

BİYOLOJİK TABANLI NANOFİBERLERİN ELEKTROSPİN YÖNTEMİ İLE
ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI ESER METALLERİN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Merve DAĞCI TEKİN

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Şubat - 2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Merve DAĞCI TEKİN tarafından hazırlanan “Biyolojik Tabanlı Nanofiberlerin Elektroselin Yöntemi ile Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Bazı Eser Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması, aşağıda belirtilen jüri tarafından Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek OY BİRLİĞİ ile Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

06/02/2020

Prof. Dr. Önder UYSAL
Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA
Anabilim Dalı Başkan, Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. Orhan Murat KALFA
Danışman, Kimya Anabilim Dalı

Sınav Komitesi Üyeleri


Doç. Dr. Orhan Murat KALFA
Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi


Prof. Dr. Sibel TUNALI AKAR
Kimya Bölümü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi


Doç. Dr. Özer GÖK
Kimya Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi


Doç. Dr. Muharrem AKCAN
Biyokimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi


Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem AY
Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

















ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %25 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.



Doç. Dr. Orhan Murat KALFA



Merve DAĞCI TEKİN



BİYOLOJİK TABANLI NANOFİBERLERİN ELEKTROSPİN YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI ESER METALLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Merve DAĞCI TEKİN

Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2020

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

ÖZET

Bu çalışmada; Ayva çekirdeği müsilajı (AÇM)-poli vinilalkol (PVA) nanofiberler elektrospinning tekniğiyle üretilmiştir. AÇM'nin PVA ile çapraz bağlanmasını sağlamak için gluteraldehit (GA) kullanılmıştır. Çapraz bağlanma fourier-transform kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ile incelenmiştir. Nanofiberlerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, suya dayanıklılık testi gerçekleştirilmiştir.

Karakterizasyon işlemleri tamamlanan nanofiberler ile doldurulmuş kolonlar kullanılarak Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının zenginleştirilmesi ve sonrasında yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (HR-CS FAAS) i

le tayin edilmesi için bir yöntem geliştirilmiştir.

Deneysel olarak belirlenen en uygun şartlarda Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının geri kazanma verimleri sırasıyla $98,2 \pm 3,5$; $96,1 \pm 3,7$; $98,1 \pm 3,2$ olarak elde edilmiştir (N=7). HR-CS FAAS ile tayinlerde gözlenebilme sınırları ve nanofiberlerin adsorpsiyon kapasitesi Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için sırasıyla 0,53; 0,55; 0,17 $\mu\text{g/L}$ ve 434,78; 65,36; 28,41 mg/g olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin doğruluğu belgeli referans malzeme (SRM) ve katkılı örnek analiz edilerek belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ayva çekirdeği müsilajı, Elektrospinning, Katı faz özütleme, Nanofiber, Polivinil alkol, Zenginleştirme.

PRODUCTION, CHARACTERIZATION OF BIOLOGICAL BASED NANOFIBERS BY ELECTROSPINNING METHOD AND INVESTIGATION OF THE USABILITY IN SOME TRACE METAL PRECONCENTRATION

Merve DAĞCI TEKİN

Department of Chemistry, PhD. Thesis, 2020

Thesis Supervisor: Associate. Prof. Orhan Murat KALFA

SUMMARY

In this study, quince seed mucilage (AÇM)-polyvinyl alcohol (PVA) nanofibers were produced by electrospinning technique. Glutaraldehyde (GA) was used to provide crosslinking of AÇM with PVA. The cross-linking was examined by fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The morphology and thermal behavior of electrospin nanofibers were characterized by scanning electron microscope (SEM). Furthermore, the water durability test was examined.

A method has been developed for preconcentration of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions by using columns filled with nanofibers whose characterization processes have been completed and then to be determined by high resolution continuous light source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS FAAS).

At optimum conditions determined experimentally, the recoveries of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} were found to be 98.2 ± 3.5 ; 96.1 ± 3.7 and 98.1 ± 3.2 respectively (N=7). The limits of detection and adsorption capacity of nanofibers in the determination of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} by HR-CS FAAS were found to be 0.53; 0.55; 0.17 $\mu\text{g/L}$ and 434.78; 65.36; 28.41 mg/g respectively. The accuracy of the developed method has been determined by analyzing certified reference material (CRM) and spiked samples.

Keywords: Quince seed mucilage, Electrospinning, Solid-phase extraction, Nanofiber, Polyvinyl-alcohol, Preconcentration,

TEŞEKKÜR

Lisans, yüksek lisans ve doktora öğrenimim boyunca bana her türlü imkanı sağlayıp, teknik bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarımın yürütülmesi ve sonuçlandırılması konusunda yardımını esirgemeyen, danışman hocam Sayın Doç. Dr. Orhan Murat KALFA'ya minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren tez izleme komitesi üyesi Sayın Doç. Dr. Muharrem AKCAN ve Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem AY'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına verdikleri desteklerden dolayı Kütahya Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi (DPÜ-İLTEM) Müdürlüğü'ne ve personeline teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, destekleri ve dostluklarıyla kendimi iyi hissetmemi sağlayan Sevgi KARACA, Pelin Çağım Tokat BİRGİN ve Ümran ZEREN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgi, hoşgörü ve güvenlerini göstererek maddi, manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, annem Süheyla DAĞCI'ya, babam Zekeriyya DAĞCI'ya ve ağabeyim Kadir DAĞCI'ya teşekkür ederim. Tez çalışmalarım ve tez yazım sürecim boyunca sağladığı destek için sevgili eşim İbrahim TEKİN'e ve beni kendi evlatlarından ayrı tutmayan değerli ailesine teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarına 25 Şubat 2019 tarihinden itibaren dahil olan, kızım YÜSRA TEKİN'e göstermiş olduğu fedakarlıklardan dolayı çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	5
3. GENEL BİLGİLER.....	8
3.1. Ayva Çekirdeği Müsilajı (AÇM).....	8
3.2. Polivinil alkol (PVA).....	9
3.3. Nanofiber	9
3.3.1. Nanofiber üretim yöntemleri.....	10
3.3.2. Elektrosinning yönteminin tarihsel gelişimi	14
3.3.3. Elektrosinning yöntemi ile nanofiber üretimi	17
3.3.4. Elektrosinning yöntemine etki eden faktörler	18
3.3.5. Elektrosinning yönteminin avantajları	20
3.3.6. Nanofiberlerin uygulama alanları	21
3.4. Çapraz Bağlama (Crosslinking)	21
3.5. Eser Element Zenginleştirilmesi ve Tayini	22
3.5.1. Eser elementler.....	22
3.5.2. Eser element zenginleştirilmesi ve ayrılması	23
3.5.5. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemi.....	27
3.5.5. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler	34
3.5.6. AAS yöntemi ile kantitatif tayin	36
3.5.7. AAS'nin analitik performansı ile ilgili terimler	38
3.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	40
3.7. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi	42
4. MATERYAL VE METOT.....	43
4.1. Cihazlar ve Sarf Malzemeler.....	43
4.1.1. Elektrosinning cihazı.....	43
4.1.2. Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS)	43
4.1.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	43

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1.4. Fourier dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi	43
4.1.5. Isıtıcı manyetik karıştırıcı	43
4.1.6. Ultrasonik banyo	44
4.1.7. Santrifüj cihazı	44
4.1.8. Hassas terazi.....	44
4.1.9. pH metre.....	44
4.1.10. Peristaltik pompa.....	44
4.1.11. Cam kolonlar.....	44
4.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Kimyasal Maddeler.....	44
4.2.1. Polivinil alkol (PVA).....	44
4.2.2. Gluteraldehit (GA)	44
4.2.3. Belgeli referans malzeme (SRM).....	45
4.2.4. Bakır stok çözeltisi, 1000 mg/L	45
4.2.5. Nikel stok çözeltisi, 1000 mg/L	45
4.2.6. Çinko stok çözeltisi, 1000 mg/L	45
4.2.7. Alüminyum stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	45
4.2.8. Kalsiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	45
4.2.9. Magnezyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	45
4.2.10. Potasyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	46
4.2.11. Sodyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	46
4.2.12. Hidroklorik asit çözeltisi, 0,1 mol/L	46
4.2.13. Hidroklorik asit çözeltisi, 0,5 mol/L	46
4.2.14. Hidroklorik asit çözeltisi, 1,0 mol/L	46
4.2.15. Nitrik asit çözeltisi, 0,1 mol/L	46
4.2.16. Nitrik asit çözeltisi, 0,5 mol/L	46
4.2.17. Nitrik asit çözeltisi, 1,0 mol/L	47
4.2.18. Amonyak çözeltisi, 0,1 mol/L.....	47
4.3. AÇM Hazırlanması	47
4.4. PVA Çözeltisinin Hazırlanması.....	47
4.5. Nanofiber Membranların Elektrosinning Cihazı Kullanılarak Üretilmesi	47
4.6. Nanofiber Membranların Çapraz Bağlanması.....	48
4.7. Suya Dayanım Testi	48
4.8. Kolonun Hazırlanması	49
4.9. Zenginleştirme ve Tayin Yöntemi	49
4.10. Adsorpsiyon Kapasitesi Tayin Yöntemi	49
5. SONUÇLAR	51
5.1. Nanofiber Membranların Karakterizasyonu.....	51
5.1.1. SEM analizi.....	51
5.1.2. FT-IR spektrumları.....	64
5.1.3. Suya dayanım testi sonuçları.....	68

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.2. Hazırlanan PVA Nanofiber Adsorbanının Cu^{2+} 'nin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliği.....	69
5.2.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi	69
5.2.2. Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi	70
5.2.3. Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi.....	70
5.2.4. Örnek hacminin (veya derişimin) geri kazanma verimine etkisi	71
5.2.5. Kolonun tekrar kullanılabilirliği	72
5.3. Hazırlanan PVA Nanofiber Adsorbanının Ni^{2+} 'nin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliği.....	72
5.3.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi	72
5.3.2. Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi	73
5.3.3. Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi.....	74
5.3.4. Örnek hacminin (veya derişimin) geri kazanma verimine etkisi	74
5.3.5. Kolonun tekrar kullanılabilirliği	75
5.4. Hazırlanan PVA Nanofiber Adsorbanının Zn^{2+} 'nin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliği.....	75
5.4.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi	75
5.4.2. Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi	76
5.4.3. Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi.....	77
5.4.4. Örnek hacminin (veya derişimin) geri kazanma verimine etkisi	77
5.4.5. Kolonun tekrar kullanılabilirliği	78
5.5. Hazırlanan AÇM/PVA Nanofiber Adsorbanının Cu^{2+} 'nin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliği.....	78
5.5.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi	78
5.5.2. Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi	79
5.5.3. Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi.....	80
5.5.4. Örnek hacminin (veya derişimin) geri kazanma verimine etkisi	80
5.5.5. Kolonun tekrar kullanılabilirliği	81
5.5.6. Yabancı iyonların geri kazanım verimine etkisi (Girişim etkisi)	81
5.5.7. Analitik değişkenler	82
5.5.8. Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kapasitesi	85
5.6. Hazırlanan AÇM/PVA Nanofiber Adsorbanının Ni^{2+} 'nin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliği.....	85
5.6.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi	85
5.6.2. Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi	86
5.6.3. Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi.....	87
5.6.4. Örnek hacminin (veya derişimin) geri kazanma verimine etkisi	87
5.6.5. Kolonun tekrar kullanılabilirliği	88
5.6.6. Yabancı iyonların geri kazanım verimine etkisi (Girişim etkisi)	88
5.6.7. Analitik değişkenler	90
5.6.8. Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kapasitesi	92

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

5.7. Hazırlanan AÇM/PVA Nanofiber Adsorbanının Zn ²⁺ 'nin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliği.....	93
5.7.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi	93
5.7.2. Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi	94
5.7.3. Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi.....	94
5.7.4. Örnek hacminin (veya derişimin) geri kazanma verimine etkisi	95
5.7.5. Kolonun tekrar kullanılabilirliği	95
5.7.6. Yabancı iyonların geri kazanım verimine etkisi (Girişim etkisi)	95
5.7.7. Analitik değişkenler	96
5.7.8. Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kapasitesi	99
6. TARTIŞMA.....	100
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	105
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Polivinil alkol'ün molekül ve kimyasal yapısı.....	9
3.2. Çekme yönteminin şematik gösterimi.....	11
3.3. Faz ayrımı yönteminin şematik gösterimi.....	12
3.4. Kalıp sentez yönteminin şematik gösterimi	13
3.5. Formhals'in patentinde açıklanan elektrospinning kurulumları	15
3.6. Erken elektrospindleme patentlerinde elektrospinning kurulumlarına örnekler	16
3.7. Elektrospinning yönteminin şematik gösterimi.....	17
3.8. Çapraz bağlama mekanizmaları	22
3.9. Oyuk katot lambasının şematik gösterimi.....	28
3.10. Elektrotsuz boşalım lambasının şematik gösterimi.....	28
3.11. Alevli sistemin bileşenleri	30
3.12. Alev öncesinde ve alevde gerçekleşen tepkimeler	30
3.13. Alevde yanma bölgeleri.....	32
5.1. AÇM/PVA 1.1 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	51
5.2. AÇM/PVA 1.2 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	52
5.3. AÇM/PVA 1.3 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	52
5.4. AÇM/PVA 1.4 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	53
5.5. AÇM/PVA 1.5 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	53
5.6. AÇM/PVA 2.1 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	54
5.7. AÇM/PVA 2.2 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	55
5.8. AÇM/PVA 2.3 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	55
5.9. AÇM/PVA 2.4 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	56
5.10. AÇM/PVA 2.5 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	56
5.11. 22 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	57
5.12. 20 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	58
5.13. 18 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	58
5.14. 16 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	59
5.15. 14 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	59
5.16. 12 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	60
5.17. 10 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.....	60
5.18. 0,1 mL/h çözelti akış hızlarında üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.19. 0,5 mL/h çözelti akış hızlarında üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü	62
5.20. 1 mL/h çözelti akış hızlarında üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü	62
5.21. 2 mL/h çözelti akış hızlarında üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü	63
5.22. Adsorban olarak kullanılacak olan nanofiberlerin SEM görüntüsü	64
5.23. %15'lik PVA çözeltisinin FT-IR spektrumu.....	65
5.24. AÇM'nin FT-IR spektrumu.....	66
5.25. AÇM-PVA ile üretilen nanofiberin FT-IR spektrumu	67
5.26. AÇM, PVA ve AÇM-PVA'nın FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.....	67
5.27. PVA, AÇM ve GA reaksiyon şeması.....	68
5.28. pH'nın Cu ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi	69
5.29. Akış hızının Cu ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi	71
5.30. Örnek hacminin Cu ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi.....	71
5.31. pH'nın Ni ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi.....	73
5.32. Akış hızının Ni ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi	74
5.33. Örnek hacminin Ni ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi.....	75
5.34. pH'nın Zn ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi.....	76
5.35. Akış hızının Zn ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi.....	77
5.36. Örnek hacminin Zn ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi	78
5.37. pH'nın Cu ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi	79
5.38. Akış hızının Cu ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi	80
5.39. Örnek hacminin Cu ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi.....	81
5.40. Üretilen nanofiber ile Cu ²⁺ adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği	85
5.41. pH'nın Ni ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi	86
5.42. Akış hızının Ni ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi	87
5.43. Örnek hacminin Ni ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi.....	88
5.44. Üretilen nanofiber ile Ni ²⁺ adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.....	92
5.45. pH'nın Zn ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi.....	93
5.46. Akış hızının Zn ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi.....	94
5.47. Örnek hacminin Zn ²⁺ 'nin geri kazanma verimine etkisi	95
5.48. Üretilen nanofiber ile Zn ²⁺ adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği	99

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. AAS’de kullanılan çeşitli yanıcı-yakıcı gaz karışımları ve sıcaklıkları	31
4.1. Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için deneysel parametreler.....	43
4.2. Deneysel parametreler.....	48
5.1. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin Cu^{2+} ’nin geri kazanma verimine etkisi	70
5.2. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin Ni^{2+} ’nin geri kazanma verimine etkisi.....	73
5.3. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin Zn^{2+} ’nin geri kazanma verimine etkisi	76
5.4. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin Cu^{2+} ’nin geri kazanma verimine etkisi	79
5.5. Diğer iyonların Cu^{2+} ’nin geri kazanma verimine etkisi	82
5.6. Cu^{2+} ’nin hazırlanan adsorban ile zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler.....	83
5.7. Cu^{2+} iyonlarının zenginleştirilmesinde tespit edilen kesinlik verileri	84
5.8. Katkılı gerçek örnekte Cu^{2+} tayini.....	84
5.9. Belgeli referans malzeme (SRM)’de Cu^{2+} tayini	84
5.10. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin Ni^{2+} ’nin geri kazanma verimine etkisi.....	86
5.11. Diğer iyonların Ni^{2+} ’nin geri kazanma verimine etkisi	89
5.12. Ni^{2+} ’nin hazırlanan adsorban ile zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler	90
5.13. Ni^{2+} iyonlarının zenginleştirilmesinde tespit edilen kesinlik verileri	91
5.14. Katkılı gerçek örnekte Ni^{2+} tayini	91
5.15. Belgeli referans malzeme (SRM)’de Ni^{2+} tayini	92
5.16. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin Zn^{2+} ’nin geri kazanma verimine etkisi	94
5.17. Diğer iyonların Zn^{2+} ’nin geri kazanma verimine etkisi	96
5.18. Zn^{2+} ’nin hazırlanan adsorban ile zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler	97
5.19. Zn^{2+} iyonlarının zenginleştirilmesinde tespit edilen kesinlik verileri	98
5.20. Katkılı gerçek örnekte Zn^{2+} tayini.....	98
5.21. Katkılı gerçek örnekte ve belgeli referans malzeme (SRM)’de Zn^{2+} tayini.....	98
6.1. AÇM-PVA nanofiber üretiminde optimum şartlar	100
6.2. Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının zenginleştirilme şartlarının literatürde bulunan farklı çalışmalar ile karşılaştırılması.....	103
6.3. PVA nanofiberleri ile AÇM-PVA nanofiberlerinin zenginleştirme şartlarının karşılaştırılması	104

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
b	Langmiur sabiti
Ce	Denge derişimi
N	Ölçüm sayısı
t	İstatistiksel parametre
Qo	Adsorpsiyon kapasitesi
R	Geri kazanma verimi
min	Dakika
h	Saat
°C	Derece santigrat
µL	Mikrolitre
µg	Mikrogram
V	Volt
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AÇM	Ayva Çekirdeği Müsilajı
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
AFS	Atomik Floresans Spektroskopisi
CVAAS	Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GA	Gluteraldehit
HGAAS	Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
HR-CS FAAS	Yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı atomik absorpsiyon spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	Tayin Sınırı
PVA	Polivinil alkol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
SPE	Katı Faz Özütleme
SRM	Belgeli Referans Malzeme
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TSA	Tayin Sınırı Altında
ZF	Zenginleştirme Faktörü
EDTA	Etilen Diamin Tetra Asetik asit



1. GİRİŞ

“Nanofiber” terimi genellikle çapı 1 μm 'den daha düşük olan fiber olarak tanımlanmaktadır. Nanofiberler yeni nesil malzemeler olup oldukça hafif, gözenekli ve büyük yüzey alanına sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadır. Nanofiber üretmek amacıyla en fazla kullanılan yöntemler arasında kalıp sentez yöntemi, faz ayrımı işlemi, kendiliğinden birleşme yöntemi, çekme yöntemi ve elektrospinning yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında en çok tercih edilen üretim yöntemi, elektrospinning yöntemidir. Elektrospinning yöntemi 1930'lu yıllarda geliştirilmiş olan ve birçok çalışma alanında uygulaması olan basit ve çok yönlü bir yöntemdir (Lim, 2017).

Elektrospinning cihazı; yüksek voltajlı besleme birimi, güç kaynağı, topraklandırılmış toplayıcı olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Nanofiber üretiminde kullanılacak olan çözelti (genellikle polimer çözeltisi) bir pompa yardımıyla istenilen akış hızına ayarlanabilen besleme ucuna gönderilmektedir. Besleme ucuna bağlı olarak bulunan yüksek voltajlı güç kaynağı ile elektrik alan oluşturulmaktadır. Belli kritik voltaj uygulamasından sonra besleyici ucunda jet oluşumu gözlemlenir. Jet oluşturan polimer çözeltisi, elektriksel alan içerisinde yayılarak toplayıcı plakasında fiberler şeklinde rastgele bir şekilde birikir. Çözelti içerisindeki çözücü, fiberlerin plaka üzerinde toplanması öncesinde veya sonrasında buharlaşarak uzaklaşmaktadır. Elektrospinning yönteminde fiber üretimini etkileyen faktörler arasında üretimde kullanılacak çözeltinin konsantrasyonu; molekül ağırlığı; viskozitesi; yüzey gerilimi; iletkenliği, cihazda uygulanacak voltaj, çözeltinin akış hızı, toplayıcının şekli; boyutu, iğnenin ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe ve ortamın nemi; basıncı; sıcaklığı gibi parametreler yer almaktadır (Xue vd., 2019).

Elektrospinning yönteminde çok fazla sayıda kullanılan sentetik ve doğal polimerler vardır. Son yıllarda doğal yapıda bulunan polimerlerin kullanımı oldukça artmaktadır. Doğal yapıda bulunan polimerler biyobozunur olması, yenebilme özelliği göstermesi ve toksik olmaması sebebiyle çalışmalarda oldukça yer almaktadır. Bal, bamya, ayva çekirdeği müsilajı, chia tohumu, salatalık gibi doğal ürünlerden elde edilen doğal polimerler nanofiber üretiminde oldukça kullanılmaktadır (Shi vd., 2019). Sentetik polimerler genellikle ucuz olması, kolay ve farklı özellikler göstermesi nedeniyle tercih edilmektedir. Polivinil alkol, polivinil asetat, poliakrilo nitril yaygın şekilde kullanılan sentetik polimerlerdir.

Polivinil alkol, polivinil asetatın metanol veya su ile hidroliz edilmesi sonucu üretilmektedir (Gajra vd., 2012). Toksik ve kanserojen olmama, mekaniksel dayanıklılık, elastik

yapıya sahip olma, hidrofilik olması sebebiyle pek çok alanda kullanılmaktadır. Hidrofilik doğası, su ve biyolojik sıvılar içerisinde yüksek oranda şişme özelliği göstermesi nedeni ile özellikle filtrasyon ve adsorpsiyon gibi sıvı fazda yapılan çalışmalarda kullanılırken, çözünmeyi en aza indirmek için çapraz bağlanması gerekmektedir.

Ayva çekirdeği müsilajı, basit ve maliyeti düşük bir şekilde elde edilmektedir. Ayva çekirdeklerinin su içerisinde bekletilmesi ile elde edilen müsilaj; gıda, kozmetik, ilaç ve tekstil alanlarında oldukça fazla kullanılmaktadır. Ayva çekirdeği sıcak suda bekletilerek çayı hazırlanıp tüketilen ve soğuk algınlığı, öksürük gibi hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca son zamanlarda ayva çekirdeği tozu ve ekstraktı kozmetik ürünlerin içeriğinde doğal nemlendirici olarak kullanılmaktadır. Ayvanın kolaylıkla bulunabilmesi, maliyeti düşük olması, meyvenin atık kısmında yer alması, müsilajın elde edilmesi zahmetsiz olması, yapışkan özelliği ve viskozitesinin yüksek olmasından dolayı son yıllarda araştırma konusu olmuştur (Sharma vd., 2011; Jouki vd., 2013; Kafkas vd., 2018). Ayva çekirdeği müsilajı suda çözünme özelliğinden dolayı sulu uygulamalarda kullanılmadan önce çapraz bağlama işleminden geçirilmesi gerekmektedir.

Son yıllarda, nano malzemeler ve bunların kimyasal olarak modifiye edilmiş halleri, metal zenginleştirme için adsorban olarak kullanımı, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle oldukça artmıştır. Günümüzde kullanılan diğer adsorbanlarla kıyaslandığında yüksek kimyasal aktiviteler, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, adsorpsiyon hızı, mekanik ve kimyasal kararlılık gibi birçok avantaja sahiptirler (Türker, 2007).

Eser elementler 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığında bulunan elementler olarak tanımlanmaktadır. Bu tanım hidrojen, karbon, azot, oksijen, sodyum, magnezyum, fosfor, kükürt, klor, potasyum ve kalsiyum dışındaki tüm öğeleri içerir (Robinson vd., 2005). Eser element analizi; örneklerin ihtiva ettiği elementlerin ppm ve ppb derişim seviyesinde tayini olarak tanımlanabilmektedir.

Eser elementlerin içinde buldukları ortamdan başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması işlemi “zenginleştirme” olarak tanımlanmaktadır. Eser derişimdeki elementlerin zenginleştirilmesi işlemlerinde; iyon derişirme, katı faz özütleme, flotasyon, bulutlanma noktası özütleme, sıvı-sıvı özütleme, elektrolitik biriktirme, birlikte çöktürme ve uçurma gibi çeşitli zenginleştirme yöntemleri kullanılmaktadır. “Ayrırma” ise bir maddenin birbiri ile temasta bulunan iki faz arasında derişik oranda dağılması temeline dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz olmak üzere iki faz içermektedir. Ayrırma ve zenginleştirme, tıbbi uygulamalarda, tarımsal çalışmalarda, gıda endüstrisinde, çevre kirliliği önleme çalışmalarında, ilaç sanayisinde, savunma ve birçok sanayi alanında doğru tayinlerin

yapılabilmesi amacıyla uygulanan analitik ön işlemlerden biridir. Zenginleştirme ve ayırmanın temel amacı, düşük derişimdeki eser metal iyonlarını karmaşık örnek ortamlarından ayırmak, bilinen bir örnek ortamına almak ve bu arada derişirme işlemi yaparak, tayin yöntemi için girişim etkisinin bulunmadığı bir ortamda duyarlı olarak tayin etmektir (Kalfa, 2009).

Zenginleştirme yöntemleri arasında yer alan katı faz özütleme yöntemi, katı bir faz üzerinde (adsorban), sıvı fazın ihtiva ettiği tayin edilecek türün toplanması temeline esas alan bir yöntemdir. Katı faz özütleme yöntemi sayesinde tayin edilecek tür hem bulunduğu ortamdan uzaklaştırılmış olur hem de zenginleştirilebilir.

Katı faz özütleme yöntemi, katı fazın tekrar kullanılabilir olması, hızlı uygulanması, düşük maliyetli olması, yüksek zenginleştirme faktörü sağlanabilmesi ve daha az çevre kirliliğine sebep olması nedeniyle en çok tercih edilen yöntemler arasında yer almıştır.

Katı faz özütleme yöntemi genellikle üç farklı teknik ile uygulanmaktadır. Bunlar; yarı geçirgen süzgeç ile süzme, kolon ve çalkalama teknikleridir. Bu teknikler arasında en yaygın kullanılan kolon tekniğidir. Kolon tekniği, sabit faz olarak kullanılacak olan katı bir fazın kolon içerisine uygun şekilde yerleştirilmesi ve kolon içerisinden sıvı örneğin belli bir akış hızında geçirilmesi işlemidir. Katı faz tarafından adsorplanan maddeler, uygun bir geri alma çözeltisi kullanılarak kolondan uzaklaştırılırlar. Maddelerin tamamını geri almak amacıyla gerekli olan geri alma çözeltisinin hacmi, gerçek örneğin hacminden çok daha küçüktür.

Düşük derişimlerdeki metal iyonlarının tayini amacıyla, analitik kimya alanında çok fazla sayıda çalışma yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda eser elementler, çok çeşitli su örneklerinde, bitkilerde, yiyeceklerde, jeolojik örneklerde tayin edilmiştir. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) benzeri birçok analitik tekniğin seçicilik ve duyarlılık özelliği olmasına karşın, çevresel örnekler içerisinde düşük derişim seviyesinde olması ve yüksek girişim etkileri sebebiyle tayin işlemi gerçekleştirilmeden önce eser metallerin matrislerinden ayrılması ve daha sonra zenginleştirilme işlemi gerçekleştirilmelidir. Ayırma ve zenginleştirmeyi de içeren örnek hazırlama çalışmaları birçok analitik yöntemin doğruluğuna, kesinliğine ve gözlenebilme sınırına doğrudan etki etmektedir. Bu işlem analitik metodun aynı zamanda hız tayin basamağıdır. Zenginleştirme analitik işlemlerde en önemli adımdır (Türker, 2007).

Bu tez kapsamında ayva çekirdeği müsilağı (AÇM)-polivinil alkol (PVA) çözeltisi kullanılarak elektrospinning yöntemiyle nanofiberler üretilmiştir. Nanofiberler çapraz bağlama

işlemi sonrasında katı faz özütlemesi yönteminde kullanılmak amacıyla, Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının zenginleştirilmesi için kolona doldurulmuştur. Geliştirilen yöntem için pH, örnek çözeltisinin akış hızı, örnek çözeltinin hacmi, geri alma (elüent) çözeltisinin cinsi ve derişimi gibi faktörlerin etkisi incelenmiştir. Ayrıca tayinin doğruluğu ve kesinliği de belirlenmiştir. Belirlenen en uygun deneysel koşullarda örnek çözeltileri yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynaklı alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (HR-CS FAAS) yöntemiyle analiz edilmiştir. Ayrıca kıyaslama yapabilmek amacıyla sadece çapraz bağlı PVA nanofiberleri ile doldurulmuş kolonlarda başlıca zenginleştirme parametreleri de araştırılmıştır.



2. LİTERATÜR TARAMASI

Ayva çekirdeği müsilağı ile yapılan çalışmaların bazıları:

Jouki vd. (2013), yenilebilir bir kaynak olarak AÇM'nin fiziksel, mekanik, bariyer, antioksidan, mikro yapısal ve termal özelliklerini belirlemiştir. Bu çalışmanın sonuçları, yenilebilir film olarak AÇM'nin geniş bir gıda ürün yelpazesinin ambalajlanmasında kullanılabileceğini göstermektedir.

Jouki vd. (2014), ekstraksiyon sıcaklığının (25-65°C), ekstraksiyon süresinin (5-25 min) ve su-AÇM oranının, protein içeriğinin, türbiditenin, viskozitenin, antioksidan aktivitenin, emülsiyon kararlılığı üzerine etkisini yanıt yüzey metodolojisi kullanarak araştırmıştır. Sayısal optimizasyon, en yüksek verim, viskozite, antioksidan aktivite, emülsiyon stabilitesi, köpük stabilitesi ve en düşük protein içeriği türbiditeye dayanarak optimum ekstraksiyon koşulları belirlenmiştir.

Hakala vd. (2014), AÇM'nin yapı ve özelliklerini atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ve tribolojik deneyler ile tanımlamıştır. Üretilen nanoselüloz fibrilleri, 3,0±0,7 nm kalınlığında, çok geniş bir boy oranına sahiptir. Makroskopik tribolojik testler, müsilağın polietilen/paslanmaz çelik temas sürtünme katsayısını 0,03'ün altına düşürdüğünü göstermiştir. Bu nedenle de AÇM'nin, sürtünmeyi azaltma konusunda kayda değer bir yeteneği olan doğal bir nanoselüloz malzemesi olarak belirlenmiştir.

Hosseinzadeh ve Mohammadi (2015), çalışmalarında, sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi için alternatif biyosorbent olarak ayva çekirdeği müsilağının kullanımını araştırmıştır. Bu yeni manyetik nanokompozit adsorban, AÇM çözeltilisine manyetik demir oksit nanoparçacıklarının in-situ oluşturulmasıyla sentezlenmiştir. Manyetik nanokompozit adsorbanlar FT-IR, SEM, TEM ve XRD cihazlarıyla karakterize edilmiştir. Metilen mavisinin giderimi kesikli adsorpsiyon tekniği ile araştırılmıştır. İkili sistemde yalancı ikinci dereceden kinetik ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modelleri, metilen mavisi adsorpsiyonu için deneysel verilerin en uygun olduğunu göstermiştir. Sonuçlar, atık su arıtma prosesinde, manyetik nanokompozit adsorbanların düşük maliyetli adsorbanlar olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile kullanılabileceğini göstermiştir.

Kırtıl ve Öztop (2016), ayva çekirdeklerinin suya batırılması ile çekirdeklerin içindeki biyopolimerleri, müsilağ oluşturan suyla ekstrakte etmiştir. Bu çalışma, değişen miktarlarda ksantan ve AÇM konsantrasyonları ile %2 peynir altı suyu proteini izolatu ile stabilize edilmiş su

emülsiyonlarında yağın (ayçiçek yağı) fiziksel stabilitesini, reolojisini ve mikro yapısını araştırmaktadır. AÇM, aynı ksantan konsantrasyonlarına kıyasla daha düşük kayma viskoziteli ve kayma inceltme özelliklerine sahip emülsiyonlarla sonuçlanmıştır.

Xie vd. (2018), tarafından yapılan araştırmada, Çin ayva çekirdeği müsilajı ve poli (N, N-dietilasil amid-ko-metakrilik asit) içeren çeşitli yenilikçi pH-duyarlı polimerler, kontrollü ilaç salınımı için serbest radikal polimerizasyonu yoluyla sentezlenmiştir. Elde edilen hidrojel polimerleri XRD, FT-IR ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Allafchian vd. (2019) arkadaşları, hücre büyümesi için uygun bir ortalama fiber çapına sahip uygun bir ürün elde etmek için çeşitli E-polikaprolakton/AÇM oranları ile fiber üretimi gerçekleştirmiş ve %60/40 oranında boncuksuz düzgün nanofiberler üretmiştir. Üretilen nanofiberlerin ortalama çapları 75-150 nm olup, iskelelerinin Vero hücrelerinin yapışmasını ve büyümesini en üst düzeye çıkarabildiği ortaya çıkmıştır.

Nanofiber ile yapılan zenginleştirme çalışmalarının bazıları:

Chen vd. (2007), katı faz ekstraksiyon adsorbantı olarak karbon nano fiberlere kullanarak, induktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresine (ICP-MS) bağlanmış bir mikro kolonda, Mn^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının tayini için bir yöntem geliştirmiştir. pH, örnek hacmi, elüsyon çözeltisi ve girişim etkisi gibi çeşitli zenginleştirme parametrelerini incelemiştir. Çalışmalarda Mn^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} için pH 6,0-9,0 aralığında karbon nanofiberler içeren mikro kolon üzerine tutturulmuş ve daha sonra elüent çözeltisi olarak 0,5 mol/L HNO_3 kullanılmıştır. Zenginleştirme faktörü 150 olarak elde edilmiştir. Mn^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} için LOD değerleri sırasıyla 0,04; 0,0004 ve 0,008 $\mu g/L$ olarak bulunmuştur. Çeşitli SRM analizleri gerçekleştirilmiş ve geri kazanım verimleri %95 ile %114 arasında bulunmuştur.

Sabzroo vd. (2018), nanosorbent sentezi için manyetik poliakrilo nitril (PAN) kullanmışlardır. Manyetik nanosorbent elektrospinning yöntemiyle üretilmiştir. Zenginleştirme çalışmalarında katı faz özütleme yöntemi kullanılarak, farklı su örneklerinde (kentsel, maden ve nehir suları) boyar madde analizi gerçekleştirilmiştir. Geri kazanımlar %95,8-103,3 arasındadır.

Mehrani vd. (2019), Cu^{2+} metal iyonlarının ekstraksiyonunda kullanmak üzere, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve Cu^{2+} metal iyonlarına karşı iyi seçiciliğe sahip olan fenilendiamin/karbon nanotüp nanofiberleri üretmiştir. Üretilen nanofiberler, FT-IR, SEM ve TEM yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Cu^{2+} tayini alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yapılmıştır. Optimum çalışma koşullarında, LOD 0,32 $\mu g/L$ ve adsorpsiyon

kapasitesi 150 mg/g olarak tespit edilmiştir. Yöntemin doğruluğunun tespiti meyve, çay, su ve pirinç numunelerinde yapılmıştır.

Dimpe vd. (2019), ucuz ve basit bir numune hazırlama yöntemiyle aktive edilmiş karbon-PAN ürettikleri nanofiberleri kullanarak, atık sulardaki antibiyotiklerin (siprofloksasin, danofloksasin ve enrofloksasin) ekstraksiyonu çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Atık lastiklerden üretilen aktif karbon ile modifiye edilmiş PAN nanofiberlerin katı faz olarak kullanılmış ve antibiyotikler yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanılarak analiz edilmiştir. pH, adsorban kütlesi, hacmi ve süresi gibi parametreler, antibiyotiklerin sudan ekstraksiyonu üzerindeki potansiyel etkileri nedeniyle optimize edilmiştir. Tüm antibiyotiklerin geri kazanımı, %90-%99 aralığındadır. LOD değerleri siprofloksasin, danofloksasin ve enrofloksasin için sırasıyla 0,53; 1,21 ve 2,17 µg/L bulunmuştur. Aktif karbon modifiyeli PAN nanofiberleri adsorpsiyon kapasitesi ve adsorbanın tekrar kullanılabilirliği oldukça iyidir. Yöntemin doğruluğu geri kazanım testleriyle doğrulanmış ve sonuçlar antibiyotiklerin atık sulardan geri kazanımının güvenilirliğini ve verimliliğini kanıtlamıştır. Ayrıca önerilen yöntem, etkili, ikincil ve atık su atıklarını içeren bir atık su arıtma tesisinden toplanan atık su örneklerine uygulanmıştır.

Chen vd. (2019), manyetik ZnFe₂O₄ nanotüp adsorbanını sentezleyip, karakterize etmişlerdir. Üretilen adsorban, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ ve Cd²⁺ metal iyonlarının zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. En iyi geri kazanım pH çalışma aralığı 6,0-8,0 olarak bulunmuş ve geri alma çözeltisi olarak 1 mL 0,4 mol/L HNO₃ kullanılmıştır. Adsorbanın sulu fazdan ayrılması, mıknatıs ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem, su örnekleri, SRM (GBW 08571) ve insan saçı (GBW) dahil olmak üzere çevresel ve biyolojik numunelerde Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ ve Cd²⁺ analizleriyle doğrulanmıştır.

Literatür incelemesi sonucunda ayva çekirdeği müsilajının karakterizasyonuna yönelik çok sayıda çalışma olmasına rağmen, nanofiber üretimi ile ilgili çok az çalışmaya rastlanmıştır. Bu materyalin zenginleştirme amacıyla kullanımına ilişkin ise herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılan literatür araştırmasına göre, zenginleştirme çalışmalarında adsorban olarak AÇM-PVA ile üretilen nanofiberlerin ilk defa bu tez kapsamında kullanılmış olması, tez çalışmasının özgünlüğünün göstergesidir.

3. GENEL BİLGİLER

3.1. Ayva Çekirdeği Müsilajı (AÇM)

Ayva (*Cydonia oblonga*) insanlığın bildiği çok eski meyvelerden birisi olup, eski Yunanlı ve Romalılar zamanından bu yana yetiştiriciliği yapılmaktadır. Ayva, *Cydonia* ismini Girit adasında bulunan Cydon şehrinden, bugünkü adıyla Canea'dan almaktadır (Brunn, 1963; Yılmaz vd., 2013). Ayva en çok Kafkasya, İran, Türkmenistan ve Güney Arabistan'da yetişmektedir. Ayrıca İtalya, Yunanistan, Yugoslavya, Bulgaristan ve Türkiye'de de yetişmektedir. Ayvanın Türkiye'deki çeşitleri Bardak, Demir, Ekmek, Karaali, Limon, Şeker, Gevrek ve Tektaşır. Diğer ülkelerde Champion, Fuller ve Orange en çok bilinen çeşitleridir (Kayabaşı vd., 2001).

Ayva meyvesi, *Rosaceae* familyasının *Pomoideae* alt familyasının *Cydonia* cinsine ait bir bitkidir (Kafkas vd., 2018). Meyve besin değeri yönünden oldukça yüksek olup, insan sağlığına olumlu etkisi çoktur. Yetiştirilen ortama göre çalı ya da boyu yaklaşık 7-8 m'ye kadar ulaşan küçük ağaç şeklindedir (Kayabaşı vd., 2001). Meyveleri 10-12 cm değişken boyutlarda olup, asimetrik şekilli ve kendine özgü kokusu vardır. Meyve %90,6 etli kısım, %4,4 kabuk ve %5,0 çekirdekten oluşmaktadır (Sharma vd., 2011; Jouki vd., 2013).

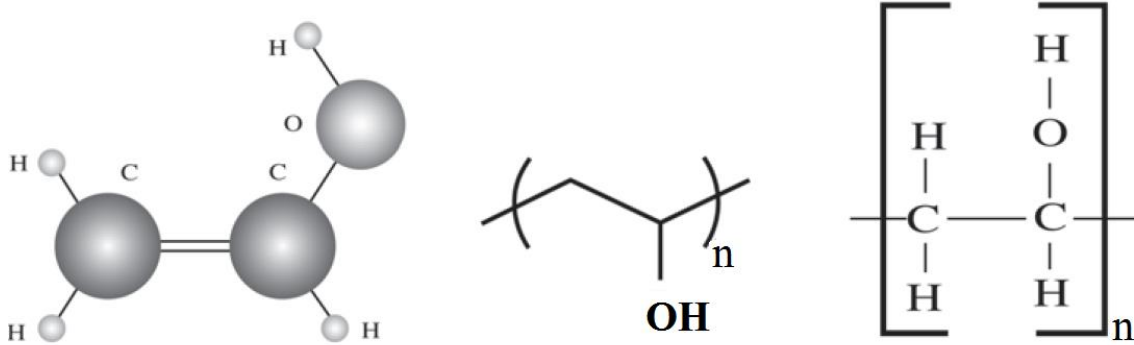
Bir meyvede yaklaşık 10 çekirdek bulunmaktadır. Çekirdekleri kahverengi renkte olup, yaklaşık 7 mm uzunluk ve 5 mm genişliğe sahiptir (Jouki vd., 2013). Bu çekirdekler suda bekletildiğinde bir müsilağ oluşmasını sağlayacak hidrokolloidler içermektedir. Yapılan bir çalışma, ayva çekirdeği müsilağında %45,6 glukoz; %27,1 üronik asit; %10,7 ksiloz; %7,4 fruktoz ve %3,2 galaktoz bulunduğunu belirtmiştir (Hakala vd., 2014; Hosseinzadeh ve Mohammadi, 2015).

