlarının etkisi incelenmiştir.

Mangan dioksit ile etkinleştirilmiş grafen oksit (GOM), Pan ve ark. (2016) tarafından kristalografik MnO₂'in grafen oksit (GO) yüzeyinde sabitlenmesiyle hazırlanmış ve sulu çözeltilerden toryum/uranyum iyonlarının eşzamanlı olarak

uzaklaştırılması için adsorban malzeme olarak kullanımı araştırılmıştır. Yapılan bu çalışma ile, GO'in yüzeyine uygun bir şekilde metal oksitlerin katılmasıyla GO'lerin adsorpsiyon özelliklerinin daha da iyileştirildiği sonucuna varılmıştır.

El-Maghrabi ve ark. (2017), uranyum'un giderimi için oda sıcaklığında homojen bir sonikasyon yöntemi kullanarak, oksijenli fonksiyonel grupları olan ferberit-grafen nanokompozitini manyetik nanokompozit olarak hazırlamışlardır. Manyetik grafen esaslı ferberit nanokompoziti basit, düşük maliyetli ve endüstriyel etkili yöntem olarak tanımlanmıştır. Tasarlanan nanomateriyallerin mikroyapısı ve morfolojisi XRD, Raman, FTIR, TEM, EDX (Enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi) ve ayrıca nano parçacıkların manyetik özellikleri VSM (titreşimli örnek magnetometresi) ile incelenmiştir. Hazırlanan nanokompozitler, sulu çözeltilerdeki uranyum iyonlarının tayini için yeni bir adsorban olarak tanıtılmıştır.

Merkapto ile modifiye edilmiş yeni bir polivinil alkol (PVA)/titanium oksit (TiO₂) nanofiber adsorbanı Abbasizadeh ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Bu çalışmada, ilk olarak, TiO₂ nanopartiküllerin yüzeyi 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (TMPTMS)'in SH fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiştir. Daha sonra, yeni mezopor PVA/TiO₂/TMPTMS kompozit nanofiberler elektrospinning yöntemi ile sentezlenmiş ve uranyum ve toryum'un sırasıyla pH 4.5 ve 5'de adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. TiO₂ ve merkapto içeriği, adsorban miktarı, pH, temas süresi, U(VI) ve Th(IV) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli değişkenlerin geri kazanıma etkisi, çalkalama çalışmalarında incelenmiştir. Adsorbanın SEM, FTIR ve BET ile analizleri yapılarak karakterizasyonu yapılmıştır (Abbasizadeh ve ark., 2013).

Yeni bir elektrospun polivinil alkol (PVA)/ZnO nanofiber adsorbanı Hallaji ve ark. (2015), U(VI), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının sulu çözeltilerden KFE çalkalama tekniği ile adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Sorbentin karakterizasyonu FTIR, SEM, BET ve termal gravimetrik analiz (TG) cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Mirzabe ve Keshtkar (2015) FTIR, SEM ve BET analizleri ile sentezlenen PVA/Fe₃O₄/SiO₂/APTES nanohibrit sorbentini, Th(IV)'un çalkalama uygulaması ile katı faz ekstraksiyonu için kullanılmıştır.

Demir nanopartikülleri (Fe-NP) ve alüminum nanopartiküllerinin (Al-NP) çalkalama sistemi kullanılarak Th(IV)'ün adsorpsiyonuna dayanan yeni bir metod Broujeni ve ark. (2018) tarafından çalışılmıştır. Sentezleme aşamasında hidrotermal sentez tekniğini kullanmışlardır. Karakterizasyonlar için XRD, XRF, SEM, BET ve FTIR analiz cihazlarını kullanmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda, her iki nanopartikülünde Th'un tayininde adsorplama kapasitelerinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Tan ve ark. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, uranyumun sulu çözeltide adsorpsiyonu için magnetik oksin (ferroferrik oksit/oksin komposit) sorbenti kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, pH, kontak zamanı ve sıcaklık gibi parametrelerin uranyum'un adsorplanma verimine etkisi incelenmiştir.

Atta ve Akl (2015) tarafından diakrilamidoksim trietilentetraleovopimaramid (DPAO) Fe₃O₄ magnetik nanopartikülünün yüzey modifikasyonunda kullanılmış ve elde edilen DPAO bazlı magnetik nanopartikül (DPAO-MNP), Th(IV)'ün sulu ortamdaki tayinleri için kullanılmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Gereç

3.1.1 Analizlerde kullanılan cihazlar

İndüktif Eşleşmiş Plazmalı Kütle Spektroskopisi (ICP-MS): Eser düzeyde uranyum ve toryum elementlerinin tayinleri, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Bilim Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Thermo Scientific marka ICP-MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın çalışma koşulları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. ICP-MS cihazının çalışma koşulları.

| | |
|------------------------------|--|
| Tayin edilen izotoplar | ^{238}U ve ^{232}Th |
| ICP-RF power | 1200 W |
| Plazma gaz akış hızı (Ar) | 15 L/dak |
| Taşıyıcı gaz akış hızı (Ar) | 1 L/dak |
| Yardımcı gaz akış hızı (Ar) | 0.7 L/dak |
| Peristaltik pompa devir hızı | 50 rpm |
| Torch | Standard torch |
| Spray Chamber | Kuartz konik Spray Chamber, Peltier soğutmalı |
| Sisleştirici | Meinhard sisleştirici |
| Ara yüzey konları | Nikel |
| Analiz sayısı | 3 |

Taramalı elektron mikroskopu (SEM): Sentezlenen TiO_2/ZnO nanorod hibrit materyalinin morfolojisi ve yapısı, Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (ERNAM)'nde bulunan Carl Zeiss EVO LS 10 marka taramalı elektron mikroskopu cihazı kullanılarak incelenmiştir.

X-Işınları toz difraksiyon cihazı (XRD): TiO_2/ZnO nanorod hibrit materyalinin karakterizasyonu Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (ERÜ TAUM) bulunan Bruker marka AXS D8 Advance model X-Işınları toz difraksiyon cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

RAMAN cihazı: TiO_2/ZnO nanorod hibrit materyalinin karakterizasyonunda Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezinde (ERNAM) bulunan Witec alpha 300 M+ marka 532 nm lazere sahip RAMAN spektrometresi kullanılmıştır.

Hidrotermal Sentez Otoklav Reaktörü: TiO₂/ZnO nanorod hibrit materyalinin sentezi için Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezinde (ERNAM) bulunan 100 mL kapasiteli teflon kaplı hidrotermal sentez otoklav reaktörü kullanılmıştır.

Santrifüj cihazı: Katı fazın sıvı fazdan ayrılması için, Eczacılık Fakültesi Temel Bilimler Ana Bilim Dalı Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Hettich marka Universal 320 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

Ultrasonik Banyo: Analit iyonlarının katı faz tarafından adsorplanmasını sağlamak için, Temel Bilimler Ana Bilim Dalı Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Wisd marka Wise Clean model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Analitik terazi: Tüm katıların tartım işlemleri Temel Bilimler Ana Bilim Dalı Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu marka ATX 224 model analitik terazi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

pH metre: Çözeltilerin pH değerlerinin ölçülmesi için Temel Bilimler Ana Bilim Dalı Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan WTW marka 730 model pH metre cihazı kullanılmıştır.

Etüv: Deneyde kullanılan malzemelerin kurutulması amacıyla 230°C'ye kadar çıkabilen DAIHAN marka WON 155 model etüv kullanılmıştır.

Saf su cihazı: Tüm deneysel çalışmalarda Eczacılık Fakültemizde bulunan Merck Marka Millipore Direct Q5 UV model ultra saf su cihazından elde edilen saf su (iletkenliği 18.2 MΩ.cm) kullanılmıştır.

Mikropipet: Çözeltilerin hazırlanmasında, seyreltme ve kalibrasyon işlemlerinde Temel Bilimler AB Dalı Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan İsolab marka mikropipetler (0.5-10 mL, 10–100 µL ve 100–1000 µL) kullanılmıştır.

3.1.2. Analizlerde kullanılan kimyasallar ve çözeltiler

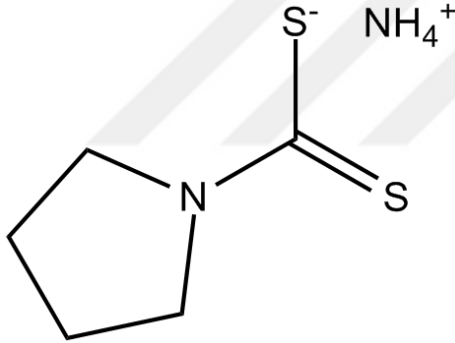
Tez çalışmalarında analitik saflıkta kimyasal maddeler ticari olarak piyasadan temin edildi. Çözeltilerin hazırlanmasında ers osmoz sistemi ile elde edilen saf su kullanıldı.

Titantum(IV) oksit nano partiküller: Sentezlenen hibrit adsorbanda Sigma Aldrich (katalog no:718647-100 G) firmasından temin edilmiş 20 nm partikül boyutuna sahip titantum(IV) oksit nano partiküller kullanılmıştır.

Zn(NO₃)₂·6H₂O: ZnO nanomateryallerinin eldesinde kullanılan çinko nitrat hekza hidrat Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC): Sigma Aldrich (katalog no:P8765-1G) firmasından temin edilmiştir.

% 0.1'lik APDC Çözeltisi: U(VI) ve Th(IV) elementlerinin komplekslerini elde etmek için amonyum pirolidin ditiyo karbamat (APDC) şelatlaştırıcı olarak kullanılmıştır. % 0.1'lik (w/v) olacak şekilde APDC'dan tartılmış ve etil alkol içerisinde çözülerek uygun hacime tamamlanarak hazırlanmıştır. APDC'ın kimyasal yapısı Şekil 7' de gösterilmiştir.



Şekil 7. APDC'ın kimyasal yapısı.

Stok ve Ara Stok Çözeltileri: Ara stok çözeltiler, 1000 mg/L'lik uranyum ve toryum'un sertifikalı tekli element standard (High Purity Standard) stok çözeltileri kullanılarak hazırlandı. İlk olarak 1000 mg/L uranyum ve toryum stoklarından 100 µL alınarak içerisinde bir miktar 1 M HNO₃ bulunan 10 mL'lik balonjojelere eklendi. Ardından 10 mL'ye 1 M HNO₃ ile tamamlandı. Hazırlanan bu 10 ppm'lik çözeltiden 500 µL alınarak 1 M HNO₃ ile 10 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan 500 µg/L'lik çözelti çalışmalarımızda stok çözelti olarak kullanıldı.

1M HNO₃ çözeltisi: Derişimi 14.34 M olan derişik HNO₃ çözeltisinden 6.97 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

2M HNO₃ çözeltisi: Derişimi 14.34 M olan derişik HNO₃ çözeltisinden 13.9 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Asetonda 0.5 M HNO₃ çözeltisi: Derişimi 14.34 M olan derişik HNO₃ çözeltisinden 3.49 mL alınıp aseton ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Asetonda 1 M HNO₃ çözeltisi: Derişimi 14.34 M olan derişik HNO₃ çözeltisinden 6.97 mL alınıp aseton ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

1M HCl çözeltisi: Derişimi 14.90 M olan derişik HCl çözeltisinden 6.71 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

2M HCl çözeltisi: Derişimi 14.90 M olan derişik HCl çözeltisinden 14.4 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

1M H₂SO₄ çözeltisi: Derişimi 18.02 M olan derişik H₂SO₄ çözeltisinden 5.55 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

1M NaOH çözeltisi: 4 g NaOH katısından tartılıp saf su ile son hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır.

pH 2 tamponu: 2.40 g NaH₂PO₄.2H₂O'dan tartılmış ve bir miktar suda çözülerek üzerine %85'lik o-H₃PO₄'den 245 µL eklenmiştir. Son hacim saf su ile 100 mL'ye seyreltilmiştir.

pH 3.0 tamponu: %85'lik o-H₃PO₄'den ve 135 µL NaH₂PO₄.2H₂O'dan 2.40 g alınarak karıştırılmış ve saf su ile 100 mL'ye seyreltilmiştir.

pH 4.0 tamponu: 15.4 g CH₃COONH₄ suda çözülmüştür, üzerine 57.6 mL CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

pH 5.0 tamponu: 2.96 g NaH₂PO₄.2H₂O ve 0.081 g Na₂HPO₄.7H₂O suda çözülüp saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

pH 6.0 tamponu: 11.7 g CH₃COONH₄ suda çözülmüş ve üzerine 500 µL CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

pH 7.0 tamponu: 1.244 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1.067 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözülmüş ve karıştırılarak saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

pH 8.0 tamponu: 1.07 g NH_4Cl suda çözülmüş ve üzerine 800 μL NH_3 (14.7M) eklenerek saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2. Yöntem