Ayva çekirdeklerinin ezilmesi ve su içerisinde bekletilmesiyle hazırlanan çay tüketildiğinde dil yarası, boğaz iltihapları, ses kısıklığı ve öksürüğe iyi gelmektedir. Tüketilen bu çayın göğsü yumuşatma, balgam söktürme ve soğuk algınlığını giderme etkisi vardır. Ayva çekirdekleri su içerisinde birkaç gün bekletildikten sonra bal ile karıştırılmasıyla hazırlanan krem, yanık üzerine sürülürse iyileştirme etkisi göstermektedir (Tosun, 2009).

Son yıllarda düşük maliyet ve kolay elde edilmesinden dolayı ayva çekirdeği müsilağına ilgi artmıştır (Hakala vd., 2014). Literatürde ayva çekirdeği müsilağını fiziksel, mekanik, bariyer, termal ve mikro yapı özelliklerini aydınlatan birçok çalışma vardır (Jouki vd., 2013).

3.2. Polivinil Alkol (PVA)

Polivinil alkol (PVA), yan grup olarak hidroksil grubu bulunduran kimyasal yapıya sahip, toksik olmayan bir polimerdir. Kendine özgü birçok özelliğe sahip olan PVA'nın yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Polivinil alkol'ün molekül ve kimyasal yapısı (Goodship ve Jacobs, 2009).

PVA'nın mükemmel film oluşturma, emülsifiye edici ve yapışkan özellikleri vardır. PVA'nın kristalleşme özelliği sayesinde suda çözünürlüğünü, gerilme mukavemetini, oksijen bariyer özelliklerini ve termoplastik özelliklerini kontrol eder. PVA sıkıştırılmaz duruma yakındır. Kristallerin boyutu erime noktasını belirler. Tamamen hidrolize edilmiş yüksek molekül ağırlıklı PVA'nın erime noktası 230 °C olarak belirlenmiştir (Gaaz vd., 2015).

PVA'nın üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı fizik, kimya ve mühendislik gibi pek çok bilim alanında incelenmiştir. PVA tekstil sanayinde yapıştırıcı olarak, emülsiyon polimerizasyonlarında koruyucu kolloid olarak, çimento üretiminde ve suda çözünebilir ambalaj üretiminde de oldukça fazla kullanılmaktadır.

Hidrofilik polimer malzemeler, sulu çözeltilerde şişerler; ancak çok hidrofiliklerse mekanik dirençlerini kaybedebilirler. Bu nedenle, istenilen mekanik direnç doğrultusunda, hidrofilik ve hidrofobik özelliği dengede tutmak gerekir. Bu amaçla malzemelerin bu özellikleri uygun bir çapraz bağlayıcıyla kontrol edilmelidir. Literatürde farklı çalışmalarda, PVA; sülfosüksinik asit, gluteraldehit, borik asit, maleik asit ile çapraz bağlanmıştır.

3.3. Nanofiber

Nanoteknolojinin yaşantımıza girmesiyle birlikte nano boyutta üretilen materyallerin benzeri görülmeyen özelliklere sahip olduğu ispatlanmıştır. Üretilen nano materyaller arasında

yer alan nanofiberlerin sahip olduğu eşsiz özelliklerden dolayı çok geniş bir uygulama alanında kullanılabilir. Nanofiber terimi, 100 nm ya da daha küçük boyuttaki fiberler için tanımlanmaktadır. Bazı kaynaklara göre ise nanofiber terimi, 1 µm ve daha küçük boyuttaki fiberler için de kullanılmaktadır (Brown vd., 2016).

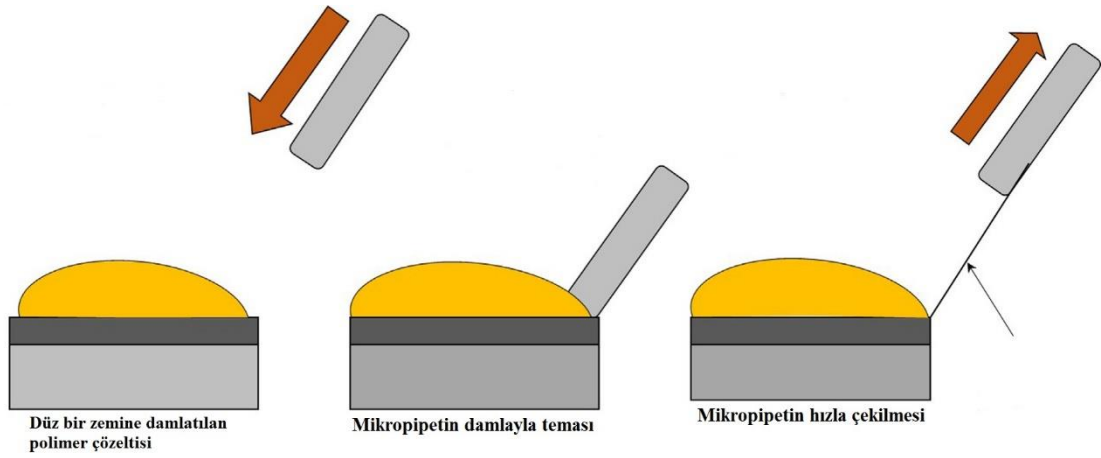
Nanofiberler, sahip oldukları küçük boyutlar sebebiyle daha az bozukluk barındırırlar. Bu sebeple oldukça başarılı işlevsellik ve mekanik özellik sergilerler. Ayrıca küçük boyutlarından dolayı yüzey/hacim oranları ya da yüzey/kütle oranları yüksek seviyededir. Bu sebeple çok özel yüzey alanlarına sahiptirler. Nanofiberler; filtrasyon çalışmalarında, doku mühendisliği alanında, sensör üretiminde, koruyucu olarak kullanılacak olan maske ve kıyafet yapımında, ilaç salınımı çalışmalarında, katalizör desteği olarak, yara üzerini kapatıcı üretiminde, polimerik pil ve kompozit destekleyicisi çalışmalarında ve benzeri birçok çalışma alanında kullanılmaktadır (Kakoria ve Sinha-Ray, 2018; Aliheidari vd., 2019).

3.3.1. Nanofiber üretim yöntemleri

Nanofiberler; çekme, kalıp sentez, faz ayrımı işlemi, kendiliğinden birleşme ve elektrospinning yöntemleri kullanılarak üretilmektedirler (Almetwally vd., 2017). Bu üretim yöntemlerinin bazıları laboratuvar şartlarında üretim teknikleridir. Bazıları ise endüstriyel alanda kullanılmakta olan tekniklerdir. Nanofiber üretim yöntemlerinden elektrospinning ile laboratuvar ve endüstriyel olarak nanofiber üretimi gerçekleştirilmektedir (Persano vd., 2013).

Çekme (Drawing) yöntemi

Çekme (drawing) yöntemi uzun ve kesintisiz nanofiberler üretmek için kullanılır. Bu yöntem ile nanofiberler, viskoz polimer çözeltisinden mekanik olarak çekilerek üretilirler. Bir mikro-vasıtayla bir mikropipet polimer çözeltisinin yüzey ile temas ettiği noktaya daldırıldıktan sonra sıvıdan belli bir hızla çekme gerçekleştirilir. Polimer çözeltisinin çözücüsünün hızlı bir şekilde buharlaşmasıyla nanofiber üretimi gerçekleşmiş olur. (Alghoraibi ve Alomari, 2018). Yöntem şematik olarak Şekil 3.2’de görülmektedir.

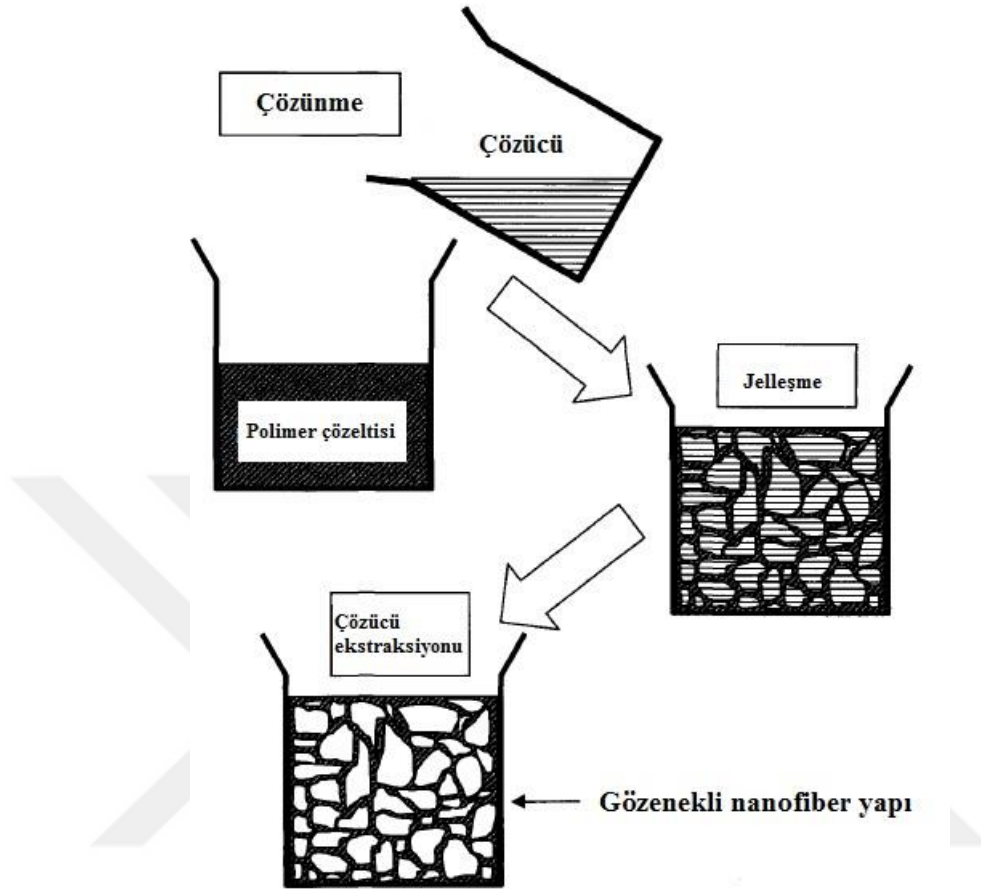


Şekil 3.2. Çekme yönteminin şematik gösterimi (Patil vd., 2017).

Çekme yöntemi az ekipman gerekmesi açısından avantajlı olmasına rağmen üretilen nanofiberlerin 100 nm'nin üstünde olması ve nanofiber çapının kontrol edilememesi açısından dezavantajlıdır.

Faz ayırımı yöntemi

Faz ayırımı yöntemi, iki farklı sıvı fazın termodinamik açıdan ayrılmasıdır. Fazların biri çözücü diğeri ise çözücü ortamdan ayrıldıktan sonra kalan polimerik kısımdır. Yöntem genel olarak polimerin çözücü içerisinde çözülmesi, jelleşme işlemi, çözücünün ekstraksiyonu, soğutma ve kurutma basamaklarından oluşmaktadır. Yöntem şematik olarak Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

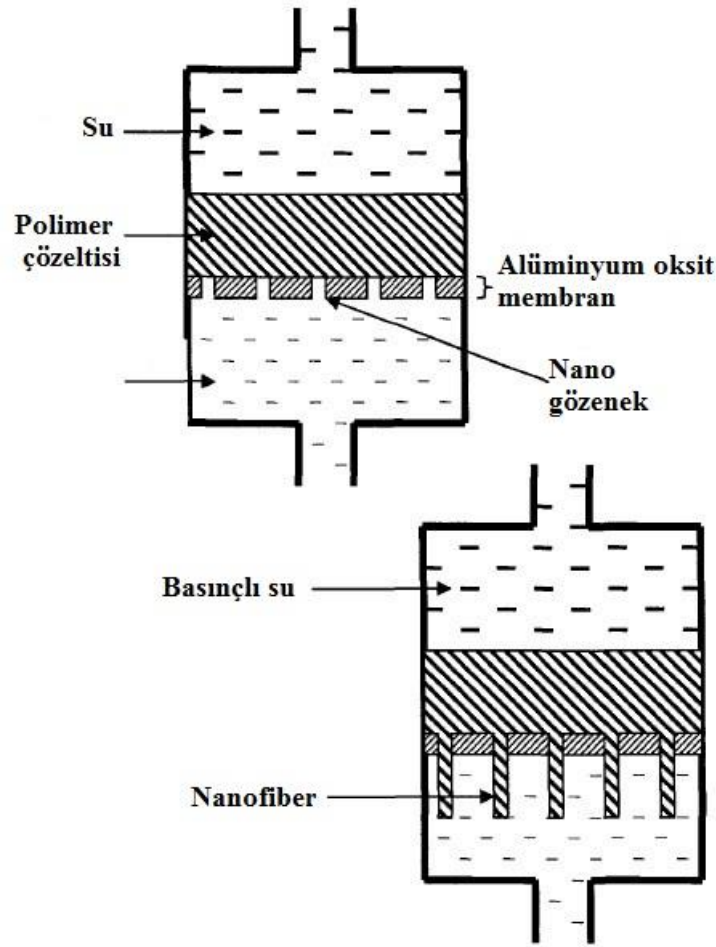


Şekil 3.3. Faz ayrımı yönteminin şematik gösterimi (Liu ve Webster, 2007).

Bu yöntem ile nanofiber üretimi zaman alıcı ve karmaşıktır. Ayrıca az ekipman gereksinime sahip olmasına rağmen, tüm polimerler için uygun değildir.

Kalıp sentez yöntemi

Nanofiberler özel olarak yapılmış kalıplar kullanılarak üretilmektedir. Üretilen fiberlerin polimer çözeltisi, nano ya da mikro büyüklükte gözeneklere sahip olan membran üzerine aktarılmaktadır. Çözeltinin üstüne basınçla birlikte su uygulanmasıyla bu gözeneklerden geçmesi sağlanmaktadır. Sonuç olarak istediğimiz şekilde nano ve mikro yapıda fiberler üretilmiş olur (Sampath vd., 2016). Alüminyum ve silika membran kalıp olarak kullanılmaktadır. Kalıp sentez yöntemi ile üretilen fiberlerin çapları yaklaşık olarak 100-200 nm civarındadır. Bu işleme polimere ekstrüzyon uygulaması yani plastik şekil verme yöntemi de denilebilir. Kalıp kullanıldığı için fiber çapı dağılımı çok düzgündür. Kalıp sentez yönteminin şematik gösterimi Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Kalıp sentez yönteminin şematik gösterimi (Ramakrishna, 2005).

Kendiliğinden birleşme yöntemi

Kendiliğinden birleşme yöntemiyle; atom ya da moleküller kendiliğinden hidrojen bağı, hidrofobik kuvvetler ve elektrostatik çekim gibi zayıf ve kovalent olmayan etkileşimlerle belirli yapıda oluşurlar. Kendiliğinden birleşme yöntemi daha çok peptid nanofiber yapıları üretmek için kullanılmaktadır. Peptid yapısını oluşturan aminoasitlerin hidrofilik ve hidrofobik fonksiyonel yapılarının birbirleri ile etkileşimleri sonucunda bir düzen içerisinde dizilirler (Wang vd., 2019). Bu yöntem düşük üretim gücü, yüksek üretim süresi ve karmaşık olması sebebiyle çok fazla kullanılmaktadır.

Bikomponet yöntemi

Bikomponent yöntemi, üretilmesi planlanan iki ayrı polimer çözeltisinin tek bir düze deliğinden akıtılmasıyla nanofiber üretilmesidir. Bikomponet yöntemiyle üretilen fiberlerin kesit

yapılarına göre iç içe, yan yana, denizde adacık ya da dilimli pasta bikomponent fiberleri olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar (Naeimirad vd., 2018).

Bikomponent yöntemi ile nanofiberler üretmek amacıyla ayrıştırma ya da çözülebilme özelliğine sahip bikomponent lifler kullanılmaktadır. Bikomponent yöntemi ile nanofiber üretmek için birçok yaklaşım ileri sürülmüştür. Bunlar içerisinde en çok durulan yöntem ise standart bir üretim yöntemi olan deniz adacık işlemi ile bikomponent üretimidir. Bu işlemde iki farklı polimer özel olarak yapılmış düzelerden geçirilerek içyapısındaki polimer fibrilli bir şekilde dış polimerin içerisine yerleşir. Genel olarak adacık sayısı 100-600 arasındadır. Filamentler üretildikten sonra klasik yöntemler ile kumaş ya da iplikler oluşturulmaktadır. Daha sonra dış ya da deniz olarak tanımlanan polimer uygun olan çözücü içerisinde çözülür. Adacıklar veya fiberlerin çapları nanometre boyutundadır. Bu yöntem ile üretilen fiberler, yapay kürk yapımında, sentetik damar üretiminde, filtrasyon malzeme gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

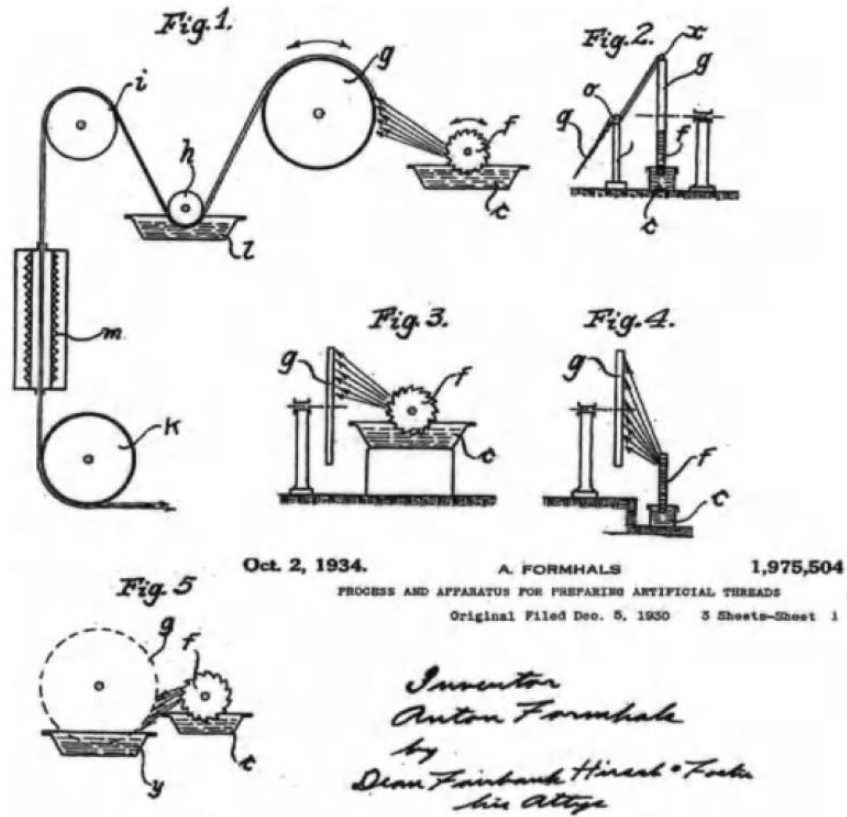
Bu yöntem ile üretilen fiberlerin çapları birbirleriyle aynı olmamakla birlikte enine kesitlerinin görüntüsü homojen değildir.

Elektrospinning yöntemi

Yukarıda bahsedilen yöntemlerle kıyaslandığında elektrospinning yöntemi ile nanofiber üretimi en avantajlı ve etkili, uygulaması kolay, ucuz ve hızlıdır. Elektrospinning yönteminde, elektrik alan kuvvetleri vasıtasıyla polimer çözeltisinden nano boyutta fiberler üretilmektedir (Gugulothu vd., 2018).

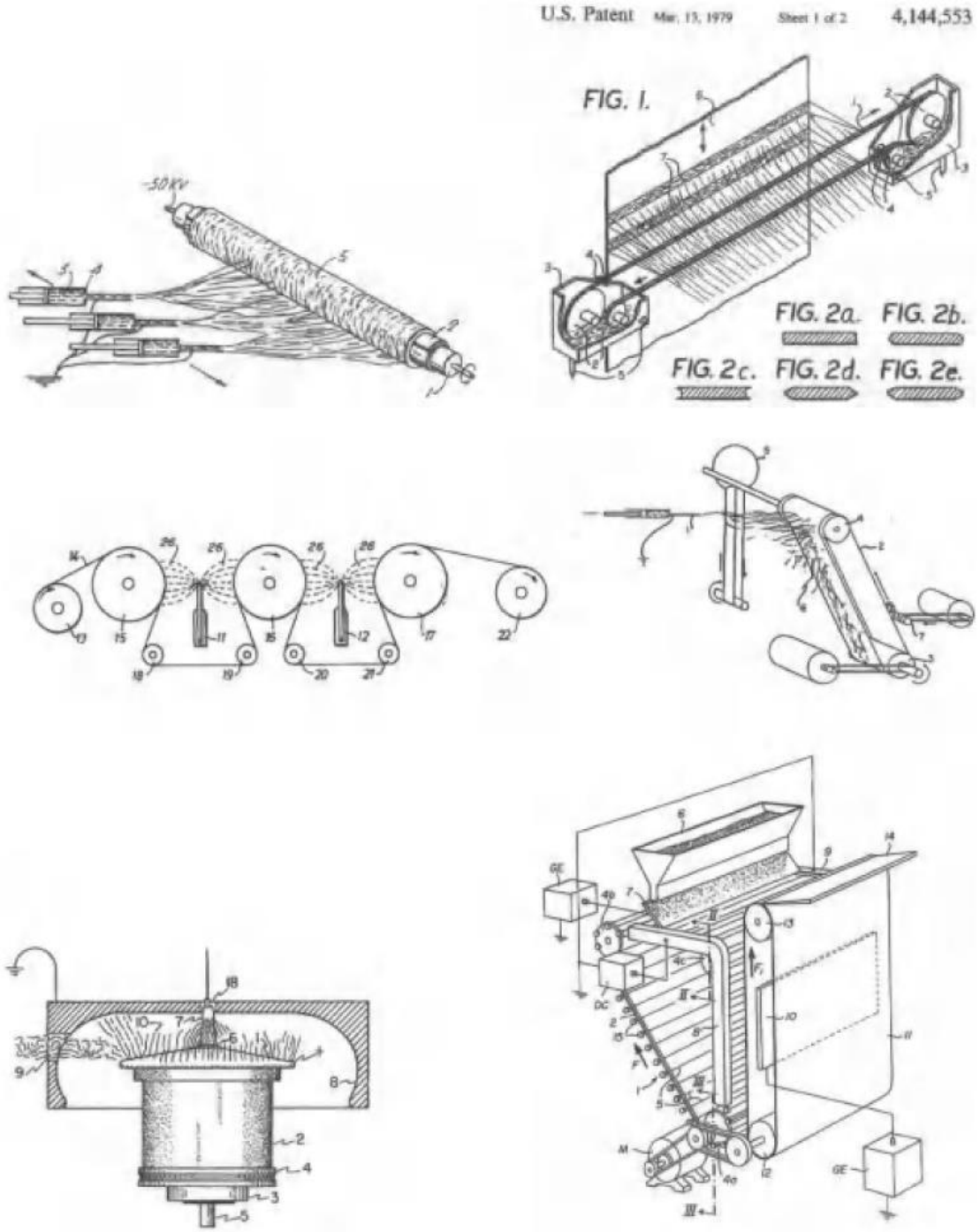
3.3.2. Elektrospinning yönteminin tarihsel gelişimi

Elektrospınleme üzerine bilinen ilk deneyler, elektrik alanlarındaki sıvılarla yapılan önceki deneylere dayanmaktadır. 1745'te Bose, damlacıkların yüzeylerinde elektriksel potansiyellerin oluşturduğu aerosollerin oluşumunu tarif etmiştir. Damlacıkların deformasyonu için gerekli olan yük miktarı, 1885'de Lord Rayleigh tarafından tanımlanmıştır. 1902 ve 1903'te Cooley ve Moore, elektrik yükleri kullanılarak sıvıların püskürtülmesi için gerekli olan aparatı patentlerinde tarif etmiştir. Yapay ipeğin elektrik yükleriyle hazırlanması, Hagiwaba 1929 tarafından tarif edilmiştir. 1934'te Formhals'a, elektrospınleme için kurulumlarla birlikte plastiklerin elektrospınlenmesi üzerine ilk patent verilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Formhals'in patentinde açıklanan elektrospinning kurulumları (Formhals 1934; Wendorff vd., 2012).

1971'de Baumgarten, akrilik mikrofiberlerin elektrospınlenmesiyle ilgili olarak rapor hazırladı ve Larrondo ve Manley, polimer çözeltilerinin elektrospınlenmesiyle ilgili bir dizi bildiri yayınladı. 1970'lerde de ticarileştirme konusunda bazı girişimlerde bulunuldu. Örneğin, Bayer firmasından Simm, plastiklerin elektrospınlenmesinde bir dizi patent sunmuştur. Son dönemdeki çalışmalarda bazı benzerliklere sahip olan elektrospinning kurulumlarında çeşitli elektrospınleme kurulumları önerilmiştir (Şekil 3.6).



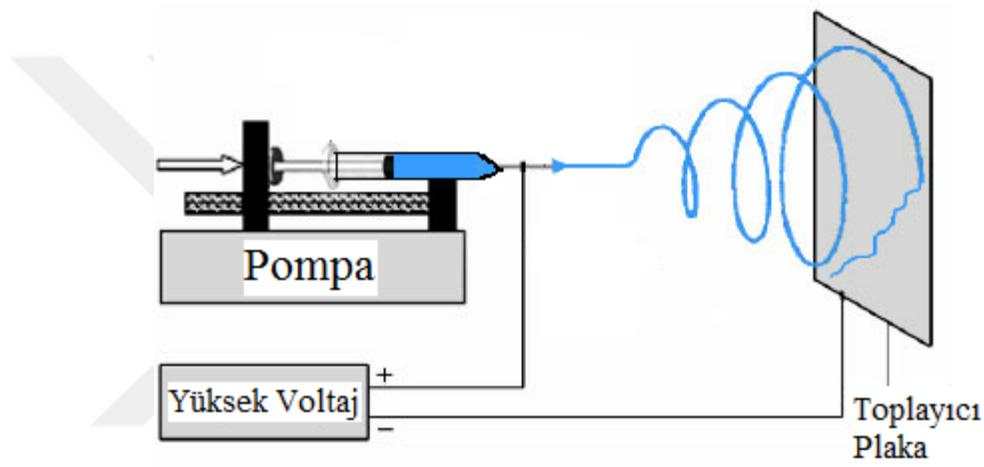
Şekil 3.6. Erken elektrospinleme patentlerinde elektrospinning kurulumlarına örnekler (Wendorff vd., 2012).

Nano malzemelere artan ilgi nedeniyle elektrospinning yöntemine olan ilgi daha çok artmış ve bu da 2000 yılından günümüze kadar literatürde çarpıcı şekilde yayınların artmasına neden olmuştur.

3.3.3. Elektrosinning yöntemi ile nanofiber üretimi

Elektrosinning yöntemi başlıca üç ana bileşenden oluşmaktadır (Şekil 3.7) (Garg ve Bowlin, 2011):

1. Yüksek voltaj güç kaynağı
2. Besleme ünitesi (pompa)
3. Topraklanmış toplayıcı plaka



Şekil 3.7. Elektrosinning yönteminin şematik gösterimi.

Üretilen nanofiberin polimer çözeltisi, sistemde kılcal boru ya da şırınga içerisinde beslenir. Yüksek voltajlı güç kaynağı aracılığıyla istenilen seviyede voltaj uygulanır. Böylelikle iğnenin ucunda asılı kalan çözelti damlacığının yüzeyi elektriksel yük ile yüklenir. Uygulanan voltaj miktarı arttıkça polimer damlacığı koni (Taylor konisi) şeklini alır. Uygulanan voltaj belli bir değere geldiğinde damlacıktaki yüklerin itme kuvvetleri, yüzey gerilimi kuvvetlerini geçtiğinde Taylor konisinin uç kısmında ince bir şekilde jet oluşumu gerçekleşir. Jet yüzeyindeki aynı elektriksel yüklerin birbirini itmesi ile birlikte uzayıp incelerek topraklanmış olan toplayıcı plakaya doğru hareket eder. Hareket sırasında oluşan polimer jeti, önce kararlı daha sonrasında kararsız bir hal alır. Bu aşamada çözelti içerisindeki çözücü buharlaşır. Sonrasında nano boyutta çapa sahip fiberler üretilmiş olur. Oluşan nanofiberler, toplayıcı üzerinde rastgele bir şekilde yerleşir (Ifegwu ve Anyakora, 2018).

Elektrospinning yönteminde sırasıyla damlacık oluşumu, Taylor konisi oluşumu, elektro çekim jetinin oluşumu, kararlı bölgede jetin uzaması, kararsız bölgenin oluşması ve fiber formunda katılaşma basamakları meydana gelmektedir (Niu vd., 2011).

3.3.4. Elektrospinning yöntemine etki eden faktörler

Elektrospinning yöntemiyle nanofiber üretme işlemine polimer çözeltisi, işlem parametreleri ve çevresel parametreler etki etmektedir. Bu parametreler üç ana başlık altında toplanabilir (Thompson vd., 2007; Li ve Wang, 2013; Haider vd., 2018).

Polimer çözeltisinden kaynaklanan parametreler

Konsantrasyon: Polimer çözeltisinin konsantrasyonu, elektrospinning ile nanofiber üretimi işlemine etki eden önemli bir parametredir. Kullanılan polimer çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında, polimerik mikro ve nano boyutta partiküller oluşur. Daha da artırıldığında boncuk yapılar gözlemlenir. Konsantrasyon düşürüldüğünde elektrospin yerine elektrosprey meydana gelir. Uygun konsantrasyon sağlandığında ve diğer parametreler iyileştirildiğinde ideal nanofiber üretimi gerçekleşmiş olur.

Moleküler ağırlık: Polimerin moleküler ağırlığı üretilen fiberlerin yapısı için etkili bir parametredir. Genel olarak, moleküler ağırlık, polimer zincirlerinin çözeltilerdeki viskozitesini göstergesidir. Moleküler ağırlığın artırılmasıyla pürüzsüz fiber ve mikro-şerit elde edilecektir.

Viskozite: Polimer çözeltisi viskozitesi, fiber morfolojisinin belirlenmesinde kritik rol oynar. Sürekli ve pürüzsüz fiberlerin çok düşük viskozitede elde edilemeyeceği kanıtlanmıştır (Ismail vd., 2019)., Kullanılan polimer çözeltisinin viskozitesi, çözelti içerisindeki polimerin konsantrasyonunun ayarlanmasıyla değiştirilebilir. Elektrospinning yönteminde kullanılan farklı polimer ya da oligomer çözeltisinin viskozite aralıkları farklıdır. Kullanılan çözeltinin viskozitesinin düşük olması için yüzey gerilimi baskın bir faktördür. Sadece boncuk yapıları fiberler oluşur. Eğer uygun viskoziteli çözelti kullanılırsa sürekli fiberler üretilmiş olur.

Yüzey gerilimi: Elektrospinning yönteminde üretilen fiberlerin çözeltisinin yüzey gerilimi de oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Farklı çözücüler farklı yüzey gerilimlerine katkıda bulunabilir. Konsantrasyon sabitlendiğinde, çözeltinin sahip olduğu yüzey gerilimi azaltılarak oluşan boncuklu fiberlerin yerini pürüzsüz fiberler alabilir. Ayrıca, yüzey gerilimi ve çözelti viskozitesinin, çözücü karışımının ve kütle oranının değiştirilmesiyle ayarlanabilir.

İletkenlik: Üretim esnasında kullanılacak olan çözeltinin iletkenlik özelliği, polimer tipi ve çözücü tipi ile belirlenir. Genellikle, doğal polimerler daha çok iyonların polimer jetinin yük taşıma kabiliyetini artırdığı, elektrik alanı altında daha yüksek gerilime maruz kaldığı ve zayıf fiber oluşumuna neden olduğu bilinmektedir (Angamma ve Jayaram, 2011).

Elektrospinning çözeltisine elektriksel iletkenlik kazandırmak için KH_2PO_4 , NaCl ve benzeri gibi iyonik tuzları ekleyerek ayarlama yapılabilir (Matabola ve Moutloali, 2013). Bazen çözücü olarak organik asit kullanarak da yüksek çözelti iletkenliği sağlanabilir (Afshari, 2016).

İşlem parametreleri

Uygulanan voltaj: Elektrospinning yönteminde sistemde uygulanan voltaj çok önemli rol oynar. Uygulanan yüksek voltaj ile birlikte, belirli bir elektrik iletkenliğine sahip polimer çözeltisinin elektriksel olarak yüklenmesi gerçekleşir. Elektrospinning yönteminde ana bileşen güç kaynağından uygulanan voltajın yüksek olması ile Taylor konisinin düze içerisine geri çekilmesi sonrasında boncuk oluşumunda artış olabilir. Belli bir değere ulaşıncaya kadar voltajın artırılmasıyla düzgün fiberler oluşurken daha da artırılması ile yapıda bozulmalar meydana gelebilir (Yalçınkaya, 2015).

Uygulanan voltajın artması ile jet üzerindeki elektrostatik itme kuvvetlerinin de artması sonucu üretilen fiber çapı azalır. Bunun sonucu olarak, boncuk yapıda da azalma görülür. Ancak çok yüksek voltajlarda Taylor konisinin düze içerisine geri çekilmesi ile jet kararsızlığında artış görülebilir. Bunun bir sonucu olarak da boncuk oluşumunda artış görülebilir. Belirli bir değere kadar voltaj artışı ile boncuk oluşumu azalırken boncuk şekilleri küresel formdan iğ benzeri forma gelirler. Ancak voltajın daha fazla artması ile boncuklar tekrar küresel forma yaklaşır. Yani uygulanan voltajın da bir üst limiti olmalıdır (Abdel-Hady vd., 2011).

Çözelti akış hızı: Şırıngadaki polimer çözeltisinin toplayıcıya doğru olan akış hızı, bir başka önemli işlem parametresidir. Genellikle, polimer çözeltisi polarizasyon için yeterli zaman alacağından, düşük akış hızı daha tavsiye edilir. Akış hızı çok yüksekse, boncuklu büyük çaplı fiberler oluşacaktır (Li ve Wang, 2013).

Toplayıcılar: Elektrospinning ile nanofiber üretimi işleminde toplayıcı olarak iletken malzemeler kullanılmaktadır. En çok alüminyum folyo kullanılarak iletken olmayan yüzeyler kaplanabilmektedir. İletken malzemeler kullanılmasıyla birlikte kararlı potansiyel fark sağlanmaktadır. İletken toplayıcı kullanılmasıyla fiber üretimi artırılmaktadır.

İletkenlik özelliği olmayan toplayıcılarda yükün hızlı toplanması sebebiyle, iletken malzemelere göre daha az fiber toplanır ve daha az kaplanma gerçekleşir. Gözenekli toplayıcı kullanılması da fiber özelliklerini etkiler. Döner silindirler, yönlendirilmiş fiberler üretmek için kullanılabilir ve bunlar çözücünün buharlaşması için daha çok süre tanımaktadır (Xue vd., 2019).

İğne ile toplayıcı arası mesafe: Toplayıcı ile şiringanın iğnesinin ucu arasındaki mesafenin fiber çapını ve yapılarını da etkileyebileceği ispatlanmıştır. İğne ile toplayıcı arasındaki mesafe çok kısa ise, fiber kollektöre ulaşmadan önce katılaşmak için yeterli zamana sahip olmayacaktır. Eğer mesafe çok uzun ise, boncuklu fiber yapı elde edilebilir. Bu yüzden optimum mesafenin ayarlanması fiber üretiminde önemli bir noktadır (Xue vd., 2019).

Çevresel parametreler

Elektrospinning yöntemi ile üretilen nanofiberlerin çapı ve morfolojisini etkileyen diğer durum çevresel parametrelerdir. Bunlar, jetin bulunduğu ortamdaki nem, basınç ve sıcaklık gibi parametrelerdir.

Ortamın yüksek nem içermesi uçucu çözücüler ile hazırlanan çözeltiden elektrospinning ile üretilen fiberler için önemli bir parametredir. Nemin düşük olduğu ortamda çözücü hızlı buharlaştığından çözelti hala iğnenin uç kısmında gerçekleşmekte ve iğnenin ucunun tıkanmasına sebep olmaktadır.

Ortamın basıncının azalması ile şiringa içerisinde bulunan çözeltinin dışarı akma isteği daha fazla olur. Kararlı olmayan jet başlangıcına neden olur. Düşük atmosfer basıncının altında polimer çözeltisi daha fazla akma eğilimindedir. Bu da kararsız jet oluşumuna neden olur. Daha fazla basınç düşüşünde ise polimer jeti kabarcık meydana getirmektedir. Belli bir basınç değerine düşürüldüğünde ise yükün toplayıcı yüzeyine inmesi nedeniyle elektrospinning ile üretim gerçekleştirilemez (Hardick vd., 2011).

3.3.5. Elektrospinning yönteminin avantajları

Elektrospinning yöntemi avantajları şu şekilde sıralanabilir (Torres-Martínez vd., 2018):

- Üretilen fiberler yüksek uzunluk/çap oranına sahiptirler.
- Üretilen fiberlerin çapları ve özelliklerinin kontrolü sağlanabilir.
- Fiberler yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahiptir.
- Elektrospinning yöntemi oldukça hızlı bir yöntemdir.
- Yatırım ve işletme maliyeti olarak oldukça ucuzdur.

- Elektrosinning yöntemi ile çok çeşitli modifikasyonlar da nanofiber üretimi sağlanabilir.
- Bu yöntem ile çok çeşitli polimerler kullanılarak uygulamalar yapılır.

3.3.6. Nanofiberlerin uygulama alanları

1990'lı yıllardan beri teknolojinin gelişmesi ve yapılan çalışmaların hız kazanması ile birlikte birçok alanda kullanılabileceği ispatlanmış ve bu konuda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Nanofiberlerin kullanım alanları şu şekildedir:

- Biyomedikal uygulamalar; tıbbi protez (Liu vd., 2018), tele tıp (Zhao vd., 2018), ilaç taşıma (Kajdič vd., 2019), yara örtücüler (Zhang vd., 2019), cilt bakım ürünleri (Tidjarat vd., 2014), doku şablonları (Aadil vd., 2019)
- Elektriksel ve Optik uygulamalar; sensörler (Yang vd., 2019), elektrotlar (Gao vd., 2020)
- Tarım uygulamaları; bitki koruma uygulamaları (Parada vd., 2018)
- Filtrasyon uygulamaları; kimyasal (Li vd., 2016), hava (Li vd., 2019)
- Savunma uygulamaları; koruyucu giysiler (Gorji vd., 2017)

Bunların dışında birçok kullanım alanına sahip olan nanofiberler, gün geçtikçe daha çok uygulama alanı bulacaktır.

3.4. Çapraz Bağlama (Crosslinking)

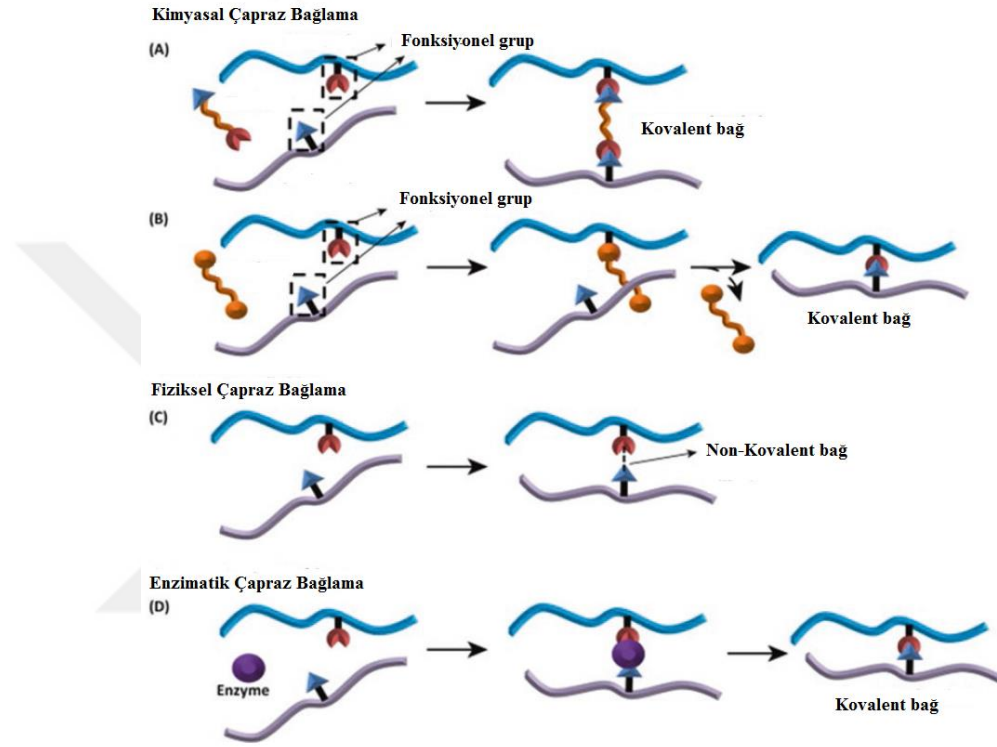
Son yıllarda çapraz bağlama teknolojisi, yeni doku mühendisliği yapı iskelelerinin ve çeşitli ilaç dağıtım matrislerinin geliştirilmesine odaklanan en umut verici araştırma alanları arasında yer almaktadır. Çapraz bağlanmanın asıl amacı, polimerik matriste sağlam bir ağ oluşturarak üretilen ürünün biyomekanik özelliklerini artırmaktır (Reddy vd., 2015).

Çapraz bağlama, iki veya daha fazla polimerin kovalent bağlar vasıtasıyla birbirine bağlanması ile ağsı yapıda özellik kazandırılması işlemidir. Çapraz bağlama sonrası oluşan yapılar, örümcek ağına benzer bir görünüm kazanırlar.

Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması, çekme dayanımı, sertlik, zorlanma, hücre-matris etkileşimleri, daha yüksek sıcaklıklarda performans, enzimatik ve kimyasal bozulmaya karşı direnç gibi biyolojik ve mekanik parametreleri ve bazı fizikokimyasal özellikleri etkileyebilir.

Çeşitli çapraz bağlama yöntemleri, biyopolimerin türüne ve doğasına bağlı olarak kullanılabilir. Çapraz bağlama fiziksel, enzimatik ve kimyasal çapraz bağlama yöntemi olarak üç

gruba ayrılmıştır. (A) Bağ içine dahil edilmiş polimer zincirleri ile kimyasal çapraz bağlayıcı, (B) Kimyasal çapraz bağlayıcı, çapraz bağlama işleminden sonra reaksiyondan çıkar, (C) Fiziksel çapraz bağlayıcılar, polimer zincirleri arasında kovalent olmayan bir bağ oluşturur, (D) Enzimatik çapraz bağlama yöntemi (Şekil 3.8) (Thakur vd., 2018).



Şekil 3.8. Çapraz bağlama mekanizmaları (Thakur vd., 2018).

Fiziksel çapraz bağlama, UV ışınması, gama ışınması ve dehidrotermal işlem gibi farklı teknikleri içerir. Kimyasal çapraz bağlama, glutaraldehit, formaldehit gibi çeşitli doğal ve sentetik çapraz bağlayıcıları içerir (Thakur vd., 2018).

3.5. Eser Element Zenginleştirilmesi ve Tayini

3.5.1. Eser elementler

Bir ortamda diğer bileşenlere kıyasla daha az miktarda bulunan elementlere “eser element” denir. Organik ve inorganik örneklerdeki mg/L, µg/L veya ng/L seviyesindeki derişimlerin tayini için “eser element analizi” terimi kullanılmaktadır. 19. yüzyılda enstrümantal analiz yöntemlerinin gelişmesi sonucunda elementlerin analizlerinde kolaylıklar oluşmuştur. Buna ilaveten pek çok eser element tayini başarıyla gerçekleştirilmiştir. Günümüzde eser element

analizi analitik kimyanın önemli çalışma konularından birisi haline gelmiştir. Bunun sebebi çevre kirliliği, gıda-ilaç ve çevre kimyası konularında eser element analizi önemli yer almaktadır.

Tarihte yapılan ilk eser element analizi 1879 yılında Gutzeit tarafından gerçekleştirilen arsenik analizidir. Sonraki yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte eser elementlerin tayini için özel olarak gerçekleştirilecek olan analiz yöntemleri geliştirilmiştir.

Eser element analizi 1940 yılına kadar 10^{-1} - 10^{-2} olarak, 1950'li yıllarda 10^{-3} - 10^{-5} , 1960'lı yıllarda 10^{-6} - 10^{-8} olarak kabul edilmiştir. Günümüzde 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6} 'nın altındaki derişimler ultra-eser olarak kabul edilmektedir.

3.5.2. Eser element zenginleştirmesi ve ayrılması

Eser elementlerin tayini çalışmaları analitik kimya alanında en çok ilgi duyulan konulardan birisi olmuştur. Son yıllarda eser elementler, çok çeşitli su, toprak, biyolojik, yiyecek gibi birçok örnekte tayin edilmiştir. Seçicilik ve duyarlılığına rağmen alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) gibi birçok analitik tekniğin, çevresel örneklerdeki düşük derişimleri ve girişim etkisinin giderilmesi amacıyla eser elementlerin buldukları matriksten ayrılması gerekmektedir. Ayırma ve zenginleştirmeyi de içeren örnek hazırlama işlemleri birçok analitik yöntemin doğruluğu, kesinliği ve gözlenebilme sınırına doğrudan etki etmektedir. Bu işlem analitik metodun aynı zamanda hız tayin basamağıdır. Zenginleştirme analitik işlemlerde en önemli basamaktır (Türker, 2007).

Eser elementlerin buldukları ortamdan daha küçük hacimde bulunan başka bir ortama alınması işlemine “zenginleştirme” denir. “Ayrırma” ise bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması temeline dayanır.

Zenginleştirme ve ayırma ön işlemleri sayesinde, eser element derişimi artırıldığından yöntemin duyarlılığı artırılır. Ortamdan gelebilecek girişimler giderildiğinden, eser elementler bilinen ve uygun bir ortama alınır. Örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önleneceğinden dolayı büyük örnek hacimleri ile çalışılabilir. Ayırma işleminin uygulanması ile eser elementler bilinen ortam içine alındığından, örnek ortamını standartlar vasıtasıyla benzetmek kolaylaşır. Zemin girişimleri, bozucu etki oluşmasına sebep olan ortam ile daha uygun ortam yer değiştirdiği için azalır.

Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter kullanılmaktadır. Bu ölçütlerden birincisi elementin ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanma verimidir. “R” ile ifade edilir. Geri kazanma verimi aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$R=(Q/Q_0)100$$

Burada;

Q: Zenginleştirme işlemi sonrası ikinci ortamda bulunan analiz elementinin miktarı

Q₀: Örnekte bulunan analiz edilecek elementin miktarıdır.

İkinci önemli ölçüt ise, zenginleştirme katsayısıdır. “K_{T/M}” ile ifade edilir. “T” analiti, “M” matrisi ifade eder. Zenginleştirme katsayısı aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$K_{T/M}=(C_T/C_M)/(Q_T/Q_M)$$

Burada;

C_T ve C_M: Zenginleştirme işlemi sonrası T ve M’nin miktarı, g,

Q_T ve Q_M: Örnekte bulunan T ve M’nin derişimi, mol/L’dir.

İdeal bir ayırmada geri kazanma verimi %100 olması gerekmektedir. Fakat uygulamaya bakıldığında, %99’dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşılmadığı görülmektedir. Düşük derişimlerde çalışma yapıldığında, %90 veya %95’lik geri kazanma verimi yeterli olarak kabul edilmektedir (Mizuike, 1983; Kalfa, 2009).

Eser elementlerin zenginleştirilmesi için sıvı sıvı özütleme, uçuculaştırma, iyon değiştirme, birlikte çöktürme, flotasyon ve katı faz özütleme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Alfassi ve Wai, 1991).

Sıvı sıvı özütleme yöntemi

Özütleme, sıvı faz içerisinde bulunan kimyasal bir bileşimin farklı bir sıvı faz içerisine alınması işlemidir. Sıvı sıvı özütleme yönteminde genellikle kullanılan fazlardan birisi su diğeri ise su ile karışmayan uygun organik çözücüdür.

Yöntemde su fazında bulunan eser elementler, genellikle şelatları ya da iyon çifti kompleksleri şeklinde organik çözücü faza aktarılır. Eser element analizi çalışmalarında, şelat sistemleri kararlılıkları ve grup reaktif özelliklerinden kaynaklı olarak tercih edilirler. Eser

element analizlerinde özütleme iki şekilde uygulanmaktadır. Birincisinde eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılıp, organik faza alınır. İkincisinde ise ana bileşen ortamdan uzaklaştırılıp, eser elementler sulu fazda bırakılır. Çoğunlukla birinci uygulama tercih edilmektedir. Ekstraksiyon yöntemlerinde seçimlilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücünün türü, sıcaklığı gibi parametreler çalışılarak sağlanmaktadır (Koncsag ve Barbulescu, 2011).

Uçuculaştırma yöntemi

Uçuculaştırma yönteminde, uçuculuk özelliği fazla miktarda olan eser elementler için uygulanmaktadır. Ortam ile eser element arasındaki uçuculuk miktarının farkının yüksek olması gerekmektedir. Bu yöntemin 2 uygulama şekli vardır. Ya matriks eser elementten uçurulur, ya da eser element matriksten uçurularak ayrılmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan hidrür tekniği bu yönteme örnektir (Ras vd., 2009).

Birlikte çöktürme yöntemi

Bu yöntem, organik veya inorganik karakterli, büyük yüzey alanlı çökelek oluşturması ve bu çökeleğin yüzeyinde eser elementlerin adsorplanması temeline dayanır. Yöntemde kullanılan inorganik çökelekler genellikle şelat kompleksleridir. Örnek çözeltilisine, santrifüj ya da süzme teknikleriyle kolay bir şekilde ayrılabilir miktarda çökelek oluşmasını sağlamak için yeterli çöktürücü reaktif eklenir (Ding vd., 2010).

Flotasyon yöntemi

Flotasyon yöntemi, sulu çözelti içerisinde bulunan iyonları, gaz kabarcıkları vasıtasıyla çözelti yüzeyine çıkartma temeline dayanmaktadır. Hidrofobik özellikteki maddeler gaz kabarcıklarına tutunarak yüzeye çıkarlar. Hidrofilik özellikteki maddeler ise yüzey aktif maddelere tutturulur sonrasında flotasyon yöntemi uygulanır. Flotasyon yöntemi daha çok maden çalışmalarında kullanılmaktadır (Basařová vd., 2019).

İyon değiştirme yöntemi

Bu yöntemde küçük hacme sahip eser element çözeltileri küçük bir kolondan geçirilerek seçimli bir şekilde tutulmaları sağlanır. Tutulan eser elementler daha küçük hacimli bir geri alma çözeltisi kullanılarak ikinci bir faza alınması ile zenginleştirme işlemi sağlanmış olur. Son hacim buharlaştırma işlemi ile de azaltılabilir. Bu işlem sonucu elde edilen zenginleştirme faktörü, başlangıçtaki örneğin hacmine bağlı olarak 103-105 büyüklüğündedir. Çalışılan bu yöntemde matriks elementin dağılma katsayısının küçük, eser elementin katsayısının ise büyük olması

gerekmektedir. Bu durum sağlandığında eser element kolonda tutulmuş olur. Yöntemde kullanılacak olan iyon değiştirici seçiminde; değiştirme işlem hızı, kullanılan iyon değiştiricinin geri kazanımı, fonksiyonel grupların seçiciliği ve ideal geri alma çözeltisi bulunması durumlarının dikkate alınması gerekmektedir (Wachinski, 2016).

Elektrolitik biriktirme

Çeşitli elektrolit çözeltilerden uygun şartlar sağlanarak katı bir çalışma elektrotu üzerinde elektroliz yöntemiyle eser elementler biriktirilebilir. Elektrot üzerinde birikmiş olan ağır metaller anodik sıyırma veya çözme, kimyasal ve fiziksel işlemlerle çözme veya ayırma yöntemleri ile geri alınır. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır (Postek vd., 2019).

Katı faz özütleme yöntemi

Katı faz özütleme yöntemi, temel olarak sıvı fazdaki örnek içerisinde bulunan türün bir katı faz üzerinde tutturulması temeline dayanmaktadır. Katı faz özütleme yönteminde tayin edilecek tür bulunduğu ortamdan uzaklaştırıldığı gibi aynı zamanda zenginleştirilmiş te olur. Katı faz özütleme yöntemi, zenginleştirime yöntemleri arasında en çok kullanılan yöntemdir.

Katı faz özütleme yöntemi birçok önemli avantaja sahiptir. Bunlar; yüksek tekrarlanabilirlik, düşük miktarda çözücü gereksinimi, yöntem uygulama süresinin kısa olması, yüksek verim, çevresel güvenilirliğe sahip olması, düşük bertaraf maliyeti gibi avantajlardır (Türker, 2012).

Katı faz özütleme yöntemi; ilk olarak katı faz ile tayin edilecek olan örnek birbiriyle temas ettirilmeden önce kullanılan katı fazın pH, iyonik şiddet, polarite gibi özelliklerinin örneğin çözücüsü ile aynı özelliklerdeki tanık çözeltinin teması ile şartlandırma işlemi yapılır. Daha sonra, tayin edilecek örnek çözelti kullanılan katı faz ile temas ettirilerek analitin katı fazın üzerinde adsorplanması işlemi gerçekleştirilir. Son olarak ta katı faz örnek çözeltiden daha küçük hacme sahip bir çözelti ya da saf çözücü ile temas ettirilir. Elde edilen geri alma veriminin yüksek olması için kullanılan geri alma çözücüsünün tayini amaçlanan türü katı fazdan tamamen ayırması gerekmektedir.

Katı faz özütleme yöntemi üç farklı teknik ile uygulanır.

Yaygın olarak kullanılmakta olan kolon tekniği; kolon içerisine adsorban olarak kullanılacak olan katı fazın doldurulması, kolondan sıvı bir örneğin geçirilmesi ve katı faz tarafından adsorplanan maddenin uygun bir geri alma çözeltilisiyle kolondan uzaklaştırılması temeline dayanır.

Batch tekniğinde; örnek çözelti içerisine belli miktarda katı faz eklenip çalkalama yapılır. Çalkalama işlemi mekanik veya ultrasonik bir karıştırıcıyla yapılır. Tutunma dengesi sağlandıktan sonra kullanılan katı faz örnek çözeltiliden süzerek veya dekantasyon ile ayrılır.

Yarı geçirgen süzgeç yardımıyla süzme tekniğinde; örnek çözeltisi tutma özelliği olan yarı geçirgen bir süzgeçten süzülür. Süzgeçte adsorplanan analit uygun bir elüent çözeltisi ile geri alınır. Sonrasında enstrümental yöntem ile tayin gerçekleştirilir (Plotka-Wasyłka vd., 2016).

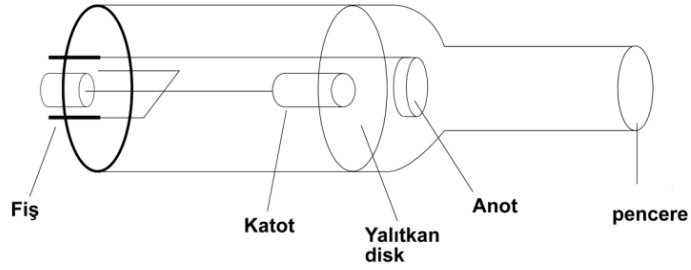
3.5.5. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemi

Çalışma ilkesi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elementlerin derişimlerini belirlemek için kullanılan nicel bir analiz tekniğidir. Milyonda ve milyarda bir seviyesinde hassasiyetle ölçüm yapılabilmektedir. Gaz fazında bulunan her elementin atomlarının kendine özgü dalga boyundaki ışımasını kullanarak sonuçlara ulaşmaktadır. AAS'nin çalışma ilkesi, çözelti ortamında bulunan örneğin atomlaştırılması, ışın kaynağından gelen ışımayla örnek atomlarının buluşturulması, temel enerji seviyesindeki örnek atomlarının uyarılma sırasında absorpsiyon yapması ve dedektörde ölçülen absorpsiyon sinyalinin otomatik olarak örnekteki analit derişimiyle eşleştirilmesi şeklinde sıralanmaktadır (Skoog vd., 2004).

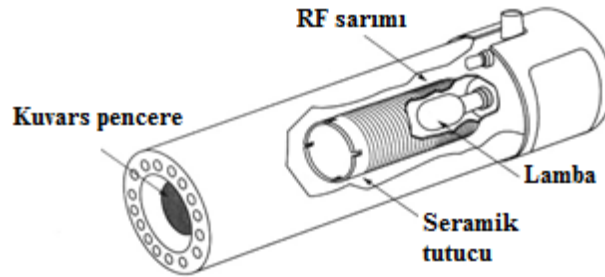
Işın kaynakları

Oyuk-katot lambaları: Düşük basınca sahip neon ya da argon gazı benzeri yaklaşık 5 torr basınçta inert gaz ile doldurulmuş ve bir katot, anot içeren cam bir silindirden oluşmaktadır. Katot incelenecek olan elementin çok saf metalinden ya da o elementi içeren bir alaşımdan üretilmiştir. Anot ise tungsten ya da nikelden oluşan bir teldir. Elektrotlar arasında yaklaşık 300 V bir potansiyel uygulanarak içerde bulunan inert gaz atomlarının iyonlaşması sağlanır. Bu şekilde 5-15 mA'lık bir akım oluşturulur. Yüksek hızda katoda çarpan katyonlar metalde bulunan atomları kopararak uyarırlar. Uyarılmış atomlar kararsızdır ve hızla temel enerji seviyesine dönerlerken katot elementine ait dalga boyundaki ışımayı yayarlar. AAS'de incelenen her element için o elemente ait ışık yayan oyuk katot lambasına ihtiyaç duyulur (Skoog vd., 2004).



Şekil 3.9. Oyuk katot lambasının şematik gösterimi.

Elektrotsuz boşalım lambaları: Elektrotsuz boşalım lambaları, yaklaşık olarak birkaç torr basınca sahip argon gibi inert gaz bulunan ortamda, analiti metal ya da metal tuzu şeklinde ihtiva eden kapalı kuvars bir borudan oluşmaktadır (Şekil 3.10). Lambaların içerisinde elektrot bulunmamaktadır. Elektrot yerine yüksek şiddetli radyo frekansı ile mikro dalga ışının sağladığı alan sayesinde atomları uyarırlar. Öncelikle argon atomları iyonlaşır. İyonlaşan atomlar hızlandırılır ve hız kazanan iyonlar analizi yapılan atomlara çarparak onları uyarırlar. As, Se ve Sb gibi vakum UV bölgesinde absorpsiyon ve emisyon yapan elementler bu tür lambalarla tayin edilebilirler (Skoog vd., 2004).



Şekil 3.10. Elektrotsuz boşalım lambasının şematik gösterimi.

Yüksek ışımali lambalar: Bu lambalarda oyuk katottan farklı olarak bir çift yardımcı elektrot içermektedir. Klasik oyuk katot lambalarında katotta oluşan atomların tümü uyarılmaz. Sadece uyarılmış olan atomlar ışımaya yapabileceklerinden dolayı yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geçirmektir. Bununla birlikte ışın şiddetinde oyuk katot lambasına göre 50-100 katlık bir artış görülür. Buna rağmen yüksek ışımali lambalar yapısının karmaşık olması ve ikinci bir güç kaynağına ihtiyaç duymaması sebebiyle bazı özel çalışmalar dışında çok fazla tercih edilmezler (Skoog vd., 2004).

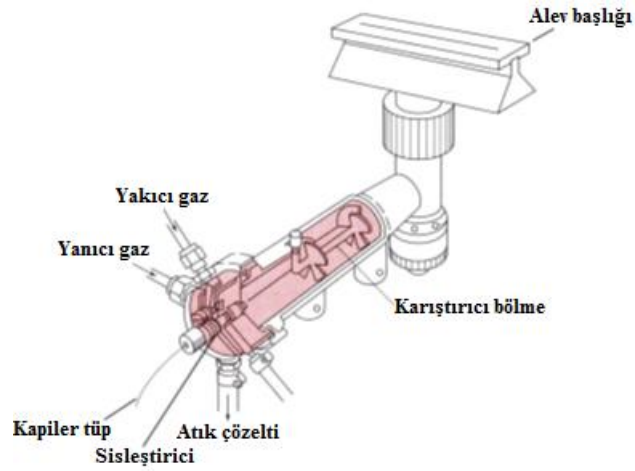
Sürekli ışık kaynakları: Hidrojen veya döteryum ve yüksek basınçlı ksenon lambaları AAS’de ışık kaynakları olarak kullanılmaktadır. Oldukça kararlı yapılarından ve geniş bir dalga boyu aralığında ışımaya yapmalarından dolayı oyuk katot lambasındaki her elemente ait lamba zorunluluğunu ortadan kaldırmaktadır. Bununla birlikte atomların çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon spektrumu oluşturmaları ve bu tür lambaların çok dar olan bu bölgeye tam olarak odaklanamamaları sürekli ışık kaynaklarının avantajlarını ortadan kaldırmaktadır. Sürekli ışık kaynağının kendisinin seçici olmaması, spektral girişimlerin ortaya çıkma olasılığını artırmaktadır.

Buhar boşalım lambaları: İncelenecek olan elementin buharına elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar. Bu tip lambalar oyuk katot lambaları geliştirilmeden önce cıva gibi çok uçucu metallerin tayininde kullanılmaktaydı. Günümüzde ise bu tür lambalara sık rastlanılmamaktadır.

Atomlaştırıcılar

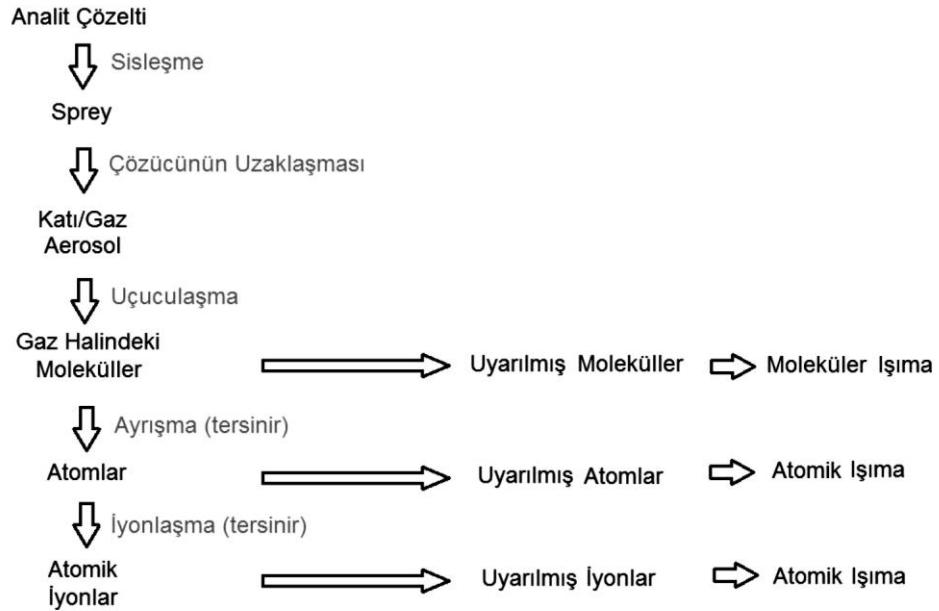
Atomlaştırıcıların diğer bir adı da absorpsiyon hücresidir. Görevi, analizi yapılması amaçlanan elementin temel düzeydeki atom buharını meydana getirmektir. Atomlaşma olmadan analiz gerçekleşmeyeceği için sistemin en önemli parçasıdır (Skoog vd., 2004).

Alevli atomlaştırıcılar: Bu yöntemde analit çözeltisi, bir sisleştirci tarafından kapiler bir tüp aracılığıyla aspire edilir ve küçük damlacıklar haline getirilir. Nispeten büyük damlalar sistemden dışarı atılırken, ideal boyuta inmiş damlalar karıştırma bölgesinde yanıcı ve yakıcı gazlarla karıştırıldıktan sonra aleve gönderilir ve anında buharlaştırılır. Alev yardımıyla atomlaşan analit, alev yoluna yönlendirilmiş ışın kaynağı ile etkileşime geçer. Şekil 3.11’de klasik bir alevli sistemin parçaları görülebilir.



Şekil 3.11. Alevli sistemin bileşenleri.

Aleve ulaşan analit, aldığı enerjiyle çeşitli süreçlerden geçer. Olması istenen işlem analitin tamamen atomlaşmasıdır. Ancak atomlaşmanın yanında bazı kontrol edilemeyen tepkimeler de gerçekleşir. Aspire edilen çözeltinin geçtiği aşamalar Şekil 3.12’de belirtilmiştir.



Şekil 3.12. Alev öncesinde ve alevde gerçekleşen tepkimeler.

Atomlaşma yanında oluşan diğer tepkimeler nedeniyle alevde atomik absorpsiyon yanında atomik ve moleküler emisyon spektrumları da gözlenir. Atomlaşma harici tepkimelerin dengesi, analiz verimini direkt olarak etkilediği için, alevde atomlaştırma aşaması, hayati önem

arz eder. Alev spektroskopisi yöntemlerinde uyumsuz sonuçlar elde edilmesinin en önemli nedeni alevin özelliklerindeki değişikliklerdir. Bu nedenle alevlerin en önemli özelliklerinin ve bunları etkileyen değişkenlerin bilinmesi zorunludur.

Sistemde farklı yanıcı-yakıcı gaz karışımları kullanılmaktadır. Çizelge 3.1'de alev spektroskopisinde kullanılmakta olan bazı yanıcı-yakıcı gaz karışımları ve stokiyometrik oranlarda bulunduğu sıcaklıklar verilmiştir. Bunlardan en yaygın olanları hava/asetilen (2125-2400°C) ve nitroz oksit/asetilen (2600-2800°C) karışımlarıdır (Skoog vd., 2004).

Çizelge 3.1. AAS'de kullanılan çeşitli yanıcı-yakıcı gaz karışımları ve sıcaklıkları.

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Alev Sıcaklığı, °C	Yanma Hızı, cm/s
Asetilen	Hava	2300	160
Hidrojen	Hava	2050	320
Propan	Hava	1930	45
Hidrojen	N ₂ O	2650	390
Asetilen	N ₂ O	2950	285
Asetilen	Oksijen	3180	1130

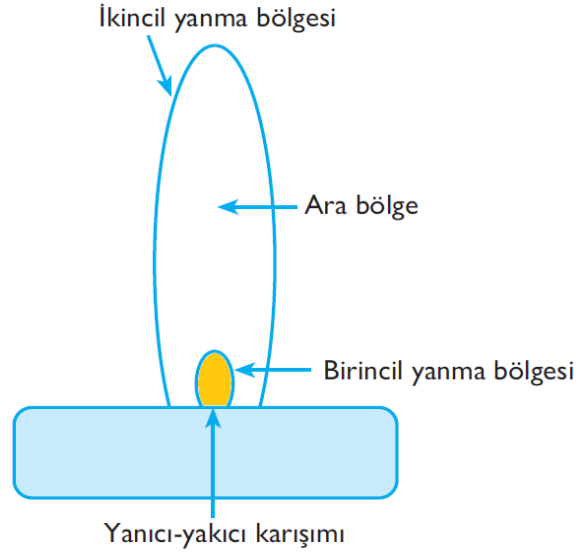
Yüksek verim ve kararlı bir yanma oluşturmak amacıyla yanıcı ve yakıcı gaz karışım oranları uygun olmalıdır. Karıştırılan gazın akışı çok hızlı olursa yanma hızı düşük olacak ve alev yükselip sönme meydana gelecektir. Eğer gaz akış hızı yanmadan daha yavaş olursa, alev bek içerisinde geriye ilerleyecektir. Akış ve yanma hızının eşit olduğu noktada alev kararlı bir hal alacaktır.

AAS'de oluşturulan alev, üç çeşit bölgeden oluşmaktadır (Şekil 3.13) (Skoog vd., 2004):

1. Birincil yanma bölgesi: Başlangıçta alev içerisine giren moleküller bu bölgede bozunmaya başlar. Ara bölgeye göre sıcaklık burada daha düşüktür. Genel olarak karbon tabanlı radikallere bağlı mavi-yeşil renkte bir lüminesans ile tanınmaktadır. Termodinamik anlamda dengesiz olan bu bölge, absorpsiyon için kullanılamaz.

2. Ara bölge (İç koni): Alev içinde oluşan en fazla sıcaklık bu bölgede görülür. Atomlaşmaya uğrayan analitin absorpsiyonu burada gerçekleşir.

3. İkincil yanma bölgesi: Bu bölgede absorpsiyon sonrası soğuma gerçekleşmeye başlar. Daha sonra serbest halde bulunan atomlar kararlı yapıda moleküller oksitlere dönüşür ve alevin dış bölgesinde dağılırlar. Bek kısmına en uzak bölgedir.



Şekil 3.13. Alevde yanma bölgeleri.

Bu bölgelerin görünümü ve büyüklüğü yakıtların karışım oranına ve yakıt tiplerine bağlıdır. Alev içerisine püskürtülen örnek çözeltinin her damlacığı bu sırayı takip etmez. Tanecik boyutu ve püskürtülme hızına bağlı olarak örneğin önemli kısmı alevden değişime uğramadan çıkar. Genellikle aspire edilen çözeltinin ancak %1'i ideal anlamda aleve ulaşabilmektedir.

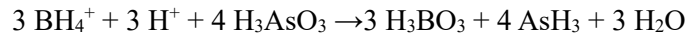
Analiz edilen elementlerin her biri, kullanılan alevin değişik bölgelerinde maksimum absorptans vermektedirler. Bu nedenle her element için alevde optimum bölge alev başlığı ile alev yüksekliği ayarlanarak tespit edilmelidir. Bu ayarlama yapılırken dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Ag gibi kararlı oksitler oluşturmeyen elementler için, atomlaştırmayı artırmak amacıyla, alevin boyu yükseltilebilir. Ancak alevin daha üst bölgelerinin kullanımı, oksit oluşumunu da artıracığından magnezyum gibi bazı elementlerde absorptans sinyalini düşürür.

Farklı elementler analiz edilirken ışık yolu hizasında bulunan alev başlığı yukarı ve aşağı hareket ettirilerek analiz edilen elementin maksimum absorptans verdiği alev bölgesi bulunur ve analizde bu pozisyon kullanılır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar: Grafit fırın olarak da bilinen elektrotermal atomlaştırma tekniği, alevli sistemle aynı prensiplere sahiptir ancak atomlaştırma ünitesi olarak alev yerine elektriksel dirençle ısıtılan minyatür bir fırın sistemi kullanılır. Bunun yanında alevde elde edilen sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklar (3000°C'ye kadar) elde edilmektedir.

Grafit fırında alevli sisteme göre çok daha az miktarda örnek kullanılır ve örnekler otomatik enjeksiyon sistemiyle fırına gönderilir. Böylece örnekler arası tekrarlanabilirlik yükselir. Örnek fırına gönderildikten sonra, fırın dört aşamalı bir sistemle ısıtılır. Birinci aşamada, örneğin içerdiği nemin kurutulması amaçlandığı için örnek 107°C'ye kadar ısıtılır. Bu aşamada lambadan gelen ışın bloke olur ancak bu durumda ölçüm alınmadığı için bunun önemi yoktur. Sonraki aşamada, örnek 350-1200°C arasında ısıtılarak örnek içindeki olası organik maddelerin yok edilmesi için külleştirme uygulanır. Bu aşamadaki sinyaller halen kayıt altına alınmamaktadır. Üçüncü aşamada örnek çok hızlı bir şekilde 2000-2500°C civarına çıkarılır. Bu noktada analit atomlaşarak gaz fazına geçer ve absorbands sinyali kaydedilmeye başlanır. Son aşamadaysa fırın içerisinde kalan atık örneğin tamamen temizlenmesi için fırın sıcaklığı 2500-3000°C civarına çıkarılır. Temizlik işleminin ardından fırın su ile soğutulur ve yeni örnek için kullanılabilir. Isıtma programının şartları, örneğin ve çözücünün yapısına göre değişkenlik gösterebilir. Grafit fırın kullanılması durumunda, örneğin %100 oranında atomlaşması mümkündür. Bu durum tekniğin hassasiyetini diğer tekniklere oranla arttırmaktadır. Ayrıca bu şartlarda ısıtılan fırın, program boyunca argon gazı ortamında tutularak grafitin yanmasının önüne geçilir (Skoog vd., 2004).

Hidrür oluşturmali atomlaştırıcılar: Bu teknikte, arsenik, cıva, selenyum, antimon, bizmut, germanyum, tellür, kalay ve kurşun gibi elementler, asidik ortamda NaBH₄ ile uçucu hidrürler oluşturur. İşlemin kimyasal gösterimi aşağıdaki gibidir:



Oluşan hidrür molekülleri, bir inert taşıyıcı gaz yardımıyla (argon, helyum) aleve ya da ısıtılmış kuvars küvete gönderilir. Taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmaz. Çünkü hidrür yerine nitrür oluşur ve girişim meydana gelir. Gözlenen sinyaller tayini yapılacak elementin miktarı ile doğru orantılıdır. Soğuk Buhar Yöntemine benzeyen bu teknikte farklı olarak, absorpsiyon hücresi hidrürleri parçalamak amacıyla ısıtılmaktadır. Hidrür tekniğinin avantajı eser düzeydeki bileşenlerin matriks ortamından rahatça ayrılması ve yüksek tayin kapasitesidir. Hidrür tekniğinde grafit fırına göre 1000 kat daha fazla hacimle çalışılır. Ancak bağıl tayin sınırları grafitte göre ortalama olarak 200 kat daha iyidir. Bir diğer açıdan bu teknik ortamdaki aynı elementin farklı türlerini tayin etmeye yarar. Teknik, türlendirme yapmaya uygundur, örneğin As³⁺ ve As⁵⁺ gibi türlerin tayini bu teknikle rahatça yapılabilir (Skoog vd., 2004).

Soğuk buhar atomlaştırıcılar: Kaynama noktaları fazlasıyla yüksek elementler için uygun bir atomlaştırma tekniği olan alevli sistemin, uçucu elementler için direkt olarak kullanılması, analizin hassasiyetini oldukça düşürmektedir. Yine aynı tarz elementler için, uçuculukları fazla olması nedeniyle, grafit fırın kullanımı da uygun değildir.

Eser metal analizinde, uçucu bir metal olan cıva için, özel bir yöntem olan Soğuk Buhar Yöntemi geliştirilmiştir. Yöntem ilk defa 1963'te Poluektov ve arkadaşları tarafından ortaya konmuştur. Ancak günümüzde, 1968'de Hatch ve Ott tarafından geliştirilmiş versiyonu daha popülerdir.

Bu metotta, örnekte bulunan Hg iyonları, asidik matrikste SnCl_2 veya NaBH_4 vasıtasıyla indirgenme işlemi yapılarak elementel civaya dönüştürülür. Hava veya taşıyıcı bir soygaz yardımıyla kuartz atomlaştırıcıya gönderilir. Bu teknikle, standart alevli analize göre dört kat daha hassas bir ölçüm yapılabilmektedir. Klasik AAS'de olduğu gibi analit, bağlı bulunduğu molekülden alev yardımıyla değil, indirgeyici bir kimyasal yardımıyla ayrılır. Cıvayı diğer metallere ayıran uçuculuk özelliği ise, taşıyıcı gaz yardımıyla kolayca iletilmesini sağlar. Yöntemin en önemli avantajı, analitin matriksten tamamen izole edilebilmesi, bu sayede matriks girişimlerinin tamamen engellenebilmesidir. Ayrıca soğuk buhar yöntemi, tamamen otomize edilerek, akış enjeksiyon sistemi oluşturulmuştur.

Monokromatör

Monokromatörler, optik aynalar ve holografik dağıtıcı yüzeyler kullanarak, herhangi bir ışın demetini çeşitli dalga boylarına ayırma ve istenen dalga boyunu izole etme işlemini yaparlar. Polikromatik ışığı monokromatik ışığa dönüştürürler (Skoog vd., 2004).

Dedektör

Atomik absorpsiyon spektrometresinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde dedektör olarak çoğunlukla fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Bu tip dedektörlerde, duyarlı olan fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot olarak adlandırılan yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır. Dinota çarpan her bir elektron dinot yüzeyinden birkaç elektron daha koparır. Son olarak elektronlar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir (Skoog vd., 2004).

3.5.5. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler

Kimyasal girişimler

Termal olarak kararlı ve refraktif özelliği yüksek bileşiklerin oluşumu ve bunların kullanılmış olan alevin enerjisiyle tam anlamıyla parçalanamaması sebebiyle ortaya çıkan girişim türüdür. Alev bölgesinde absorbans miktarının düşmesine sebep olmaktadır. Bu girişim türünü ortadan kaldırmak için; girişim oluşturan moleküllerin parçalanması için daha yüksek sıcaklığa

sahip alev kullanmak, girişimci anyonların bağlanması amacıyla serbestleştirici reaktif eklemek, analitin girişim yapan iyona bağlanmasını engellemek amacıyla şelatlaştırıcı reaktif eklemek gerekmektedir. Örnek olarak, fosfat iyonlarının kalsiyum tayinlerinde etkisi verilebilir. Kalsiyum iyonlarına bağlanan fosfat iyonları, hava asetilen alevinin parçalayamadığı moleküller oluşturur. Bu sebeple kalsiyumun absorpsiyonu azalır. Çözüm olarak, hava asetilen yerine nitroz oksit asetilen kullanımı ve fosfatı bağlamak amacıyla lantanyum ya da stronsiyum eklemek veya kalsiyumu bağlayarak fosfatın etkisini engelleyecek etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) eklemek gerekmektedir (Skoog vd., 2013).

İyonlaşma girişimi

Genellikle alkali metallerin analizi sırasında karşımıza çıkan girişim türüdür. Kullanılan alevin enerjisi sebebiyle analit atomda iyonlaşmalar meydana gelmektedir. Bu da absorpsiyon miktarını azaltmaktadır. Çözüm olarak matris ve standart çözeltilere analitten daha kolay iyonlaşabilen iyonlaşma baskılayıcı element eklemek ve daha düşük sıcaklıkta alev kullanmak önerilmektedir (Skoog vd., 2013).

Matriks girişimi

Matriks girişimi kullanılan çözeltilerin fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Örnek çözeltilerin fazla miktarda çözünmüş asit ya da tuz içermesi, örnek ve standart çözeltilerin hazırlanmasında farklı çözücülerin kullanılması ve sıcaklıklarının farklı olması, örnek ve standart çözeltilerin yoğunluk, viskozite, yüzey gerilimi, buhar basıncı ve yanma şartları gibi fiziksel özelliklerinin farklılığı bu girişime sebep olmaktadır. Çözüm olarak matris-örnek-standart ve kör çözeltilerin olabildiğince birbirine benzemesi, tüm çözeltiler için aynı çözücü kullanılması ve tüm çözeltilerin aynı sıcaklıkta olmasına dikkat edilmesi gerekmektedir (Skoog vd., 2013).

Spektral girişim

Spektral girişim, örnek çözeltisi içerisinde analitle aynı dalga boyunda absorpsiyon yapan başka bir elementin olması durumunda, iki elementin absorpsiyonlarının çakışması durumunda gözlenir. Böylelikle absorpsiyon değeri artışı gözlemlenir. Çoklu element lambalarının kullanımı bu tür girişimin olması ihtimalini artırır. Çözüm olarak daha dar slit aralığı kullanılmalı ya da analiz için alternatif bir dalga boyunun seçilmesi gerekmektedir (Skoog vd., 2013).

Zemin girişimi

Matriksin yapısından ve yanma sırasında oluşan ürünlerden kaynaklanan girişim türüdür. Organik bileşikler içeren örnekler, yanma sırasında özellikle yanmanın tamamlandığı durumlarda

karbonlu bileşikler oluşturur. Buna ek olarak Ti, Zr, W gibi elementler içeren örnek çözeltiler yanma sırasında refraktif oksitler oluşturur. Alev bölgesinde bu tür maddelerin varlığı saçılmaya ve absorbans miktarının artmasına yol açmaktadır. Bu tür girişimi engellemek mümkün değildir. Ancak geliştirilen bazı yöntemlerle zemin düzeltilmesi yapılabilir. Bunlar çift hat yöntemi, sürekli kaynak düzeltme, Zeeman etkisi, Smith Hieftje yöntemidir (Skoog vd., 2013).

Çift hat yöntemi: Bu yöntemde analitin dalga boyuna yakın değerinde, ancak analitin absorbans vermediği bir dalga boyu referans olarak seçilerek zeminin absorbans değeri bulunur. Düzeltme işleminde kullanılır. Referans çizgisi lambanın katodundaki safsızlıktan, lambadaki neon veya argon gazından ya da tayin edilmekte olan elementin rezonans hattının dışındaki bir emisyon çizgisi olabilir. Yöntemin zorluğu her zaman böyle bir dalga boyunu bulmanın mümkün olmamasıdır.

Sürekli kaynak düzeltme yöntemi: Çift demetli cihazlarda alevden alternatif olarak sırayla iki tür ışın geçirilir. Analite özel kaynakla analitin ve zeminin absorbans birlikte ölçülürken sürekli kaynak olarak kullanılan hidrojen ya da döteryum lambasıyla sadece zemin absorbansı ölçülür. Aradaki fark analitin absorbans değerini verir.

Zeeman etkisi yöntemi: Analit atomlarına gücü yüksek olan manyetik alan uygulandığında, uyarılan elektronik enerji seviyeleri 0,01 nm gibi az fark ile ayrılır. Bu seviyeler, polarize olan ışığın birbirine dik bir şekilde modlarını farklı konumlarda uyarmaktadır. Arada oluşan fark absorbans değerini gösterir.

Smith Hieftje yöntemi: Oyuk katot lambası yüksek akımda çalıştırıldığı zaman açığa çıkan ışığın kendi absorpsiyonuyla oluşan girişimde, gerçek absorpsiyon pikinin dalga boyuyla çakışan ve pik merkezinde minimum bir bant oluşturur. Bu çeşit girişimi engellemek amacıyla lambaya yüksek-düşük akım birbirini takip eder şekilde uygulanır. Bu şekilde oluşan toplam absorbans, lambanın düşük akımda çalışması durumunda elde edilen absorbanstır. Zemin absorbansı, absorpsiyon pikindeki ışının minimum olduğu zamanki ikinci devre boyutunda ölçülür. İki ölçüm arasındaki fark analit sinyalini verir.