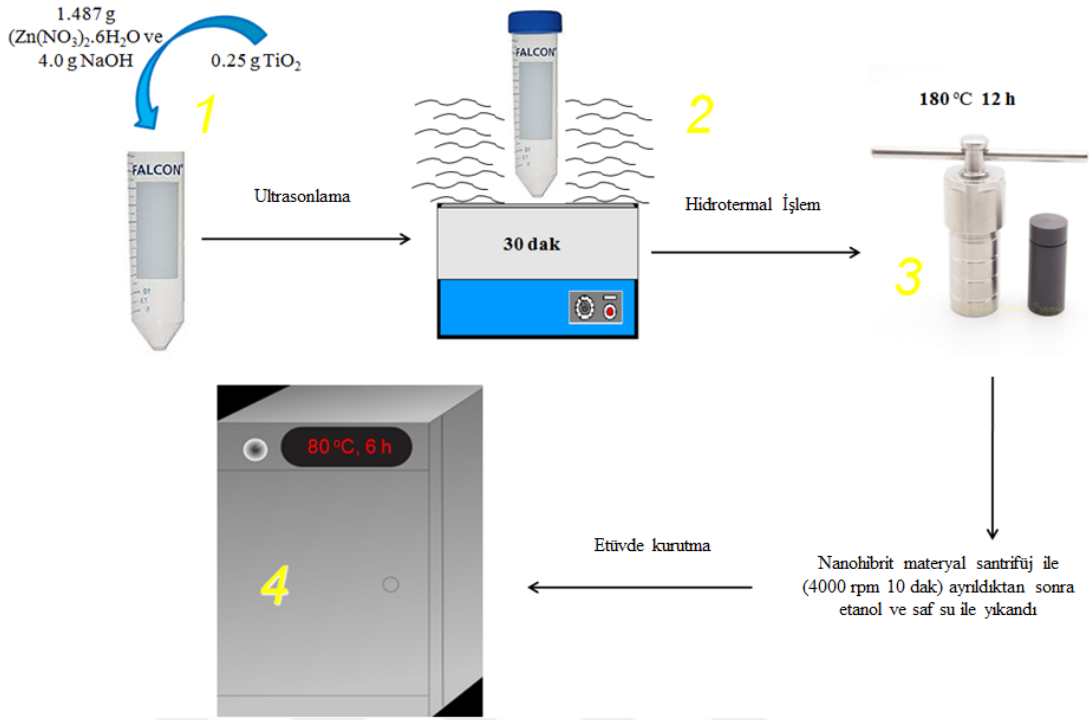
3.2.1. TiO_2/ZnO nanorod hibrit materyalinin sentezi

Çinkonun alkali çözeltisi, 1.487 g çinko nitrat [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ve 4.0 g NaOH 'in 50.0 mL'lik konik tabanlı santrifüj tüp içerisinde deiyonize su kullanılarak çözülmesiyle hazırlandı. 0.25 g TiO_2 nanopartikülleri bu çözeltiliye eklendi ve karışım 30 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Sonifikasyon sonrası elde edilen karışım hidrotermal işlem için 100 mL kapasiteli teflon kaplı hidrotermal sentez otoklav reaktöründe (Şekil 8) 12 saat 180 °C'de bekletildi.



Şekil 8. Hidrotermal sentezde kullanılan teflon kaplı paslanmaz otoklav reaktörü.

Otoklav oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, elde edilen çökeltiler santrifüjlenerek ayırma işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra elde edilen çökelek deiyonize su ve etanol ile iyice yıkandı. Sentezlenen yeni hibrit materyali etüv içerisinde 80 °C'de 6 saat süre bekletildi. Elde edilen nanosorbent geliştirilen katı faz ekstraksiyon çalışmalarında adsorban olarak kullanıldı. Sentezlenen nanosorbentin deneysel akış diyagramı Şekil 9'da görülmektedir.

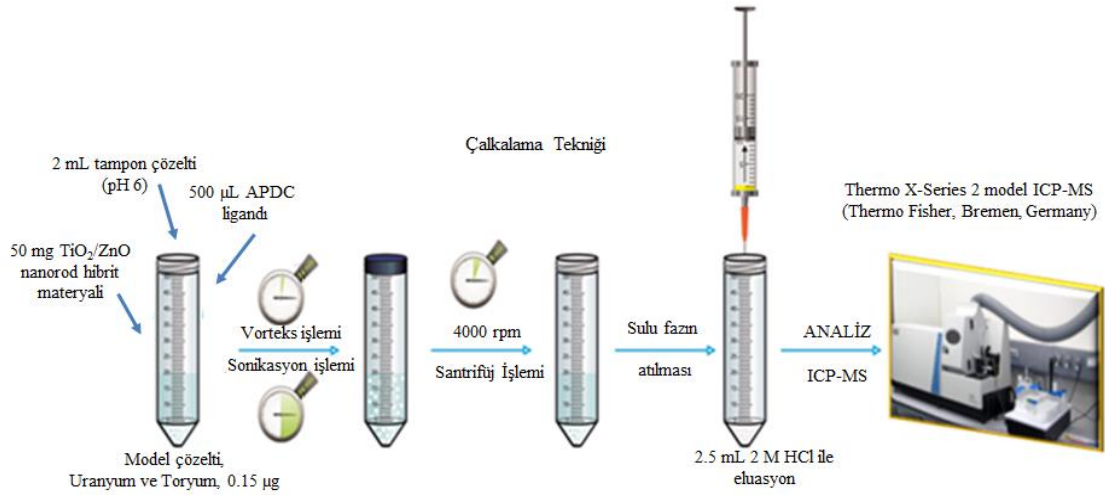


Şekil 9. TiO₂/ZnO nanohibrit materyalinin sentez aşamaları.

3.2.2. U(VI) ve Th(IV)'un ayrılması ve zenginleştirilmesi

Zenginleştirme çalışmalarına ilk olarak 1000 mg/L uranyum ve toryum tekli standartlarından 1 M HNO₃ kullanılarak hazırlanan 500 µg/L'lik miks uranyum ve toryum stok çözeltisinin hazırlanması ile başlandı. Hazırlanan bu stok çözeltiden 50 mL'lik konik tabanlı santrifüj tüpleri içerisine 20 mL'de 0.15 µg U(VI) Th(IV) olacak şekilde ekleme yapıldı. Hazırlanan bu model çözeltinin üzerine 2.5 mL pH 6 tamponu (asetat) eklenerek, çözeltinin pH değeri 6'ya ayarlandı. Bu model çözeltinin üzerine 50 mg sentezlenen TiO₂/ZnO nanosorbentten ilave edildi. Uranyum ve toryum şelatlatını oluşturmak için kullanılan amonyum pirolidin ditiyo karbamat (APDC) ligantından 500 µL eklendi. Ardından ultra saf su ile 20 mL'ye tamamlandı. Komplekslerine dönüştürülen analitlerin TiO₂/ZnO nanohibrit materyali üzerinde adsorpsiyonlarını sağlamak için hazırlanan model çözeltiler 2 dakika süre ile vorteks ile karıştırıldı. Ardından eser türlerin sulu fazdan sorbente tam olarak geçişini sağlayabilmek için, model çözeltiler yarım saat süre ile ultrasonik banyoda bekletildi. Ultrasonifikasyondan sonra model çözeltiler 4000 rpm'lik santrifüjde 10 dakika santrifüjlenerek, faz ayırımı sağlandı. Santrifüj tüpünün dibinde toplanan sorbent dekantasyon ile sulu fazdan ayrıldı. Adsorban üzerindeki analit

iyonlarının elüasyonları, 2 M HCL çözeltisinden 2.5 mL eklenmesi ile gerçekleştirildi. Daha sonra model çözeltileri içeren santrifüj tüpleri vorteks yardımı ile karıştırıldı (3-5 s kadar) ve yeniden 4000 rpm'lik santrifüjde 8 dakika kadar daha santrifüjlendi. Bir enjektör yardımı ile elue edilen kısım alındı ve 45 mikronluk membran filtreler bir şırıngaya takılarak, başka bir tüpe elue edilen çözeltiler süzüldü. Eluent içerisinde bulunan analit iyonlarının tayinleri ICP-MS cihazı ile gerçekleştirildi. Model çözeltilerle yapılan çalışmalar üç paralel olacak şekilde yapıldı ve ayrıca analit iyonlarının bulunmadığı kör çözeltilere de aynı işlemler uygulandı. Geliştirilen metodun deneysel akış şeması Şekil 10'da gösterilmektedir.



Şekil 10. Geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin deneysel akış şeması.

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin optimizasyon parametrelerinin belirlenmesi amacıyla; çözelti pH'ı, TiO₂/ZnO nanohibrit miktarı, ligant (APDC) hacmi, elüasyon çözeltisinin türü ve hacmi, örnek hacmi, ultrasonik banyo ve santrifüj zamanı ve matriks etkisi gibi analitlerin kantitatif olarak geri kazanımlarına etki edecek önemli analitik parametrelerin optimum değerleri model çözeltilerle çalışılarak belirlendi. Bu amaçla, her bir parametre ile farklı aralıklarda çalışıldı ve her bir parametrenin optimum değerleri tespit edildi. Belirlenen bu optimum değerler dikkate alınarak çalışmalar gerçekleştirildi.

Geliştirilen ekstraksiyon metodunun doğruluk çalışmalarını gerçekleştirmek için farklı gerçek su örnekleri kullanılmıştır. Van YYÜ çeşme suyu, Van Erciş Ilıca Zilan nehir ve Bitlis Ahlat Yeşilköprü dere suyundan alınan örneklere optimum koşullarda

analit ekleme/geri kazanma çalışmaları uygulanmıştır. Böylece geliştirilen metodun uranyum ve toryum analitleri yönünden geri kazanılabilirliği test edilmiştir. Alınan su örneklere 0.45  m'lik membran filtreden geçirilerek szlmş ve bu örneklere 20 mL alınarak geliştirilen yöntem uygulanmıştır.

Geliştirilen yöntem, içerisinde uranyum içeren TMDA-62.2 (Environment Canada) ve TM 25.3 (Environment Canada) su SRM örneklere uygulanarak yöntemin doğruluğu kontrol edilmiştir.

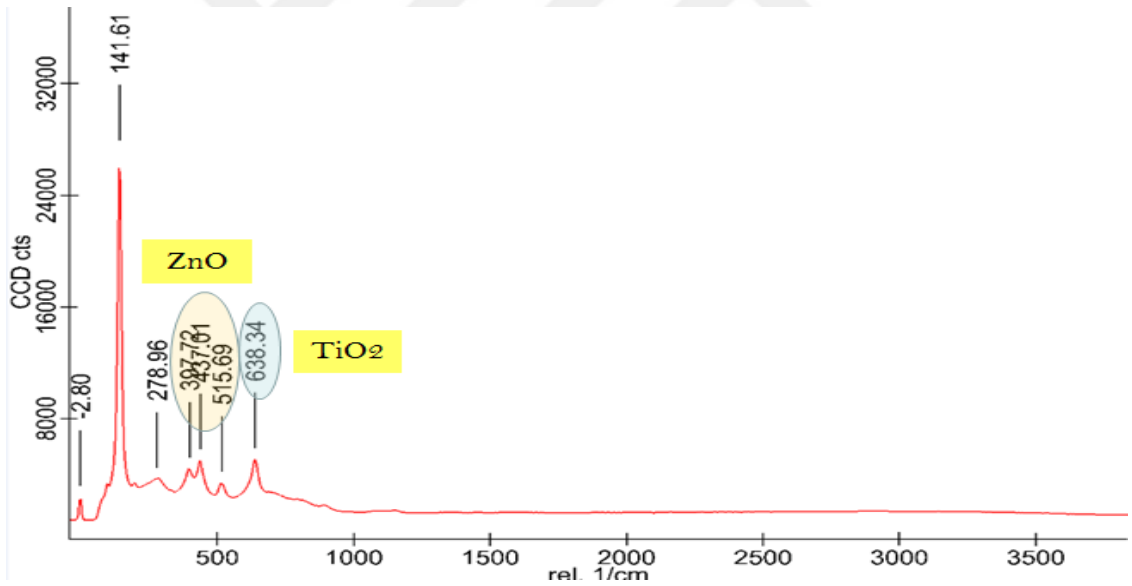


4. BULGULAR

4.1. TiO₂/ZnOnanorod hibrit nanosorbentinin karakterizasyonu

Hidrotermal metod kullanılarak sentezlenen nanosorbentinin karakterizasyonu ve yüzey yapısının analizleri X-Işınları toz difraksiyonu (XRD), RAMAN, taramalı elektron mikroskopi (SEM), SEM-EDX ve SEM-Mapping cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

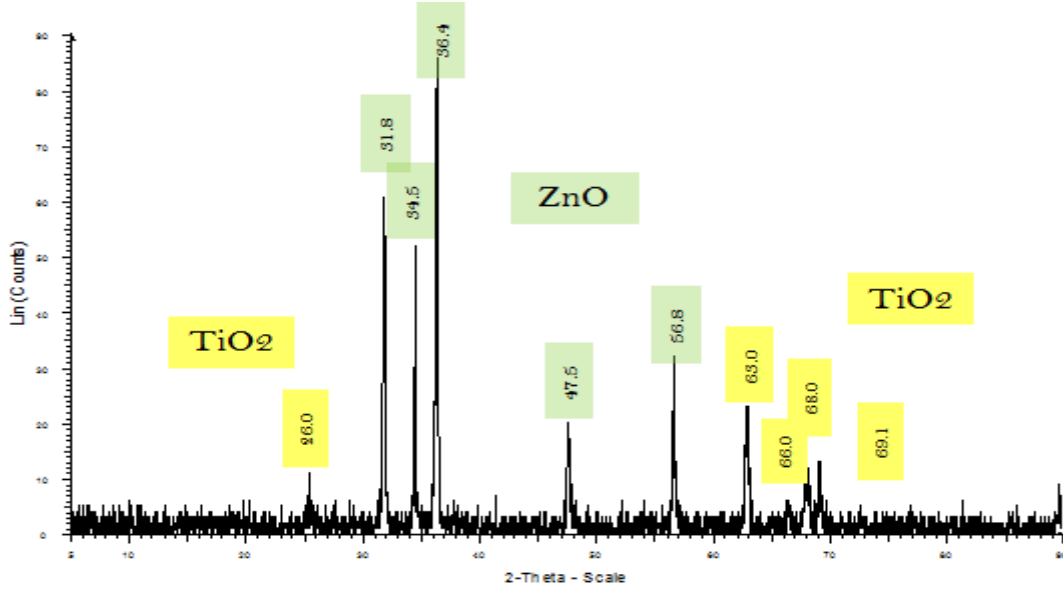
Şekil 11’de hibrit materyalin raman spektrumu görülmektedir. Raman spektrumu incelendiğinde; 398, 437 and 516 cm⁻¹’deki pikler ZnO’ye ait karakteristik piklerdir. 638 cm⁻¹’deki pik ise TiO₂’ye ait piktir. Spektrumdan elde edilen piklerin literatür çalışmaları ile uyumlu olduğu görülmüştür (Wang ve ark., 2008). Elde edilen spektrum’a ait pikler TiO₂/ZnOnanorod hibrit materyalinin başarılı bir şekilde oluştuğunu ispatlamaktadır.