3.5.6. AAS yöntemi ile kantitatif tayin

AAS yöntemi ile metal özellikteki yaklaşık 70 kadar element nicel olarak tayin edilebilir. Serbest halde bulunan element atomları, üzerlerine düşen kendileri için özel olan dalga boylarındaki ışınları absorplarlar. Spektroskopik tayinlerde elementin kendine özgü olan bu dalga boylarından birisi kullanılır. Genel olarak seçilen dalga boyu, absorpsiyonun en şiddetli olduğu dalga boyudur. Bu dalga boyu rezonans dalga boyudur. Böylelikle seçilen dalga boyunda küçük

derişimlerde olsa bile absorbans okunabilmektedir. Tayinin gerekleştigi ortamda elementin rezonans hattıyla spektral girişim oluşturan element ya da molekül varsa, girişim gerçekleşmediği ancak absorpsiyon şiddetinin derişim tayini için yeterli olabileceği başka bir absorpsiyon hattı seçilir.

AAS yönteminde elementlerin nicel olarak tayini, derişimleri bilinen standart çözelti absorbansı ile karşılaştırılarak yapılmaktadır. Katı ya da sıvı örnekleri atomlaştırmadan önce, uygun olan çözeltiler hazırlanır. Örnek çözeltiler hazırlanırken tayin edilecek olan elementin atomlaşma verimini olumsuz etkilemeyen, girişim gerçekleşmediği ve yeteri kadar absorpsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları sağlanmalıdır. Örnek ve standart çözeltilerin absorbansları, cihazın gerekli bütün parametreleri ayarlandıktan sonra aynı şartlar bozulmadan ölçülmelidir. AAS yönteminde örnek çözeltisinin derişimini belirleyebilmek amacıyla iki farklı yöntem kullanılmaktadır (Kendüzler, 2003).

Kalibrasyon yöntemi

Lambert-BEER kanununa göre teorik olarak absorbans değeri, derişim ile doğru orantılı değişmektedir. Bu yöntem için tayini gerçekleştirilecek olan elementin stok standart çözeltilerinden belirli derişim değerlerinde en az üç çözelti olacak şekilde standartlar hazırlanır. Önce kalibrasyon sonra örnek çözeltilerinin absorbans değerleri okunur. Kalibrasyon çözeltilerinin derişimlerine karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen noktaların birleştirilmesiyle doğru çizilir. Bu grafik kalibrasyon eğrisi olarak adlandırılır. Kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak, absorbans değerlerine karşı gelen derişim bulunmuş olur. Örnek çözeltilerinin absorbans değerleri kalibrasyon eğrisinde absorbansın derişim ile doğrusal olarak değiştiği aralıkta olması gerekmektedir. Örnek çözeltilerinin absorbans değerleri bu aralık içerisinde değil ise, seyreltme ya da deriştirme işlemi ile bu aralık içerisine çekilmelidir. Çok fazla sayıda örnek çözeltisine uygulanabilmesi kalibrasyon yönteminin üstün yönüdür (Kendüzler, 2003).

Standart ekleme yöntemi

Genellikle tayini yapılacak olan örnek çözeltilerinin matriksinin karmaşık olması, hazırlanmış olan kalibrasyon standart çözeltilerinin bu matrikse benzetilememesi tayinler için sorun oluşturmaktadır. Bu şekilde olan çözeltilerin analizinde karmaşık matriksten kaynaklı oluşabilecek olan girişimler sebebiyle doğru sonuçlara ulaşmak oldukça güçleşmektedir. Standart ekleme yönteminin bu durumlarda kullanılması ile bu sorun ortadan kaldırılabilir.

Standart ekleme yönteminde tayini gerçekleştirilecek olan örnekten en az üç tane aynı kısım alınır. Birinci kısma sadece çözücü, diğer iki kısma ise artan miktarlarda kalibrasyon çözeltileri eklenip her biri çözücü ile eşit hacimde tamamlama yapılır. Absorbans değerleri okunur ve ilave edilmiş olan derişime karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun derişim eksenini kestiği noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı örneğin derişimine karşılık gelmiş olur. Bu yöntem, analizi yapılmak istenen örneklerin sayısının fazla olması durumunda, çözeltilerin hazırlanması amacıyla çok fazla zaman gerektirmesi bundan dolayı analiz süresinin uzun kalması nedeniyle çok fazla tercih edilmez (Kendüzler, 2003).

3.5.7. AAS'nin analitik performansı ile ilgili terimler

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO (The International Organization for Standardization) önerilerine göre analitik spektroskopik yöntemlerde kullanılan analitik performansla ilgili bazı terimler ve tanımlar aşağıda kısaca açıklanmıştır (Kendüzler, 2003).

Duyarlık

AAS'de bulunan absorbans değerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı olan grafiğin kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak adlandırılır. Buna ek olarak duyarlık, analizi gerçekleştirilecek olan elementin net % 1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak ta tanımlanabilmektedir (Kendüzler, 2003).

Doğruluk

DeneySEL olarak bulunan bir sonucun doğru değere yakınlık derecesidir. Hatanın hesaplanması ile belirlenir. Genel olarak analitik işlemlerde çeşitli hataların olması sebebiyle doğru değeri saptamak mümkün değildir. Ölçme sonuçları doğru değere yakın sonuçlardır. Tayin edilecek element için ölçümün doğruluğu standart referans madde veya bağımsız olarak analitik yöntemler kullanılarak tespit edilebilir (Kendüzler, 2003).

Kesinlik

Gerçekleştirilen analizde elde edilen sonuçlardaki değerlerin birbirine yakınlığı veya ortalama değer ile herhangi bir değer arasında oluşan farka kesinlik denir. Tekrarlanabilirlik ve duyarlık kesinlik ölçütleridir (Kendüzler, 2003).

Tekrarlanabilirlik

Aynı laboratuvar, metod, cihaz, numune ve analizci tarafından elde edilen deney sonuçlarından herhangi ikisi arasındaki farkın %95 olasılıkla en fazla ne kadar olacağını ifade eder (Kendüzler, 2003).

Uyarlık

Ayrı ortamlarda, ayrı cihazlarla, ayrı zamanlarda, aynı metotla, aynı numune üzerinde, farklı kişiler tarafından elde edilen analiz sonuçlarından herhangi ikisi arasındaki farkın %95 olasılıkla en fazla ne kadar olacağını gösterir (Kendüzler, 2003).

Kesinlik çeşitli şekillerde verilebilir. Bunlar başlıca;

1. Standart sapma (s)
2. Bağıl standart sapma (s/x_{ort})
3. Varyans (s²)
4. Varyasyon kat sayısı ((s/x_{ort})100)
5. Yayılma (w)

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{ort})^2}{n-1}}$$

Burada;

- s : Standart sapma
 x_i : Her bir ölçüm sonucu
 x_{ort} : Tüm ölçümlerin ortalama değeri
 n : Ölçüm sayısı

olarak tanımlanmaktadır.

Gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırı (limit of dedection, LOD) tayin elementi içermeyen şahit örnek çözeltilerden ölçülen absorbanların standart sapma değerinin üç katına karşılık gelmekte olan derişim olarak tanımlanır.

Gözlenebilme sınırı şu formül ile hesaplanmaktadır.

$$C_L = \frac{\delta C}{\delta A} k \sigma$$

Burada;

$\delta C/\delta A$: Yöntem duyarlılığının tersi

σ : Şahit örneklerin absorbans değerlerinin mutlak standart sapması

k: Bir katsayı (Genellikle istatistiksel kesinliğe bağlı olarak %95 ya da %99,7 güven seviyesinde sırası ile 2 veya 3 olarak kabul edilir)

olarak tanımlanmaktadır.

Zenginleştirme işlemlerinin en önemli amaçlarından bir tanesi de çalışılmakta olan analitin gözlenebilme sınırını oldukça aşağı düşürmektir. Bu sebeple, zenginleştirme işlemlerinde tayini gerçekleştirilecek olan element için bulunan gözlenebilme sınırının, analit için bulunmuş olan zenginleştirme katsayısına bölünmesi gerekmektedir (Kendüzler, 2003).

Tayin sınırı

Son yıllarda tayin sınırı (limit of quantitation, LOQ) kullanılmakta olan analitin performansı ile önem kazanmaktadır. Tayinin gerçekleştirilebileceği derişim, gözlenebilme sınırının 3-10 katı olarak kabul edilir. Bu değere tayin sınırı denilmektedir. Tayinin doğru olarak kabul edilebilmesi için en az tayin sınırı kadarlık bir derişim gerekmektedir (Kendüzler, 2003).

3.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltajla hızlandırılmış olan elektronların üzerine odaklanması, bu elektron demetinin örnek yüzeyinde tartılması, taratma esnasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması, bu bilgilerin sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılması ile elde edilir (Akhtar vd., 2018).

Taramalı elektron mikroskobunun optik kolonunda; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları örneğe doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, demeti toplamakta ve yönlendirmekte kullanılan kondense ve objektif mercekleri, demet çapını sınırlamakta kullanılan apertürler, örnek yüzeyini taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinleri vardır.

Optik kolon alttan örnek ocağına açılır. Burada üç boyutta hareket edebilen örnek kızağı, demet örnek etkileşimi sonucu oluşan değişik sinyallere duyarlı algılayıcılar bulunmaktadır. Mikroskopun elektronik donanımı ise flaman akımı, mercek akımı ve uyarma gerilimini kararlı tutar. Algılayıcılardan gelen sinyalleri işleyerek örneğin değişik özelliklerini yansıtan görüntüler oluşturur. SEM tarafından üretilen sinyaller; geri saçılma elektronları, ikincil elektronları, karakteristik X-ışınlarını, örnek akımını ve yüzeyinden geçen elektronları içerir (Aharinejad ve Lametschwandtner, 1992).

Geri saçılan elektronlar: Demet ile gelen elektronlar örnekte bulunan atomların elektrostatik alanları ile etkileşebilmektedir. Bu atomların yörüngelerinde bulunan elektronlar çarpışabilir. Elektrostatik alan ile oluşan etkileşim yön değiştirme şeklinde oluşabilir. Bu durumda elektronların hızında bir değişim söz konusu olmadığı için elektron enerjisi aynı kalmaktadır. Bu tür elektronların örneğin yüzeyinden tekrar yansıyabilmektedir. Enerjileri demetteki elektronların enerjilerine yakın olan bu elektronlara geri saçılan elektronlar denir. Örnekte bulunan atomların atom numaraları ne kadar yüksek olursa o kadar sayıda geri saçılan elektron elde edilir. Geri saçılan elektronları sinyallerinin şiddeti güçlü bir şekilde örneklerinin atom numarası ile ilişkili olduğu için, geri saçılan elektronlar örnekte bulunan farklı elementlerin dağılımı hakkında bilgi vermektedir.

İkincil elektronlar: Demet elektronları atom yörüngelerindeki elektronlar ile çarpışabilmektedir. Dış yörüngelerde bulunan elektronların çarpışması sonucu atomlardan sökülmesi için enerji gerekmektedir. Çarpışma ile atomlardan ayrılan dış yörüngelerde bulunan elektronlara ikincil elektron denilmektedir. Bu elektronlar düşük enerjilidir. Dedektöre 100-300 Varasında bir voltaj uygulanarak kolay bir şekilde toplanabilir. İkincil elektron görüntüsü verebilen SEM, 1 nm'nin altındaki detayı verebilen, çok yüksek çözünürlüğe sahip yüzey görüntüleri sağlayabilmektedir.

Karakteristik X-ışınları: Elektronları yerinden sökebilmek için iç yörüngede bulunan elektronlar ile demet elektronları çarpışması gerekmektedir. Dış yörüngelerde bulunan elektronlardan birisi iç yörüngelerde oluşan boşlukları doldurduğunda, iki konum arasındaki enerji farkı X ışını olarak yayılır. Elektron ışını, örneğin iç yörüngesinde yer alan elektronlarından birisini söktüğünde daha yüksek enerjiye sahip elektronlarından bir tanesinin yörüngeyi doldurmasıyla yayımlanırlar. Bu karakteristik olan X-ışınları malzemeyi belirlemek, örnek içerisindeki elementlerin miktarını ölçmek amacıyla kullanılır.

3.7. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi

FT-IR ile organik ve inorganik bileşenler hakkında temel bilgiler kolaylıkla elde edilebilir. Bunlar maddenin katı, sıvı ve gaz olmasını fark etmeksizin yapısındaki bulunan fonksiyonel gruplar, iki bileşimin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve aromatik veya alifatik olup olmadığı tespit edilebilir.

FT-IR tekniğinin çalışma prensibi, kuantal titreşim enerji halleri arasındaki geçişlere dayanır. FT-IR analizinde, moleküle foton aktarımıyla molekül yüksek enerji haline girer ve IR radyasyonunun emilimi gerçekleşir. Yüksek enerjili haldeyken moleküller bağlar titreşmeye başlar ve IR alanındaki ışık spektrumunda frekanslarda varyasyonlar göstermeye başlarlar. Her bir IR absorpsiyonunun dalga boyu pikleri molekülün fizikokimyasal yapısına bağlı olarak oluşur. Molekülün fonksiyonel gruplarına bağlı olarak (C-H, O-H, C=O) her bir molekülün kendi parmak izi pikleri vardır. Bu parmak izi pikler, maddelerin arasındaki farkları ortaya koymaya yardımcı olurlar (Mahamuni ve Adewuyi, 2009).

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Cihazlar ve Sarf Malzemeler

4.1.1. Elektrospinning cihazı

Nanofiber üretim çalışmalarında NanoWEB (Mersin, Türkiye) marka (electrospin 350 model) elektrospinning cihazı kullanılmıştır.

4.1.2. Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS)

Metal iyonlarının tayini amacıyla, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknolojiler Merkezinde bulunan Analytik Jena marka (ContrAA 300 model) yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynaklı alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (HR-CS FAAS) kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. Cu²⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺ için deneysel parametreler.

Element	Çalışılan dalga boyu, nm	Hava-Asetilen akış hızı, L/h	Alev başlığı yüksekliği, mm
Cu	324,754	50	4-8
Ni	232,003	55	5-8
Zn	213,857	50	4-8

4.1.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknolojiler Merkezinde bulunan FEI NOVA NANOSEM marka (650 model) cihaz kullanılarak üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri alınmıştır.

4.1.4. Fourier dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknolojiler Merkezinde bulunan Bruker marka (Alpha model) cihaz, Platinum-ATR aparatı kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.1.5. Isıtıcı manyetik karıştırıcı

Isıtma ve karıştırma işlemlerinde WiseStrir marka (MSH-20A model) ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

4.1.6. Ultrasonik banyo

Çözelti hazırlama işlemlerinde Daihan marka (Wuc-A10H model) ultrasonik banyo kullanılmıştır.

4.1.7. Santrifüj cihazı

AÇM hazırlama işlemlerinde Sigma marka (3-30KS model) santrifüj cihazı kullanılmıştır.

4.1.8. Hassas terazi

Tartım işlemleri Shimadzu marka (ATX224 model) analitik hassas terazi ile yapılmıştır.

4.1.9. pH metre

pH ölçümleri Mettler Toledo marka (Seven Compact S220 model) dijital pH metre ile yapılmıştır.

4.1.10. Peristaltik pompa

Zenginleştirme çalışmaları LongerPump marka (BT100-1L model) peristaltik pompa ile yapılmıştır.

4.1.11. Cam kolonlar

Zenginleştirme çalışmalarında çözelti haznesi 250 mL, iç çapı 8 mm ve uzunluğu 15 cm olan cam kolonlar kullanılmıştır.

4.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan çözelti ve çözücüler Puris marka (Expe CB Ele 10 model; 50-60 Hz; 1,6 A) saf su cihazından alınan ultra saf su ile hazırlanmıştır.

4.2.1. Polivinil alkol (PVA)

Nanofiber üretiminde molekül ağırlığı 88,000 g/mol (Across) olan PVA kullanılmıştır.

4.2.2. Gluteraldehit (GA)

Çapraz bağlama işleminde %25'lik gluteraldehit (Fisher) çözeltisi kullanılmıştır.

4.2.3. Belgeli referans malzeme (SRM)

Zenginleştirme yönteminin doğruluğunu tespit etmek için trace elements in water, 1643 e (NIST) belgeli referans malzeme kullanılmıştır.

4.2.4. Bakır stok çözeltisi, 1000 mg/L

Zenginleştirme çalışmalarında 1000 mg/L'lik bakır kalibrasyon standardı (SCP Science) kullanılmıştır. 100; 10 ve 0,5 mg/L'lik çözeltiler stok çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

4.2.5. Nikel stok çözeltisi, 1000 mg/L

Zenginleştirme çalışmalarında 1000 mg/L'lik nikel kalibrasyon standardı (SCP Science) kullanılmıştır. 100; 10 ve 0,5 mg/L'lik çözeltiler stok çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

4.2.6. Çinko stok çözeltisi, 1000 mg/L

Zenginleştirme çalışmalarında 1000 mg/L'lik çinko kalibrasyon standardı (SCP Science) kullanılmıştır. 100; 10 ve 0,5 mg/L'lik çözeltiler stok çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

4.2.7. Alüminyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

Zenginleştirme çalışmalarında 1000 mg/L'lik alüminyum kalibrasyon standardı (SCP Science) kullanılmıştır. 50; 20; 10; 5 ve 1 mg/L'lik çözeltiler stok çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

4.2.8. Kalsiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

Zenginleştirme çalışmalarında 1000 mg/L'lik kalsiyum kalibrasyon standardı (SCP Science) kullanılmıştır. 50; 20; 10; 5 ve 1 mg/L'lik çözeltiler stok çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

4.2.9. Magnezyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

Zenginleştirme çalışmalarında 1000 mg/L'lik magnezyum kalibrasyon standardı (SCP Science) kullanılmıştır. 50; 20; 1; 0,5 ve 0,1 mg/L'lik çözeltiler stok çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

4.2.10. Potasyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

Zenginleştirme çalışmalarında 1000 mg/L'lik potasyum kalibrasyon standartı (SCP Science) kullanılmıştır. 50; 20; 10; 1 ve 0,5 mg/L'lik çözeltiler stok çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

4.2.11. Sodyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

Zenginleştirme çalışmalarında 1000 mg/L'lik sodyum kalibrasyon standartı (SCP Science) kullanılmıştır. 50; 20; 10; 5 ve 1 mg/L'lik çözeltiler stok çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

4.2.12. Hidroklorik asit çözeltisi, 0,1 mol/L

Zenginleştirme çalışmalarında geri alma çözeltisi olarak yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Sigma-Aldrich) 2,1 mL alınarak su ile toplam hacim 250 mL'ye kullanılmıştır.

4.2.13. Hidroklorik asit çözeltisi, 0,5 mol/L

Zenginleştirme çalışmalarında geri alma çözeltisi olarak yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Sigma-Aldrich) 10,5 mL alınarak su ile toplam hacim 250 mL'ye kullanılmıştır.

4.2.14. Hidroklorik asit çözeltisi, 1,0 mol/L

Zenginleştirme çalışmalarında geri alma çözeltisi olarak yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Sigma-Aldrich) 21,0 mL alınarak su ile toplam hacim 250 mL'ye kullanılmıştır.

4.2.15. Nitrik asit çözeltisi, 0,1 mol/L

Zenginleştirme çalışmalarında geri alma çözeltisi olarak yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 0,7 mL alınarak su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

4.2.16. Nitrik asit çözeltisi, 0,5 mol/L

Zenginleştirme çalışmalarında geri alma çözeltisi olarak yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 3,5 mL alınarak su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

4.2.17. Nitrik asit çözeltisi, 1,0 mol/L

Zenginleştirme çalışmalarında geri alma çözeltisi olarak yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 7,0 mL alınarak su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

4.2.18. Amonyak çözeltisi, 0,1 mol/L

pH ayarlamalarında, yoğunluğu 0,91 g/mL olan %25'lik (m/m) amonyak çözeltisinden (Merck) 0,75 mL alınarak su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır.

4.3. AÇM Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan ayva (*Quince*) meyvesi Kütahya yerel pazarlarından temin edilmiştir. Ayva çekirdekleri ayıklanıp, temizlenip, kurutulmuştur. Müsilaj elde edilmek üzere yaklaşık 10 g ayva çekirdeği alınarak, önce yaklaşık 250 mL saf su içinde 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra ayva çekirdekleri süzülerek alındıktan sonra kalan çözelti içerisine yaklaşık 300 mL etanol ilave edilerek 2500 rpm'de santrifüjlenmiştir. İki faz olarak ayrılan çözeltinin üst kısmındaki sıvı dekante edilmiştir. Elde edilen müsilaj daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere muhafaza altına alınmıştır (Hosseinzadeh ve Mohammadi, 2015).

4.4. PVA Çözeltisinin Hazırlanması

%10 ve %15'lik PVA çözeltileri, ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Saf su içerisine PVA, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak ilave edilmiştir. Homojen bir hal alana kadar 80°C'ta 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında saklanmıştır (Santos vd., 2014).

4.5. Nanofiberlerin Elektrospinning Cihazı Kullanılarak Üretilmesi

Elektrospinning sistemi bir yüksek voltaj güç kaynağı, bir şırınga pompası, bir adet kapiler iğne uçlu şırınga, bir adet sabit düz tabla ve kapalı bir hücreden oluşmuştur. Hazırlanan PVA çözeltisi ve AÇM-PVA çözeltilerinden Çizelge 4.2'de verilen oranlarda alınıp, bir behere eklenmiştir. Çözelti homojen olacak şekilde karıştırıldıktan sonra hazırlanan karışımdan 5 mL kadar şırınga içine konulmuş ve şırınga pompasına yerleştirilmiştir. Yüksek gerilim güç kaynağının negatif uç kısmı alüminyum folyo ile kaplanmış olan tablaya, pozitif uç kısmı ise şırınga iğnesinin ucuna bağlanmıştır. İğnenin ucu ile tabla arasındaki mesafe, kullanılacak olan polimer çözeltisinin akış hızı ve uygulanacak voltaj ayarlamaları yapılmıştır. Üretilen nanofiberler oda sıcaklığında saklanmıştır.

Çizelge 4.2. Deneysel parametreler.

PVA derişimi (%)	AÇM-PVA oranı (%)	Karıştırılma miktarları*	Ürün Kodu
10	20/80	1 mL AÇM/4mL PVA	AÇM/PVA 1.1
10	40/60	2 mL AÇM/4mL PVA	AÇM/PVA 1.2
10	50/50	2,5 mL AÇM/4mL PVA	AÇM/PVA 1.3
10	60/40	3 mL AÇM/4mL PVA	AÇM/PVA 1.4
10	80/20	4 mL AÇM/4mL PVA	AÇM/PVA 1.5
15	20/80	1 mL AÇM/4 mL PVA	AÇM/PVA 2.1
15	40/60	2 mL AÇM/3 mL PVA	AÇM/PVA 2.2
15	50/50	2,5 mL AÇM/2,5 mL PVA	AÇM/PVA 2.3
15	60/40	3 mL AÇM/2 mL PVA	AÇM/PVA 2.4
15	80/20	4 mL AÇM/1 mL PVA	AÇM/PVA 2.5

* 5 mL hacminde şırınga kullanılmıştır.

Bundan sonraki kısımda bu ürün kodları kullanılacaktır.

4.6. Nanofiberlerin Çapraz Bağlanması

Elektrospinning yöntemi ile üretilen nanofiberlerdeki AÇM ve PVA'nın yapılarında bulunan hidroksil grupları oldukça hidrofilik özellik sergilediklerinden dolayı üretilen nanofiberlerin suya dayanımı düşüktür. Bundan dolayı uygulamalarda kullanmak amacıyla suya dayanım özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bunun için çapraz bağlama işlemi uygulanabilir. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda, PVA ve AÇM için uygun olan çapraz bağlayıcı glüteraldehit olarak seçilmiştir. Üretilen nanofiberler 40 mL GA ile doyurulmuş desikatör içerisine yerleştirilmiştir. Nanofiberlerin GA'nın buharlarına maruz bırakılması, farklı zaman aralıklarında (30, 60, 120 ve 180 dakika, ayrıca 48 saat ve 72 saat) gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, çapraz bağlama reaksiyonunun geliştirilmesi ve reaksiyona girmemiş GA'nın uzaklaştırılması için 24 saat boyunca 70 °C'da etüvde bekletilmiştir (Sarhan ve Azzazy, 2015).

4.7. Suya Dayanım Testi

Suya dayanım testi için çapraz bağlama öncesi ve sonrasında PVA ve AÇM-PVA nanofiberden 3×3 cm'lik parçaları kesildi ve tartıldı. Sabit bir karıştırma ortamında 25 °C'ta 6 saat boyunca 50 mL saf su içerisinde suya daldırma deneyleri yapıldı. 6 saat sonunda geri kalan nanofiberler etüv içerisinde 110 °C'ta sabit ağırlığa gelene kadar 24 saat boyunca kurutuldu (Jouki vd., 2013).

4.8. Kolonun Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan adsorban, nanofiber üretim yöntemlerinden birisi olan elektrosinning yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen nanofiberden kolon iç çapında (8 mm) disk şeklinde kesitler alınmıştır.

Daha sonra kolonlar temizlenip kurutulmuştur. Daha sonra en alt kısma bir parça cam pamuğu yerleştirilmiştir. Katı faz olarak kullanılacak adsorbandan yaklaşık 0,1 g'ı cam pamuğunun üzerine katman katman yerleştirilmiştir. Kolona yerleştirilen nanofiber sabitlemek amacıyla üzerine bir parça daha cam pamuğu konulmuştur. Kolonlardan, her kullanımdan sonra adsorbanın temizlenmesi amacıyla seyreltik HCl (0,5 veya 1 mol/L), daha sonra su ile yıkanmıştır. Bir sonraki kullanıma kadar adsorban saf su içerisinde bekletilmiştir.

4.9. Zenginleştirme ve Tayin Yöntemi

Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının zenginleştirilmesi için katı faz özütleme yönteminin kolon tekniği kullanılmıştır. Bunun için hazırlanan katı faz özütleme kolonu deneysel olarak tespit edilen uygun pH'daki çözelti ile şartlandırdıktan sonra metal iyonuna bağlı olarak 0,5 $\mu\text{g/mL}$ derişimindeki 25 mL örnek çözeltisi yine deneysel olarak tespit edilen en uygun akış hızında kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutulduğu varsayılan metal iyonları yine deneysel olarak belirlenen uygun bir geri alma çözeltisi ile geri alınmıştır. Geri alma çözeltisindeki metal iyonu derişimi HR-CS FAAS ile tayin edilmiştir. Bulunan derişim, hesaplanan kuramsal derişime oranının yüz ile çarpılması sonucunda geri kazanım verimi hesaplanmıştır.

$$\text{Geri kazanım (\%)} = \left(\frac{\text{HR-CS FAAS ile bulunan derişim}}{\text{Kuramsal olarak hesaplanan derişim}} \right) 100$$

4.10. Adsorpsiyon Kapasitesi Tayin Yöntemi

Sistemin dengede olması gerekli olduğundan dolayı adsorpsiyon kapasitesinin tayini için kesikli (batch) sistem kullanılmıştır. Bu amaçla, 20, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 $\mu\text{g/mL}$ metal iyonu içeren 25 mL'lik örnek çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri deneysel olarak belirlenmiş olan en uygun değerlere ayarlandıktan sonra 0,1 g nanofiber içeren beherlere ilave edilmiştir. Çözeltiler, 2 saat boyunca, 120 rpm de oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözeltilerden 10'ar mL alınıp, gerekli seyreltmeler yapılarak çalışılan metal iyon derişimleri HR-CS FAAS ile tayin edilmiştir. Dengedeki metal iyonu derişimine karşı dengedeki adsorbanın gramı başına adsorbe ettiği metal iyonu miktarı grafiği çizilerek Langmuir eşitliğinin aşağıda

verilen doğrusallaştırılmış haline göre C_E 'ye karşı C_E/Q_E grafiği çizilmiştir. Bu grafikten, doğrunun eğim ve kesim noktasından yararlanılarak Q_0 ve b Langmuir sabitleri hesaplanmıştır. Doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi için bağıntı aşağıda verilmiştir:

$$\frac{C_E}{Q_E} = \frac{C_E}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b}$$

Burada;

C_E : Dengede bulunan metal iyonu derişimi ($\mu\text{g/mL}$),

Q_E : Dengede bulunan adsorbanın gramı başına adsorbe ettiği metal iyonu miktarı (mg/g),

b : Langmuir sabiti (L/mg),

Q_0 : Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

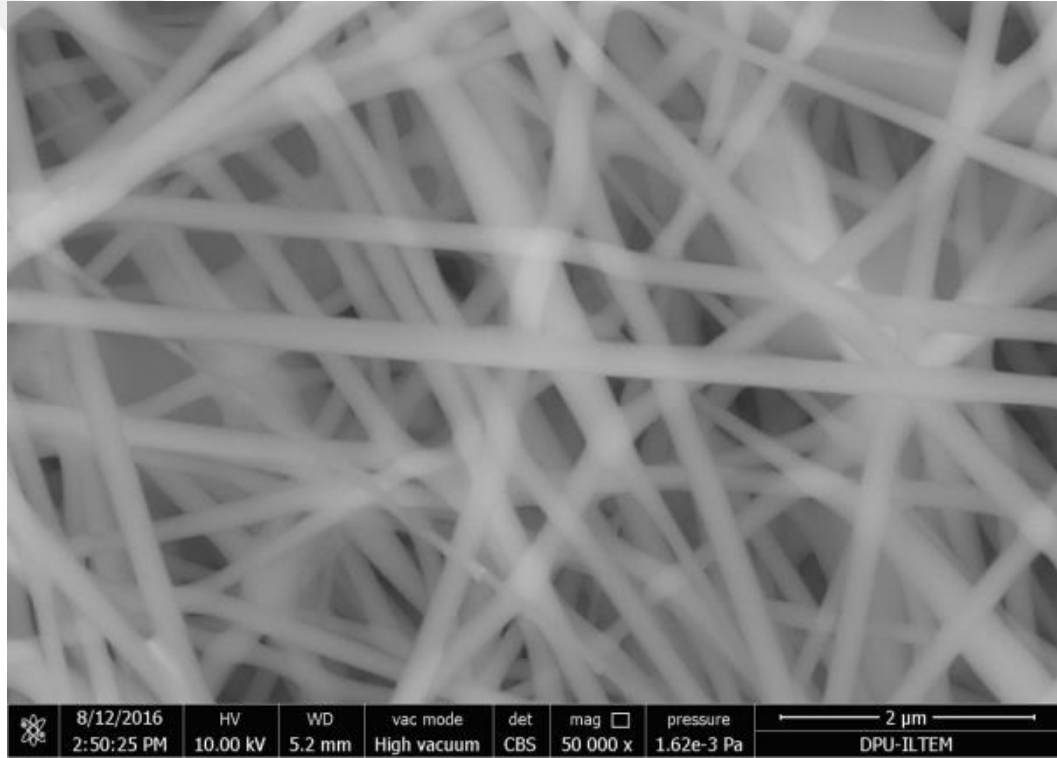
dir (Liu vd., 2019).

5. SONUÇLAR

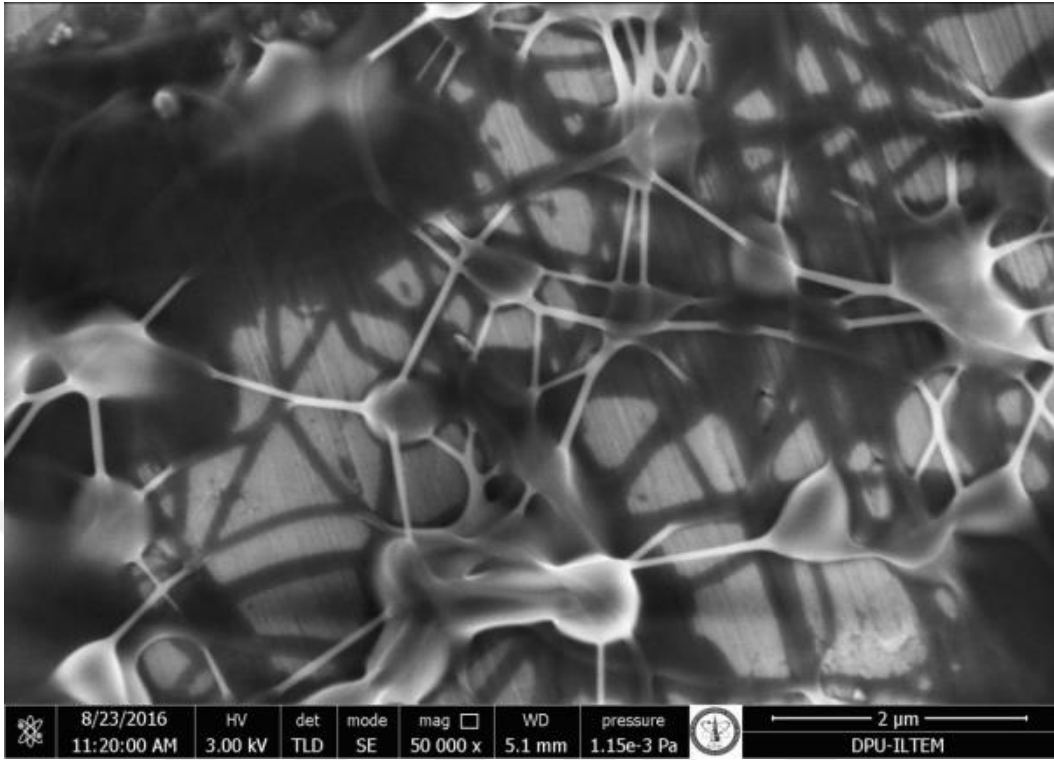
5.1. Üretilen Nanofiberlerin Karakterizasyonu

5.1.1. SEM analizi

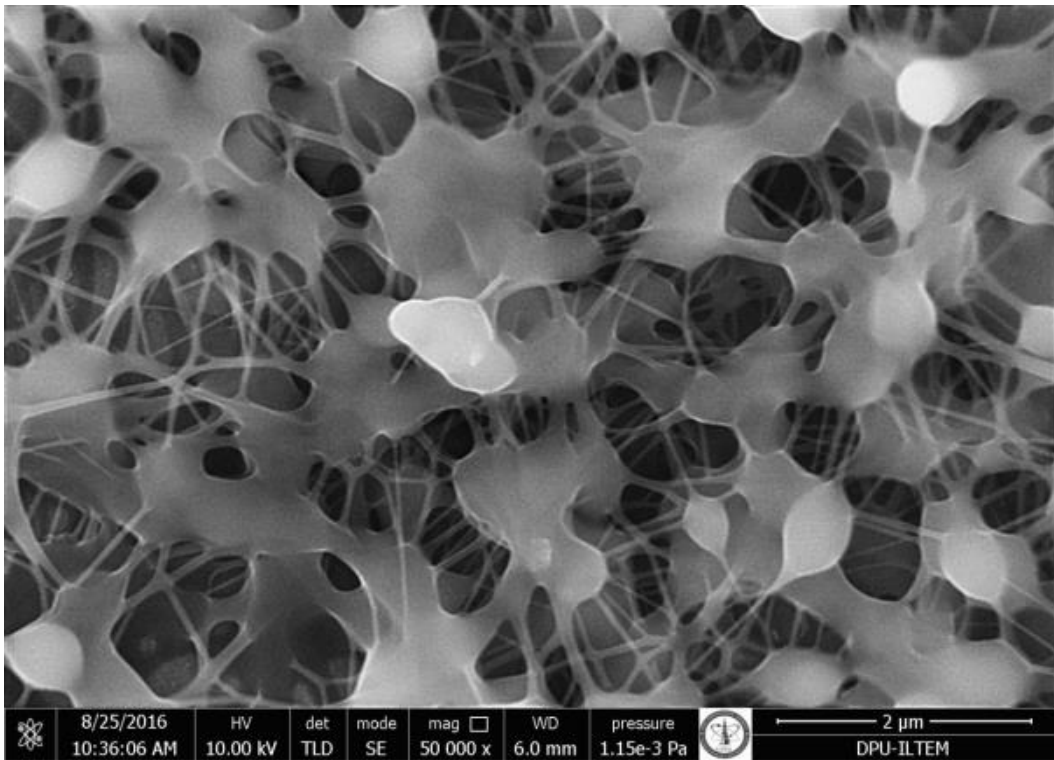
Çizelge 4.2’de verilen oranlarda karıştırılan polimer çözeltilerinin, sabit elektrik potansiyeli (24 kV), iğne ucu-tabla arası mesafe (15 cm), çözelti akış hızında (1 mL/h) nanofiber üretim çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu üretilen nanofiber SEM görüntüleri Şekil 5.1-5’te verilmiştir.



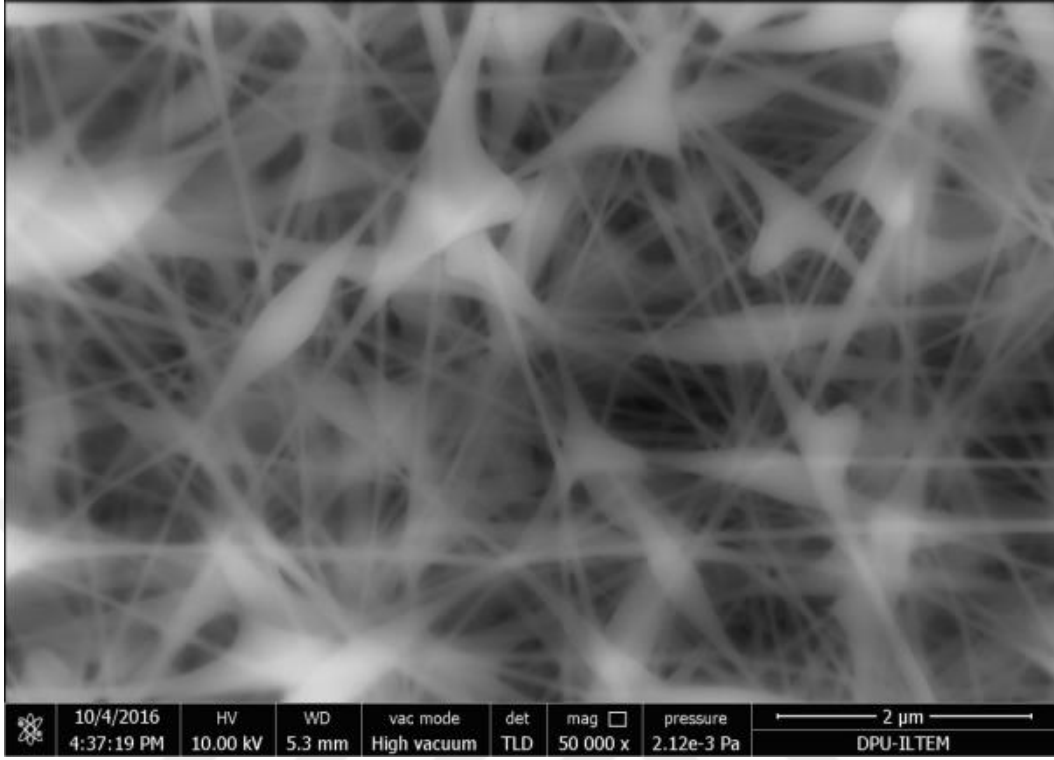
Şekil 5.1. AÇM/PVA 1.1 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



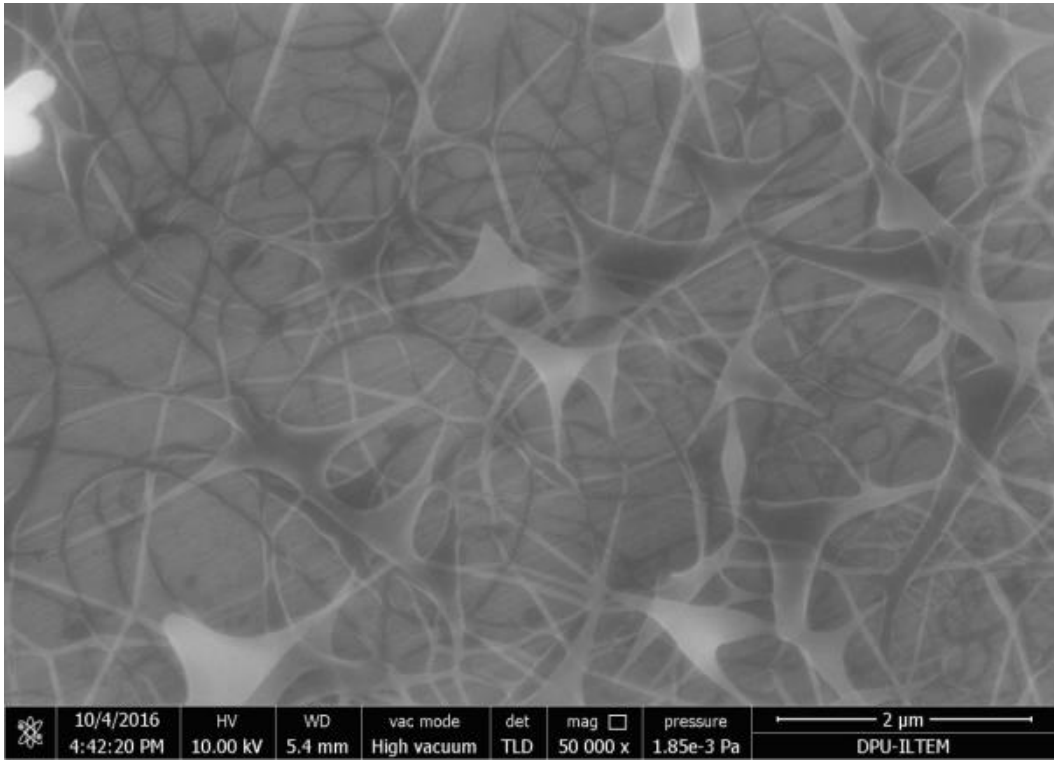
Şekil 5.2. AÇM/PVA 1.2 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



Şekil 5.3. AÇM/PVA 1.3 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



Şekil 5.4. AÇM/PVA 1.4 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.