Şekil 11. TiO₂/ZnO nanorod hibrit materyalinin raman spektrumu.

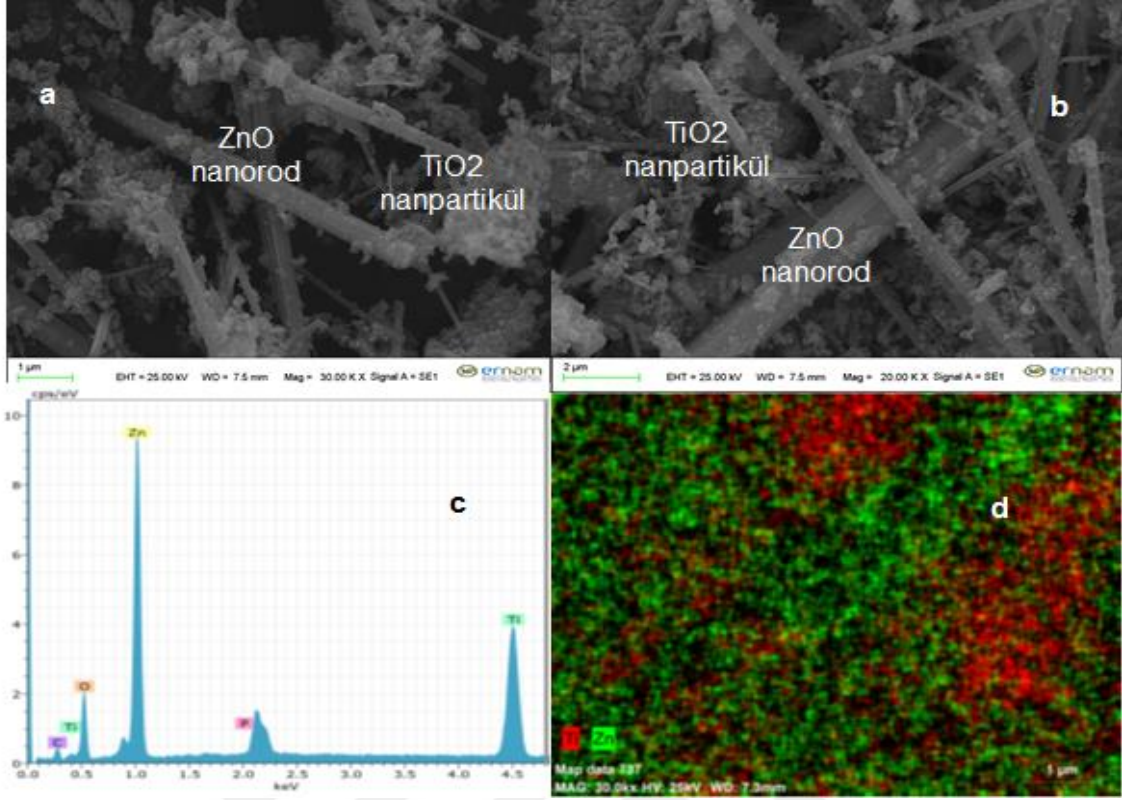
TiO₂/ZnO nanorod hibrit materyalinin XRD spektrumu, Şekil 12’de gösterilmiştir. XRD spektrumunda elde edilen dokuz karakteristik (2θ) 31.8, 34.5, 36.4, 47.5, 56.8, 63.0, 66.0, 68.0 ve 69.1 piklerinin Miller indisleri ((100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) ve (201)) ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu, ortaya çıkan ZnO nanorod materyalinin wurtzit fazında (JCPDS no. 36-1451) bulunduğunu ortaya koymaktadır.

$2\theta=26.0, 66.0, 68.0$ ve 69.1 'deki pikler TiO_2 nanopartiküllere aittir. Elde edilen sonuçlar TiO_2/ZnO nanorod hibrit materyalinin başarılı bir şekilde oluştuğunu ispatlamaktadır.



Şekil 12. TiO_2/ZnO nanorod hibrit materyalinin XRD spektrumu.

Sentezlenen TiO_2/ZnO nanorod hibrit materyalinin morfolojisi ve yapısı SEM, SEM-EDX ve SEM-Mapping teknikleri ile incelenmiştir (Şekil 13). TiO_2 nanopartiküllerine bağlı ZnO nanopartikülünün nanorod (nanoçubuk) şeklinde olduğu SEM görüntüsünden açıkça anlaşılmaktadır. Ayrıca, TiO_2/ZnO nanorod hibrit materyalinin oluşumu hem SEM-EDX ve hem de SEM-Mapping analizlerinden açık olarak görülebilmektedir. Elde edilen sonuçlar, yeni hibrit nanomateryalin başarılı bir şekilde sentezlendiğini açıkça ispatlamaktadır.



Şekil 13. TiO₂/ZnO nanorod hibrit materyaline ait SEM (a,b), SEM-EDX (c) ve SEM-Mapping (d) görüntüleri

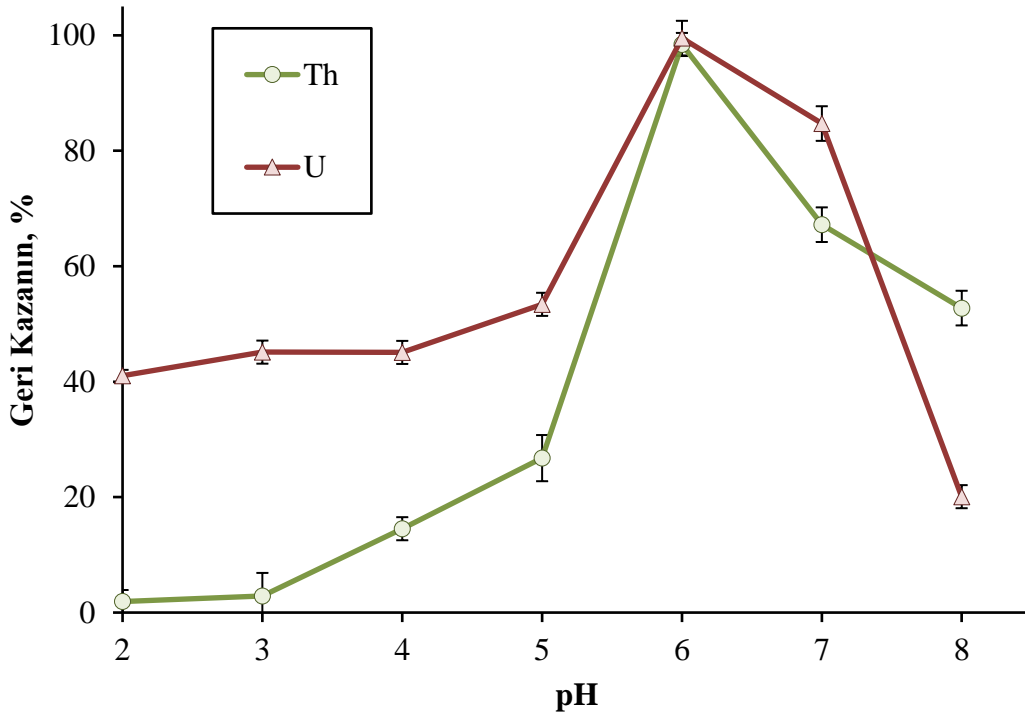
4.2. Yöntemin Optimizasyonu

Geliştirilen yöntemin optimizasyonları ortamda önemli olan analitik parametlerin optimizasyon değerlerinin belirlenmesi ile sağlanmıştır. Bu amaçla farklı analitik değişkenler taranarak optimum koşullar tespit edilmiştir. Aşağıda yapılan optimizasyon çalışmaları görülmektedir.

4.2.1. Örnek çözeltisinin pH'sının etkisi

Çözeltinin pH değeri kullanılan sorbent üzerinde hedef analitlerin tutunmasını sağlamak için değeri tam olarak belirlenmesi gereken önemli bir parametredir. Bu nedenle uranyum ve toryum'un geri kazanımlarına pH'ın etkisi, içerisinde 0.15 µg analit türlerini içeren model çözeltiler kullanılarak pH 2-8 aralığında farklı tampon çözeltiler (bkz: Bölüm 3.1.2) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yöntem bu model çözeltilere (3

paralel) farklı pH'larda uygulanarak, eluasyon çözeltisi içerisindeki uranyum ve toryum derişimleri ICP-MS ile tayin edilmiştir. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimine bağlı olarak elde edilen sonuçlar Şekil 14' de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, sadece asetat tamponu kullanılarak hazırlanan pH 6 hariç diğer pH çalışmalarında U(VI) ve Th(IV)'un kantitatif olarak geri kazanılamadığı görülmektedir. Bu nedenle pH 6 optimum pH olarak belirlenmiş ve bundan sonraki çalışmalarda bu pH değeri dikkate alınarak çalışılmıştır.



Şekil 14. Çözelti pH'sının geri kazanıma etkisi (N=3).

4.2.2. Elüasyon çözeltisinin türü, derişimi ve hacminin etkisi

Analitlerin etkili bir şekilde eluasyonlarının sağlanması için desorpsiyon çözeltisinin türünün belirlenmesi önemlidir. Analit iyonları genel olarak farklı polaritelere sahip organik ve inorganik solventlerde farklı çözünürlüklere sahiptirler. Metal komplekslerinin asidik çözeltilerdeki çözünürlükleri ise organik çözücülerden çok daha iyidir. Bu nedenle, adsorban üzerinde tutunan uranyum ve toryum'un desorpsiyonu için en iyi eluasyon çözeltisinin belirlenmesi amacıyla Tablo 2'de belirtilen 1 M ve 2 M HNO₃, 1 M ve 2 M HCl, 1 M H₂SO₄, asetonda 0.5 M HNO₃ ve asetonda 1 M HNO₃

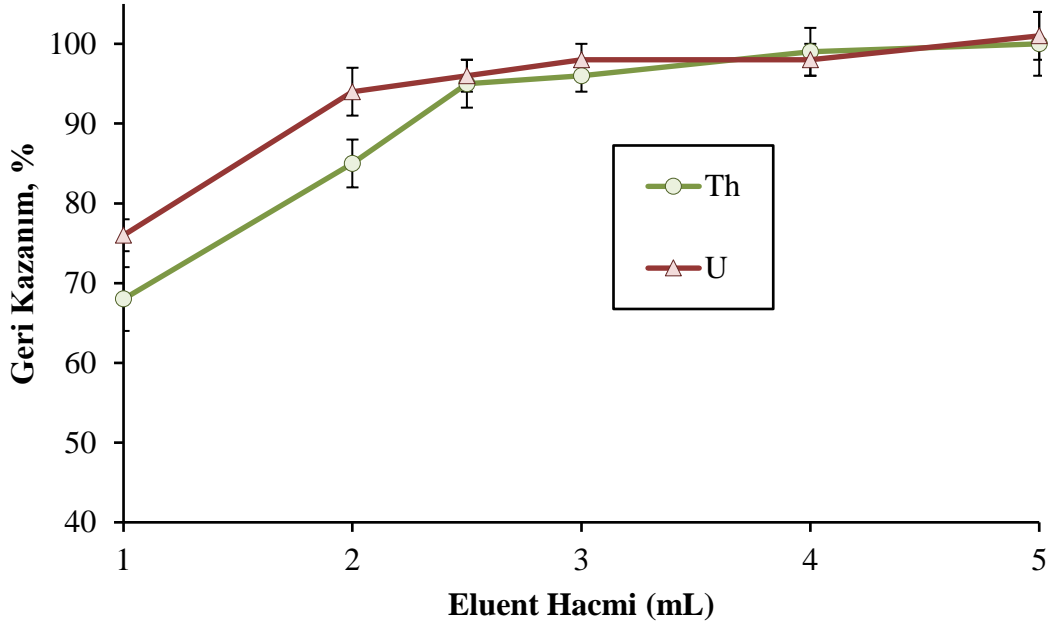
eluasyon çözeltileri ile çalışılmış ve geri kazanma değerlerine olan etkileri incelenmiştir. Tablo 2'den elde edilen sonuçlara göre; her iki analit iyonu içinde kantitatif geri kazanımlar 2 M HCl'nin eluent olarak kullanılması sonucu elde edilmiştir. 2 M HCl'nin incelenen her iki element için de oldukça yüksek bir desorplama gücüne sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, uranyum'un geri kazanımları 1 M HCl, 1 M HNO₃ ve 1 M H₂SO₄ eluasyon çözeltileri ile kantitatif iken, toryum'un 2 M HNO₃ ile kantitatif bulunmuştur. Diğer desorpsiyon çözeltileri için elde edilen sonuçların kantitatif olmadığı görülmüştür. Bu nedenle 2 M HCl uranyum ve toryumun eluasyonu için en uygun eluent olarak seçilmiş ve daha sonraki çalışmalarda bu eluent kullanılmıştır.

Tablo 2. Elüent türü ve derişiminin geri kazanıma etkisi (N=3).

| Elüent Türü | Geri kazanım, % | |
|------------------------------------|---------------------|--------|
| | U | Th |
| Asetonda 0.5 M HNO ₃ | 13 ± 2 ^a | 11 ± 3 |
| Asetonda 1.0 M HNO ₃ | 28 ± 3 | 20 ± 2 |
| 1 M HNO ₃ | 94 ± 2 | 58 ± 5 |
| 2 M HNO ₃ | 85 ± 5 | 97 ± 4 |
| 1 M HCl | 96 ± 2 | 86 ± 4 |
| 2 M HCl | 98 ± 1 | 97 ± 3 |
| 1 M H ₂ SO ₄ | 103 ± 3 | 80 ± 4 |

^a: ortalama değer ± standart sapma

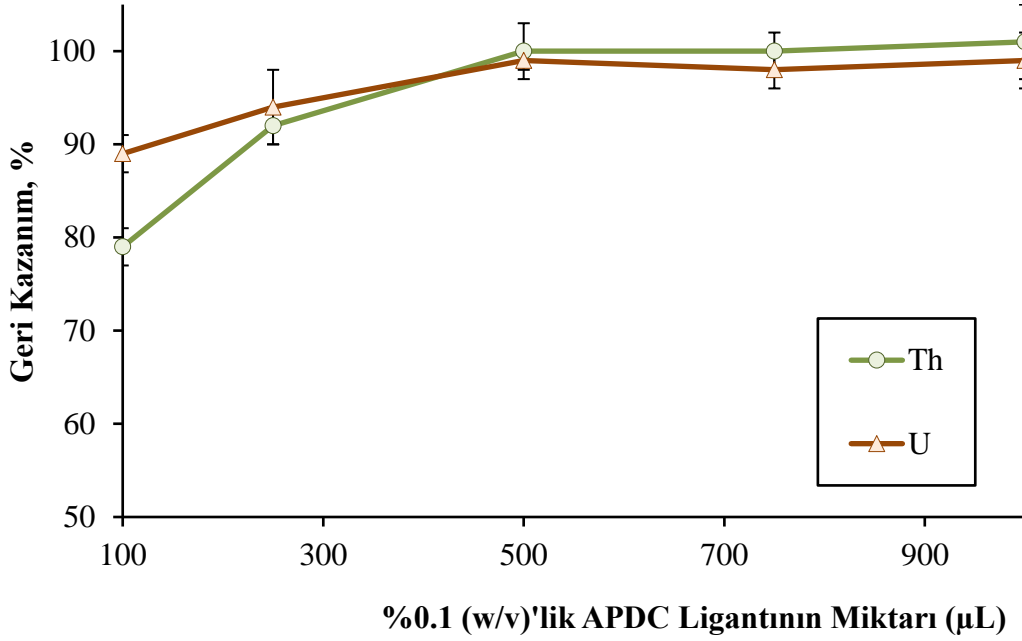
Eluasyonda kullanılan elüent çözeltisinin hacminin düşük olması hem çevreye atılan toksik madde miktarının daha da azaltılması ve hem de yüksek zenginleştirme faktörünün elde edilmesi amacıyla önemlidir. Bu nedenle, 2 M HCl ile 1-5 mL aralığında çalışılarak analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığı en düşük eluasyon çözeltisi hacmi belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 15). Sonuçlar incelendiğinde 2.5 mL eluasyon çözeltisine kadar uranyum ve toryum geri kazanımları kantitatif bulunamamıştır. Analitlerin geri kazanımları 2.5 mL ve sonrasında kantitatif olarak bulunmuştur. Bu nedenle minimum eluent hacmi olan 2.5 mL 2 M HCl, en uygun elüasyon çözeltisi hacmi olarak seçilmiştir.



Şekil 15. Eluasyon çözeltisi hacminin geri kazanıma etkisi (N=3).

4.2.3. Şelatlaştırıcı miktarının etkisi

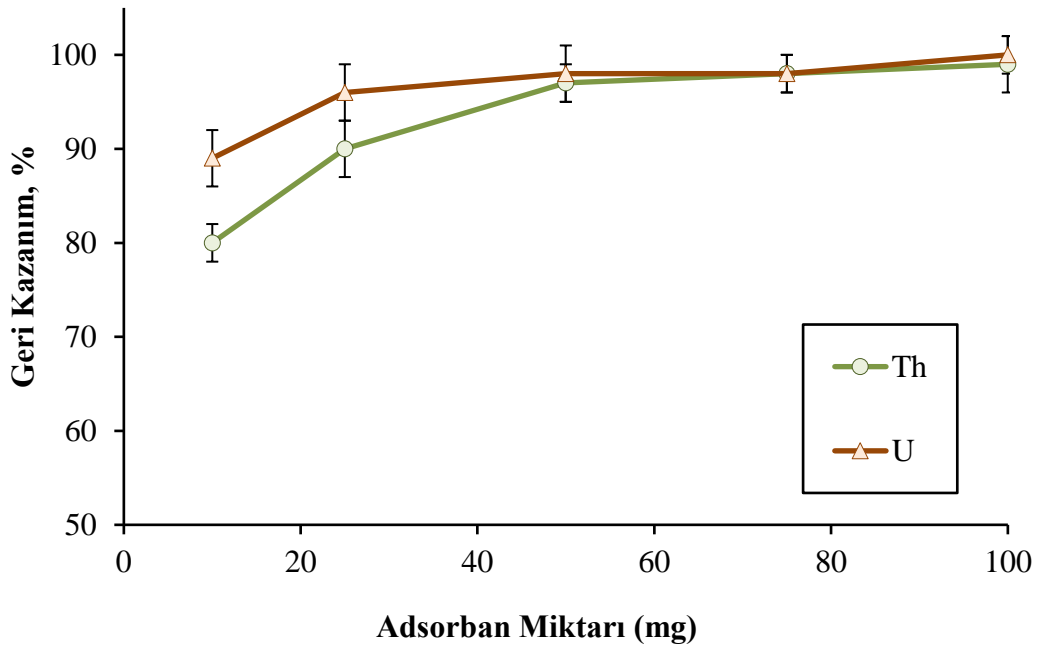
Bu çalışmada şelatlaştırıcı olarak amonyum pirolidin ditiyo karbamat (APDC) kullanılmış ve uranyum ve toryum'un APDC ile pH 6'daki komplekslerinin TiO₂/ ZnO nanoadsorbanı üzerinde tutunması sağlanmıştır. Etanolde hazırlanan %0.1 (w/v)'lik APDC ligantının en ideal hacmini belirlemek için, farklı hacimlerde (100-1000 µL) model çözeltilere, APDC ligantından ilave edilmiş ve geri kazanım sonuçları incelenmiştir. Şekil 16'da verilen ligant hacmi taraması deneysel sonuçları incelendiğinde, önerilen metotta uranyum ve toryum'un komplekslerini oluşturmak için 500 µL APDC şelatlaştırıcı hacminin en uygun değer olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 16. Ligant hacminin geri kazanıma etkisi (N=3).

4.2.4. TiO₂/ZnO nanoadsorbanının miktarının etkisi

Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında analit/analitlerin kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için adsorban materyalinin miktarının tam olarak belirlenmesi önemlidir. Uranyum ve toryum'un kantitatif geri kazanımına adsorban miktarının etkisini belirlemek için, 10-100 mg aralığında içerisinde nanoadsorban bulunan model çözeltiler ile çalışmalar yapılmıştır. Geri kazanım verimlerinin adsorban miktarına bağlı olarak elde edilen geri kazanım değerleri Şekil 17'de verilmiştir. Deneysel sonuçlar şunu göstermiştir ki, 10 mg'lık adsorban miktarı her iki elementin kantitatif olarak adsorplanması için yeterli değildir. 25 mg ve sonrasında uranyum geri kazanımları kantitatif iken, toryum geri kazanımları 50 mg ve sonrasında kantitatif olarak elde edilmiştir. Bu nedenle her iki analitin kantitatif olduğu 50 mg adsorban miktarı optimum miktar olarak seçilmiştir.



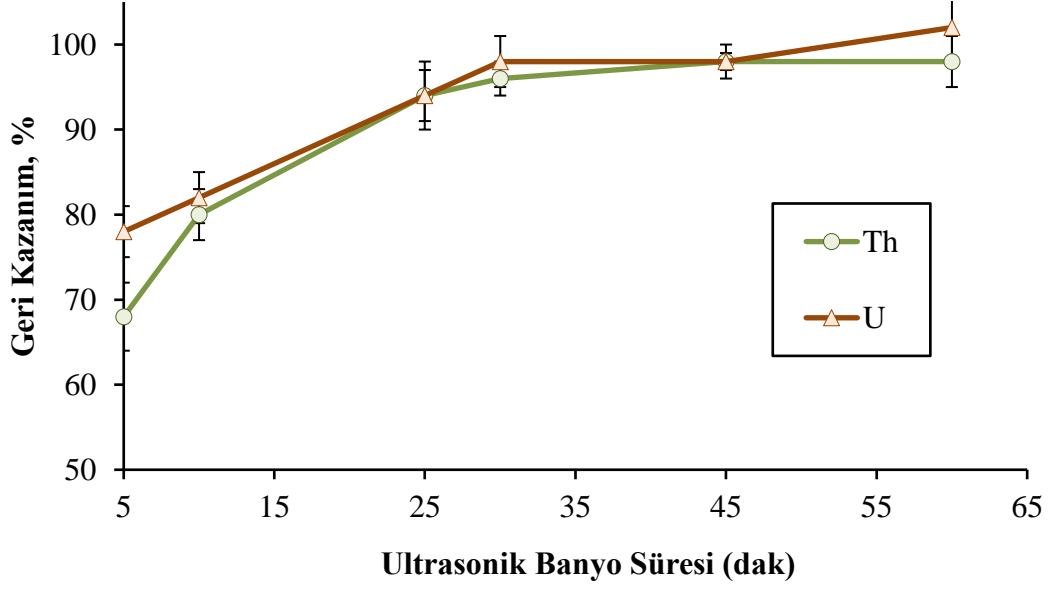
Şekil 17. Adsorban miktarının geri kazanıma etkisi (N=3).

4.2.5. Ultrasonik banyo ve santrifüjleme sürelerinin etkisi

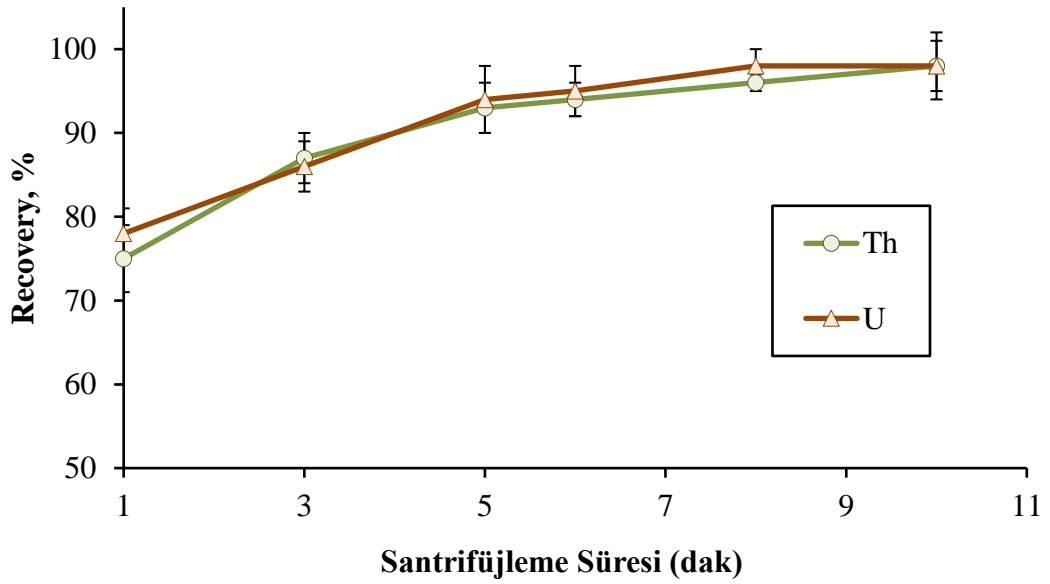
Adsorpsiyona dayanan KFE çalışmalarında, analitlerin sorbent ile etkileşiminin sağlanabilmesi için belirli bir süreye ve ultrasonik banyo, vorteks gibi bazı prosedürlerin uygulanmasına ihtiyaç duyulur. Ayrıca, nano ölçekli parçacıkların sahip oldukları küçük boyutları nedeniyle sulu çözeltilerden ayrılmaları güçtür. Bu nedenle, hem analitlerin TiO_2/ZnO nanoadsorbantı ile etkili bir şekilde etkileşimlerinin sağlanabilmesi ve hem de TiO_2/ZnO nanoadsorbantının sulu fazdan tam olarak ayrımını sağlamak amacıyla model çözeltilere vorteks ve ultrasonik banyo prosedürleri uygulanmıştır. Bu çalışmada vorteks'in rolü çözelti içerisinde bulunan adsorbantın iyice dağılmasını ve tutunmanın etkili olmasını sağlamaktır. Vorteks süresinin adsorpsiyona etkisi 1-5 dak aralığında incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda 2 dakikalık vorteks ile karıştırma süresinin kantitatif sonuçların elde edilmesinde yeterli olduğu görülmüştür.