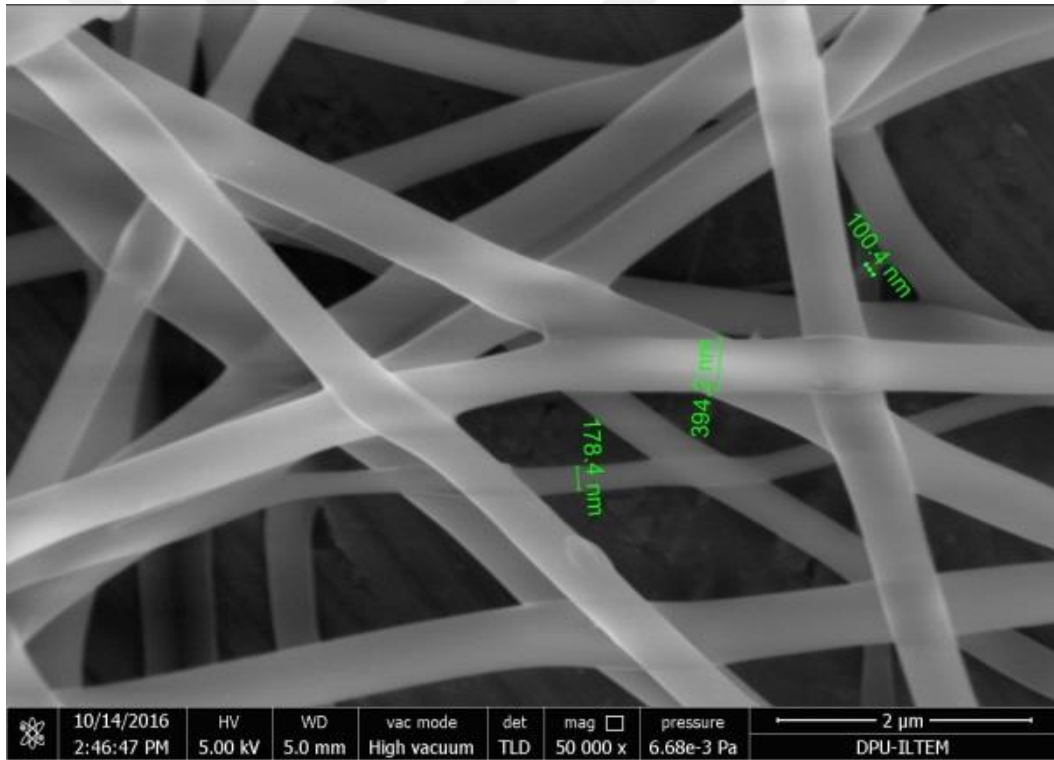


Şekil 5.5. AÇM/PVA 1.5 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.

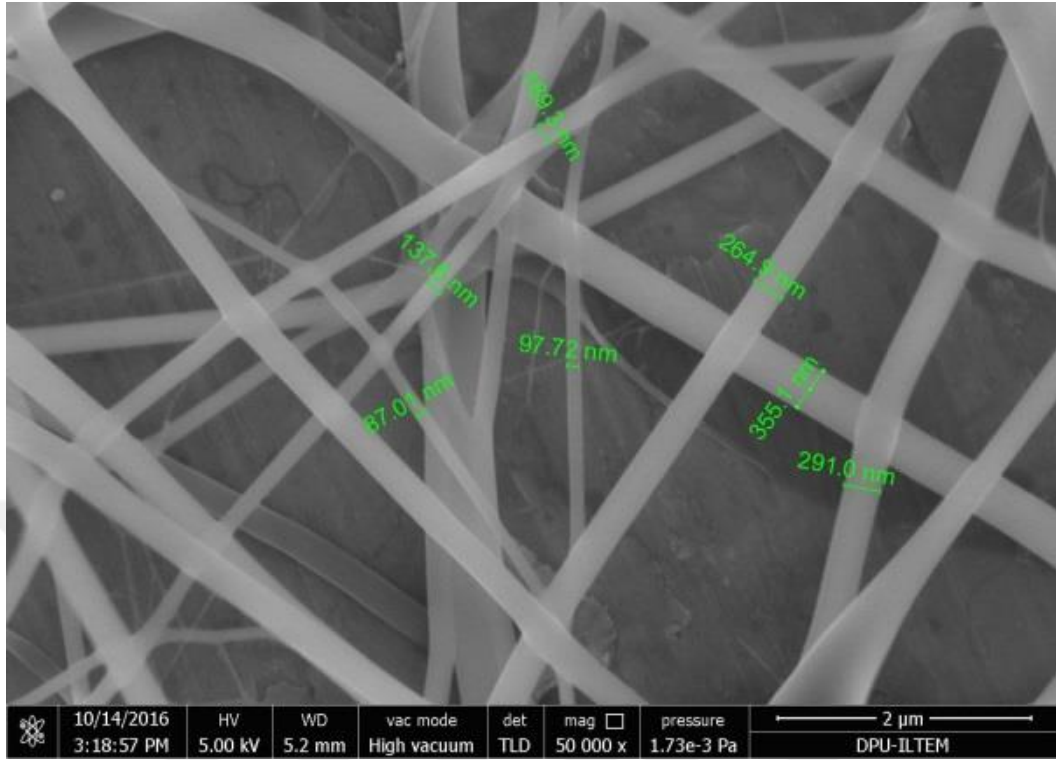
Şekil 5.1-5’deki SEM görüntüleri incelendiğinde fiber kalınlığının fazla olduğu, üretilen fiberlerin üzerinde boncuk yapıların ve yüzeyde birtakım kusurların oluşumu gözlemlenmiştir.

Yapılan literatür araştırmaları sonucu %10’luk PVA çözeltisinin AÇM-PVA nanofiberlerin üretimi için vizkozitesinin düşük olmasından kaynaklı kusurlara sebep olduğu sonucuna varılmıştır (Thongphud vd., 2008). Bu sebeple çalışmalarda %15’lik PVA kullanılmasına karar verilmiştir.

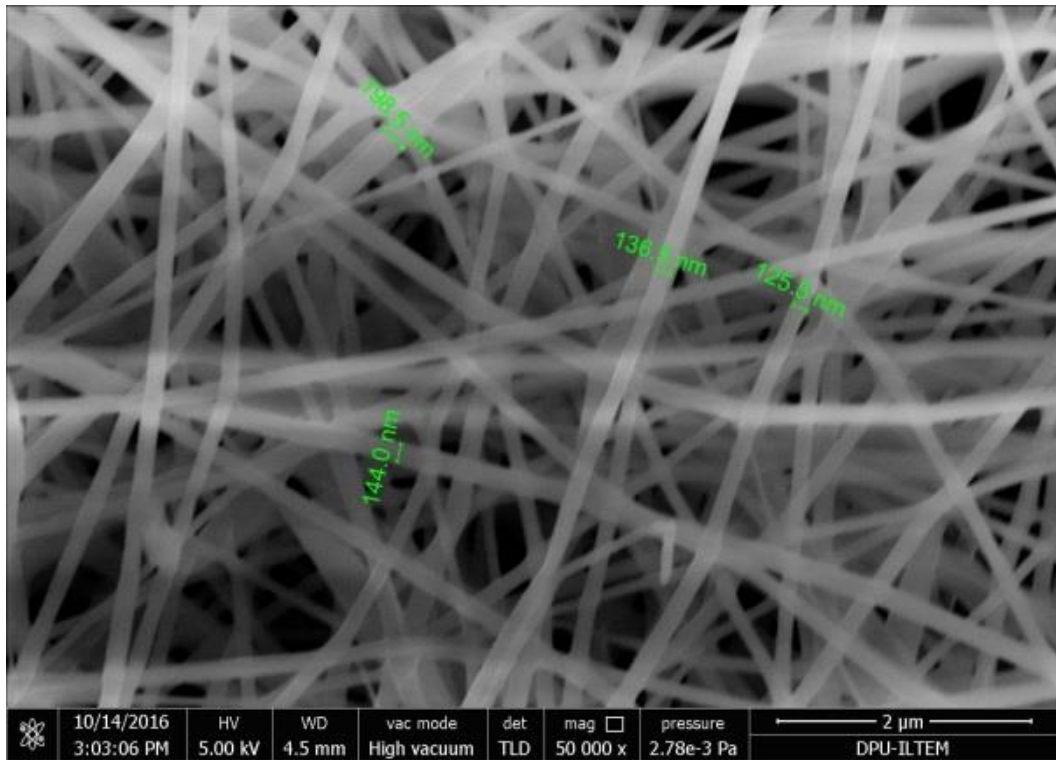
Çizelge 4.2’de verilen oranlarda karıştırılan polimer çözeltilerinin çözeltileri hazırlanarak sabit elektrik potansiyeli (24 kV), iğne ucu-tabla arası mesafe (15 cm), çözelti akış hızında (1 mL/h) nanofiber üretim çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu üretilen nanofiber görüntüleri Şekil 5.6-10’da verilmiştir.



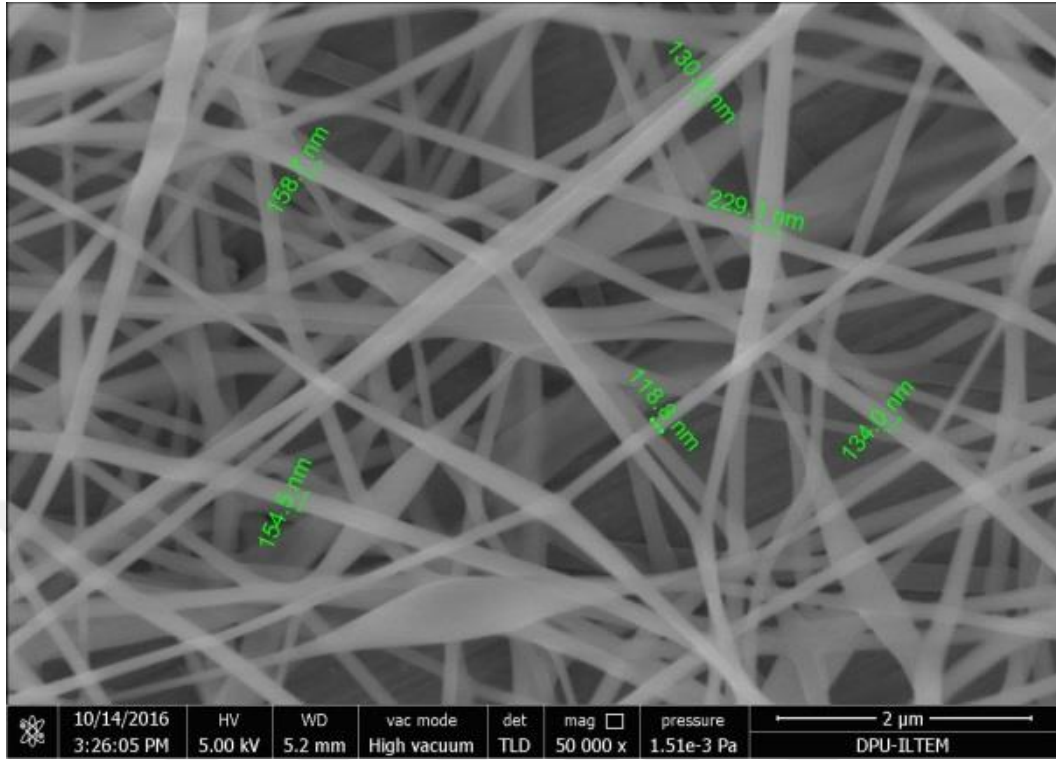
Şekil 5.6. AÇM/PVA 2.1 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



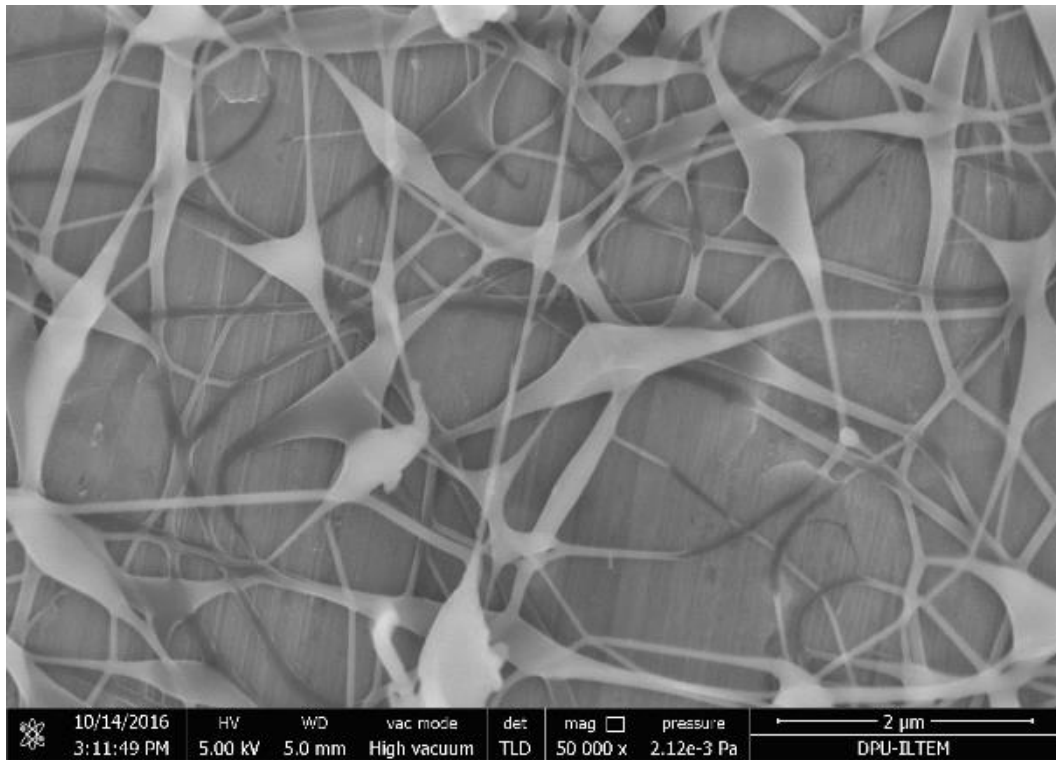
Şekil 5.7. AÇM/PVA 2.2 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



Şekil 5.8. AÇM/PVA 2.3 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



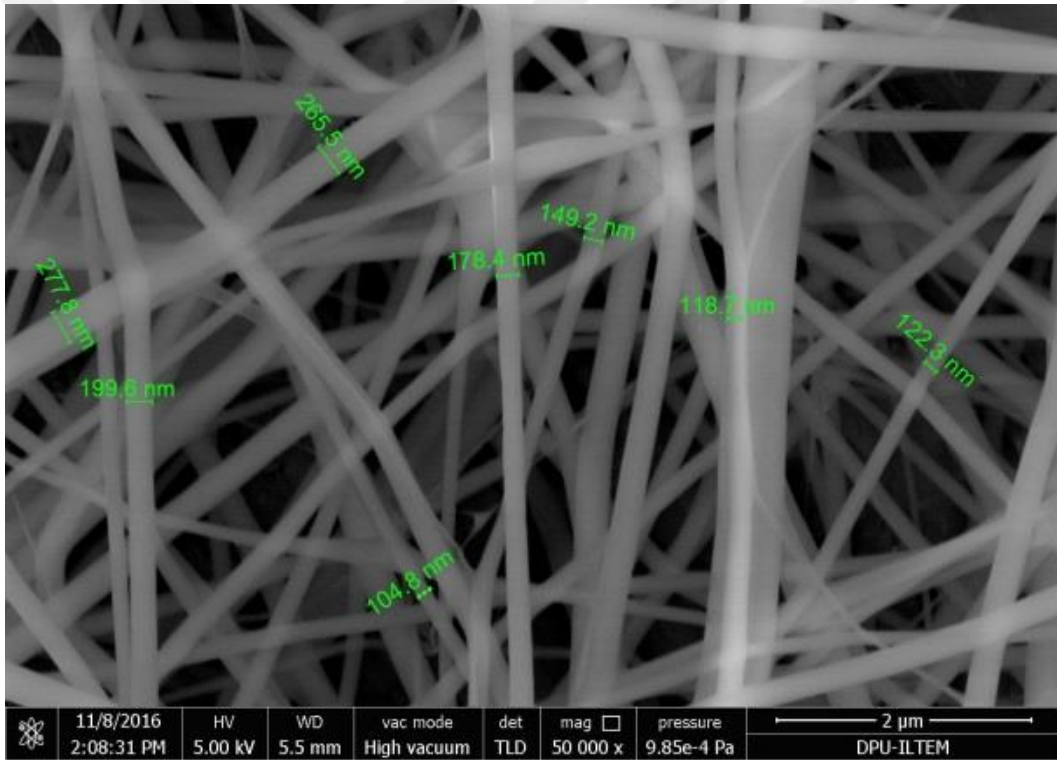
Şekil 5.9. AÇM/PVA 2.4 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



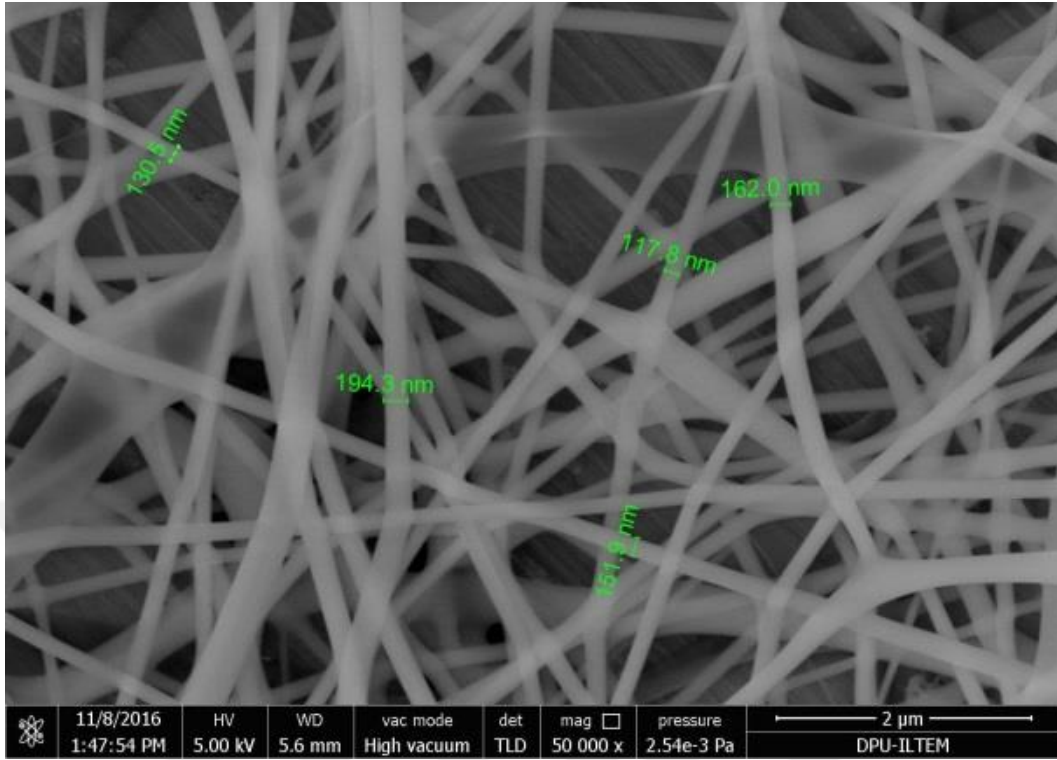
Şekil 5.10 AÇM/PVA 2.5 ürün kodlu çözeltisi ile üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.

Şekil 5.6-9'daki SEM görüntüleri incelendiğinde üretilen nanofiberlerin üzerinde boncuk yapılarının oluşumunun bulunmadığı ancak Şekil 5.10'da bulunduğu görülmektedir. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'deki SEM görüntülerinde nanofiber çaplarının yaklaşık 90-400 nm, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da yaklaşık 100-200 nm arasında olduğu görülmektedir. Bundan sonraki üretim çalışmalarında nanofiber çaplarından dolayı AÇM/PVA 2.4 ürün kodlu çözelti kullanılmıştır.

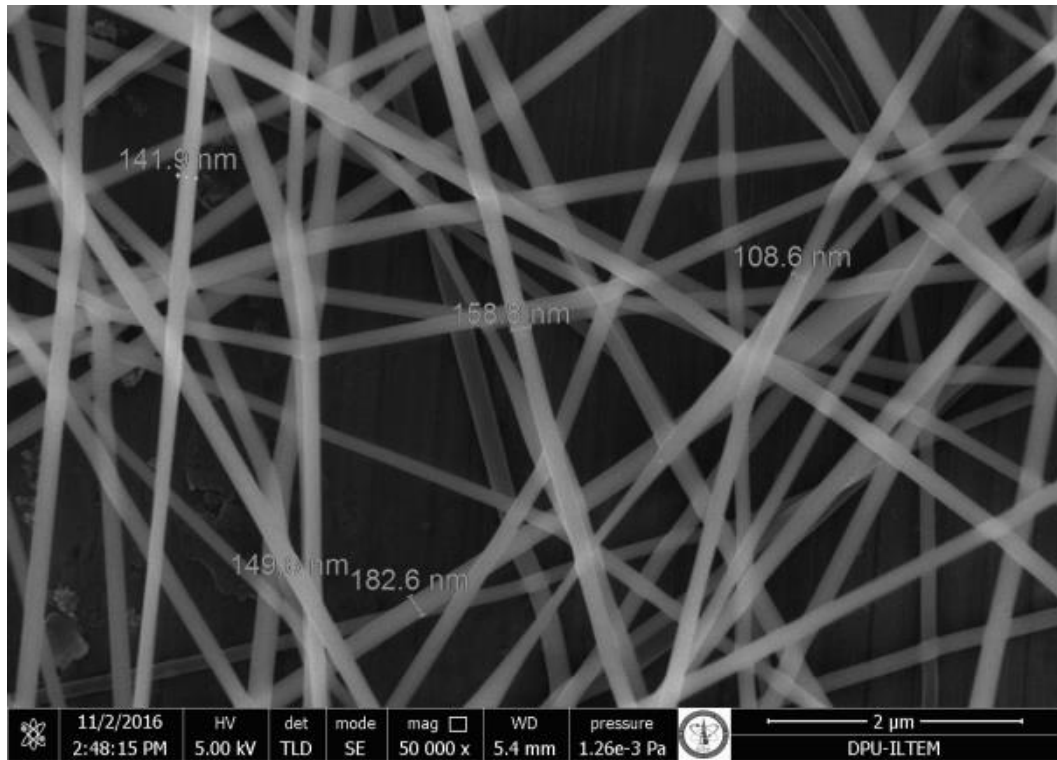
Farklı elektrik potansiyeli, sabit AÇM/PVA 2.4 ürün kodlu çözeltisi kullanılarak, iğne ucu-tabla arası mesafe (15 cm), çözelti akış hızında (1 mL/h) nanofiber üretim çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu üretilen nanofiber SEM görüntüleri Şekil 5.11-17'de verilmiştir.



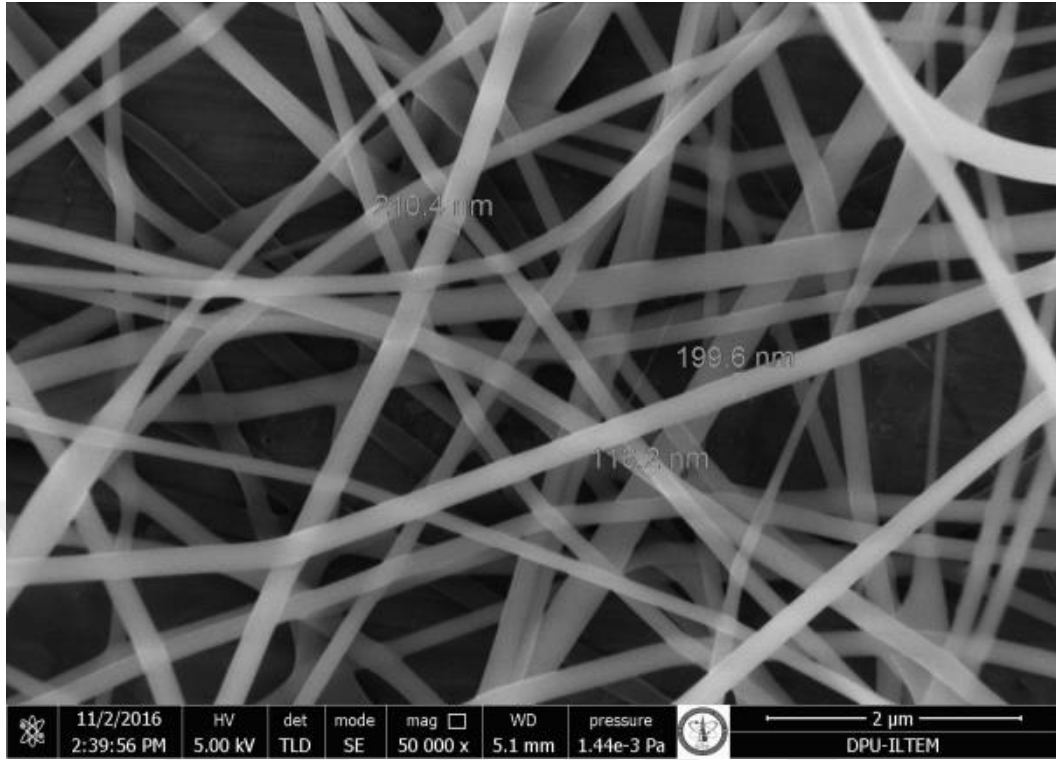
Şekil 5.11. 22 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



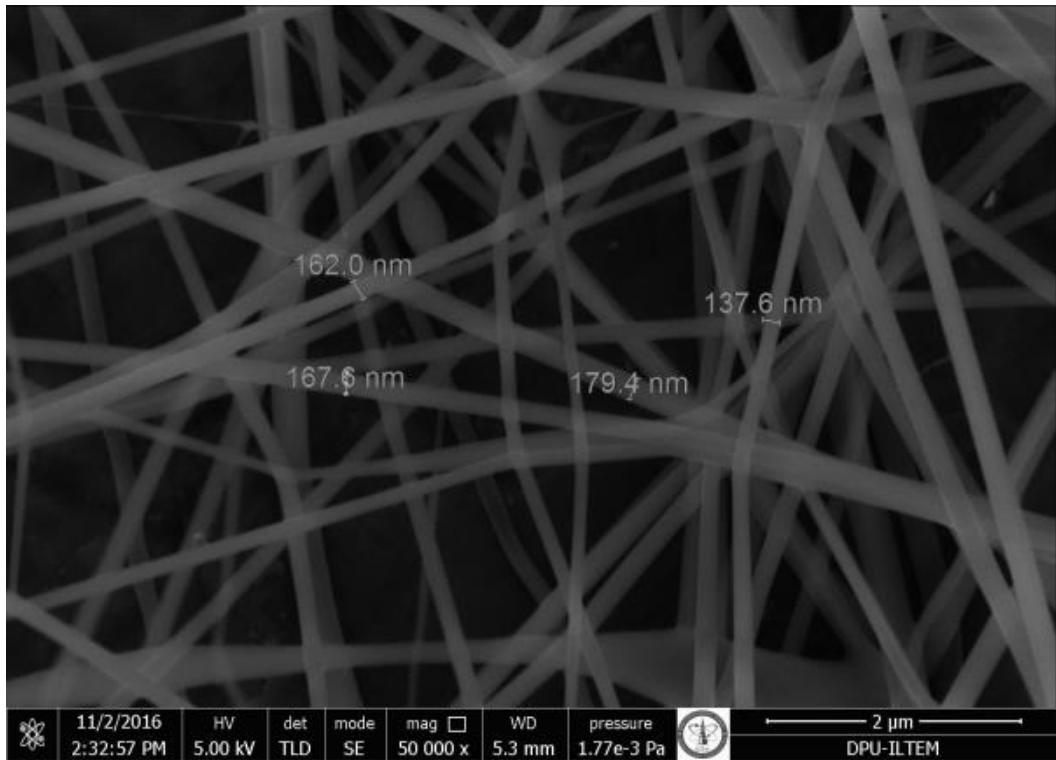
Şekil 5.12. 20 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



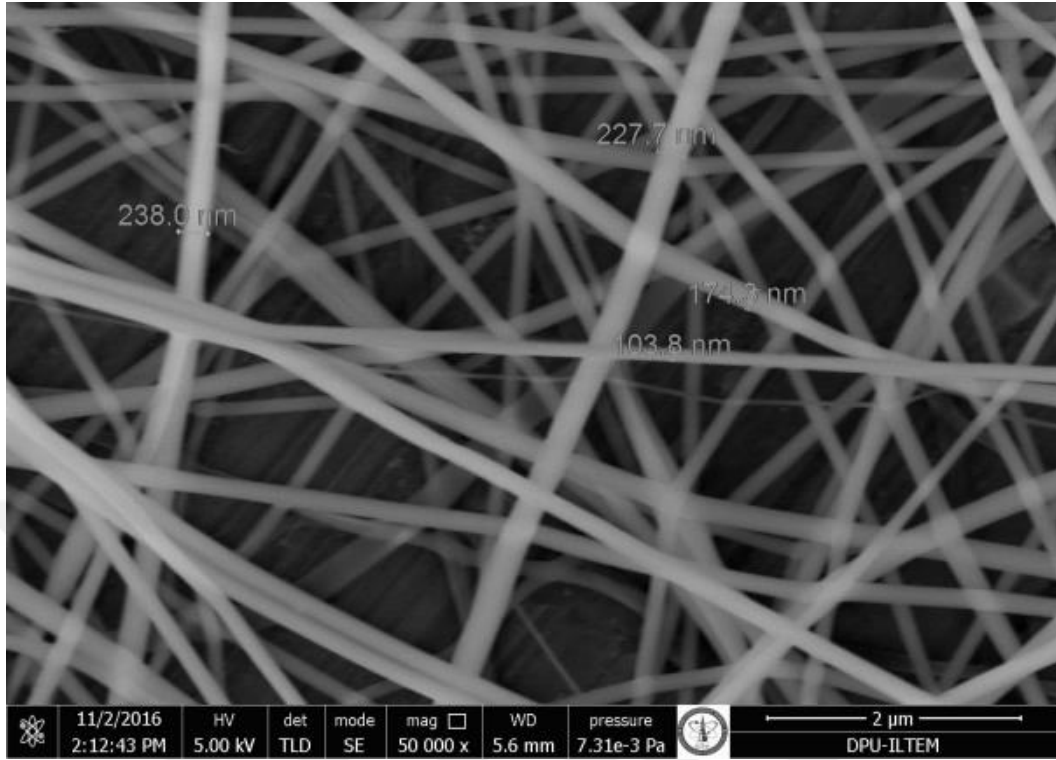
Şekil 5.13. 18 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



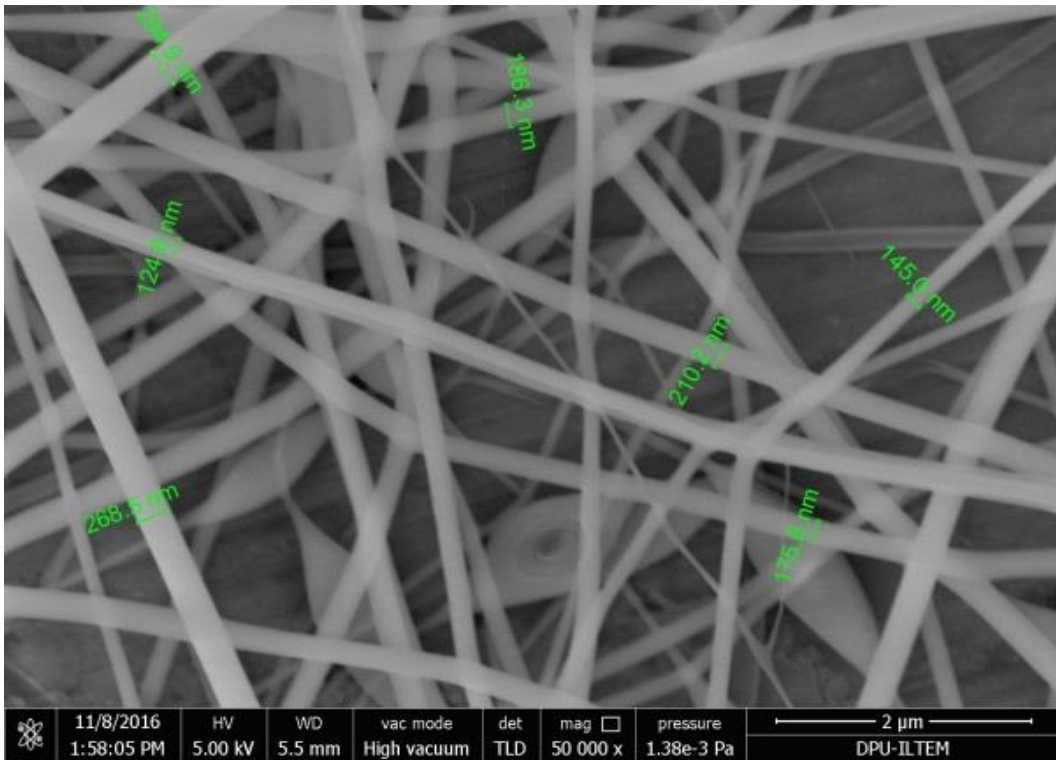
Şekil 5.14. 16 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



Şekil 5.15. 14 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



Şekil 5.16. 12 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.

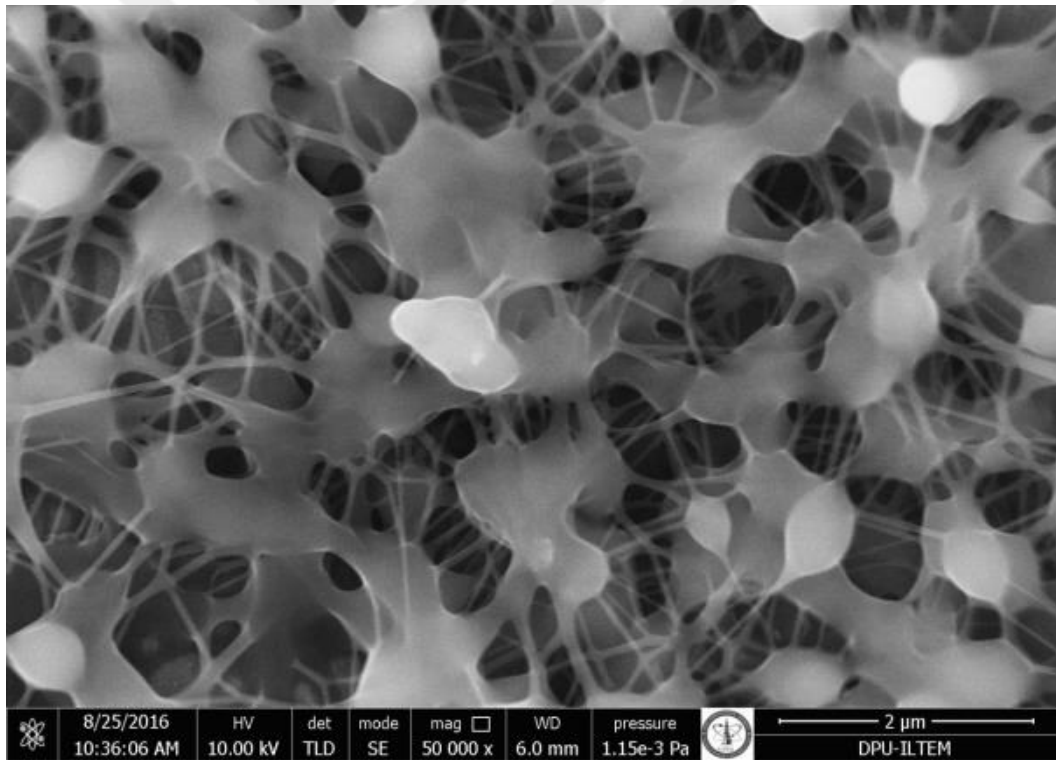


Şekil 5.17. 10 kV elektrik potansiyelinde üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.

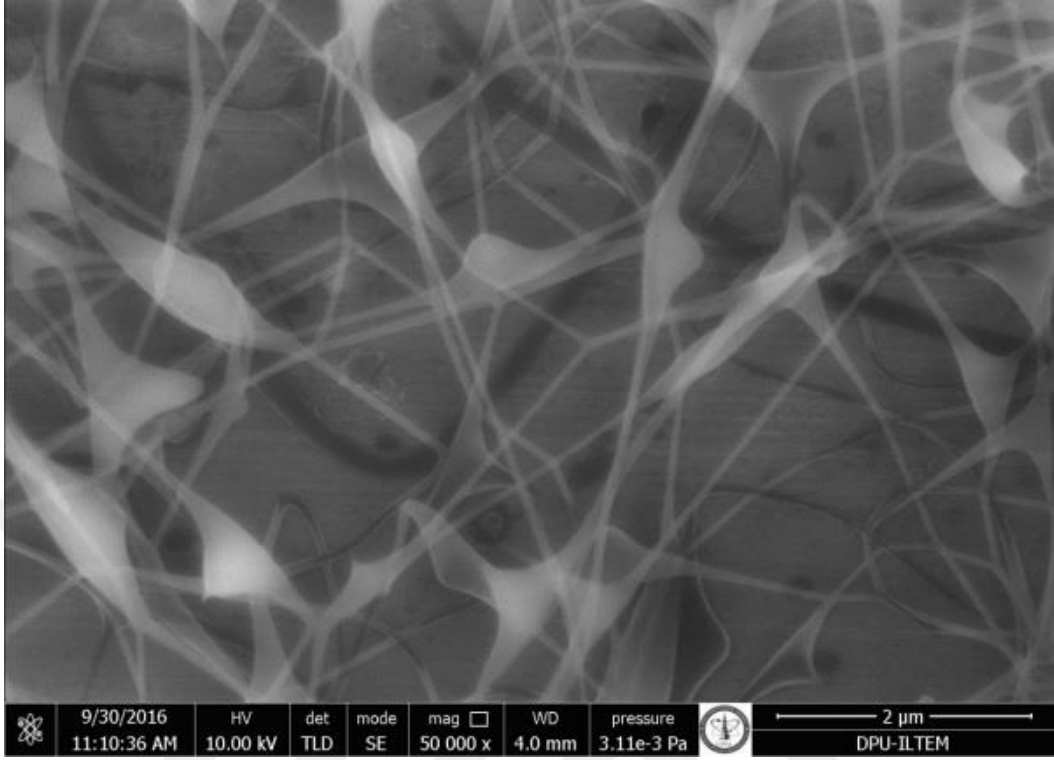
Şekil 5.11-14'teki SEM görüntüleri incelendiğinde üretilen nanofiberlerin üzerinde boncuk yapılarının oluşumunun bulunmadığı, Şekil 5.15-17'de bulunduğu görülmektedir. Şekil 5.11'deki SEM görüntülerinde boyutların yaklaşık 100-280 nm, Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te yaklaşık 100-200 nm ve Şekil 5.14'te yaklaşık 100-220 nm olduğu görülmektedir. Bundan sonraki nanofiber üretim çalışmalarında nanofiber çaplarından dolayı elektrik potansiyeli olarak 18 kV kullanılmıştır.

Ayrıca üretim çalışmalarında 30 kV' ya kadar elektrik potansiyeli artırılmıştır. Ancak şırınga içerisindeki çözelti iğne ucundan tablaya ulaşamamıştır.

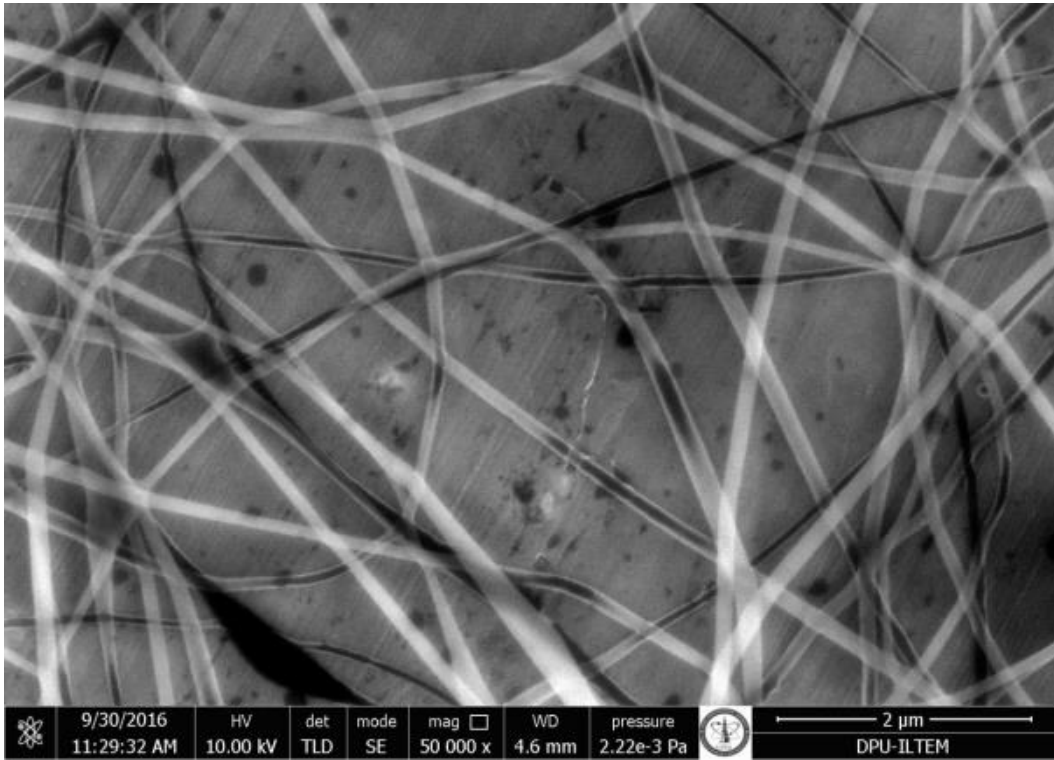
Farklı çözelti akış hızlarında sabit AÇM/PVA 2.4 ürün kodlu çözelti, elektrik potansiyeli (18 kV), iğne ucu-tabla arası mesafe (15 cm) nanofiber üretim çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu üretilen nanofiber SEM görüntüleri Şekil 5.18-21'de verilmiştir.