Vorteks ile karıştırılan çözeltiler daha sonra ultrasonik banyoda 5-60 dak aralığında tutularak daha etkili bir adsorpsiyon işleminin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Geri kazanma verimlerinin ultrasonik banyoda bekletme süresi ile değişimi Şekil 18'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 30 dakikalık ultrasonik banyoda tutma

süresinin U(VI) ve Th(IV) elementlerinin adsorban üzerinde kantitatif olarak tutunmaları için optimum süre olduğu görülmüştür. Sulu faz ile katı fazın birbirinden ayrılmasını sağlamak için 4000 rpm’de 1-10 dakika arasında santrifüj işlemi yapılmıştır. Şekil 19’deki uranyum ve toryum geri kazanım sonuçlarına bakıldığında, kantitatif geri kazanımlara 8 dakikalık santrifüjleme süresinde ulaşıldığı görülmektedir.



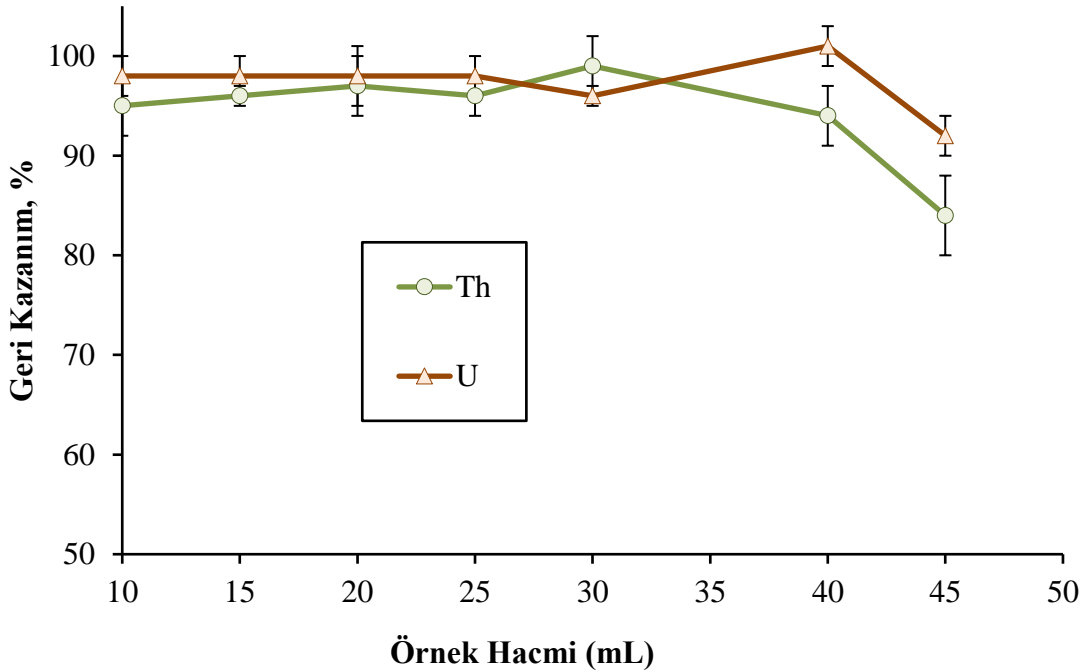
Şekil 18. Ultrasonik banyo süresinin geri kazanıma etkisi (N=3).



Şekil 19. Santrifüjleme süresinin geri kazanıma etkisi (N=3).

4.2.6. Örnek hacminin etkisi

Ayırma ve zenginleştirme çalışmalarında örnek hacminin tespiti zenginleştirme faktörünün belirlenmesi açısından önemli bir parametredir. Yüksek örnek hacimlerinden eser düzeydeki analitlerin kantitatif olarak geri kazanımını sağlayan metodlar da zenginleştirme faktörleri de yüksek olarak bulunur. Bu çalışmada, örnek hacminin geri kazanıma olan etkisini belirlemek amacıyla 10-45 mL arasında değişen model çözeltiler hazırlanarak geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Tutunan analitlerin eluasyonu için 2 M HCl çözeltisinden 2.5 mL kullanılarak eluasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Örnek hacminin U(VI) ve Th(IV) analitlerinin geri kazanma verimine olan etkisi Şekil 20'de görüldüğü gibidir. 40 mL örnek hacmine kadar analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığı ancak 40 mL numune hacminden sonra geri kazanımların düştüğü sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, incelenen türlerin kullanılan nanoadsorbana etkili bir şekilde transferinin maksimum 40 mL'lik numune hacmi ile sağlanılabildiği sonucuna varılmıştır. Optimum örnek hacmi olarak 40 mL seçilmiştir. Analit iyonları 40 mL'lik numune hacminden 2.5 mL'ye elue edildiğinden zenginleştirme faktörü ise 16 olarak belirlenmiştir.



Şekil 20. Örnek hacminin geri kazanıma etkisi (N=3).

4.2.7. Matriks iyonlarının etkisi

Analitin bulunduğu matriks ortamı analitin analizine olumsuz yönde etki yapacağından, ortamda bulunabilecek alkali/toprak alkali metal iyonlarının, çeşitli geçiş metallerinin ve anyon iyonlarının etkileri farklı derişimlerde incelenerek tolere edilebilecekleri maksimum derişim değerlerinin tespit edilmesi gerekir. Bu nedenle, uranyum ve toryumun tayinine dayanan KFE metodu farklı derişimlerde çeşitli matriks türlerini içeren model çözeltilere optimum koşullarda uygulanarak, incelenen türlerin geri kazanma değerlerine etkileri araştırılmıştır. İncelenen matriks türlerinin elde edilen maksimum tolere edilebilir değerleri ve geri kazanma değerleri Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. Analit iyonlarının geri kazanımlarına matriks türlerinin etkisi (N=3).

| İyon | Eklenen Tuz | Matriks Derişimi mg/L | Geri kazanma, % R | |
|-------------------------------|--|--------------------------|---------------------|---------|
| | | | U | Th |
| Na ⁺ | NaNO ₃ | 2000 | 98 ± 2 ^a | 97 ± 2 |
| K ⁺ | KCl | 2000 | 99 ± 1 | 96 ± 3 |
| Mg ²⁺ | Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | 1500 | 101 ± 2 | 96 ± 1 |
| Ca ²⁺ | Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O | 1500 | 97 ± 2 | 98 ± 1 |
| Cl ⁻ | KCl | 2000 | 99 ± 1 | 96 ± 3 |
| SO ₄ ²⁻ | Na ₂ SO ₄ | 1500 | 100 ± 4 | 97 ± 2 |
| NO ₃ ⁻ | KNO ₃ | 1000 | 100 ± 3 | 94 ± 2 |
| F ⁻ | NaF | 10 | 99 ± 1 | 95 ± 2 |
| Fe ³⁺ | Stok metal çözeltisi | 5 | 101 ± 2 | 99 ± 4 |
| Al ³⁺ | Stok metal çözeltisi | 5 | 99 ± 1 | 100 ± 4 |
| Zn ²⁺ | Stok metal çözeltisi | 5 | 100 ± 1 | 96 ± 3 |
| Cu ²⁺ | Stok metal çözeltisi | 2 | 101 ± 3 | 96 ± 2 |

^a: ortalama değer ± standart sapma

Tablodan da görüldüğü gibi, incelenen tüm matriks türleri için tolere edilebilir değerlere kadar ki derişimleri, eser düzeydeki uranyum ve toryum'un tayininde girişime neden olmamaktadır. Geri kazanım sonuçlarına ait olan sapma değerleri de % 5'in altında bulunmuştur.

4.2.8. Yöntemin istatistiksel değerlendirilmesi

Hazırlanan 20 mL'lik kör çözeltilere geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemi uygulanmış ve geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırı (TS) değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre U(VI) ve Th(IV) için GS ve TS değerleri sırasıyla 0.63 ve 2.09 µg/L; 0.75 ve 2.48 µg/L olarak bulunmuştur. Hesaplamalarda GS ve TS değerlerinin belirlenmesi için 8 paralel kör örneklerden elde edilen sonuçlar dikkate alınmıştır. Kör örneklere ait derişimlerin standart sapma değerlerinin 3 katının ($3\sigma_k$) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) ($3\sigma_k/b$) ve bu değer de zenginleştirme faktörü (ZF) değerine bölünmesi ile gözlenebilme sınırı değerleri hesaplanmıştır. Kör standart sapmalarının 10 katının ($10\sigma_k$) kalibrasyon doğrusunun eğimine oranının ($10\sigma_k/b$) ZF değerine bölünmesi ile de TS değeri hesaplanmıştır. % Bağıl standart sapma (BSS%) değerleri ise 10 mL'lik model çözeltilerde 25 µg uranyum ve toryum elementleri içeren 9 adet model çözeltilerle çalışılarak tespit edilmiştir. Buna göre U(VI) ve Th(IV) için % BSS ($\sigma/X_{ort} \times 100$) değerleri sırasıyla 2.83 ve 2.34 olarak belirlenmiştir. % Geri kazanım (R) değerleri ise U(VI) için 99.21 ± 2.81 ve Th(IV) için 98.54 ± 2.31 olarak hesaplanmıştır. Uranyum kalibrasyon doğru denklemi 2.5-200 µg/L aralığında 0.9992 regreasyon katsayısı (R^2) ile $y=0.6652x+0.7854$ olarak bulunmuştur. Toryum'un 2.5-200 µg/L aralığındaki lineer regresyon eşitliği $y=0.3522x-0.0317$ ($R^2:0.9998$) olarak belirlenmiştir.

4.2.9. Gerçek örnekler ile ekleme-geri kazanma çalışmaları

Yöntemin doğruluğunu belirlemek için alınan gerçek su örneklerine ekleme-geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, Van YYÜ çeşme suyu, Bitlis Ahlat Yeşilköprü Nehir ve Van Erciş Ilıca Zilan Dere Sularına farklı derişimlerde uranyum ve toryumdan eklenmiş ve elde edilen geri kazanımlar değerlendirilmiştir. Su örnekleri 0.45 µm' lik membran filtreden geçirilip süzöldükten sonra, her bir örnek için 3 paralel olacak şekilde 20 mL alınarak geliştirilen metod optimum koşullarda uygulanmıştır.

Son hacimde bulunan analit derişimleri ICP-MS ile ölçölmüştür. Elde edilen analiz sonuçları Tablo 4'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde; ekleme sonucu elde edilen geri kazanma değerlerinin kantitatif ($\geq 95\%$) olduğu görölmüştür.

Tablo 4. Çeşme, dere ve nehir suları için ekleme-geri kazanma çalışması (N=3).

| Van YYÜ Çeşme Suyu | | | |
|---|----------------|--------------------------|---------------------|
| Analit | Eklenen | Bulunan | Geri Kazanma |
| | µg/L | µg/L | % R |
| Uranyum | 0.00 | TSA | - |
| | 3.75 | 3.60 ± 0.11 ^a | 96 ± 3 |
| | 7.50 | 7.27 ± 0.13 | 97 ± 2 |
| Toryum | 0 | TSA | - |
| | 3.75 | 3.53 ± 0.10 | 94 ± 3 |
| | 7.50 | 7.15 ± 0.14 | 95 ± 2 |
| Bitlis/Ahlat Yeşilköprü Nehir Suyu | | | |
| Uranyum | 0.00 | 3.87 ± 0.12 | - |
| | 2.00 | 5.62 ± 0.05 | 96 ± 1 |
| | 4.00 | 7.73 ± 0.09 | 97 ± 2 |
| Toryum | 0.00 | 2.73 ± 0.30 | - |
| | 2.00 | 4.50 ± 0.15 | 95 ± 3 |
| | 4.00 | 6.45 ± 0.11 | 96 ± 2 |
| Van/Erciş Ilıca Zilan Dere Suyu | | | |
| Uranyum | 0.0 | 2.12 ± 0.13 | - |
| | 1.5 | 3.51 ± 0.02 | 97 ± 1 |
| | 3.0 | 4.97 ± 0.10 | 97 ± 2 |
| Toryum | 0.0 | 1.82 ± 0.36 | - |
| | 1.5 | 3.28 ± 0.17 | 99 ± 5 |
| | 3.0 | 4.61 ± 0.22 | 96 ± 4 |

TSA: Tayin Sınırının Altında; ^a: ortalama değer ± standart sapma

4.2.10. Standart referans madde analizleri

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin doğruluğunu test edebilmek için içerisinde uranyum bulunan TMDA 62.2 (Environment Canada) ve TM-25.3 (Environment Canada) sertifikalı referans materyalleri ile çalışılmıştır. TMDA 62.2 standardından 3 mL (4 paralel), TM-25.3 standardından 2 mL (4 paralel) alınarak geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi optimum koşullarda uygulanmış ve 2 M HCl ile

elue edilen son örnek hacmindeki uranyum miktarları ICP-MS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 5’de gösterilmiştir. Elde edilen dört tekrarlı analiz sonuçları, uranyum için belirtilen sertifikalı değerleri ile metodun uygulanması sonucu elde edilen uranyum değerlerinin uyumlu olduğunu ve bu da önerilen yöntemin çevresel su örneklerindeki uranyum elementinin belirlenmesinde güvenilir ve doğru bir metod olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 5. Uranyum içeren SRM örneklerine metodun uygulanması (N=4).

| Analit | TMDA 62.2 (Environment Canada), Su | | |
|---------|------------------------------------|--------------------------|---------------------|
| | Bulunan Değer µg/L | Sertifika Değeri µg/L | Geri Kazanım % R |
| Uranyum | 53.4 ± 0.4 ^a | 55.8 ± 5.1 | 96 ± 1 |
| | TM-25.3 (Environment Canada), Su | | |
| | Bulunan Değer µg/L | Sertifika Değeri µg/L | Geri Kazanım % R |
| | 26.4 ± 0.39 | 27.4 | 96 ± 2 |

^aortalama ± standart sapma

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Uranyum ve toryum elementlerinin farklı örneklerdeki doğru ve güvenilir metodlarla tayinleri, hem nükleer endüstrideki önemleri açısından ve hem de neden oldukları çevresel problemler nedeniyle de oldukça önemlidir. Nükleer enerji hammaddeleri olarak yüksek öneme sahip olan uranyum ve toryum elementleri, yüksek toksisiteye sahip küresel kirleticilerdendir. Yerkabuğunda doğal olarak bulunan bu elementlerin doğadaki miktarları, çeşitli insan kaynaklı faaliyetler nedeniyle (uranyum ve toryum madenciliği, nükleer santrallerde yaşanan kazalar sonrası radyoaktif maddelerin çevreye yayılması ya da çevreye rastgele atılan radyoaktif maddeler gibi) büyük ölçüde artabilmektedir. Çevreye karışan bu radyoaktif maddeler canlı sağlığını olumsuz etkileyerek, çevreyi ve ekolojik dengeyi bozmaktadır.

Nükleer hammadde olarak önemli olan bu radyoaktif metallerin sahip oldukları toksik özellikleri nedeniyle canlı sağlığını olumsuz etkilemeleri, seçimli olarak ayrılmalarına ve miktarlarının tam olarak tespit edilmesine dayanan yeni metodların geliştirilmesini önemli hale getirmektedir. Bu tür tayin metodların geliştirilmesi, bilimsel ve endüstriyel uygulamalar açısından yararlı olacaktır.

Gerçekleştirilen bu çalışmada, suda bulunan uranyum ve toryumun ayrılmasına ve zenginleştirilmesine dayanan yeni bir çalkalama KFE tekniği geliştirilmiştir. Çalışmada, TiO_2 nanopartikülü ve wurtzit (kristal yapısı hekzagonal) ZnO nanoçubuklarını içeren bikomponent nanokompoziti hidrotermal prosedür uygulanarak sentezlenmiş ve elde edilen yeni TiO_2/ZnO hibrit materyali uranyum ve toryum'un ICP-MS ile tayininde nanosorbent olarak kullanılmıştır. Amonyum pirolidin ditiyo karbamat (APDC) ligantı ile şelatlarına dönüştürülen uranyum ve toryum'un pH 6'da yeni nanosorbent üzerinde tutunması sağlanmıştır. Uranyum ve toryum'un kantitatif geri kazanımlarını etkileyebilecek çözelti pH'ı, elüent türü, derişimi ve hacmi, nanosorbent miktarı, APDC hacmi, ultrasonik banyo ve santrifüjleme süreleri, örnek hacmi ve matriks etkisi gibi analitik değişkenler incelenerek, yöntemin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla farklı aralıklarda incelenen analitik değişkenleri içeren model çözeltiler ile çalışmalar yapılarak, her bir parametrenin optimum değeri tespit edilmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmalarının elde edilen sonuçları aşağıda tartışılmıştır.

Hedef analitlerin kullanılan nanoadsorban üzerinde kantitatif olarak tutunmalarını ve kompleks oluşumlarını sağlamak için çözelti pH değerinin tam olarak belirlenmesi gerekir. pH'a bağlı olarak hedef analitlerin geri kazanımlarını incelemek için pH 2-8 aralığında farklı tampon çözeltiler kullanılarak hazırlanan model çözeltiler ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında sadece pH 6'da U(VI) ve Th(IV) için geri kazanımların kantitatif olduğu görülmüştür. Bu nedenle, çalışmalar pH 6'da asetat tamponu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Analit iyonlarının geri kazanma verimine eluent çözeltisinin cinsi, derişimi ve hacminin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, pH 6'da U(VI) ve Th(IV) elementlerini içeren model çözeltilerin eluasyonu için 1 M ve 2 M HNO₃, 1 M ve 2 M HCl, 1 M H₂SO₄, asetonda 0.5 M HNO₃ ve asetonda 1 M HNO₃ kullanılarak, geri kazanma değerlerine olan etkileri incelenmiştir. 2 M HCl'nin eluent olarak kullanılması sonucunda her iki analitin kantitatif olarak elue edilebildiği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle optimum eluent olarak 2 M HCl seçilmiştir. KFE çalışmalarında kullanılan eluent hacminin düşük olması zenginleştirme faktörü (ZF)'nün yüksek olmasına neden olur. Bu nedenle 2 M HCl kullanılarak analit iyonları 1-5 mL aralığında elue edilmiştir. Eluasyon sonucu elde edilen geri kazanım sonuçlarına göre minimum 2.5 mL'de kantitatif geri kazanımlar elde edilebilmektedir. Bu nedenle en uygun eluasyon çözeltisi hacmi olarak 2.5 mL (2 M HCl) seçilmiştir.

İncelenen U(VI) ve Th(IV) elementlerinin APDC ile kompleksleri oluşturularak pH 6'da nanosorbent üzerinde tutunmaları sağlanmıştır. Bu nedenle, optimum ligant hacmini belirleyebilmek için 100-1000 µL aralığında değişen ligand (% 0,1'lik APDC) hacimleri içeren model çözeltiler ile çalışılmış ve optimum ligand hacmi belirlenmeye çalışılmıştır. 500 µL ve üzerindeki ligand hacmi ile yapılan çalışmalarda geri kazanımlar kantitatif olarak bulunmuştur. Bu nedenle 500 µL'lik APDC'in kullanılmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Kullanılan TiO₂/ZnO nanohibrit sorbentin optimum miktarını belirleyebilmek için, 10-100 mg aralığında nanoadsorban içeren model çözeltilerle çalışılmış ve analit iyonlarının geri kazanımları incelenmiştir. Deneysel sonuçlardan 50 mg'dan itibaren U(VI) ve Th(IV)'un kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmüştür. Bu nedenle dolayı optimum nanosorbent miktarı 50 mg olarak belirlenmiştir.

Analit iyonlarının kullanılan nanosorbent ile etkileşimlerinin tam olabilmesi için vorteks ve ultrasonik banyo ile karıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kullanılan sorbent nano yapıda olduğundan faz ayırımları ultrasonik banyo kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, bu parametrelerin geri kazanıma etkileri incelenmiştir. Vorteks süresinin adsorpsiyona etkisi 1-5 dakika aralığında incelenmiş ve optimum vorteks süresi olarak 2 dakika belirlenmiştir. Vortekslenen numuneler ultrasonik banyoda 5-60 dakika aralığında bekletilerek daha etkili bir adsorpsiyon işleminin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Geri kazanım sonuçlarından 30 dakikalık ultrasonik banyoda bekletme süresinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Santrifüjleme süresinin etkisi model çözeltiler 4000 rpm’de 1-10 dak aralığında çalışılarak geri kazanımlara etkisi incelenmiştir. Elde edilen geri kazanım sonuçlarından 8 dak’lık santrifüjleme süresinin optimum değer olduğu sonucuna varılmıştır.

Örnek hacminin geri kazanıma olan etkisini belirlemek amacıyla 10-45 mL hacim aralığında değişen model çözeltilerle çalışılmış ve örnek hacimlerinin etkisi taranmıştır. U(VI) ve Th(IV) iyonlarının 40 mL’ye kadar kantitatif geri kazanılabildiği, 40 mL’den sonra ise geri kazanımların düştüğü görülmüştür. Optimum örnek hacmi 40 mL olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü (ZF) 16 olarak (40/2.5) hesaplanmıştır.

Gerçek örneklerde bulunabilecek ve matriks etkisine neden olabilecek Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} kationlarının, SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- anyonlarının ve Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} metal kationlarından farklı derişimlerde çalışılarak, U(VI) ve Th(IV)’ün geri kazanımlarına olan etkileri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda incelenen her bir parametrenin tolere edilebilir derişimleri tespit edilmiştir. Geri kazanım sonuçlarının standart sapmaları ise % 5’in altında bulunmuştur.

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin analitik performans çalışmaları, gözlenebilme sınırı (GS), tayini sınırı (TS) ve BSS % gibi önemli parametrelerin istatistiksel olarak hesaplanması ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 20 mL’lik 8 paralel kör örnekler ile optimum koşullarda çalışılarak, geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin GS ($3\sigma_k/m/ZF$) ve TS ($10\sigma_k/m/ZF$) değerleri belirlenmiştir. GS ve TS değerleri sırasıyla Uranyum için 0.63 ve 2.09 $\mu\text{g/L}$; Toryum için 0.75 ve 2.48 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. 25 μg uranyum ve toryum içeren 9 paralel 10 mL’lik model çözeltilerle

yapılan çalışmalar sonucunda, % BSS ($\sigma/X_{ort} \times 100$) değerleri U(VI) ve Th(IV) için sırasıyla 2.83 ve 2.34 olarak belirlenmiştir. % geri kazanım sonuçları ise U(VI) için % 99.21 ± 2.81 ve Th(IV) için % 98.54 ± 2.31 olarak tespit edilmiştir.

Yöntemin doğruluğunu test etmek için farklı yerlerden alınan gerçek su ve jeolojik kayaç örneklerine ekleme-geri kazanma çalışması yapılmıştır. Standart ekleme-geri kazanma çalışmaları Van YYÜ çeşme suyu, Bitlis Ahlat Yeşilköprü nehir ve Van Erciş Ilıca Zilan dere suyu numunelerine farklı derişimlerde uranyum ve toryum'un eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar incelendiğinde, gerçek su örneklerinden elde edilen geri kazanımların kantitatif olduğu görülmüştür.

Doğruluk çalışmalarına ek olarak, sertifikalı standart referans maddelerine (SRM) geliştirilen yöntem uygulanmış ve geri kazanım yüzdeleri incelenmiştir. Bu amaçla, 4 paralel uranyum içeren TMDA 62.2 (Environment Canada) ve TM-25.3 (Environment Canada) su SRM örneklerine yöntem optimum koşullarda uygulanmıştır. Deneysel sonuçlar, standart referans maddelerin değerleri ile yöntemin uygulanması sonucu elde edilen değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğunu göstermiştir.

Tablo 6'da uranyum ve toryumun ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla farklı sorbentler kullanılarak geliştirilen bazı literatür KFE çalışmaları verilmiştir. Uranyum ve toryum'un tayinine duyarlı TiO_2/ZnO nanohibrit sorbenti ile geliştirdiğimiz KFE tekniğinin GS ve BSS değerlerinin, literatürde yapılan diğer çalışmalardan elde edilen değerlere göre daha düşük ya da karşılaştırılabilir olduğu tablodan görülmektedir. Bu durum, ortamlarında düşük derişimlerde bulunan uranyum ve toryum'un tayinleri için, literatüre yeni bir uygulama metodu kazandırılması açısından önem arz etmektedir.

Sonuç olarak, sentezlenmiş TiO_2/ZnO nanohibrit sorbenti kullanılarak geliştirilen yeni KFE tekniği, sulardaki U(VI) ve Th(IV) içeriklerinin belirlenmesinde etkili bir metod olarak kullanılabilir.

Tablo 6. Geliştirilen yöntemin farklı KFE çalışmaları ile karşılaştırılması.

| Sorbent | Matriks | Teknik | GS (ng/mL) | BSS (%) | Ref |
|---|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------------|
| 5-nitro-2-furaldehit (fural)-silika | Doğal su | Çalkalama KFE/ICP-OES | 0.3 (U ve Th) | - | Yousefi ve ark., 2009 |
| 3-aminopropil trimetoksisilan | Doğal su | Çalkalama KFE/UV-Vıs | 1.4 (U) | 1.6 | Sadeghi ve ark., 2009 |
| immobilize edilmiş silika-müreksit | | | | | |
| 2,3-dihidroksi-9,10-dihidroksi-1,4- anttasenedion-C18 silika kartuşu | Doğal su | Çalkalama KFE/IP-OES | 0.69 (U) 0.84 (Th) | 3.2 (U) 3.8 (Th) | Daneshvar ve ark., 2009 |
| Kuersetin-magnetik Fe ₃ O ₄ nanopartikül | Doğal su | Çalkalama KFE/UV-Vıs | 4.6 (U) | 3.2 (U) | Sadeghi ve ark., 2012 |
| ksilenol oranj-silika | Jeokimyasal örnekler ve deniz suyu | Çalkalama KFE/Florimetre | - | 15 (U) | Cyriac ve Balaji, 2010 |
| Hematit | Doğal su | Çalkalama KFE /Mikro Titrasyon | - | <10 (U) | Shuibo ve ark., 2009 |
| Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) | Doğal su | Çalkalama KFE/UV-Vıs | 1.9 (U) | - | Shah ve ark., 2013 |
| 8-hidroksikinolin-sürfaktant kaplı alumina | Doğal su | Çalkalama KFE/UV-Vıs | 0.12 (U) | 2.1 (U) | Kazeraninejadve ark., 2011 |
| Fe ₃ O ₄ magnetik nanopartikül-silika | Doğal su | Çalkalama KFE/UV-Vıs | 7.32 (U) | 2.1 (U) | Sadeghi ve ark., 2012 |
| ZnO nanopartikül-kitosan | Doğal su | Çalkalama KFE/UV-Vıs | 0.5 (U) | < 1.9 (U) | Khajeh ve Jahanbin, 2014 |
| TiO ₂ /ZnO nanohibrit sorbent | Doğal su | Çalkalama KFE/ICP-MS | 0.63 (U) 0.75 (Th) | 2.8 (U) 2.3 (Th) | Bu çalışma |