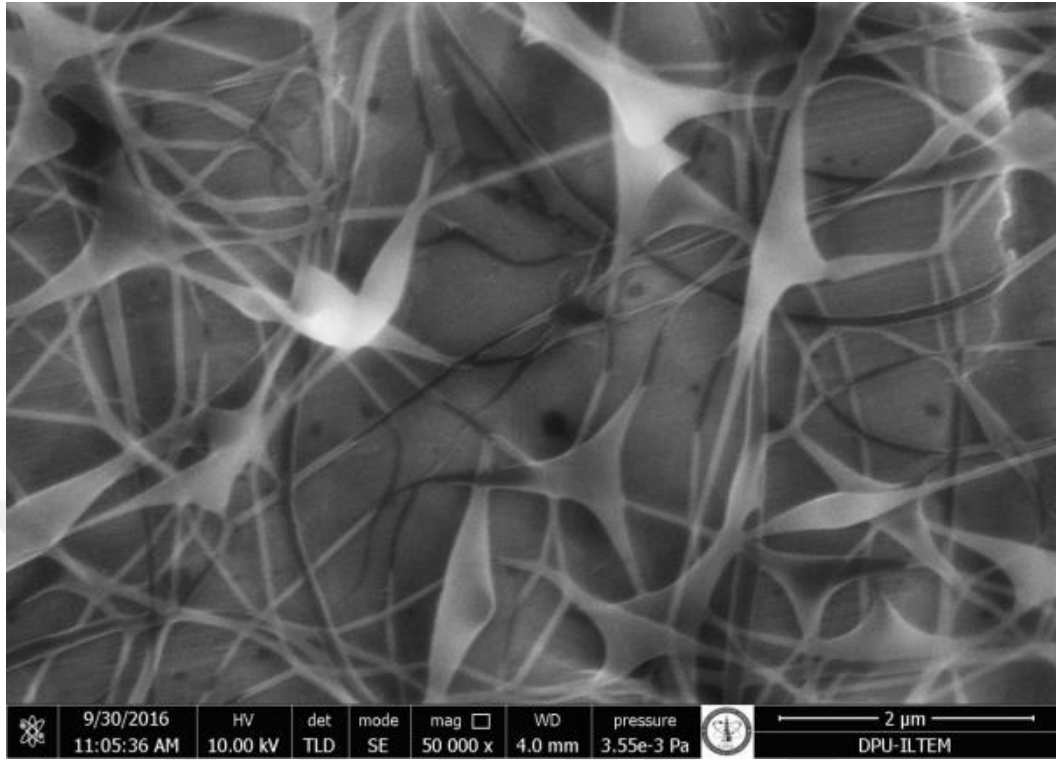
Şekil 5.18. 0,1 mL/h çözelti akış hızlarında üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



Şekil 5.19. 0,5 mL/h çözelti akış hızlarında üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.



Şekil 5.20. 1 mL/h çözelti akış hızlarında üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.

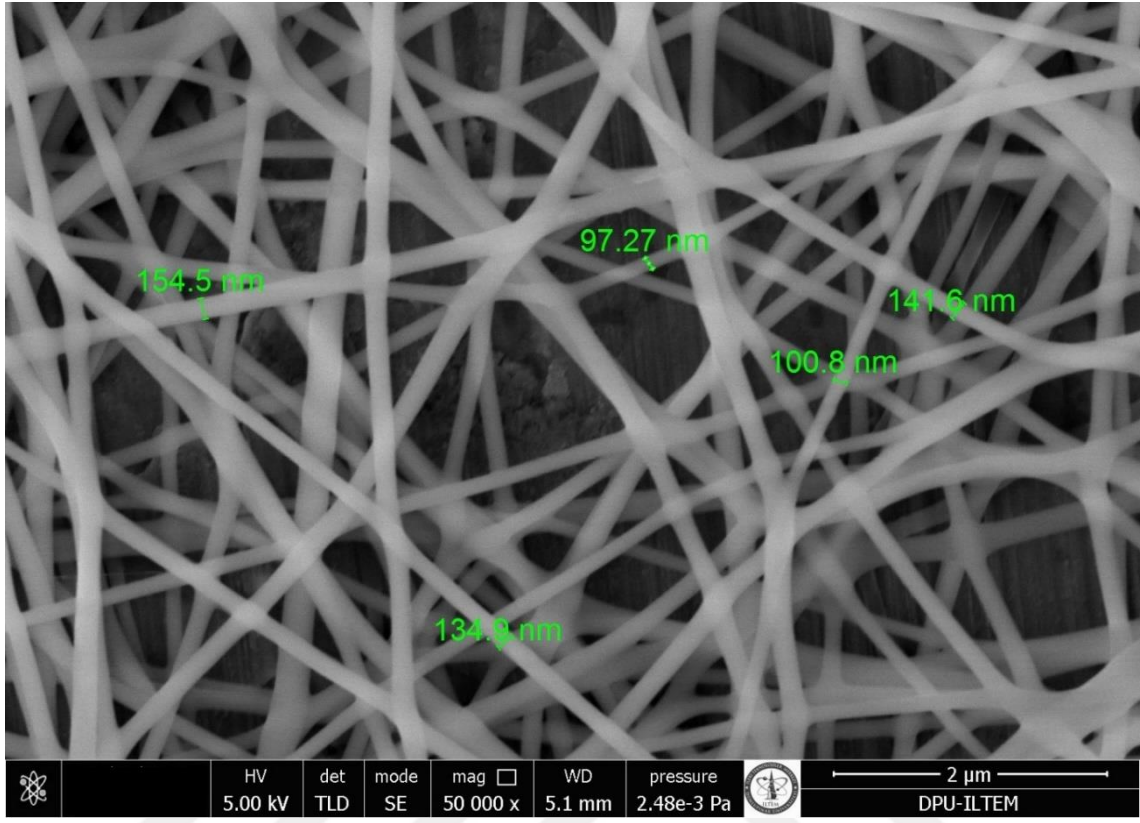


Şekil 5.21. 2 mL/h çözelti akış hızlarında üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü.

Şekil 5.18, Şekil 5.19 ve Şekil 5.21'deki SEM görüntüsü incelendiğinde üretilen nanofiberlerin boncuk yapılarının ve yüzeyde birtakım kusurların oluşumunun bulunduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5.20'deki SEM görüntüsünde nanofiber yapısının düzgün olduğu görülmektedir.

Nanofiber üretim çalışmalarında diğer bir parametre olarak iğne ucu-tabla arası mesafe çalışmaları yapılmıştır. Ancak iğne ucu-tabla arasındaki mesafe yaklaştırıldığında elektriklenme, uzaklaştırıldığında ise şırınga içerisindeki çözeltinin tablaya ulaşamaması problemi ortaya çıkmıştır. Bundan dolayı nanofiber üretim çalışmalarında iğne ucu-tabla arası mesafesi 15 cm olarak belirlenmiştir.

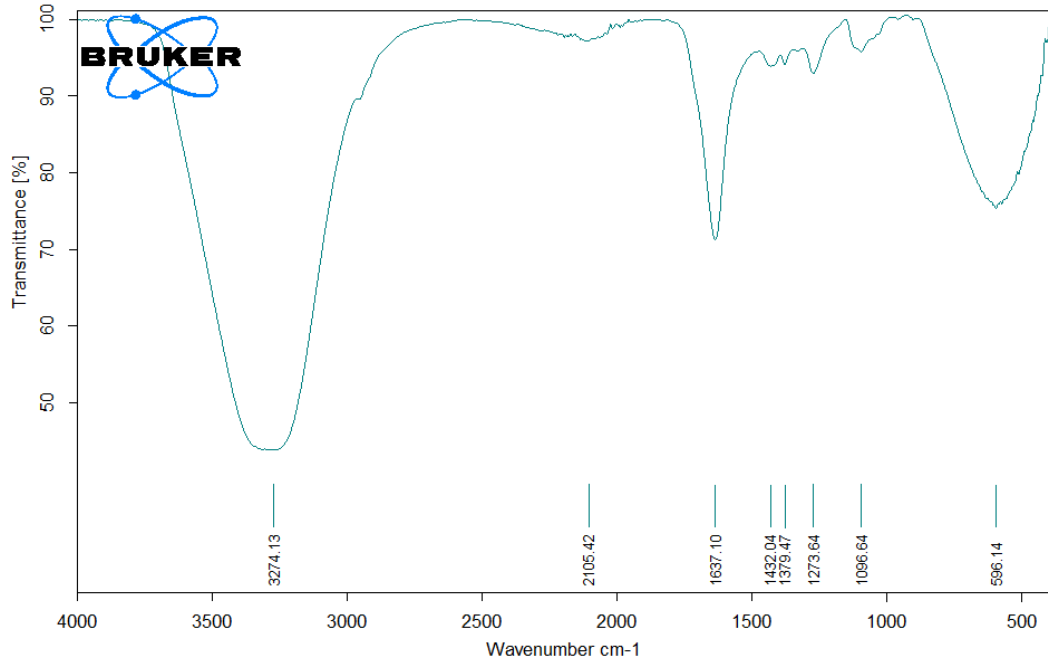
AÇM/PVA nanofiber üretim çalışmalarında optimum şartların %15'lik PVA çözeltisi, AÇM-PVA çözeltisi oranının %60/40, elektrik potansiyelinin 18 kV, çözelti akış hızında 1 mL/h, iğne ucu-tabla arası mesafenin 15 cm olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.22'de kolona doldurulmak üzere hazırlanmış GA ile çapraz bağlanmış AÇM-PVA nanofiberlerinin SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.22. Adsorban olarak kullanılacak olan nanofiberlerin SEM görüntüsü.

5.1.2. FT-IR spektrumları

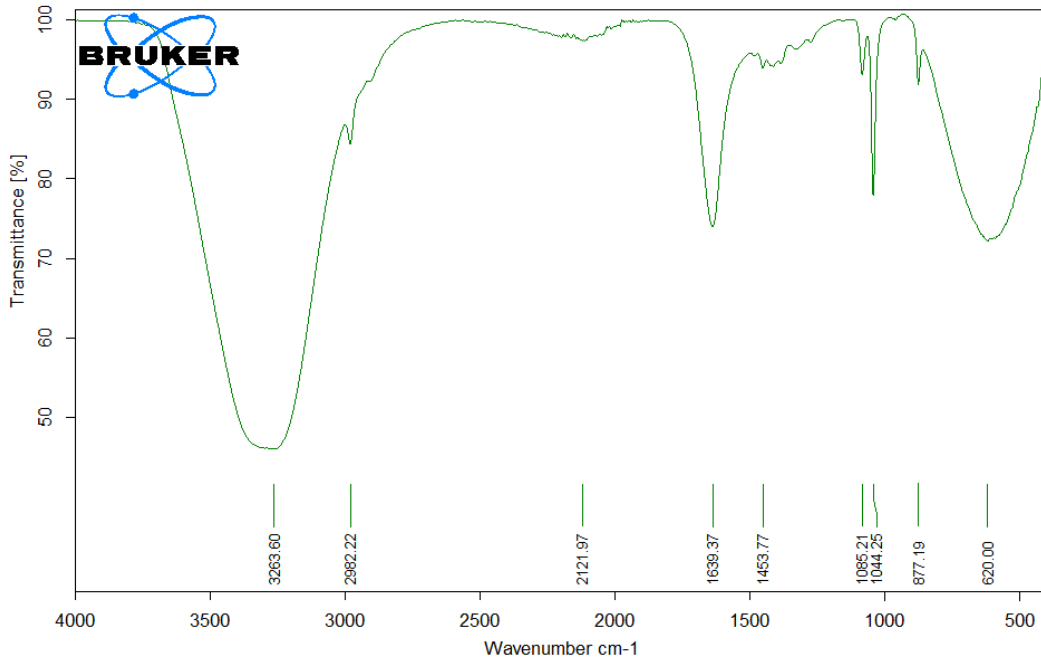
Infrared analizleri $375-7500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında FT-IR cihazı ile yapılmıştır. Şekil 5.23'te %15'lik PVA çözeltisinin FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.23. %15'lik PVA çözeltisinin FT-IR spektrumu.

PVA spektrumundaki 3274 cm^{-1} deki geniş pik hidroksil (-OH) grubuna aittir. 2910 cm^{-1} de $-\text{CH}_2$ asimetrik gerilme bandı görülmektedir. 1637 cm^{-1} 'de ise karbonil gerilme bandına ait piki göstermektedir (Rezaei vd., 2016).

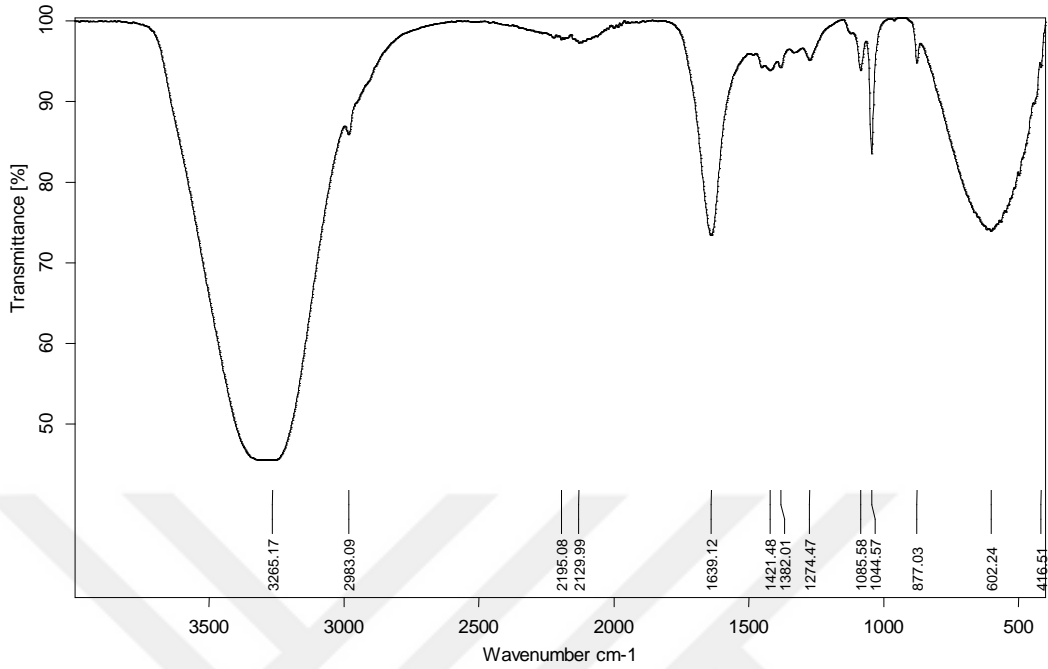
Şekil 5.24'te AÇM çözeltisinin FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.24. AÇM'nin FT-IR spekturumu.

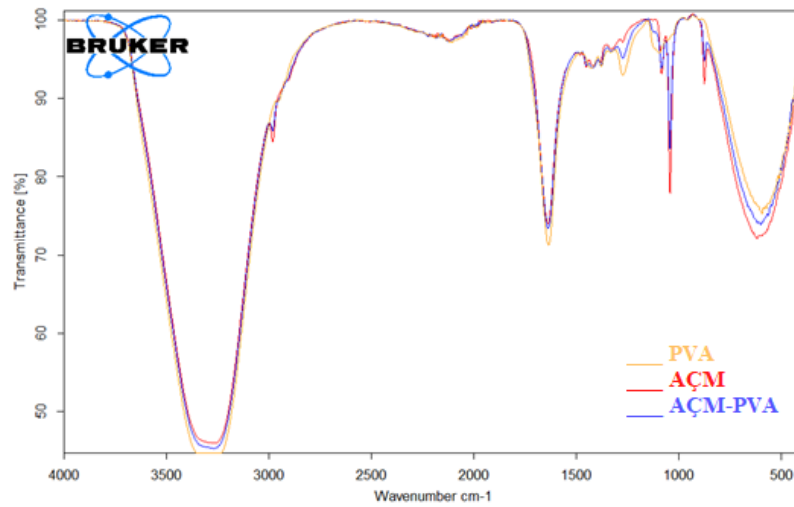
3263 cm⁻¹ hidroksil grubuna ait banttır. 2982 ve 2121 cm⁻¹ titreşimsel simetrik CH₂ ve CH bandına aittir. Bu bantlar iyonları bağlanma alanı sağlamakla birlikte jel oluşturma yeteneği kazandırır. 1639 cm⁻¹ asimetrik COO-, 1453 cm⁻¹ simetrik C-OO, 1085 cm⁻¹ O-asetil grubu, 1044-1058 cm⁻¹ C-O-H primer alkol D-arabinoz, 877 cm⁻¹ β-D-arabinoz gruplarına ait piklerdir (Kacurakova vd., 2000; Rath vd., 2001; Yongxu ve Jicheng, 2008; Razavi vd., 2014;).

Şekil 5.25'te belirlenen optimum şartlarda (%15'lik PVA çözeltisi, AÇM-PVA çözeltisi oranının %60/40, elektrik potansiyelinin 18 kV, çözelti akış hızında 1 mL/h, iğne ucu-tabla arası mesafenin 15 cm) üretilen AÇM/PVA nanofiberinin FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.25. AÇM-PVA ile üretilen nanofiberin FT-IR spektrumu.

Şekil 5.23'te verilen PVA'nın FT-IR spektrumunda 3274 cm^{-1} 'de gördüğümüz geniş pik ve AÇM'ye ait FT-IR spektrumunda 3263 cm^{-1} 'de gördüğümüz pikler -OH grubu ve hidrojen bağlarına ait piklerdir. PVA'ya ait -OH grupları ve AÇM'deki -OH gruplarının çapraz bağlayıcı olan gluteralehit ile birleşmesiyle oluşan asetal bağları Şekil 5.25'te 1735 cm^{-1} dalga boyunda, ortaya çıkan pikler ile açıklanabilir. Şekil 5.26'da AÇM, PVA ve AÇM-PVA karışımının FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması verilmiştir.



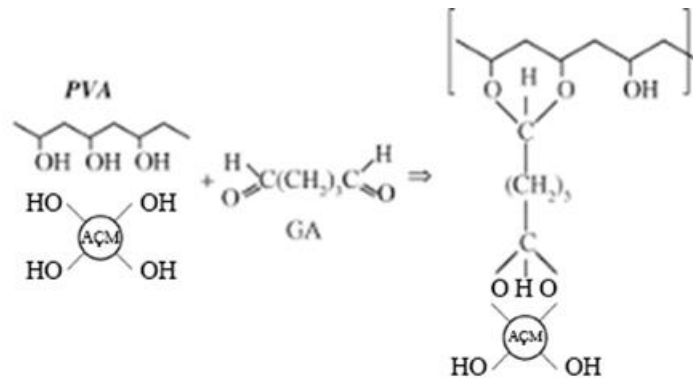
Şekil 5.26. AÇM, PVA ve AÇM-PVA'nın FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.

5.24'te verilen AÇM'nin FT-IR spektrumunu incelediğimizde, 1660cm^{-1} 'de görünen pik amid (N-H) eğilme pikidir. AÇM'nin PVA ile çapraz bağlanması çalışmasında kullanılan çapraz bağlayıcı gluteraldehitin yapısında bulunan aldehit grubu ile reaksiyona girmektedir. Böylelikle schiff baz C=N bağ oluşturmaktadır. Şekil 5.25'teki FT-IR spektrumunda 1618cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan yeni bir tepe GA ile AÇM arasında oluşan schiff baz C=N (imin) bağı gerilme titreşiminin varlığını göstermektedir. Yapıda ortaya çıkan bu asetal ve imin bağlarının AÇM ve PVA'nin varlığını açıklamaktadır.

5.1.3. Suya dayanım testi sonuçları

PVA ve AÇM suda çözünme özelliğine sahiptir. Her ikisi ile üretilen nanofiberlerin çapraz bağlama işlemiyle suya dayanımının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çapraz bağlamanın gerçekleştiğini görebilmek için işlem öncesi ve sonrasında suya dayanım testi uygulanmıştır. Çapraz bağlama işlemi öncesinde PVA ve AÇM-PVA nanofiberlerin, suya daldırıldığında hızla jelleşerek küçülmeye başlamıştır. Çapraz bağlama işlemi sonrasında AÇM-PVA nanofiberler, suya daldırıldığında hiçbir değişiklik ve bozulma olmadığı görülmüştür.

Sonuç, çapraz bağlama işleminin tam anlamıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan gluteraldehitin, aldehit (CHO) grupları ile PVA ve AÇM'nin yapısında bulunan -OH grupları arasında asetal bağları oluşmakta ve su açığa çıkmaktadır (Şekil 5.27). Böylelikle, AÇM ve PVA yapısındaki hidrofilik özelliği sağlayan -OH grupları bloke edilmiştir. Nanofiber yüzeyin suya dayanım özelliği artarken, hidrofilite ve jelleşme gibi özelliklerinin azaldığı hatta kaybolduğu tespit edilmiştir.

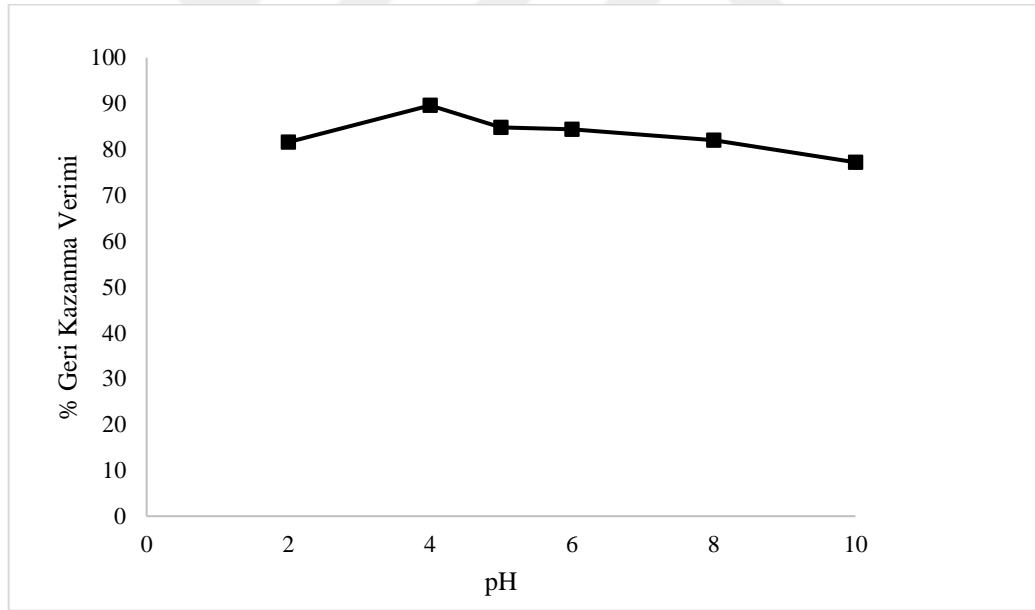


Şekil 5.27. PVA, AÇM ve GA reaksiyon şeması.

5.2. Hazırlanan PVA Nanofiber Adsorbanının Cu^{2+} 'nin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliği

5.2.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi

Geri kazanma veriminin en yüksek olduğu pH aralığını bulmak amacıyla kolon sırasıyla pH 2, 4, 5, 6, 8 ve 10'a şartlandırılmıştır. pH ayarlaması hidroklorik asit ve amonyak çözeltileri ile pH metre kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ stok çözeltiden 0,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 'lik 25 mL Cu^{2+} çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden pH değerleri 2, 4, 5, 6, 8 ve 10'a ayarlama yapıldıktan sonra çözeltiler bir peristaltik pompa vasıtasıyla örnek çözeltiler akış hızı 2 mL/min'ya ayarlanarak kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunduğu düşünülen Cu^{2+} metal iyonlarını geri almak amacıyla, 5 mL 1 mol/L HCl kolondan geçirilmiştir. Geri alma çözeltilerindeki Cu^{2+} 'nin derişimi HR-CS FAAS ile tayin edilmiştir. Geri kazanma verimi yüzdelerinin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 5.28'de verilmiştir.



Şekil 5.28. pH'nın Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Elde edilen sonuçlardan en iyi geri kazanma veriminin Cu^{2+} metal iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) pH 4'te, olduğu tespit edilmiştir.

5.2.2. Geri alma çözeltilisinin geri kazanma verimine etkisi

Kullanılan geri alma çözeltilisinin cinsi ve derişimi katı faz özütleme yönteminin analitik performansı bakımından önemlidir. Bu amaçla 0,1-0,5-1-2 mol/L HNO₃ ve HCl çözeltileri geri alma çözeltilisi olarak kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Geri alma çözeltilisi cinsi ve derişiminin Cu²⁺’nin geri kazanma verimine etkisi.

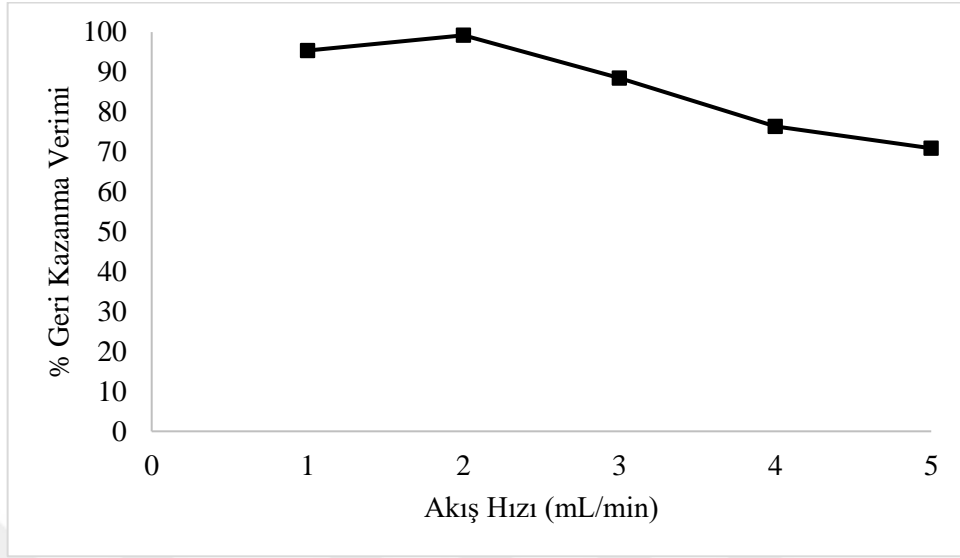
Geri alma çözeltilisi	Geri kazanma verimi, %
5 mL 0,1 mol/L HCl	45,0±1,4
5 mL 0,5 mol/L HCl	76,8±1,2
5 mL 1 mol/L HCl	89,6±0,9
5 mL 2 mol/L HCl	99,2±0,6
5 mL 0,1 mol/L HNO ₃	78,0±1,3
5 mL 0,5 mol/L HNO ₃	76,6±1,4
5 mL 1 mol/L HNO ₃	82,6±0,8
5 mL 2 mol/L HNO ₃	88,6±1,0

N=3

Cu²⁺ iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) 5 mL 2 mol/L HCl çözeltilisinin geri kazanma için yeterli olduğu belirlenmiştir.

5.2.3. Örnek çözeltilisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi

Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisini araştırmak amacıyla Cu²⁺ metal iyon çözeltilisi daha önce belirtilen en uygun şartlarda pH ve geri alma çözeltilisi 1-5 mL/min’lık akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.29’da verilmiştir.

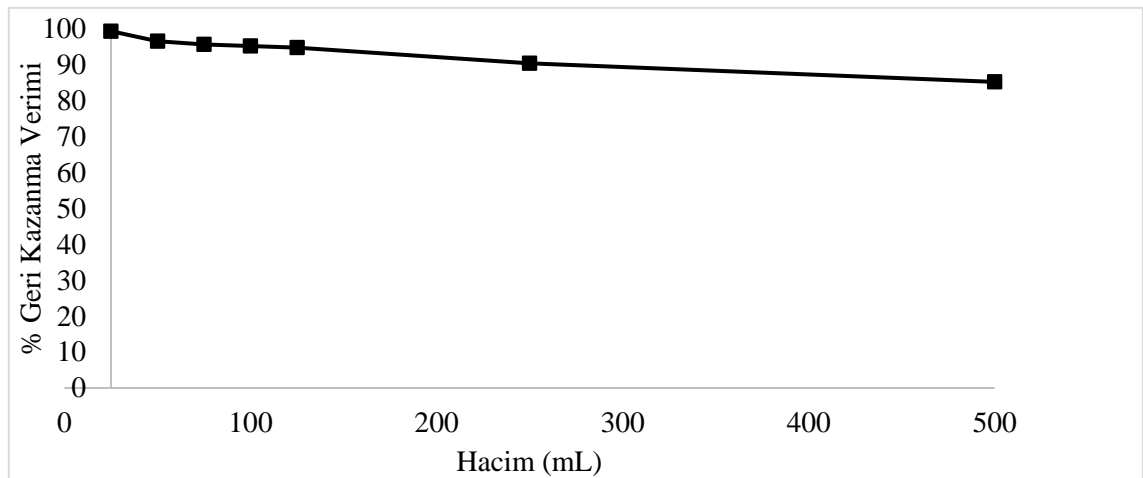


Şekil 5.29. Akış hızının Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Cu^{2+} iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) 2 mL/min'lık akış hızı geri kazanma için yeterli olduğu belirlenmiştir.

5.2.4. Örnek hacminin (veya derişimin) geri kazanma verimine etkisi

Yöntemle kaç kat zenginleştirme yapılabileceğini görmek açısından En yüksek çözelti örnek hacminin belirlenmesi gereklidir. Bu amaçla çözelti içerisindeki Cu^{2+} metal iyonu miktarı sabit tutularak örnek hacmi artırılmıştır. Her birinde $12,5 \mu\text{g Cu}^{2+}$ içeren 25, 50, 75, 100, 125, 250 ve 500 mL örnek çözeltileri belirlenen en uygun koşullarda kolonlardan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.30'da verilmiştir.



Şekil 5.30. Örnek hacminin Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Cu^{2+} en fazla 75 mL örnek çözeltiden geri kazanılabildiği görülmüştür. Hacim arttıkça geri kazanma verimleri gittikçe azalmaktadır. Cu^{2+} çözeltileri 5 mL geri alma çözeltisine tamamen alınmıştır. Buna göre 75 mL Cu^{2+} çözeltisi 15 katlık bir derişim artışı olmuştur. Bu koşullarda yöntemin zenginleştirme faktörü Cu^{2+} metal iyonu için 15 olarak bulunmuştur.

5.2.5. Kolonun tekrar kullanılabilirliği

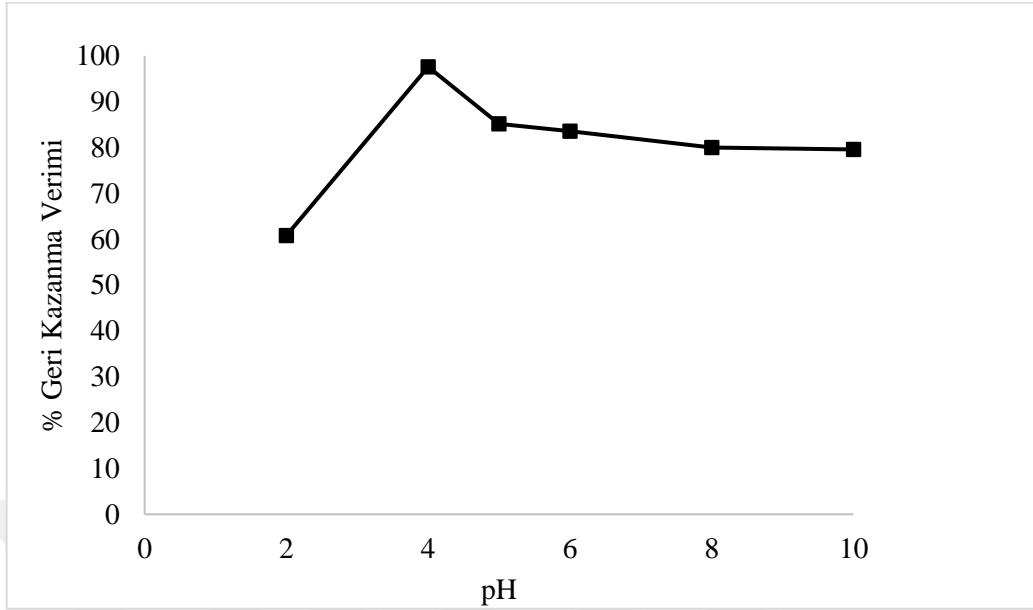
Kolonların tekrar kullanılabilirliği ve kararlılığını bulmak için, 0,5 $\mu\text{g/mL}$ 'lik 75 mL Cu^{2+} çözeltisi 0,1 g adsorban ile doldurulmuş kolondan geçirilmiştir. Daha sonra kolonlardan 5 mL 2 mol/L HCl çözeltisi ile geri alma işlemi gerçekleştirilmiş ve 10 mL 2 mol/L HCl çözeltisi ve 50 mL saf su ile yıkanmıştır. Adsorban kullanılmadığı zaman sürekli olarak su içerisinde bekletilmiştir.

Kolonlardan sırasıyla örnek çözeltisi, geri alma çözeltisi ve yıkama asiti geçirilmesiyle bir çevrim tekrarlanarak adsorbanın tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sonuç olarak, en az 28 çevrime kadar yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

5.3. Hazırlanan PVA Nanofiber Adsorbanının Ni^{2+} 'nin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliği

5.3.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi

Maksimum geri kazanma veriminin sağlandığı pH aralığını bulmak için kolon sırasıyla pH 2, 4, 5, 6, 8 ve 10'a şartlandırılmıştır. Daha sonra 1000 $\mu\text{g/mL}$ stok çözeltilerden 0,5 $\mu\text{g/mL}$ 'lik 25 mL Ni^{2+} çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden pH değerleri 2, 4, 5, 6, 8 ve 10'a ayarlandıktan sonra örnek çözelti akış hızı 2 mL/min olarak kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunduğu düşünülen Ni^{2+} iyonlarını geri almak için, 5 mL 1 mol/L HCl kolondan geçirilmiştir. Geri alma çözeltisindeki Ni^{2+} 'nin derişimi HR-CS FAAS yöntemi ile tayin edildi. Geri kazanma yüzdelerinin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 5.31'de verilmiştir.



Şekil 5.31. pH'nın Ni²⁺'nin geri kazanma verimine etkisi.

Elde edilen sonuçlardan en iyi geri kazanma veriminin Ni²⁺ iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) pH 4'te olduğu tespit edilmiştir.

5.3.2. Geri alma çözeltilisinin geri kazanma verimine etkisi

Geri alma çözeltilisinin cinsi ve derişimi katı faz özütleme sisteminin analitik performansı bakımından önemlidir. Bu amaçla öncelikle HNO₃ ve HCl çözeltileri geri alma çözeltilisi olarak denenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Geri alma çözeltilisi cinsi ve derişiminin Ni²⁺'nin geri kazanma verimine etkisi.

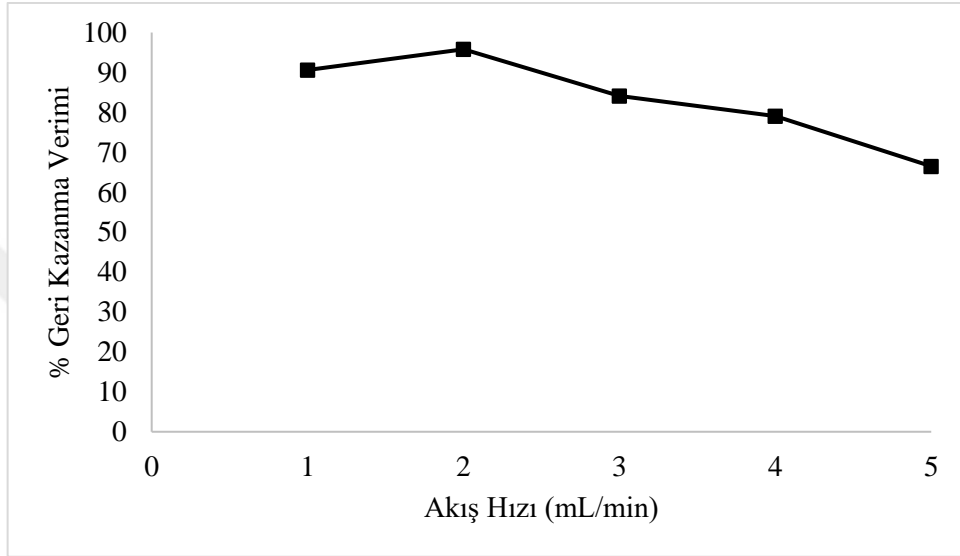
Geri alma çözeltilisi	Geri kazanma verimi, %
5 mL 0,1 mol/L HCl	57,4±0,1
5 mL 0,5 mol/L HCl	89,4±0,2
5 mL 1 mol/L HCl	95,8±1,1
5 mL 0,1 mol/L HNO ₃	66,6±1,4
5 mL 0,5 mol/L HNO ₃	76,2±1,8
5 mL 1 mol/L HNO ₃	80,1±1,2

N=3

Ni²⁺ iyonları için (Geri kazanma verimi > %95) 5 mL 1 mol/L HCl çözeltilisinin nicel geri kazanma için yeterli olduğu belirlenmiştir.

5.3.3. Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi

Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisini araştırmak amacıyla Ni^{2+} metal iyon çözeltisi daha önce belirtilen en uygun şartlarda 1-5 mL/min'lık akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.32'de verilmiştir.

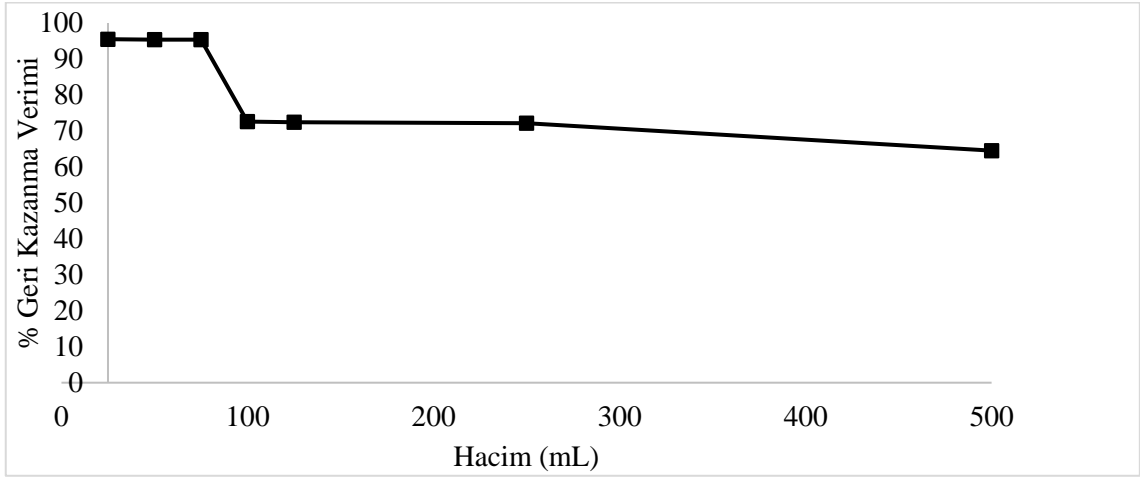


Şekil 5.32. Akış hızının Ni^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Ni^{2+} iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) 2 mL/min'lık akış hızı nicel geri kazanma için yeterli olduğu belirlenmiştir.

5.3.4. Örnek hacminin (veya derişimin) geri kazanma verimine etkisi

Her birinde 12,5 μg Ni^{2+} içeren 25, 50, 75, 100, 125, 250 ve 500 mL örnek çözeltileri belirlenen en uygun koşullarda kolonlardan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.33'te verilmiştir.



Şekil 5.33. Örnek hacminin Ni²⁺'nin geri kazanma verimine etkisi.

Ni²⁺ en fazla 100 mL'lik örnek çözeltilerden geri kazanılabildiği görülmüştür. Buna göre Ni²⁺ çözeltileri 20 katlık bir derişim artışı (zenginleşme) söz konusudur. Bu koşullarda yöntemin zenginleştirme faktörü Ni²⁺ için 20 olarak bulunmuştur.