KAYNAKLAR

- Abbasizadeh S, Keshtkar AR, Mousavian MA. Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium(VI) and thorium(IV) removal from aqueous solution. *Chem Eng J*. 2013;220:161-71.
- Abdi S, Nasiria M, Mesbahi A, Khani MH. Investigation of uranium(VI) adsorption by polypyrrole. *J Hazard Mater*. 2017;332:132-9.
- Ahmadi M, Elmongy H, Madrakian T, Abdel-Rehim M. Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review. *Anal Chim Acta*. 2017; 958:1-21.
- Alberti G, Amendola V, Pesavento M, Biesuz R. Beyond the synthesis of novel solid phases: review on modelling of sorption phenomena. *Coord Chem Rev*. 2012;256 (1-2):28-45.
- Ali I. New generation adsorbents for water treatment. *Chem Rev*. 2012;112(10):5073-91.
- Alipour D, Keshtkar AR, Moosavian MA. Adsorption of thorium(IV) from simulated radioactive solutions using a novel electrospun PVA/TiO₂/ZnO nanofiber adsorbent functionalized with mercapto groups: Study in single and multi-component systems. *Appl Surf Sci*. 2016;366:19-29.
- Ashby MF, Ferreira PJ, Schodek DL. *Nanomaterials: Classes and fundamentals, nanomaterials, nanotechnologies and design: An Introduction for Engineers and Architects*. Boston: Butterworth Heinemann, Amsterdam, Boston; 2009.177-377.
- Ateş H, Bahçeci E. Nano malzemeler için üretim yöntemleri. *GU J Sci Part:C*. 2015;3(2):483-99.
- Atta AM, Akl ZF. Removal of thorium from water using modified magnetite nanoparticles capped with rosin amidoxime. *Mater Chem Phys*. 2015;163:253-61.
- Ay B. Dikarboksilik Asit Grupları İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi, UV Etkileşimlerinin ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi. [Yüksek lisans tezi]. Adana: Çukurova Üniversitesi; 2010.
- Aydın F. Birlikte çöktürme ve katı faz özütlemesi ile bazı ağır metal iyonlarının zenginleştirilmeleri [Doktora tezi]. Kayseri: Erciyes Üniversitesi; 2008.
- Baghban N, Shabani AMH, Dadfarnia S. Solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of cadmium and lead in water and biological samples using modified TiO₂ nanoparticles. *Intern J Environ Anal Chem*. 2013;93(13)1367-80.
- Beykaya M, Çağlar. Bitkisel özütler kullanılarak gümüş-nanopartikül (AgNP) sentezlenmesi ve antimikrobiyal etkinlikleri üzerine bir araştırma. *AKU J Sci Eng*. 2016;16:631-41.
- Broujeni BR, Nilchi A, Hassani AH, Saberi R. Comparative adsorption study of Th⁴⁺ from aqueous solution by hydrothermally synthesized iron and aluminum oxide nanoparticles. *Int J Environ Sci Technol*. (in press). 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1824-6>.

- Casacuberta N, Lehritani M, Mantero J, Masque P, Garcia-Orellana J, Garcia-Tenorio R. Determination of U and Th α emitters in norm samples through extraction chromatography by using new and recycled UTEVA resins. *Appl Radiat Isot.* 2012;70(4):568-73.
- Chen L, Xu S, Li J. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. *Chem Soc Rev.* 2011;40(5):2922-42.
- Chromacademy. Sample preparation [internet]. 2018 [Erişim Tarihi 24 Ağustos 2018] Erişim adresi: http://www.chromacademy.com/lms/sco53/Sample_Preparation_Solid_%20Phase_Extraction_Overview.pdf
- Chwastowska J, Skwara W, Sadowska-Bratek M, Dudek J, Dąbrowska M, Pszonicki L. Fullerene as sorbent for separation and determination of toxic elements by GFAAS. *Radiochemistry.* 2008; 98-9.
- Cushing BL, Kolesnichenko VL, O'Connor CJ. Recent advances in the liquid phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem Rev.* 2004;104(9):3893-946.
- Cyriac B, Balaji BK. Anovel method of synthesizing solid phase adsorbent silica modified with xylenol orange: application for separation, pre-concentration and determination of uranium in calcium rich hydro-geochemical samples and sea water. *Microchim Acta.* 2010;171:33-40.
- Çorman ME. Moleküler baskılanmış nanopartiküllerin hazırlanması, karakterizasyonu ve lizozim saflaştırılmasında kullanılması. [Yüksek lisans tezi]. Aydın: Adnan Menderes Üniversitesi; 2010.
- Dai J, Pan J, Xu L, Li X, Zhou Z, Zhang R, Yan Y. Preparation of molecularly imprinted nanoparticles with superparamagnetic susceptibility through atom transfer radical emulsion polymerization for the selective recognition of tetracycline from aqueous medium. *J Hazard Mater.* 2012;205:179-88.
- Daneshvar G, Jabbari A, Yamini Y, Paki D. Determination of uranium and thorium in natural waters by ICP–OES after on-line solid phase extraction and preconcentration in the presence of 2,3-dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-antracenedion. *J Analyt Chem.* 2009 ;64(6):602-8.
- Das D, Dutta M, Cervera ML, Guardia M. Recent advances in on-line solid-phase pre-concentration for inductively-coupled plasma techniques for determination of mineral elements. *Trends Anal Chem.* 2012;33:35-45.
- Dave PN, Chopda LV. Application of Iron Oxide Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals. *Int J Nanotechnol.* 2014;Article ID 398569:14
- Delbeke FT, Debackere M, Desmet N, Maertens F. Comparative study of extraction methods for the GC and GC-MS screening of urine for beta-blocker abuse. *J Pharm Biomed.* 1988;6(6-8):827-35.
- Dreyer DR, Todd AD, Bielawski CW. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev.* 2014;43(15):5288-301.
- Dolatyari L, Yaftian MR, Rostamnia S. Removal of uranium(VI) ions from aqueous solutions using Schiff base functionalized SBA-15 mesoporous silica material. *J Environ Manage.* 2016;169:8-17.

- Du D, Ye X, Zhang J, Zeng Y, Tu H, Zhang A, Liu D. Stripping Voltammetric analysis of organophosphate pesticides based on solid-phase extraction at zirconia nanoparticles modified electrode. *Electrochem Commun.* 2008;10(5):686-90.
- Duran A. AAS ile tayin öncesi bazı ağır metallerin zenginleştirilmesi ve türlendirilmesi. [Doktora tezi]. Tokat: Gaziosmanpaşa Üniversitesi; 2010.
- El-Maghrabi HH, Abdelmaged SM, Nada AA, Zahran F, El-Wahabd SA, Yahea D, Hussein GM, Atrees MS. Magnetic graphene based nanocomposite for uranium scavenging, *J Hazard Mater.* 2017;322:370-79.
- Ölmez E, Katı faz ekstraksiyon örnek hazırlama teknikleri [Bitirme ödevi]. Van: Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi; 2018.
- Eroğlu G, Şahiner M. Dünyada ve Türkiye’de uranyum ve toryum [Internet]. 2017 [Erişim Tarihi 10 Eylül 2018].
- Esen B. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi. [Yüksek lisans tezi]. Ankara: Ankara Üniversitesi; 2011.
- Eskier U. Uranyum Nedir, Özellikleri Nelerdir, Nerelerde Kullanılır [Internet]. 2017 [Erişim Tarih Mayıs 2017].
- Gedanken A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrason Sonochem.* 2004;11(2):47-45.
- Ghaedi M, Negintaji G, Karimi H, Marahel F. Solid phase extraction and removal of brilliant green dye on zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon: New kinetic model and thermodynamic evaluation. *J Ind Eng Chem.* 2014;20(4):1444-52.
- Ghasemi JB, Zolfonoun E. Simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of uranium, thorium, and zirconium using the partial least squares method after their preconcentration by α -benzoin oxime modified Amberlite XAD-2000 resin. *Talanta.* 2010;80:1191-97.
- Gilart N, Borrull F, Fontanals N, Marce RM. Selective materials for solid-phase extraction in environmental analysis. *Trends Anal Chem.* 2014;e8–e18.
- Gladis JM, Rao TP. Solid phase extractive preconcentration of uranium on to 5,7-dichloroquinoline-8-ol modified naphthalene. *Anal Lett.* 2002;35(3):501-15.
- Gnanaprakasam A, Sivakumar VM, Sivayogavalli PL, Thirumarimurugan M, Characterization of TiO₂ and ZnO nanoparticles and their applications in photocatalytic degradation of azodyes. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2015;121:121-25.
- Gong J, Wang L, Miao V, Zhang L. Efficient stripping voltammetric detection of organophosphate pesticides using nanopt itercalated Ni/Al layered double hydroxides as solid-phase extraction. *Electrochem Commun.* 2010;12(11):1658-61.
- Gribbin JR, Gribbin M. Richard Feynman: A Life in Science. Penguin Books. New York: NY: Dutton (Penguin);1997.
- Gündoğdu M. Demir Oksit Nanopartiküller İle Metal İyonlarının Sulardan Uzaklaştırılması, Önderiştirilmesi ve Tayini. [Doktora tezi]. Ankara: Hacettepe Üniversitesi; 2016.

- Habila MA, Alothman ZA, El-Toni AM, Labis JP, Soyak M. Synthesis and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ for photocatalytic decomposition of organic matrix simultaneously with magnetic solid phase extraction of heavy metals prior to ICP-MS analysis. *Talanta*. 2016;154:539-47.
- Hallaji H, Keshtkar AR, Moosavian MA. A novel electrospun PVA/ZnO nanofiber adsorbent for U(VI), Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solution. *J Taiwan Inst Chem E*. 2015;46:109-18.
- Harrison PM, Tonkin AM, Mclean AJ. Simple and rapid analysis of atenolol and metoprolol in plasma using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr*. 1985; 339:429-33.
- Hosseini MS, Hosseini-Bandegharai A. Selective extraction of Th(IV) over U(VI) and other co-existing ions using eosin B-impregnated Amberlite IRA-410 resin beads. *J Radioanal Nucl Chem*. 2010;283:23-30.
- Hua M, Zhang S, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *J Hazard Mater*. 2012;211-12: 317-31.
- Huang C, Hu B. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim Acta B*. 2008;63:437-44.
- Huang C, Jiang Z, Hu B. Mesoporous titanium dioxide as a novel solid-phase extraction material for flow injection micro-column preconcentration on-line coupled with ICP-OES determination of trace metals in environmental samples. *Talanta*. 2007;73:274-81.
- Huang ZJ, Wang XG, Zhang J. Solid phase extraction and a spectrophotometric method for the determination of trace amounts of gold with 4-rhodanineazo benzoic acid. *J Serb Chem Soc*. 2009;74(10):1133-42.
- İlgün A. Analitik kimyada örnek hazırlama teknikleri [Bitirme ödevi]. Kayseri: Erciyes Üniversitesi; 2014.
- Ji G, Zhu G, Wang X, Wei Y, Yuan J, Gao C. Preparation of amidoxime functionalized SBA-15 with platelet shape and adsorption property of U(VI). *Sep Sci Technol*. 2017;174:455-65.
- Jiang D, Liu L, Pan N, Yang F, Li S, Wang R, Wyman IW, Jin Y, Xia C. The separation of Th(IV)/U(VI) via selective complexation with graphene oxide. *Chem Eng J*. 2015;271:147-54.
- Kalal HS, Panahi HA, Framarzi N, Moniri E, Naeemy A, Hoveidi H, ve ark. New chelating resin for preconcentration and determination of molybdenum by inductive couple plasma atomic emission spectroscopy. *Int J Environ Sci Technol*. 2011;8(3):501-12.
- Karatepe A. Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, [Doktora tezi]. Kayseri: Erciyes Üniversitesi; 2006.

- Kazeraninejad M, Haji Shabani AM, Dadfarnia S, Ahmadi SH. Solid phase extraction of trace amounts of U(VI) from water samples using 8-hydroxyquinoline immobilized on surfactant coated alumina. *J Anal Chem*. 2011;66:11-15.
- Keith LH, Gron LU, Young JL. Green analytical methodologies. *Chem Rev*. 2007; 107(6):2695-708.
- Khajeh M, Jahanbin E. Application of cuckoo optimization algorithm–artificial neural network method of zinc oxide nanoparticles–chitosan for extraction of uranium from water samples. *Chemometr Intell Lab*. 2014;135:70-75.
- Khalili F, Al-Banna G. Adsorption of uranium(VI) and thorium(IV) by insolubilized humic acid from Ajloun soil e Jordan, *J Environ Radioact*. 2015;146:16-26.
- Khan M, Yilmaz E, Sevinc B, Sahmetlioglu E, Shah J, Jan MR, Soylak M. Preparation and characterization of magnetic allylamine modified graphene oxide-poly(vinyl acetate-co-divinylbenzene) nanocomposite for vortex assisted magnetic solid phase extraction of some metal ions. *Talanta*. 2016;146:130-37.
- Korkin A, Krstic PS, Wells JC. Nanotechnology for electronics, photonics, and renewable energy. New York: Springer; 2010.
- Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: buckminsterfullerene. *Nature*. 1985;318:162-63.
- Lemos VA, Teixeira LSG, Bezerra MA, Costa ACS, Castro JT, Cardoso LAM, et al. New materials for solid-phase extraction of trace elements. *Appl Spectrosc Rev*. 2008 2008;43(4):303-34.
- Li F, Yang Z, Weng H, Chen G, Lina M, Zhao C. High efficient separation of U(VI) and Th(IV) from rare earth elements in strong acidic solution by selective sorption on phenanthroline diamide functionalized graphene oxide. *Chem Eng J*. 2018;332:340-50.
- Li L, Fan L, Duan H, Wang X, Luo C, Magnetically separable functionalized graphene oxide decorated with magnetic cyclodextrin as an excellent adsorbent for dye removal. *RSC Adv*. 2014;4:37114-21.
- Li L, Huang Y, Wang Y, Wang W. Hemimicelle capped functionalized carbon nanotubes-based nanosized solid-phase extraction of arsenic from environmental water samples. *Anal Chim Acta*. 2009;631(2):182-88.
- Lida H, Takayanagi K, Nakanishi T, Osaka T. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *J Colloid Interface Sci*. 2007;314:274-80.
- Lin C, Wang H, Wang Y, Cheng Z. Selective solid-phase extraction of trace thorium(IV) using surface-grafted Th(IV)-imprinted polymers with pyrazole derivative. *Talanta*. 2010;81:30-36.
- Lingamdinne LP, Choi YL, Kim IS, Yang JK, Koduru JR, Chang YY. Preparation and characterization of porous reduced graphene oxidebased inverse spinel nickel ferrite nanocomposite for adsorptionremoval of radionuclides. *J Hazard Mater*. 2017;326:145-56.