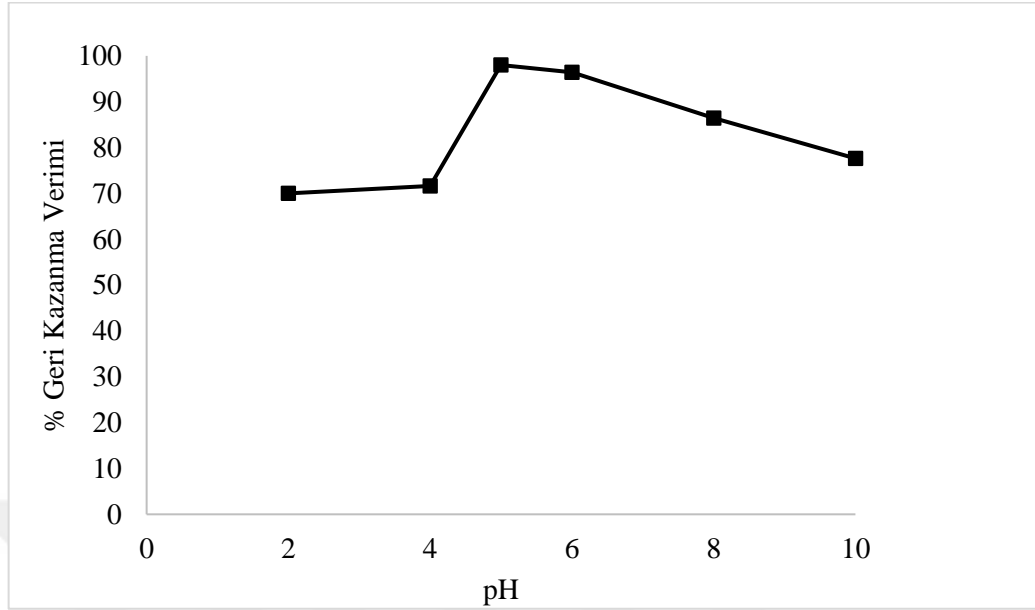
5.3.5. Kolonun tekrar kullanılabilirliği

Kolonlardan sırasıyla örnek çözeltilerinin, geri alma çözeltilerinin yıkama asiti ve yıkama suyunun geçirilmesi ile tamamlanan bir çevrim tekrarlanarak adsorbanın tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sonuç olarak, geri kazanım değerlerinde önemli bir düşme olmaksızın kolonların yaklaşık 30 çevrime kadar yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

5.4. Hazırlanan PVA Nanofiber Adsorbanının Zn²⁺'nin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliği

5.4.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi

En yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH aralığını bulmak amacıyla kolon sırasıyla pH 2, 4, 5, 6, 8 ve 10'a şartlandırılmıştır. Daha sonra 1000 µg/mL stok çözeltilerden 0,5 µg/mL'lik 25 mL Zn²⁺ çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden pH değerleri 2, 4, 5, 6, 8 ve 10'a ayarlandıktan sonra örnek çözelti akış hızı 2 mL/min'ya ayarlanarak kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunduğu düşünülen Zn²⁺ iyonlarını almak için, 5 mL 1 mol/L HCl kolondan geçirilmiştir. Geri alma çözeltilerindeki Zn²⁺'nin derişimi HR-CS FAAS yöntemi ile tayin edilmiştir. Geri kazanma yüzdelerinin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 5.34'te verilmiştir.



Şekil 5.34. pH'nın Zn^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Elde edilen sonuçlardan en iyi geri kazanma veriminin Zn^{2+} iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) pH 5-6'da olduğu tespit edilmiştir.

5.4.2. Geri alma çözeltilisinin geri kazanma verimine etkisi

Geri alma çözeltilisinin cinsi ve derişimi katı faz özütleme sisteminin analitik performansı bakımından önemlidir. Bu amaçla öncelikle HNO_3 ve HCl çözeltileri geri alma çözeltilisi olarak denenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Geri alma çözeltilisi cinsi ve derişiminin Zn^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

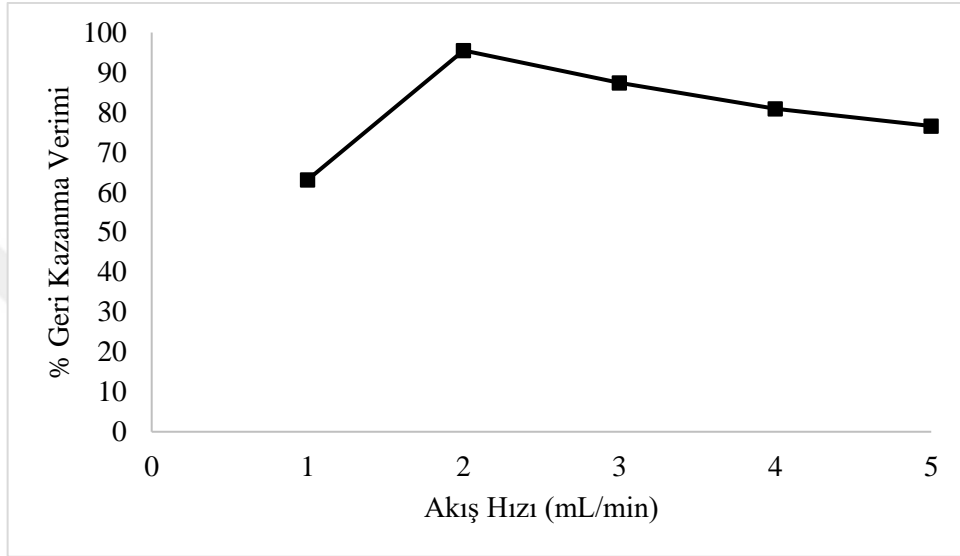
Geri alma çözeltilisi	Geri kazanma verimi, %
5 mL 0,1 mol/L HCl	54,7±1,7
5 mL 0,5 mol/L HCl	95,5±1,2
5 mL 1 mol/L HCl	88,6±0,1
5 mL 0,1 mol/L HNO_3	44,7±0,7
5 mL 0,5 mol/L HNO_3	84,5±1,7
5 mL 1 mol/L HNO_3	85,7±1,9

N=3

Zn^{2+} iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) 5 mL 0,5 mol/L HCl çözeltilisinin nicel geri kazanma için yeterli olduğu belirlendi.

5.4.3. Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi

Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisini araştırmak için Zn^{2+} model çözeltisi daha önce belirtilen en uygun şartlarda (pH, eluent tipi vb.) 1-5 mL/min'lık akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.35'te verilmiştir.

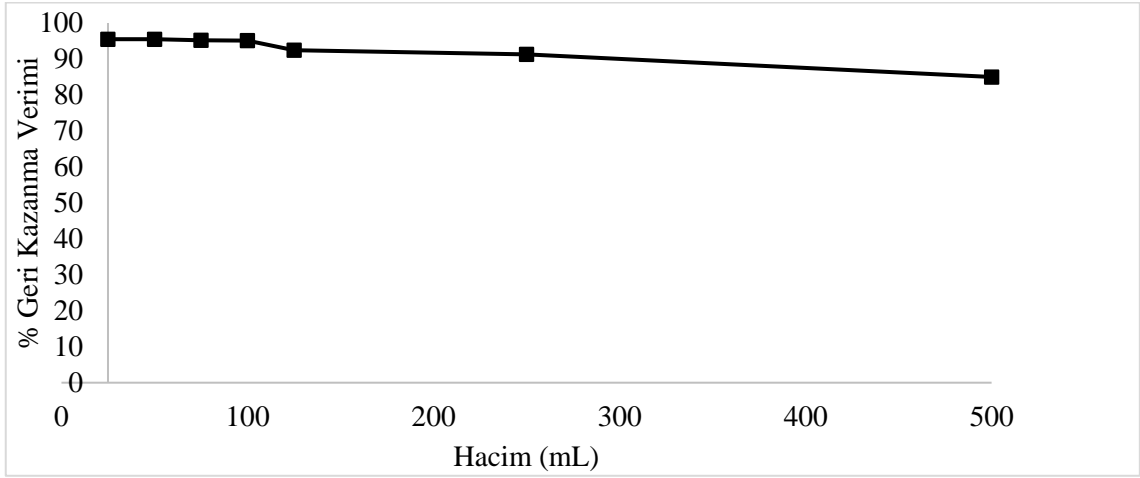


Şekil 5.35. Akış hızının Zn^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Zn^{2+} iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) 2 mL/min'lık akış hızı nicel geri kazanma için yeterli olduğu belirlenmiştir.

5.4.4. Örnek hacminin (veya derişimin) geri kazanma verimine etkisi

Her birinde 12,5 μg Zn^{2+} içeren 25, 50, 75, 100, 125, 250 ve 500 mL örnek çözeltileri belirlenen en uygun koşullarda (pH, akış hızı vb.) kolonlardan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.36'da verilmiştir.



Şekil 5.36. Örnek hacminin Zn^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Zn^{2+} en fazla 100 mL'lik örnek çözeltilerden geri kazanılabildiği görülmüştür. Buna göre Zn^{2+} çözeltisi 20 katlık bir derişim artışı söz konusudur. Bu koşullarda yöntemin zenginleştirme faktörleri Zn^{2+} için 20 olarak bulunmuştur.

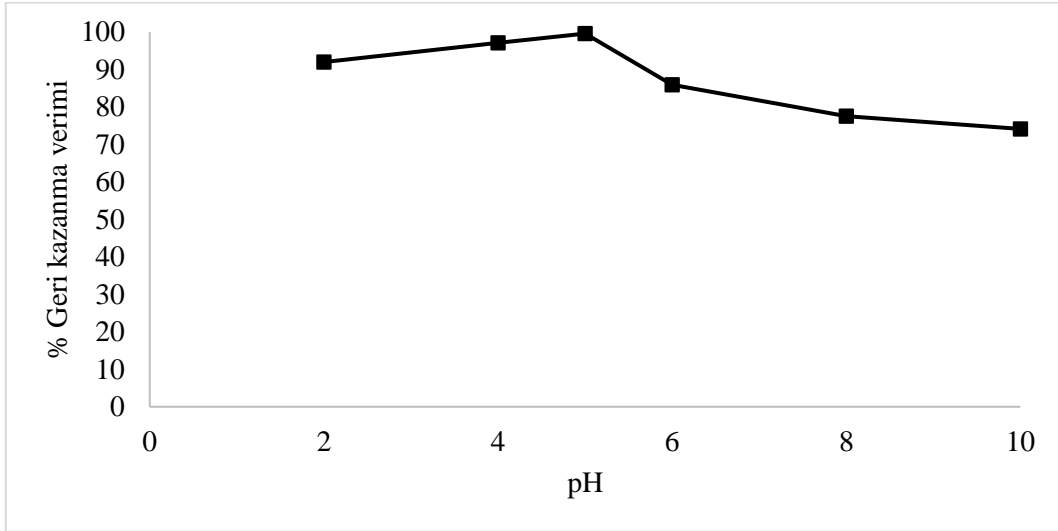
5.4.5. Kolonun tekrar kullanılabilirliği

Kolonlardan sırasıyla örnek çözeltisinin, geri alma çözeltisinin yıkama asiti ve yıkama suyunun geçirilmesi ile tamamlanan bir çevrim tekrarlanarak adsorbanın tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sonuç olarak, geri kazanım değerlerinde önemli bir düşme olmaksızın kolonların yaklaşık 38 çevrime kadar yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

5.5. Hazırlanan AÇM/PVA Nanofiber Adsorbanının Cu^{2+} 'nin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliği

5.5.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi

En yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH aralığını bulmak için kolon sırasıyla pH 2, 4, 5, 6, 8 ve 10'a şartlandırılmıştır. Daha sonra 1000 $\mu\text{g/mL}$ stok çözeltiden 0,5 $\mu\text{g/mL}$ 'lik 25 mL Cu^{2+} çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden pH değerleri 2, 4, 5, 6, 8 ve 10'a ayarlandıktan sonra örnek çözelti akış hızı 2 mL/min'ya ayarlanarak kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunduğu düşünülen Cu^{2+} iyonlarını geri almak için, 5 mL 1 mol/L HCl kolondan geçirilmiştir. Geri alma çözeltisindeki Cu^{2+} 'nin derişimi HR-CS FAAS yöntemi ile tayin edilmiştir. Geri kazanma yüzdelerinin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 5.37'de verilmiştir.



Şekil 5.37. pH'nın Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

En iyi geri kazanma veriminin Cu^{2+} iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) pH 4-5'te, olduğu tespit edilmiştir.

5.5.2. Geri alma çözeltilisinin geri kazanma verimine etkisi

HNO_3 ve HCl çözeltileri geri alma çözeltilisi olarak kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Geri alma çözeltilisi cinsi ve derişiminin Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

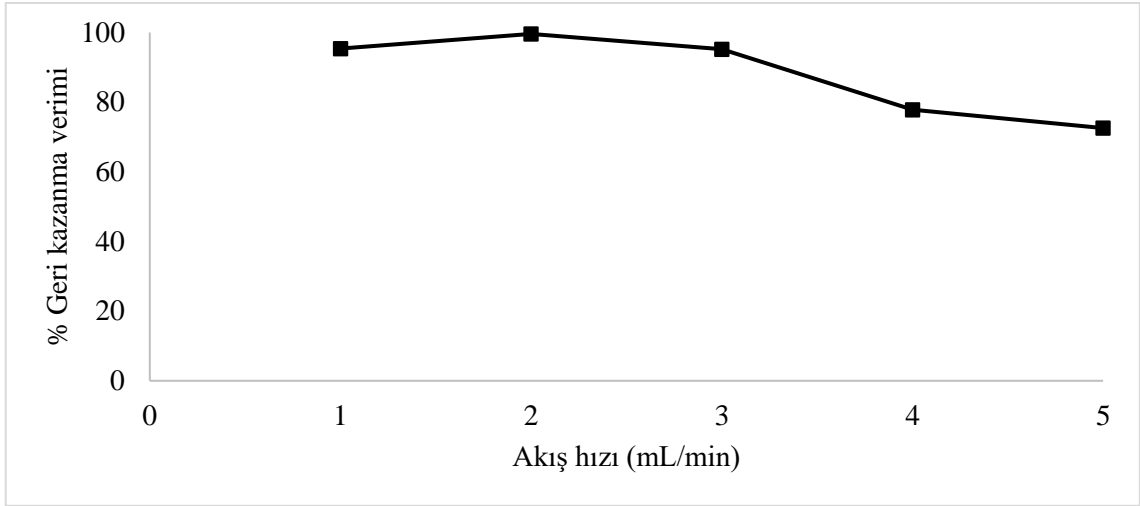
Geri alma çözeltilisi	Geri kazanma verimi, %
5 mL 0,1 mol/L HCl	45,0±1,4
5 mL 0,5 mol/L HCl	96,8±1,2
5 mL 1 mol/L HCl	99,6±0,9
5 mL 0,1 mol/L HNO_3	44,96±0,6
5 mL 0,5 mol/L HNO_3	96,0±1,3
5 mL 1 mol/L HNO_3	96,6±1,4

N=3

Cu^{2+} iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) 5 mL 1 mol/L HCl çözeltilisinin nicel geri kazanma için yeterli olduğu belirlenmiştir.

5.5.3. Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi

Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisini araştırmak amacıyla Cu^{2+} model çözeltisi daha önce belirtilen en uygun şartlarda 1-5 mL/min'lık akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.38'de verilmiştir.

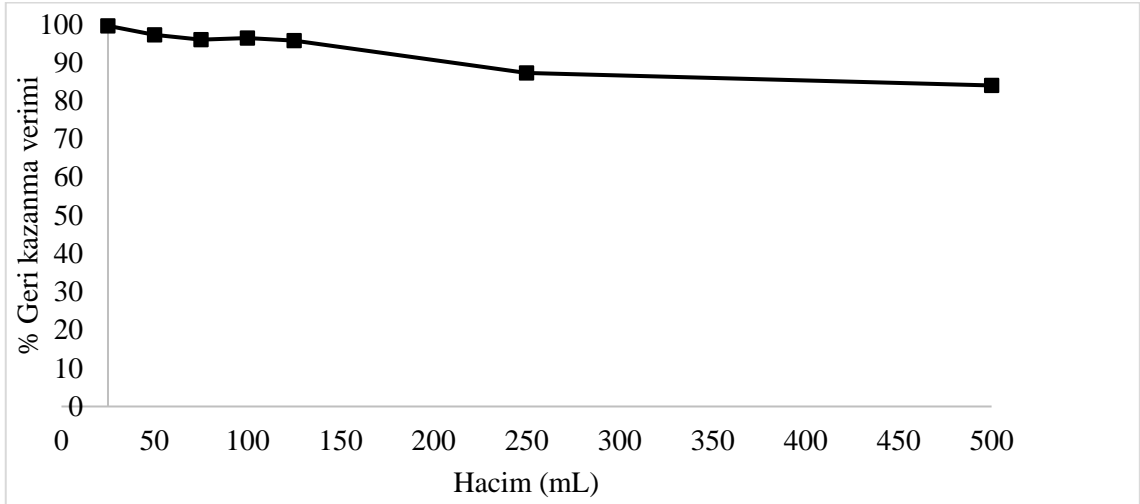


Şekil 5.38. Akış hızının Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Cu^{2+} iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) 2 mL/min'lık akış hızı nicel geri kazanma için yeterli olduğu belirlenmiştir.

5.5.4. Örnek hacminin (veya derişimin) geri kazanma verimine etkisi

Her birinde 10 μg Cu^{2+} içeriğine karşılık gelen 25, 50, 75, 100, 125, 250 ve 500 mL örnek çözeltileri belirlenen en uygun koşullarda (pH, akış hızı vb.) kolonlardan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.39'da verilmiştir.



Şekil 5.39. Örnek hacminin Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Cu^{2+} en fazla 125 mL örnek çözeltilerden geri kazanılabildiği görülmüştür. Cu^{2+} çözeltileri 5 mL geri alma çözeltilisine tamamen alınmıştır. Buna göre 125 mL Cu^{2+} çözeltisi 25 katlık bir derişim artışı söz konusudur. Bu koşullarda yöntemin zenginleştirme faktörü Cu^{2+} metal iyonu için 25 olarak bulunmuştur.

5.5.5. Kolonun tekrar kullanılabilirliği

Kolonlardan sırasıyla örnek çözeltilisinin, geri alma çözeltilisinin yıkama asiti ve yıkama suyunun geçirilmesi ile tamamlanan bir çevrim tekrarlanarak adsorbanın tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sonuç olarak, geri kazanım değerlerinde önemli bir düşme olmaksızın kolonun yaklaşık 50 çevrime kadar yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

5.5.6. Yabancı iyonların geri kazanım verimine etkisi (Girişim etkisi)

Su örneklerinde çok bulunan Na^+ ve K^+ alkali metal iyonları, Ca^{2+} ve Mg^{2+} toprak alkali metal iyonları ve Al^{3+} iyonunun Cu^{2+} 'nin zenginleştirilmesine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, Cu^{2+} derişimi sabit tutularak diğer iyonların miktarı gittikçe artırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Diğer iyonların Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Girişim etkisi incelenen iyon	İlave edilen iyon derişimi, $\mu\text{g/mL}$	Geri kazanma verimi, %R
Al^{3+}	1	100,5±0,8
	5	91,3±0,2
	10	91,2±1,2
	20	90,4±0,1
	50	85,3±0,4
Ca^{2+}	1	95,1±0,3
	5	90,2±0,3
	10	85,7±0,1
	20	85,1±1,8
	50	71,7±0,9
Mg^{2+}	0,1	99,4±0,7
	0,5	97,5±0,1
	1	91,1±0,9
	20	91,2±0,3
	50	90,4±0,7
K^+	0,5	95,0±0,9
	1	90,7±1,1
	10	88,8±1,0
	20	88,1±0,2
	50	71,0±0,2
Na^+	1	100,0±0,9
	5	97,2±0,7
	10	95,0±1,5
	20	94,8±1,7
	50	62,0±1,3

N=3

Yapılan çalışmalar sonucunda Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine; Na^+ iyonunun 10 $\mu\text{g/mL}$, Ca^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının 1 $\mu\text{g/mL}$, K^+ ve Mg^{2+} iyonlarının 0,5 $\mu\text{g/mL}$ üzerindeki derişimlerde girişim etkisi yaptığı gözlenmiştir.

5.5.7. Analitik değişkenler

En uygun deneysel koşullarda Cu^{2+} için gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı, kesinlik ve doğruluk olmak üzere analitik değişkenleri belirlenmiştir.

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)

Aletsel gözlenebilme sınırını belirlemek amacıyla içine çok küçük miktarda bakır eklenmiş 125 mL'lik Cu^{2+} çözeltisi hazırlanıp, pH'sı 4-5 ayarlandı ve kolondan geçirildi. Kolonda

tutulan iyonlar 125 mL'lik geri alma çözeltisi kullanılarak geri alındı. Yani zenginleştirme yapılmadan analiz edildi. Tayin için oluşturulan kalibrasyon doğrusunun denklemi:

$$A=0,1681352C+0,0045696$$

Burada A: absorban, C: derişim (mg/L)'dir.

Tanık örnek çözeltisi sinyallerinin standart sapma değerinin üç katına karşılık gelen aletsel gözlenebilme sınırı (limit of detection, LOD) $3\sigma_b/m$ bağıntısı kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Burada " σ_b " tanık deney çözeltisinin standart sapma değeri (N=20), "m" kalibrasyon doğrusunun eğimidir. Tanık örnek çözeltisi sinyallerinin standart sapma değerinin 10 katına karşılık gelen aletsel tayin sınırı da (limit of quantitation, LOQ) $10\sigma_b/m$ bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Analitik gözlenebilme sınırı hesaplaması yapılan LOD değerinin zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile analitik tayin sınırı da hesaplaması yapılan LOQ değerinin zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Cu²⁺'nin hazırlanan adsorban ile zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler.

Değişkenler	Değer, µg/L
Aletsel gözlenebilme sınırı (LOD), (N=20)	13,2
Analitik gözlenebilme sınırı (LOD/Zenginleştirme faktörü)	0,53 (13,2/25)
Tayin sınırı (LOQ), (N=20)	43,9
Analitik tayin sınırı (LOQ/Zenginleştirme faktörü)	1,76 (43,9/25)

Doğrusal çalışma aralığı

Yapılan kalibrasyon çalışmaları sonucunda doğrusal çalışma aralığı 0,1-0,5-1-2-4 mg/mL değerlerinde lineer, 4 µg/mL üzerinde non-lineer olarak bulunmuştur.

Keskinlik

Geri kazanma veriminin belirlenen optimum zenginleştirme şartlarında (pH: 4-5, geri alma çözeltisi: 5 mL 1 mol/L HCl çözeltisi, akış hızı: 2 mL/min) keskinliğini belirleyebilmek amacıyla, kolondan sırasıyla örnek çözeltisi, geri alma çözeltisi ve yıkama asiti geçirilerek oluşturulan çevrim 7 kez tekrarlanmıştır. Geri alma çözeltisindeki Cu²⁺ iyonları HR-CS FAAS ile analiz edilmiştir. Yöntemin keskinliği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Cu²⁺ iyonlarının zenginleştirilmesinde tespit edilen kesinlik verileri.

Değişkenler	Değer, %
Ortalama Geri Kazanma Verimi	98,2
Bağıl Standart Sapma	±3,5

N=7

Yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklerle uygulanabilirliği

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu araştırmak amacıyla katkılı gerçek örnek analizi ve belgeli referans malzeme (SRM) yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada belgeli referans malzeme olarak NIST-1643e kodlu trace elements in water kullanılmıştır. SRM içerisindeki metal iyonlarının derişimi çok düşük olduğu için içerisine 0,2 ve 0,4 µg/mL Cu²⁺ ilave edilmiştir. Zenginleştirme işlemi sonrasında (5 kat) bu değerler 1,0 ve 2,0 µg/mL olarak HR-CS FAAS cihazında bulunmalıdır. Ayrıca bu değere SRM içerisinde bulunan Cu²⁺ değeri de eklenmelidir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.8 ve 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.8. Katkılı gerçek örnekte Cu²⁺ tayini.

Örnek	Eklenen, µg/mL	Bulunan Değer, µg/mL	Bağıl Hata, %
Çeşme Suyu	-	TSA ^a	-
	1,0	0,96±0,02	-4,0

N=3, TSA^a Tayin Sınırının Altında.**Çizelge 5.9.** Belgeli referans malzeme (SRM)'de Cu²⁺ tayini.

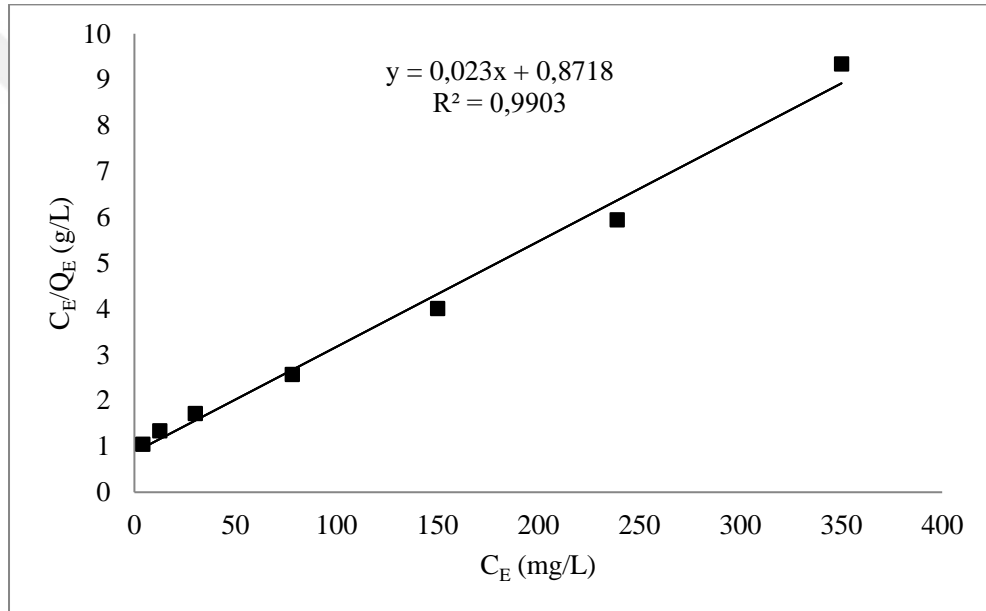
Örnek	Belgeli Değer, µg/mL	Eklenen, µg/mL	Bulunan Değer, µg/mL	Bağıl Hata, %
Trace	0,114	-	TSA ^a	-
elements		1,0	0,958	-4,2
in water, 1643e		2,0	2,051	+2,55

N=3, TSA^a Tayin Sınırının Altında.

Elde edilen sonuçların yüzde bağıl standart hata değerleri kabul edilebilir hata sınırları (<%10) içerisinde yer aldığından, geliştirilen yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklerle uygulanabilirliği ispatlanmıştır.

5.5.8. Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kapasitesi

Adsorpsiyon kapasitesinin tayini için sistemin dengeye gelmesi gerekli olduğundan kolon sistemi yerine kesikli (batch) sistem kullanıldı. 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500 $\mu\text{g/mL}$ Cu^{2+} içeren 75 mL'lik örnek çözeltilerinin pH değerleri 4-5'e ayarlandıktan sonra 0,1'er g nanofiber bulunan beherlere alındı. Çözeltiler iki saat süreyle 250 rpm de oda sıcaklığında çalkalandı. Ardından her bir çözeltiden 10'ar mL alınarak Cu^{2+} içerikleri uygun seyreltmeler yapıldıktan sonra HR-CS FAAS ile tayin edildi. Langmuir eşitliğinin doğrusallaştırılmış haline göre C_E 'ye karşı C_E/Q_E grafiği çizildi (Şekil 5.40).



Şekil 5.40. Üretilen nanofiber ile Cu^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.

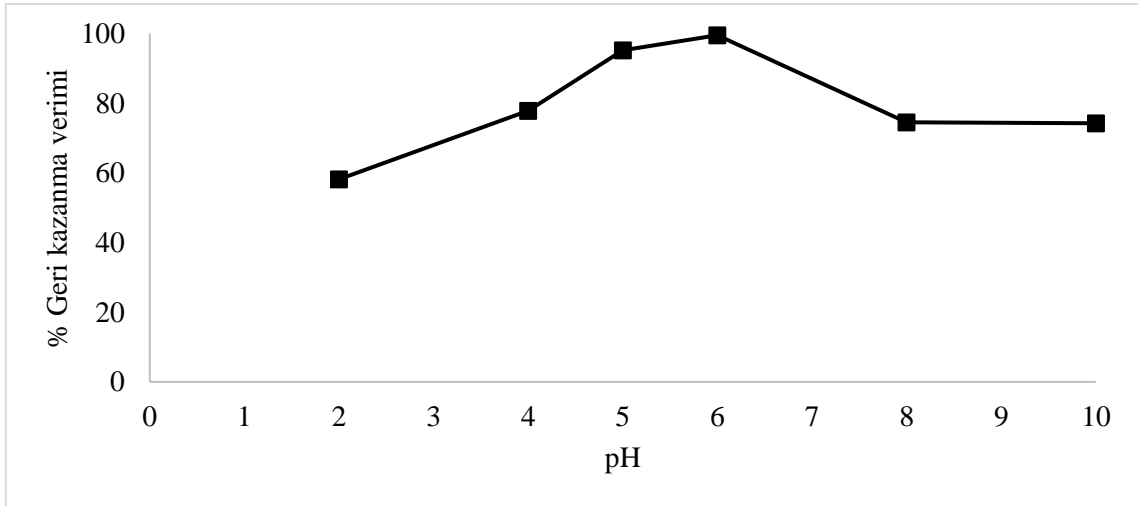
Grafikten doğrunun eğim ve kesim noktasında yararlanılarak adsorpsiyon kapasitesi (Q_0) ve Langmuir sabiti (b) değerleri hesaplandı. Adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen Q_0 , 434,8 mg/g olarak, b ise 0,002638 L/mg olarak hesaplanmıştır.

5.6. Hazırlanan AÇM/PVA Nanofiber Adsorbanının Ni^{2+} 'nin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliği

5.6.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi

En yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH aralığını bulmak amacıyla kolon sırasıyla pH 2, 4, 5, 6, 8 ve 10'a şartlandırılmıştır. Daha sonra 1000 $\mu\text{g/mL}$ stok çözeltilerden 0,5 $\mu\text{g/mL}$ 'lik 25 mL Ni^{2+} çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin uygun pH'ya

ayarlandıktan örnek çözelti akış hızı 2 mL/min'ya ayarlanan kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunduğu düşünülen Ni^{2+} iyonlarını almak için, 5 mL 1 mol/L HCl kolondan geçirilmiştir. Geri alma çözeltisindeki Ni^{2+} 'nin derişimi HR-CS FAAS yöntemi ile tayin edilmiştir. Geri kazanma yüzdelerinin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 5.41'de verilmiştir.



Şekil 5.41. pH'nın Ni^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Elde edilen sonuçlardan en iyi geri kazanma veriminin Ni^{2+} iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) pH 5-6'da olduğu tespit edilmiştir.

5.6.2. Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi

HNO_3 ve HCl çözeltileri geri alma çözeltisi olarak denenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin Ni^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

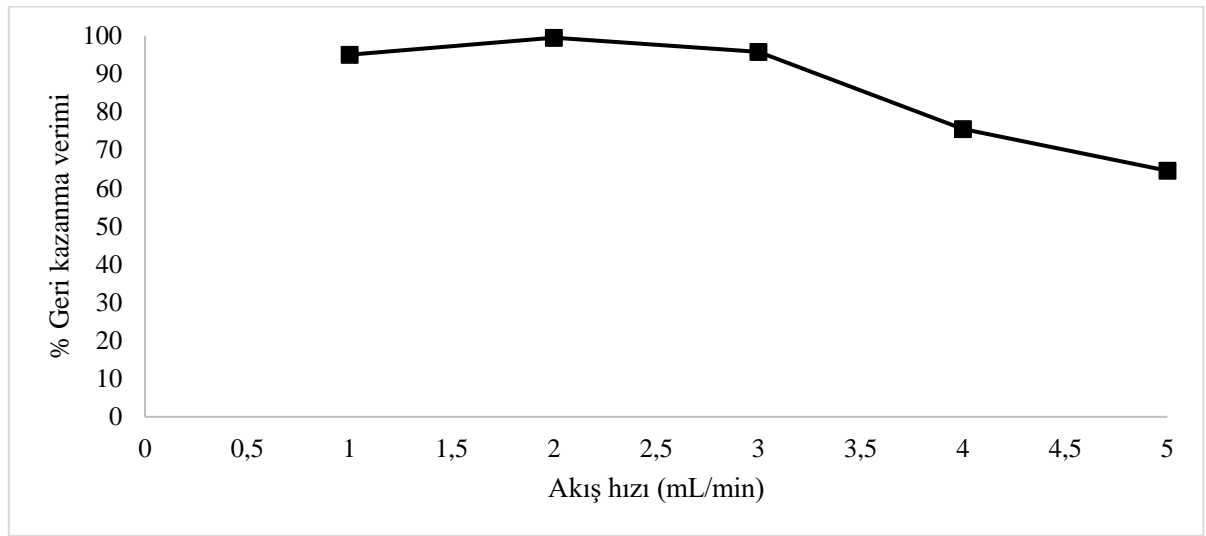
Geri alma çözeltisi	Geri kazanma verimi, %
5 mL 0,1 mol/L HCl	76,7±0,2
5 mL 0,5 mol/L HCl	77,7±0,4
5 mL 1 mol/L HCl	99,5±1,1
5 mL 0,1 mol/L HNO_3	76,7±1,3
5 mL 0,5 mol/L HNO_3	97,2±1,4
5 mL 1 mol/L HNO_3	95,1±1,8

N=3

Ni^{2+} iyonları için (Geri kazanma verimi > %95) 5 mL 1 mol/L HCl çözeltisinin nicel geri kazanma için yeterli olduğu belirlenmiştir.

5.6.3. Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi

Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisini araştırmak amacıyla Ni^{2+} model çözeltisi daha önce belirtilen en uygun şartlarda (pH, eluent tipi vb.) 1-5 mL/min'lık akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.42'de verilmiştir.

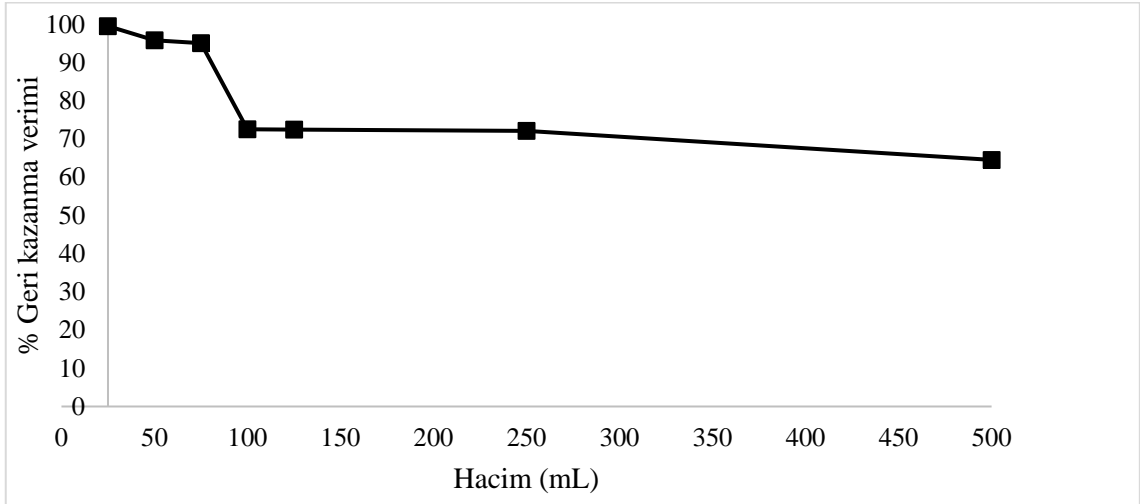


Şekil 5.42. Akış hızının Ni^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Ni^{2+} iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) 2 mL/min'lık akış hızı nicel geri kazanma için yeterli olduğu belirlenmiştir.

5.6.4. Örnek hacminin (veya derişimin) geri kazanma verimine etkisi

Her birinde 12,5 μg Ni^{2+} içeren 25, 50, 75, 100, 125, 250 ve 500 mL örnek çözeltileri belirlenen en uygun koşullarda (pH, akış hızı vb.) kolonlardan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.43'te verilmiştir.



Şekil 5.43. Örnek hacminin Ni^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Ni^{2+} en fazla 75 mL'lik örnek çözeltiliden geri kazanılabildiği görülmüştür. Ni^{2+} çözeltileri 5 mL geri alma çözeltilisine tamamen alınmıştır. Buna göre Ni^{2+} çözeltilisi 15 katlık bir derişim artışı (zenginleşme) söz konusudur. Bu koşullarda yöntemin zenginleştirme faktörü Ni^{2+} için 15 olarak bulunmuştur.

5.6.5. Kolonun tekrar kullanılabilirliği

Kolonlardan sırasıyla örnek çözeltilisinin, geri alma çözeltilisinin yıkama asiti ve yıkama suyunun geçirilmesi ile tamamlanan bir çevrim tekrarlanarak adsorbanın tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sonuç olarak, geri kazanım değerlerinde önemli bir düşme olmaksızın kolonların yaklaşık 50 çevrime kadar yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

5.6.6. Yabancı iyonların geri kazanım verimine etkisi (Girişim etkisi)

Bu amaçla, su örneklerinde çok bulunan Na^+ ve K^+ alkali metal iyonları, Ca^{2+} ve Mg^{2+} toprak alkali metal iyonları ve Al^{3+} eser elementinin Ni^{2+} 'nin zenginleştirilmesine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, Ni^{2+} derişimi sabit tutularak diğer iyonların miktarı gittikçe artırılmış ve geri kazanma veriminin gittikçe düştüğü görülmüştür. Sonuçlar Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11. Diğer iyonların Ni²⁺'nin geri kazanma verimine etkisi.

Girişim etkisi incelenen iyon	İlave edilen iyon derişimi, µg/mL	Geri kazanma verimi, %R
Al ³⁺	1	99,5±0,1
	5	98,4±1,7
	10	90,7±1,3
	20	84,2±0,2
	50	75,1±0,8
Ca ²⁺	1	100,4±0,4
	5	97,5±0,9
	10	95,9±0,2
	20	87,6±1,1
	50	81,0±1,0
Mg ²⁺	0,1	100,6±0,9
	0,5	91,7±1,3
	1	90,8±0,8
	20	87,1±0,7
	50	76,4±0,3
K ⁺	0,5	100,9±0,1
	1	95,4±0,6
	10	95,0±0,4
	20	90,3±0,5
	50	70,1±1,5
Na ⁺	1	100,6±0,2
	5	100,6±1,3
	10	95,0±1,4
	20	82,0±1,2
	50	80,2±1,2

N=3

Yapılan çalışmalar sonucunda Ni²⁺'nin geri kazanma verime; Na⁺, K⁺, Ca²⁺ iyonlarının 10 µg/mL, Al³⁺ iyonunun 5 µg/mL ve Mg²⁺ iyonunun 0,1 µg/mL üzerindeki derişimlerde girişim etkisi yaptığı gözlenmiştir.

5.6.7. Analitik değişkenler

En uygun deneysel koşullarda Ni²⁺ için gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı, kesinlik, doğruluk gibi analitik değişkenler belirlenmiştir.

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)

Aletsel gözlenebilme sınırını belirlemek amacıyla içine çok küçük miktarda Ni²⁺ eklenmiş 75 mL'lik çözelti hazırlandı, pH'sı 5-6 ayarlandı ve kolondan geçirildi. Kolonda tutulan iyonlar 75 mL'lik geri alma çözeltisi kullanılarak geri alındı yani zenginleştirme yapılmadan analiz edildi. Tayin için oluşturulan kalibrasyon doğrusunun denklemi:

$$A=0,0806140C+0,0034083$$

Burada A: absorbans, C: derişim (mg/L)'dir.

Tanık örnek çözeltisi sinyallerinin standart sapma değerinin üç katına karşılık gelen aletsel gözlenebilme sınırı (limit of detection, LOD) $3\sigma_b/m$ bağıntısı kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Burada " σ_b " tanık deney çözeltisinin standart sapma değeri (N=20), "m" kalibrasyon doğrusunun eğimidir. Tanık örnek çözeltisi sinyallerinin standart sapma değerinin 10 katına karşılık gelen aletsel tayin sınırı da (limit of quantitation, LOQ) $10\sigma_b/m$ bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Analitik gözlenebilme sınırı hesaplaması yapılan LOD değerinin zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile analitik tayin sınırı da hesaplaması yapılan LOQ değerinin zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Ni²⁺'nin hazırlanan adsorban ile zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler.

Değişkenler	Değer, µg/L
Aletsel gözlenebilme sınırı (LOD), N=20	8,32
Analitik gözlenebilme sınırı (LOD/Zenginleştirme faktörü)	0,55 (8,32/15)
Tayin sınırı (LOQ), N=20	27,7
Analitik tayin sınırı (LOQ/Zenginleştirme faktörü)	1,85 (27,7/15)

Doğrusal Çalışma Aralığı

Yapılan kalibrasyon çalışmaları sonucunda doğrusal çalışma aralığı 0,1-0,5-1-2-4 mg/L değerlerinde lineer, 4 mg/L üzerinde non-lineer olarak bulunmuştur.

Kesinlik

Geri kazanma veriminin belirlenen optimum zenginleştirme şartlarında (pH: 5-6, geri alma çözeltisi: 5 mL 1 mol/L HCl çözeltisi, akış hızı: 2 mL/min) kesinliğini belirleyebilmek amacıyla, kolondan sırasıyla örnek çözeltisi, geri alma çözeltisi ve yıkama asiti geçirilerek oluşturulan çevrim 7 kez tekrarlanmıştır. Geri alma çözeltisindeki Ni²⁺ iyonları HR-CS FAAS ile analiz edilmiştir. Yöntemin kesinliği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.13'te verilmiştir.