- Liu S, Yang Y, Liu T, Wu W. Recovery of uranium(VI) from aqueous solution by 2-picolylamine functionalized poly(styrene-co-maleic anhydride) resin. *J Colloid Interface Sci.* 2017;497:385-92.
- Liu Y, Liang P, Guo L. Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta.* 2005;68(1):25-30.
- Liu Q, Shi J, Zeng L, Wang T, Cai Y, Jiang G. Evaluation of graphene as an advantageous adsorbent for solid-phase extraction with chlorophenols as model analytes. *J Chromatogr A.* 2011;1218(2):197-204.
- Lucena R, Simonet BM, Cardenas S, Valcarcel M. Potential of nanoparticles in sample preparation, *J Chromatogr A.* 2011;1218(4):620-37.
- Mallakpour S, Madani M. A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles. *Prog Org Coat.* 2015;86:194-207.
- Mirzabe GH, Keshtkar AR. Application of response surface methodology for thorium adsorption on PVA/Fe₃O₄/SiO₂/APTES nanohybrid adsorbent. *J Ind Eng Chem.* 2015;26:277-85.
- Mitra S. *Sample preparation techniques in analytical chemistry.* United States: John Wiley & Sons; 2004.
- Mola M, Nieto A, Penalver A, Borrull F, Aguilar C. Uranium and thorium sequential separation from norm samples by using a SIA system. *J Environ Radioact.* 2014;127: 82-7.
- Moors M, Massart DL, Mcdowall RD. Analyte isolation by solid phase extraction (SPE) on silica-bonded phase. *Pure Appl Chem.* 1994;66(2):277-04.
- Movahedi F, Masrouri H, Kassaei M.Z. Immobilized silver on surface-modified ZnO nanoparticles: As an efficient catalyst for synthesis of propargylamines in water. *Chemical J Mol Catal.* 2014;395:52-7.
- Nagavarma BVN, Yadav HKS, Ayaz A, Vasudha LS, Shivakumar HG. Different Techniques For Preparation Of Polymeric Nanoparticles-A Review. *Asian J Pharm Clin Res.* 2012;5(3):16-23.
- Navaladian S, Viswanathan B, Viswanath RP, Varadarajan TK. Thermal decomposition as route for silver nanoparticles. *Nanoscale Res Lett.* 2007;2:44-48.
- Niemeyer CM. Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science. *Angew Chem In Ed.* 2001;40:4128-58.
- Pan N, Li L, Ding J, Li S, Wang R, Jin Y, Wang X, Xi C. Preparation of graphene oxide-manganese dioxide for highly efficient adsorption and separation of Th(IV)/U(VI). *J Hazard Mater.* 2016;309:107-215.
- Pan B, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q, Zheng S. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters, *Chem Eng Sci.* 2009;151:19-29.
- Pant B, Pant HR, Barakat NAM, Park M, Jeon K, Choi Y, Kim H. Carbon nanofibers decorated with binary semiconductor (TiO₂/ZnO) nanocomposites for the effective

- removal of organic pollutants and the enhancement of antibacterial activities. *Ceram Int.* 2013;39:7029-035.
- Peng F, Su Y, Zhong Y, Fan C, Lee ST, He Y. Silicon nanomaterials platform for bioimaging, biosensing, and cancer therapy. *Accounts Chem Res.* 2014;47(2):612-623.
- Pradeep T, Anshup. Noble metal nanoparticles for water purification: a critical review. *Thin Solid Films.* 2009;517(24):6441-478.
- Praveen RS, Metilda P, Daniel S, Rao TP, Solid phase extractive preconcentration of uranium (VI) using quinoline-8-ol anchored chloromethylated polymeric resin beads. *Talanta.* 2005;67:960-67.
- Pyrzynska K. Carbon nanostructures for separation, preconcentration and speciation of metal ions. *Trend Anal Chem.* 2010;29:718-27.
- Qi Y, Xiang B, Tan W, Zhang J. Hydrophobic surface modification of TiO₂ nanoparticles for production of acrylonitrile-styrene-acrylate terpolymer/TiO₂ composited cool materials. *Appl Surf Sci.* 2017;419:213-23.
- Rawa-adkonis M, Wolska L, Namiesnik J. Modern techniques of extraction of organic from environmental matrices. *Critic Rev Anal Chem.* 2003;33(3):199-248.
- Sabik H, Jeannot R, Rondeau B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. *J Chromatogr A.* 2000;885(1-2):217-36.
- Sadeghi S, Aboobakri E. Magnetic nanoparticles with an imprinted polymer coating for the selective extraction of uranyl ions. *Microchim Acta.* 2012;178:89-97.
- Sadeghi S, Azhdari H, Arabi H, Moghaddam AZ. Surface modified magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as a selective sorbent for solid phase extraction of uranyl ions from water samples. *J Hazard Mater.* 2012;215-216:215-16.
- Sadeghi S, Sheikhzadeh E. Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples. *J Hazard Mater.* 2009;163:861-68.
- Saraçoğlu S. Chromosorb-102 reçinesi kullanılarak katı faz özütleme yöntemiyle eser elementlerin zenginleştirilmesi ve AAS ile tayini [Doktora tezi]. Kayseri: Erciyes Üniversitesi; 2001.
- Saymer Ö, Çomoğlu T. Nanotaşıyıcı sistemlerde hedeflendirme. *J Fac Pharm Ankara.* 2016;40(3):62-79.
- Seyhan S, Merdivan M, Demirel N. Use of o-phenylene dioxydiacetic acid impregnated in Amberlite XAD resin for separation and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV). *J Hazard Mater.* 2008;152(1):79-84.
- Shah F, Soylak M, Kazi TG, Afridi HI. Development of an extractive spectrophotometric method for uranium using MWCNTs as solid phase and arsenazo(III) as chromophore. *J Radioanal Nucl Chem.* 2013;296:1239-45.
- Shaheed MA, Hussein FH. Preparation and applications of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles. *J Environ Anal Chem.* 2015;2(1):1-3.

- Shuibo X, Chun Z, Xinghuo Z, Jing Y, Xiaojian Z, Jingsong W. Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite. *J Environ Radioact.* 2009;100:162-66.
- Soylak M, Khan M, Alosmanov R, Shah J, Jan MR. Solid phase extraction of uranium(VI) on phosphorus-containing polymer grafted 4-aminoantipyrine. *J Radioanal Nucl Chem.* 2016;308(3):955-63.
- Soylak M, Unsal YE. Chromium and iron determinations in food and herbal plant samples by atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) disk. *Food Chem Toxicol.* 2010;48(6):1511-15.
- Soylak M, Yılmaz E. Determination of cadmium in fruit and vegetables by ionic liquid magnetic microextraction and flame atomic absorption spectrometry. *Anal Lett.* 2015;48(3):464-76.
- Srivastava GR, Gadhav R. Recent developments in Inorganic polymers: a Review with focus on Si-Al based inorganic polymers. *Orient J Chem.* 2015;31(4):2475-80.
- Stevanovic M, Bracko I, Milenkovic M, Filipovic N, Nunic J, Filipic M, DP, Usakovic. Multifunctional PLGA particles containing poly(l-glutamic acid)-capped silver nanoparticles and ascorbic acid with simultaneous antioxidative and prolonged antimicrobial activity. *Acta Biomater.* 2014;10(1):151-62.
- Stoyanova A, Hitkova H, Bachvarova-Nedelcheva A. Synthesis and antibacterial activity of TiO₂/ZnO nanocomposites prepared via nonhydrolytic route. *J Chem Technol Metall.* 2013;48(2):154-61.
- Subramanian KS. Nanotechnology in agriculture. 1th Ed. New India Publishing Agency: New Delhi, India;2015.
- Tan L, Wang J, Liu Q, Sun Y, Zhang H, Wang Y, Jing X, Liu J, Song D. Facile preparation of oxine functionalized magnetic Fe₃O₄ particles for enhanced uranium (VI) adsorp. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2015;466: 85-91.
- Tauran Y, Brioude A, Coleman AW, Rhimi M, Kim B. Molecular recognition by gold, silver and copper nanoparticles. *World J Biol Chem.* 2013;4(3):35-63.
- Temeltaş A. Aktif karbon kumaşı üzerinde eser metal ayrılması-zenginleştirilmesi. [Yüksek lisans tezi]. Kayseri: Erciyes Üniversitesi; 2015.
- Tibbals HF, Medical nanotechnology and nanomedicine. England: Taylor and Francis CRC Press; 2010.
- Truscott JB, Jones P, Fairman BE, Evans EH. Determination of actinide elements at femtogram per gram levels in environmental samples by on-line solid phase extraction and sector-field-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal Chim Acta.* 2001;433(2):245-53.
- Tsoi YK, Ho YM, Leung KSY. Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification. *Talanta.* 2012;89:162-68.
- Tuzen M, Saygı KO, Soylok M. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. *J Hazard Mater.* 2008;152(2):632-39.

- Tuzen M, Soylak M, Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples. *J Hazard Mater.* 2007;147(1-2):219-25.
- Ular N. Modifiye altın nanoparçacıklar yardımıyla nitroaromatik enerjetik maddelerin spektroskopik tayini. [Yüksek lisans tezi]. İstanbul: İstanbul Üniversitesi; 2016.
- Unsworth ER, Cook JM, Hill SJ. Determination of uranium and thorium in natural waters with a high matrix concentration using solid-phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chim Acta.* 2001;442(1):141-46.
- Ünsal Y. Altının Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi. [Yüksek lisans tezi]. Kayseri: Erciyes Üniversitesi; 2009.
- Valcarcel M, Cardenas S, Simonet BM, Moliner-Martinez Y, Lucena R. Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes. *Trends Analyt Chem.* 2008;27(1):34-43.
- Vidal-Vidal J, Rivas J, Lopez-Quintela MA. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method. *Colloids Surf A.* 2006;288:44-51.
- Wang N, Sun C, Zhao Y, Zhou S, Chen P, Jiang L. Fabrication of three-dimensional ZnO/TiO₂ heteroarchitectures via a solution process. *J Mater Chem.* 2008;18(33):3909-911.
- Wen Y, Chen L, Li J, Li D, Chen L. Recent advances in solid-phase sorbents for sample preparation prior to chromatographic analysis. *Trends Analyt Chem.* 2014;59:26-41.
- Xu L, Qi X, Li X, Bai Y, Liu H. Recent advances in applications of nanomaterials for sample preparation, *Talanta.* 2016;146:714-26.
- Xu ZL, Sun WJ, Yang JY, Jiang YM, Campbell K, Shen YD, ve ark., Development of a solid-phase extraction coupling chemiluminescent enzyme immunoassay for determination of organophosphorus pesticides in environmental water samples. *J Agric Food Chem.* 2012;60(9):2069-075.
- Yılmaz E, Karbon nanotüp üzerinde bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi [Yüksek lisans tezi]. Kayseri: Erciyes Üniversitesi; 2012.
- Yılmaz E, Soylak M, Preparation and characterization of magnetic carboxylated nanodiamonds for vortex-assisted magnetic solid-phase extraction of ziram in food and water samples. *Talanta.* 2016;158:152-58.
- Yousefi SR, Ahmadi SJ, Shemirani F, Jamali MR, Salavati-Niasari M. Simultaneous extraction and preconcentration of uranium and thorium in aqueous samples by new modified mesoporous silica prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination. *Talanta.* 2009;80:212-17.
- Zhang BT, Zheng X, Li HF, Lin JM. Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: a review. *Anal Chim Acta.* 2013;784:1-17.
- Zhang W, Liu J, Chen JF, Deng L, Han ZL, Wei MX ve ark., Fe₃O₄/ZrO₂ nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples. *Appl Surf Sci.* 2012;258(18):6772-776

Zhang Z, Zhang H, Hu Y, Yang X, Yao S. Novel Surface Molecularly imprinted material modified multi-walled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent for selective extraction gallium from fly ash. *Talanta*. 2010;82(1):304-11.

Zhao X, Edward PCL. Titania and zinc oxide nanoparticles: coating with polydopamine and encapsulation within lecithin liposomes-water treatment analysis by gel filtration chromatography with fluorescence detection. *J Sep Sci*. 2018;5(13):1-19.

Zhou Q, Zhao X, Xiao J. Preconcentration of nickel and cadmium by TiO₂ nanotubes as solid-phase extraction adsorbents coupled with flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2009;77:1774-777.

Zwir-Ferenc A, Biziuk M. Solid phase extraction technique-trends, opportunities and applications. *Polish J of Environ Stud*. 2006;15(5):677-90.



ÖZGEÇMİŞ

Gülay DEMİRKIRAN 1975 yılında Van'da doğdum. Liseyi Van Atatürk Anadolu lisesinde 1992 yılında bitirdim. Lisans eğitimimi Van YYÜ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde 1996 yılında tamamladım. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Eczacılık Temel Bilimleri Anabilim Dalında 2018 yılında yüksek lisans eğitimimi tamamladım.



EKLER

EK 1. Tez Orijinallik Raporu

EK 2. Etik Kurul Onayı Gerektirmez Yazısı