Çizelge 5.13. Ni²⁺ iyonlarının zenginleştirilmesinde tespit edilen kesinlik verileri.

Değişkenler	Değer, %
Ortalama Geri Kazanma Verimi	96,1
Bağıl Standart Sapma	±3,7

N=7

Yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklere uygulanabilirliği

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu araştırmak amacıyla katkılı gerçek örnek analizi ve belgeli referans malzeme (SRM) yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada belgeli referans malzeme olarak NIST-1643e kodlu trace elements in water kullanılmıştır. SRM içerisindeki metal iyonlarının derişimi çok düşük olduğu için içerisine 0,2 ve 0,4 µg/mL Ni²⁺ ilave edilmiştir. Zenginleştirme işlemi sonrasında (5 kat) bu değerler 1,0 ve 2,0 µg/mL olarak HR-CS FAAS cihazında bulunmalıdır. Ayrıca bu değere SRM içerisinde bulunan Ni²⁺ değeri de eklenmelidir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.14-15'te verilmiştir.

Çizelge 5.14. Katkılı gerçek örnekte Ni²⁺ tayini.

Örnek	Eklenen, µg/mL	Bulunan, µg/mL	Bağıl Hata, %
Çeşme Suyu	-	TSA ^a	-
	1,0	0,94±0,08	+6,0

N=3, TSA^a Tayin Sınırının Altında.

Çizelge 5.15. Belgeli referans malzeme (SRM)'de Ni²⁺ tayini.

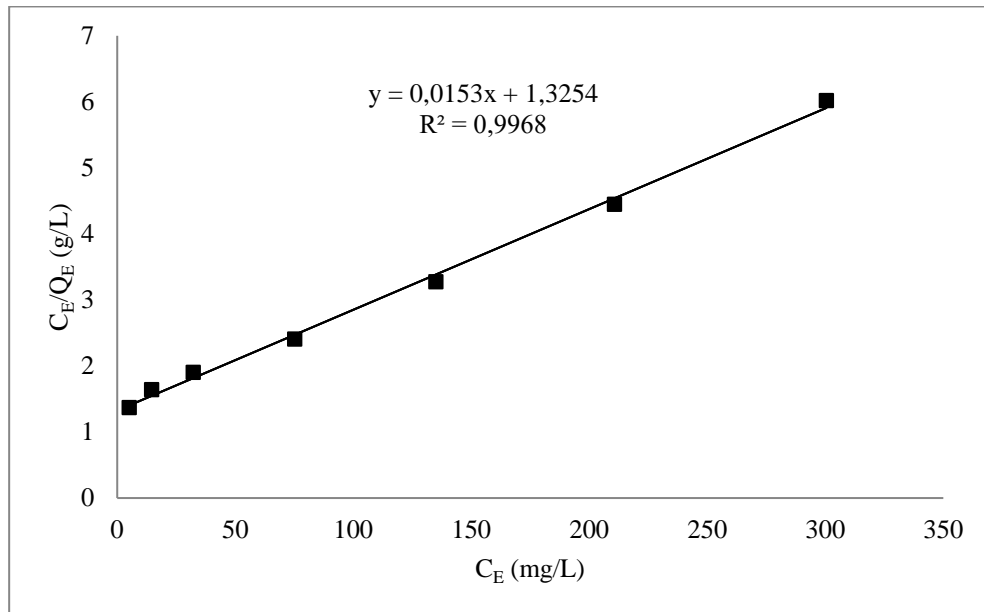
Örnek	Belgeli Değer, µg/mL	Eklenen, µg/mL	Bulunan Değer, µg/mL	Bağlı Hata, %
Trace elements in water, 1643e	0,312	-	TSA ^a	-
		1,0	1,137	+13,7
		2,0	2,262	-13,1

N=3, TSA^a Tayin Sınırının Altında.

Elde edilen sonucun yüzde bağıl standart hata değeri kabul edilebilir hata sınırları (<%10) içerisinde yer aldığından, geliştirilen yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklerle uygulanabilirliği ispatlanmıştır.

5.6.8. Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kapasitesi

20, 50, 100, 200, 300, 400, 500 µg/mL Ni²⁺ içeren 25 mL'lik örnek çözeltilerinin pH değerleri 5-6'ya ayarlandıktan sonra 0,1'er g nanofiber bulunan beherlere alındı. Çözeltiler iki saat, 250 rpm de oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra her bir çözeltiden 10'ar mL alınarak Ni²⁺ içerikleri uygun seyreltmeler yapıldıktan sonra HR-CS FAAS ile tayin edildi. Langmuir eşitliğinin doğrusallaştırılmış haline göre C_E'ye karşı C_E/Q_E grafiği çizildi (Şekil 5.44).



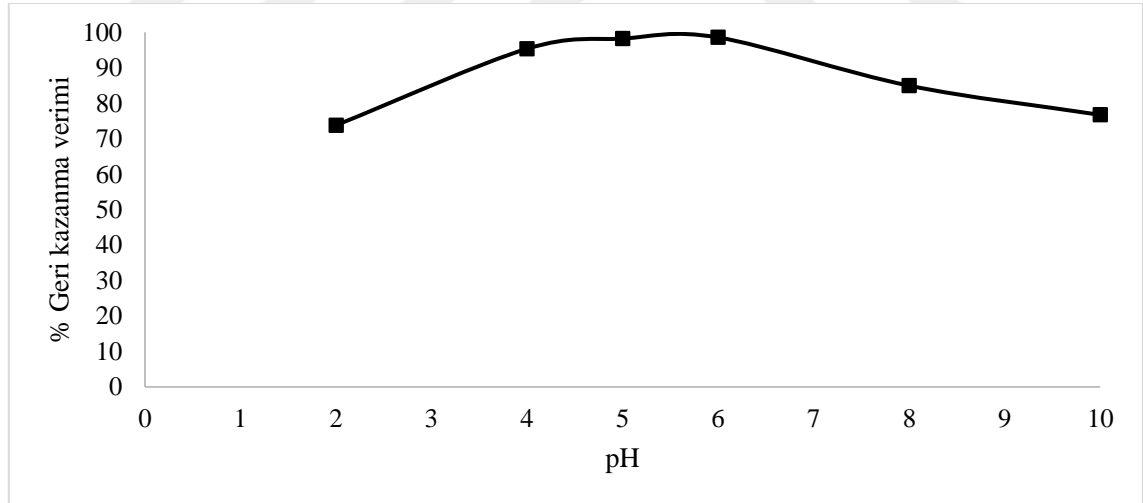
Şekil 5.44. Üretilen nanofiber ile Ni²⁺ adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.

Grafikten doğrunun eğim ve kesim noktasında yararlanılarak adsorpsiyon kapasitesi (Q_0) ve Langmuir sabiti (b) değerleri hesaplandı. Adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen Q_0 65,36 mg/g olarak, b ise 0,0115 L/mg olarak hesaplanmıştır.

5.7. Hazırlanan AÇM/PVA Nanofiber Adsorbanının Zn^{2+} 'nin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliği

5.7.1. pH'nın geri kazanma verimine etkisi

En yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH aralığını tespit etmek için kolon sırasıyla pH 2, 4, 5, 6, 8 ve 10'a şartlandırılmıştır. Daha sonra 1000 $\mu\text{g/mL}$ stok çözeltilerden 0,5 $\mu\text{g/mL}$ 'lik 25 mL Zn^{2+} çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden pH değerleri 2, 4, 5, 6, 8 ve 10'a ayarlandıktan sonra örnek çözelti akış hızı 2 mL/min'ya ayarlanarak kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunduğu düşünülen Zn^{2+} iyonlarını almak için, 5 mL 1 mol/L HCl kolondan geçirilmiştir. Geri alma çözeltilesindeki Zn^{2+} 'nin derişimi HR-CS FAAS yöntemi ile tayin edilmiştir. Geri kazanma yüzdelерinin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 5.45'te verilmiştir.



Şekil 5.45. pH'nın Zn^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Elde edilen sonuçlardan en iyi geri kazanma veriminin Zn^{2+} iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) pH 4-6'da olduğu tespit edilmiştir.

5.7.2. Geri alma çözeltilisinin geri kazanma verimine etkisi

0,1-0,5-1-2 mol/L HNO₃ ve HCl çözeltileri geri alma çözeltilisi olarak denenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.16'da verilmiştir.

Çizelge 5.16. Geri alma çözeltilisi cinsi ve derişiminin Zn²⁺'nin geri kazanma verimine etkisi.

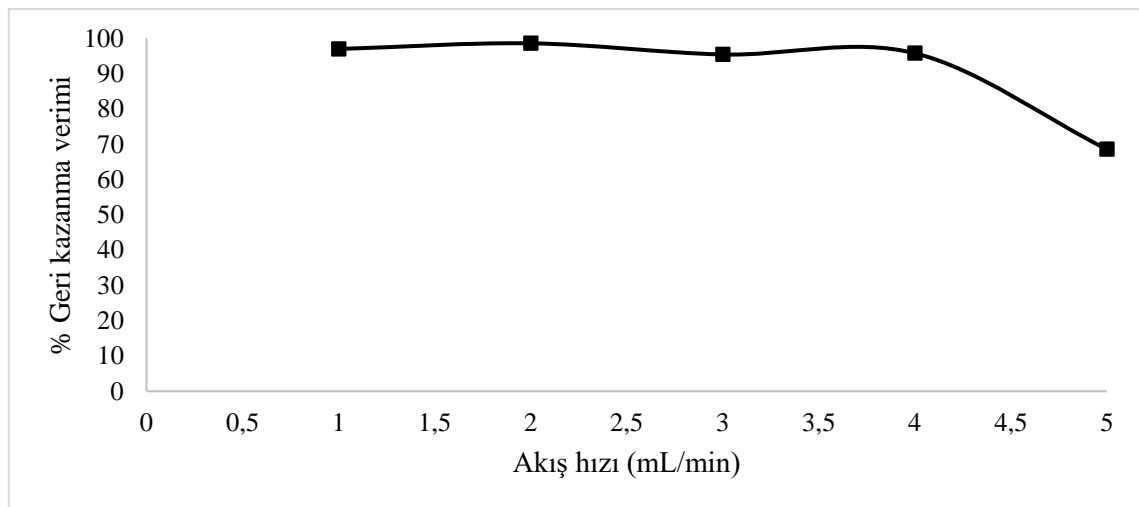
Geri alma çözeltilisi	Geri kazanma verimi, %
5 mL 0,1 mol/L HCl	54,7±1,7
5 mL 0,5 mol/L HCl	95,5±1,2
5 mL 1 mol/L HCl	98,6±0,3
5 mL 0,1 mol/L HNO ₃	54,7±0,1
5 mL 0,5 mol/L HNO ₃	84,5±1,7
5 mL 1 mol/L HNO ₃	85,7±1,9

N=3

Zn²⁺ iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) 5 mL 1 mol/L HCl çözeltilisinin nicel geri kazanma için yeterli olduğu belirlendi.

5.7.3. Örnek çözeltilisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi

Çözelti akış hızının geri kazanma verimine etkisini araştırmak amacıyla Zn²⁺ model çözeltilisi daha önce belirtilen en uygun şartlarda 1-5 mL/min'lık akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.46'da verilmiştir.

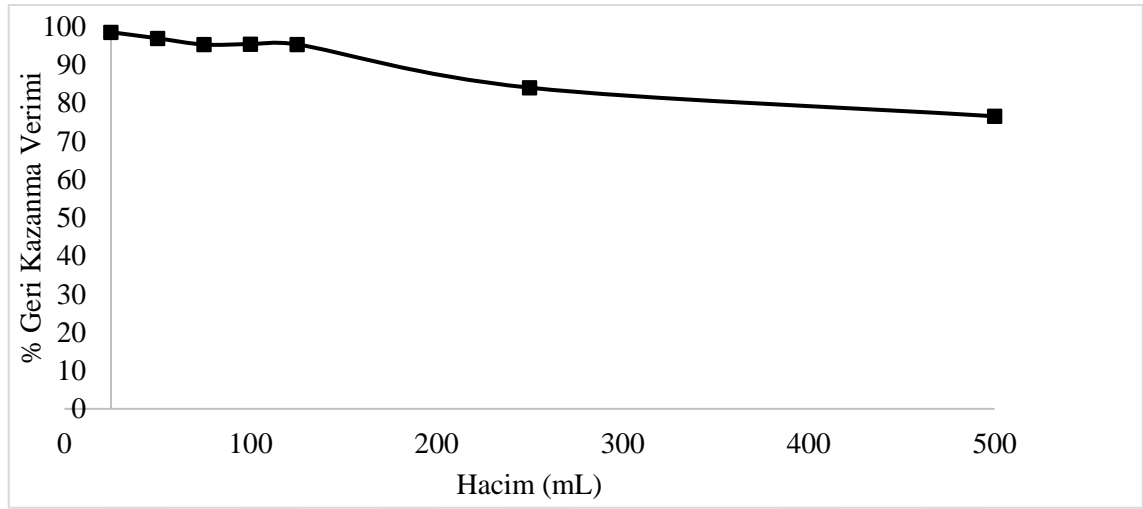


Şekil 5.46. Akış hızının Zn²⁺'nin geri kazanma verimine etkisi.

Zn²⁺ iyonu için (Geri kazanma verimi > %95) 2 mL/min'lık akış hızı nicel geri kazanma için yeterli olduğu belirlenmiştir.

5.7.4. Örnek hacminin (veya derişimin) geri kazanma verimine etkisi

Her birinde 12,5 µg Zn²⁺ içeren 25, 50, 75, 100, 125, 250 ve 500 mL örnek çözeltileri belirlenen en uygun koşullarda kolonlardan geçirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.47'de verilmiştir.



Şekil 5.47. Örnek hacminin Zn²⁺'nin geri kazanma verimine etkisi.

Zn²⁺ çözeltileri 5 mL geri alma çözeltilisine tamamen alınmıştır. Buna göre mL Zn²⁺ çözeltilisi 25 katlık bir derişim artışı söz konusudur. Bu koşullarda yöntemin zenginleştirme faktörleri Zn²⁺ için 25 olarak bulunmuştur.

5.7.5. Kolonun tekrar kullanılabilirliği

Kolonlardan sırasıyla örnek çözeltilisinin, geri alma çözeltilisinin yıkama asiti ve yıkama suyunun geçirilmesi ile tamamlanan bir çevrim tekrarlanarak adsorbanın tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sonuç olarak, geri kazanım değerlerinde önemli bir düşme olmaksızın kolonların yaklaşık 50 çevrime kadar yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

5.7.6. Yabancı iyonların geri kazanım verimine etkisi (Girişim etkisi)

Su örneklerinde çok bulunan Na⁺ ve K⁺ alkali metal iyonları, Ca²⁺ ve Mg²⁺ toprak alkali metal iyonları ve Al³⁺ eser elementinin Cu²⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺'nin zenginleştirilmesine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, Zn²⁺ derişimi sabit tutularak diğer iyonların miktarı gittikçe artırılmış ve geri kazanma veriminin gittikçe düştüğü görülmüştür. Sonuçlar Çizelge 5.17'de verilmiştir.

Çizelge 5.17. Diğer iyonların Zn^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.

Girişim etkisi incelenen iyon	İlave edilen iyon derişimi, $\mu\text{g/mL}$	Geri kazanma verimi, %R
Al^{3+}	1	95,0 \pm 0,4
	5	92,2 \pm 1,2
	10	90,6 \pm 1,3
	20	74,1 \pm 1,0
	50	71,3 \pm 1,1
Ca^{2+}	1	95,9 \pm 0,9
	5	95,0 \pm 0,7
	10	84,1 \pm 0,7
	20	80,7 \pm 0,6
	50	71,5 \pm 0,8
Mg^{2+}	0,1	100,7 \pm 0,2
	0,5	99,8 \pm 1,3
	1	96,4 \pm 1,1
	20	95,2 \pm 0,9
	50	90,7 \pm 0,8
K^+	0,5	96,5 \pm 0,1
	1	95,2 \pm 0,5
	10	94,9 \pm 0,5
	20	69,8 \pm 0,9
	50	69,5 \pm 0,8
Na^+	1	100,0 \pm 1,1
	5	99,5 \pm 1,0
	10	86,4 \pm 0,6
	20	81,9 \pm 0,9
	50	63,9 \pm 0,7

N=3

Yapılan çalışmalar sonucunda Zn^{2+} 'nin geri kazanma verime; Mg^{2+} iyonunun 20 $\mu\text{g/mL}$, Ca^{2+} ve Na^+ iyonlarının 5 $\mu\text{g/mL}$, Al^{3+} ve K^+ iyonlarının 1 $\mu\text{g/mL}$ üzerindeki derişimlerde girişim etkisi yaptığı gözlenmiştir.

5.7.7. Analitik değişkenler

En uygun deneysel koşullarda Zn^{2+} için gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı, kesinlik ve doğruluk analitik değişkenleri belirlenmiştir.

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)

Aletsel gözlenebilme sınırını belirlemek amacıyla içine çok küçük miktarda Zn^{2+} eklenmiş 25 mL'lik çözelti hazırlandı, pH'sı 4-6 ayarlandı ve kolondan geçirildi. Kolonda tutulan

iyonlar 25 mL'lik geri alma çözeltileri kullanılarak geri alındı. Yani zenginleştirme yapılmadan analiz edildi. Tayin için oluşturulan kalibrasyon doğrusunun denklemi:

$$A=0,4261812C+0,0047023$$

Burada A: absorpsiyon, C: derişim (mg/L)'dir.

Tanık örnek çözeltileri sinyallerinin standart sapma değerinin üç katına karşılık gelen aletsel gözlenebilme sınırı (limit of detection, LOD) $3\sigma_b/m$ bağıntısı kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Burada " σ_b " tanık deney çözeltilerinin standart sapma değeri (N=20), "m" kalibrasyon doğrusunun eğimidir. Tanık örnek çözeltileri sinyallerinin standart sapma değerinin 10 katına karşılık gelen aletsel tayin sınırı da (limit of quantitation, LOQ) $10\sigma_b/m$ bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Analitik gözlenebilme sınırı hesaplaması yapılan LOD değerinin zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile analitik tayin sınırı da hesaplaması yapılan LOQ değerinin zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.18'de verilmiştir.

Çizelge 5.18. Zn²⁺'nin hazırlanan adsorban ile zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler.

Değişkenler	Değer, µg/L
Aletsel gözlenebilme sınırı (LOD)	4,28
Analitik gözlenebilme sınırı (LOD/Zenginleştirme faktörü)	0,17 (4,28/25)
Tayin sınırı (LOQ)	14,3
Analitik tayin sınırı (LOQ/Zenginleştirme faktörü)	0,57 (14,3/25)

(N=20)

Doğrusal çalışma aralığı

Yapılan kalibrasyon çalışmaları sonucunda doğrusal çalışma aralığı 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5 µg/mL değerlerinde lineer, 0,5 µg/mL üzerinde non-lineer olarak bulunmuştur.

Keskinlik

Geri kazanma veriminin belirlenen optimum zenginleştirme şartlarında (pH: 4-6, geri alma çözeltileri: 5 mL 1 mol/L HCl çözeltileri, akış hızı: 2 mL/min) keskinliğini belirleyebilmek amacıyla, kolondn sırasıyla örnek çözeltileri, geri alma çözeltileri ve yıkama asiti geçirilerek oluşturulan çevrim 7 kez tekrarlanmıştır. Geri alma çözeltilerindeki Zn²⁺ metal iyonları HR-CS FAAS ile analiz edilmiştir. Geliştirilen yöntemin keskinliği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.19'da verilmiştir.

Çizelge 5.19. Zn²⁺ iyonlarının zenginleştirilmesinde tespit edilen kesinlik verileri.

Değişkenler	Değer, %
Ortalama Geri Kazanma Verimi	98,1
Bağıl Standart Sapma	±3,2

N=7

Yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklere uygulanabilirliği

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu araştırmak amacıyla belgeli referans malzeme (SRM) ve katkılı gerçek örnek analizi yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada belgeli referans malzeme olarak NIST-1643e kodlu trace elements in water kullanılmıştır. SRM içerisindeki metal iyonlarının derişimi çok düşük olduğu için içerisine 0,2 ve 0,4 µg/mL Zn²⁺ ilave edilmiştir. Zenginleştirme işlemi sonrasında (5 kat) bu değerler 1,0 ve 2,0 µg/mL olarak HR-CS FAAS cihazında bulunmalıdır. Ayrıca bu değere SRM içerisinde bulunan Zn²⁺ değeri de eklenmelidir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.20-21’de verilmiştir.

Çizelge 5.20. Katkılı gerçek örnekte Zn²⁺ tayini.

Örnek	Eklenen, µg/mL	Bulunan, µg/mL	Bağıl Hata, %
Çeşme Suyu	-	TSA ^a	-
	1,0	1,1±0,02	+10

N=3, TSA^a Tayin Sınırının Altında.**Çizelge 5.21.** Katkılı gerçek örnekte ve belgeli referans malzeme (SRM)’de Zn²⁺ tayini.

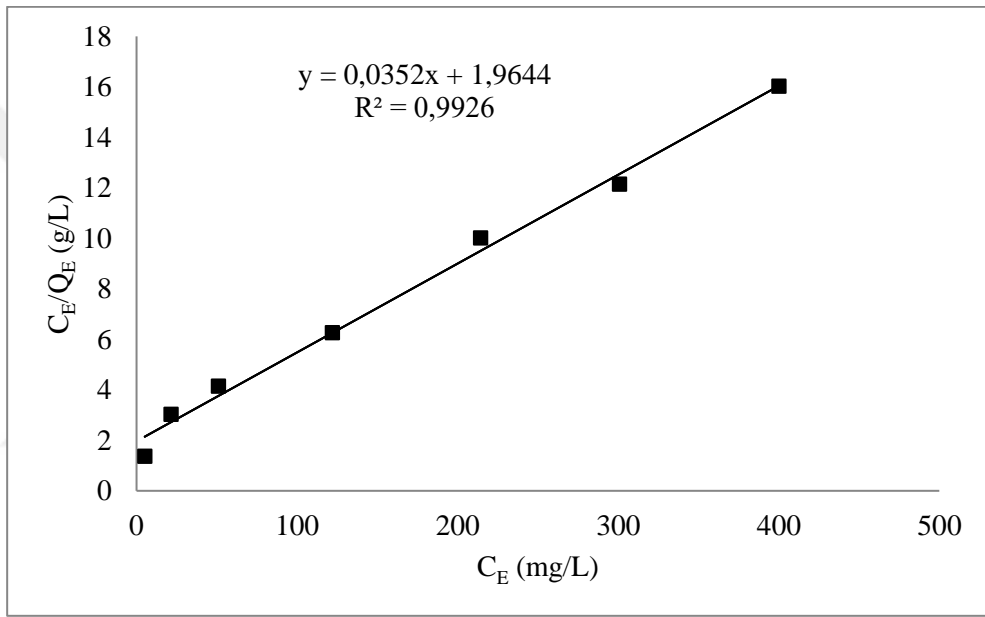
Örnek	Belgeli Değer, µg/mL	Eklenen, µg/mL	Bulunan Değer, µg/mL	Bağıl Hata, %
Trace elements in water, 1643e	0,393	-	TSA ^a	-
		1,0	1,180	+18,0
		2,0	2,020	+1,0

N=3, TSA^a Tayin Sınırının Altında.

Elde edilen sonucun yüzde bağıl standart hata değeri kabul edilebilir hata sınırları (<%10) içerisinde yer aldığından, geliştirilen yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklere uygulanabilirliği ispatlanmıştır.

5.7.8. Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kapasitesi

20, 50, 100, 200, 300, 400, 500 $\mu\text{g/mL}$ Zn^{2+} içeren 125 mL'lik örnek çözeltilerinin pH değerleri 4-6'e ayarlandıktan sonra 0,1'er g nanofiber bulunan beherlere alındı. Çözeltiler ikişer saat 250 rpm de oda sıcaklığında çalkalandı. Ardından her bir çözeltiden 10'ar mL alınarak Zn^{2+} içerikleri uygun seyreltmeler yapıldıktan sonra alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edildi. Langmuir eşitliğinin doğrusallaştırılmış haline göre C_E 'ye karşı C_E/Q_E grafiği çizildi (Şekil 5.48).



Şekil 5.48. Üretilen nanofiber ile Zn^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.

Çizilen grafikteki doğrunun eğim ve kesim noktasından yararlanılarak adsorpsiyon kapasitesi (Q_0) ve Langmuir sabiti (b) değerleri hesaplandı. Adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen Q_0 , 28,4091 mg/g olarak, b ise 0,0179 L/mg olarak hesaplanmıştır.

6. TARTIŞMA

Bu çalışmada elektrospinning yöntemi kullanılarak AÇM-PVA üretilmiştir. Nanofiberler, GA ile çapraz bağlama işleminden sonra, katı faz özütleme yöntemiyle Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının zenginleştirilmesi için yöntem geliştirildi. Zenginleştirme yöntemlerinden en çok kullanılan katı faz özütleme yönteminin kolon tekniği kullanılarak çalışmalar gerçekleştirildi.

1. Çalışmada ayva çekirdeğinin tercih edilmesinin sebebi, ülkemizde kolaylıkla bulunabilmesi, maliyeti düşük olması, meyvenin atık kısmının kullanılması, müsilağın elde edilmesi zahmetsiz ve çevreye zararının olmaması, viskozitesinin yüksek olmasından dolayı elektrospinning yönteminde kullanılabilmesidir.
2. AÇM'nin elektrospinning yöntemi ile nanofiber üretimi işlemi kolaylaştırmak amacıyla, çapraz bağlanması kolay olan, kimyasal ve termal dayanımı yüksek, biyouyumlu bir polimer olan PVA kullanılmıştır.
3. Üretilen AÇM-PVA nanofiberlerinin karakterizasyon çalışmaları ile yapısı aydınlatılmıştır. AÇM/PVA nanofiber üretim çalışmalarında optimum şartlar Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. AÇM-PVA nanofiber üretiminde optimum şartlar.

PVA derişimi (%)	AÇM-PVA oranı (%)	Elektrik potansiyeli (kV)	Çözelti akış hızı (mL/h)	İğne ucu-Tabla arası mesafe (cm)
15	60/40	18	1	15

Optimum şartlarda üretilen AÇM-PVA nanofiberlerinin fiber çapları 200 nm'nin altında olup, nano malzeme sınıfına girmektedir.

4. Elektrospinning yöntemi ile üretilen nanofiberlerdeki AÇM ve PVA'nın her ikisinin de yapılarında bulunan hidroksil grupları nedeniyle oldukça hidrofilik özellik gösterdiklerinden üretilen nanofiberlerin suya dayanım özellikleri oldukça düşüktür. Bu sebeple, pratik uygulamalar için bu yüzeylerin bu özelliğinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bunun için literatür araştırmaları sonucu çapraz bağlayıcı olarak gluteraldehit kullanılmasına karar verildi.
5. Kolona yerleştirilen çapraz bağlı AÇM-PVA nanofiber için Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının en uygun zenginleştirme koşulları; pH, geri alma çözeltisi, örnek çözelti akış hızı, örnek hacmi, kolonun tekrar kullanılabilirliği, yabancı iyon etkisi belirlenmiştir. Ayrıca geliştirilen

zenginleştirme yöntemlerinin LOD ve LOQ, doğruluk, kesinlik ve adsorpsiyon izotermi-adsorpsiyon kapasitesi de tespit edilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve yorumlar aşağıda verilmiştir.

- Katı faz özütleme yönteminde pH'nin önemi çok büyüktür. Çünkü iyonlar pH'ya bağlı olarak farklı türlerde bulunabilir veya hidroksitleri halinde çökebilir. Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının adsorban yüzeyinde tutunmasının gerçekleştiği pH'lar deneysel olarak belirlenmiştir. Cu^{2+} metal iyonları pH 4-5'te, Ni^{2+} metal iyonları pH 5-6 ve Ni^{2+} metal iyonları pH 4-6 arasında olduğu (Geri kazanma verimi > %95) tespit edilmiştir.
- Katı faz özütleme yönteminde çalışılmış olan diğer önemli parametre adsorban üzerinde maksimum düzeyde adsorplanan metal iyonlarının, maksimum düzeyde geri alınmalarını sağlamaktır. Bunun için en iyi geri alma çözelti türü ve derişimini belirlemek oldukça önemlidir. Bu amaçla katı faz özütleme çalışmalarında sık kullanılan HNO_3 ve HCl (0,1-0,5-1-2 mol/L) çözeltileri geri alma çözeltisi olarak denenmiştir. Cu^{2+} iyonu için 5 mL 1 mol/L HCl , Ni^{2+} iyonu için 5 mL 1 mol/L HCl ve Zn^{2+} iyonu için 5 mL 1 mol/L HCl çözeltisinin (Geri kazanma verimi > %95) geri kazanma için yeterli olduğu belirlenmiştir.
- Zenginleştirmede önemli deneysel değişkenlerden biri de örneğin kolondan geçme süresidir. Eğer metal iyonları adsorban üzerinden hızlı bir şekilde geçerse, metal iyonu-adsorban temas süresi azalacağından geri kazanma veriminde de azalmalar olur. Bu yüzden uygun akış süresinin tespiti önemlidir. Bu çalışmada Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları 2 mL/min akış hızında kolonlardan geçirilerek geri alınabilmektedir.
- Gerçek örnek çözeltilerindeki metal iyonları derişimi çok düşük olduğunda, tayinin gerçekleştirilebilmesi için büyük hacimde örnek çözeltisinin kolondan geçirilmesi gerekebilir. Böyle durumlarda zenginleştirmenin mümkün olup olmadığını araştırmak amacıyla örnek çözelti hacminin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Cu^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları en fazla 125 mL, Ni^{2+} en fazla 75 mL'lik örnek çözeltiden geri kazanılabildiği görülmüştür. Buna göre Cu^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları için yöntemin zenginleştirme faktörü 25, Ni^{2+} için 15 olarak bulunmuştur.
- Adsorbanın yapısının bozulmadan tekrar kullanılabilir olması hem maddi açıdan hem de yöntemin tekrarlanabilirliği açısından önemlidir. Kolonlara doldurulan adsorbanlar geri kazanım değerlerinde önemli bir düşme olmaksızın kolonların en az 50 çevrime kadar yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.
- Buraya kadar yapılan çalışmaların hepsi model çözeltiler ile gerçekleştirilen çalışmalardır. Bu model çözeltiler belirli konsantrasyona sahip tayin elementi çözeltileri ile zenginleştirme çalışmaları yapılarak yöntem geliştirilmiştir. Fakat gerçek örnekler ile

çalışma yapıldığında ortamda bizim incelemesini yaptığımız eser elementler dışında farklı iyonlar da bulunabilmektedir. Bu iyonlar AAS'de girişim yaparak eser element tayinlerinde geliştirilen yöntemin doğruluğuna etki ederek önerilmiş olan zenginleştirme işleminin geri kazanma verimini etkileyebilmektedir. Su örneklerinde çok bulunan Na^+ ve K^+ alkali metal iyonları, Ca^{2+} ve Mg^{2+} toprak alkali metal iyonları ve Al^{3+} iyonlarının Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} 'nin zenginleştirilmesine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, çalışılan metal iyonları derişimi sabit tutularak diğer iyonların miktarı gittikçe artırılmış ve geri kazanma veriminin gittikçe düştüğü görülmüştür.

- Geliştirilen yöntemin, gözlenebilme sınırı (LOD, Limit of detection), Cu^{2+} için 0,53 $\mu\text{g/L}$, Ni^{2+} için 0,55 $\mu\text{g/L}$ ve Zn^{2+} için ise 0,17 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur. Bu değerlerin zenginleştirme faktörlerine bölünmesi ile yöntemin analitik gözlenebilme sınırı bulunmaktadır. Analitik gözlenebilme sınırları ise Cu^{2+} için 1,76 $\mu\text{g/L}$, Ni^{2+} için 1,85 $\mu\text{g/L}$ ve Zn^{2+} için ise 0,57 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur.
- Yapılan kalibrasyon çalışmaları sonucunda doğrusal çalışma aralığı Cu^{2+} için 0,1-0,5-1-2-4 $\mu\text{g/mL}$, Ni^{2+} için 0,1-0,5-1-2-4 $\mu\text{g/mL}$ ve Zn^{2+} için 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5 $\mu\text{g/mL}$ değerlerinde lineer, üzerindeki değerlerde non-lineer olarak bulunmuştur.
- Geri kazanma veriminin belirlenen optimum zenginleştirme şartlarında (pH: 4-6, geri alma çözeltisi: 5 mL 1 mol/L HCl çözeltisi, akış hızı: 2 mL/min) kesinliğini belirleyebilmek amacıyla, kolondan sırasıyla örnek çözeltisi daha sonra geri alma çözeltisi ve yıkama asiti geçirilerek oluşturulan çevrim 7 kez tekrarlanmıştır. Geri alma çözeltisindeki Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları HR-CS FAAS ile analiz edilmiştir. Yöntemin kesinliği tespit edilmiştir.
- Geliştirilen yöntemin doğruluğunu araştırmak amacıyla katkılı gerçek örnek analizi yapılmıştır. Elde edilen sonucun yüzde bağıl standart hata değeri kabul edilebilir hata sınırları (<10) içerisinde yer aldığından, geliştirilen yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklere uygulanabilirliği ispatlanmıştır. Yapılan diğer çalışmada belgeli referans malzeme (SRM) analizinde bağıl hatanın bazı sonuçlarda %10'un üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bunun gerekçesi olarak SRM içerisinde bulunan metal iyonları konsantrasyonunun çok düşük olması ve çalışma aralığından düşük olması söylenebilir.
- Doğrusallaştırılmış Langmuir eşitliğinin doğrusallaştırılmış şekline göre C_E 'ye karşı C_E/Q_E grafiği çizilmiş ve bu grafiğin doğrusunun eğim ve kesim noktasında yararlanılarak adsorpsiyon kapasitesi (Q_0) ve Langmuir sabiti (b) değerleri hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemde bulunan LOD değerleri ve üretilen AÇM-PVA nanofiber adsorbanlarının çalışılan metal iyonu için elde edilen değerleri literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 6.3).

Çizelge 6.2. Cu²⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının zenginleştirilme şartlarının literatürde bulunan farklı çalışmalar ile karşılaştırılması.

Adsorban	Metal	pH	Adsorpsiyon		LOD (µg/L)	Referans
			Kapasitesi (mg/g)	ZF*		
Çekirdek-kabuk nanopartikül	Cu ²⁺	5	28	150	0,22	Yavuz vd., 2018
Fe ₃ O ₄ /hidrosiapatit/grafen	Cu ²⁺	5	28	150	0,5	Sricharoen vd., 2017
kuantum dot Poli m-fenilendiamin / karbon nanotüp nanofiber	Cu ²⁺	6,5	150	76	0,3	Mehrani vd., 2019
MoS ₂ -Fe ₃ O ₄ nanokompozit	Cu ²⁺	6	9,6	35	1,8	Baghan vd., 2017
AÇM-PVA nanofiber	Cu²⁺	4-5	217,4	25	0,5	Bu çalışma
Manyetik demir oksit nanoparçacıkları	Ni ²⁺	5	7,9	43	0,7	Shakerian vd., 2019
Tween 80-alumina	Ni ²⁺	6	24,7	8,5	0,9	Mohammadi vd., 2016
Kalsiyum titanat	Ni ²⁺	4-8	51,8	100	0,01	Zhang vd., 2013
Silika jel-Polietilen glikol	Ni ²⁺	2,2	8,33	83,3	0,7	Pourreza vd., 2010
AÇM-PVA nanofiber	Ni²⁺	5-6	65,4	15	0,6	Bu çalışma
Co ₃ O ₄ nanoparçacıkları	Zn ²⁺	7	48,73	50	0,2	Abdolmohammad- Zadeh vd., 2019
Zn ²⁺ baskılı 2-vinil piridin	Zn ²⁺	6,6	68,6	78,6	0,1	Behbahani vd., 2014
Chromosorb 108 / bathocuproine-disülfonik asit	Zn ²⁺	9	5,3	80	0,2	Tuzen vd., 2005
Çok duvarlı karbon nanotüp- di-(2-etil heksil fosforik asit)	Zn ²⁺	5	4,82	25	60	Vellaichamy ve Palanivelu, 2011
AÇM-PVA nanofiber	Zn²⁺	4-6	28,4	25	0,2	Bu çalışma

ZF: Zenginleştirme faktörü

Yapılan literatür araştırmalarıyla kıyaslandığında kullanılmak üzere üretilen AÇM-PVA nanofiberlerin, çalışılan elementler için elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin diğer adsorbanlara oranla oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

6. PVA nanofiberleri kullanılarak Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının zenginleştirilmesi için en uygun pH, geri alma çözeltisi, örnek çözelti akış hızı, örnek hacmi, kolonun tekrar kullanılabilirliği tespit edilmiştir. Böylece AÇM-PVA ve PVA nanofiberleriyle elde edilen sonuçlar kıyaslanarak AÇM ile geliştiren yöntemin üstün yönleri gösterilmiştir. Bu çalışmalara ait sonuçlar ve yorumlar aşağıda verilmiştir.
- Cu^{2+} metal iyonları pH 4, Ni^{2+} metal iyonları pH 4 ve Zn^{2+} metal iyonları pH 5-6 arasında en yüksek verimle geri alınmıştır (Geri kazanma verimi > %95). AÇM-PVA nanofiberleri ile elde edilen sonuçlarda pH aralıkları üç metal iyonu içinde daha geniş bir aralıktadır.
 - Geri alma çözeltisi olarak, Cu^{2+} iyonu için 5 mL 2 mol/L HCl, Ni^{2+} iyonu için 5 mL 1 mol/L HCl ve Zn^{2+} iyonu için 5 mL 0,5 mol/L HCl çözeltisinin (Geri kazanma verimi > %95) geri kazanma için yeterli olduğu belirlenmiştir. AÇM-PVA nanofiberleri ile elde edilen sonuçlarda Cu^{2+} metal iyonları için daha seyreltik geri alma çözeltisi kullanılmakta, diğer iki metal iyonu için aynı kalmaktadır.
 - Cu^{2+} , Ni^{2+} metal iyonları 2 mL/min ve Zn^{2+} metal iyonları 3 mL/min akış hızında kolonlardan geçirilerek geri alınabilmektedir. AÇM-PVA nanofiberleri ile elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında Zn^{2+} hariç diğer elementler aynı akış hızında geri alınmıştır.
 - Cu^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları en fazla 125 mL, Ni^{2+} en fazla 75 mL'lik örnek çözeltiden geri kazanılabildiği görülmüştür. Buna göre Ni^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları için yöntemin zenginleştirme faktörü 20, Cu^{2+} için 15 olarak bulunmuştur. AÇM-PVA nanofiberlerinin adsorban olduğu diğer çalışmalarda zenginleştirme faktörleri Cu^{2+} ve Zn^{2+} artarken Ni^{2+} 'de azalma meydana gelmiştir.
 - Çizelge 6.3'te verilen karşılaştırma tablosuna bakıldığında AÇM-PVA nanofiberleriyle yapılan zenginleştirme işleminin şartlarının daha üstün olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.3. PVA nanofiberleri ile AÇM-PVA nanofiberlerinin zenginleştirme şartlarının karşılaştırılması.

	PVA Nanofiber			AÇM-PVA Nanofiber		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
Metal	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
pH	4	4	5-6	4-5	5-6	4-6
Geri alma çözeltisi	2M HCl	1M HCl	0,5 M HCl	1M HCl	1M HCl	1 M HCl
Akış hızı	2	2	3	2	2	2
Örnek hacmi	75	100	100	125	75	125
Zenginleştirme Faktörü	15	20	20	25	15	25

Sonuç olarak; çalışmada nanofiberlerin üretimi için kullanılan ayva çekirdeği müsilajı kolay elde edilebilir ve ekonomiktir. Elde edilen AÇM-PVA nanofiberlerin çaplarının küçük ve yapısının pürüzsüz olması da diğer bir avantaj olarak nitelendirilebilir. Ayrıca adsorban olarak kullanılan AÇM-PVA nanofiberlerinin metal iyonlarının zenginleştirilmesinde ilk defa kullanılmış olması çalışmanın özgün olduğunun bir göstergesidir. Nanofiberlerin adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksektir ve tekrar kullanılabilir olduğu da ispatlanmıştır. Geliştirilen yöntemle birlikte, üretilen nanofiberlerin ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılabileceği sonucuna varılabilir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aadil, K. R., Nathani, A., Sharma, C. S., Lenka, N., Gupta, P. (2019). Investigation of poly (vinyl) alcohol-gellan gum based nanofiber as scaffolds for tissue engineering applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 54, 101276.
- Abdel-Hady, F., Alzahrany, A., Hamed, M. (2011). *Experimental validation of upward electrospinning process*. ISRN nanotechnology, 2011.
- Abdolmohammad-Zadeh, H., Ayazi, Z., Hosseinzadeh, S. (2019). Application of Co_3O_4 nanoparticles as an efficient nano-sorbent for solid-phase extraction of zinc (II) ions. *Microchemical Journal*, 104268.
- Afshari, M. (Ed.). (2016). *Electrospun nanofibers*. Woodhead Publishing.
- Agarwal, S., Wendorff, J. H., Greiner, A. (2008). Use of electrospinning technique for biomedical applications. *Polymer*, 49(26), 5603-5621.
- Aharinejad, S. H., Lametschwandtner, A. (1992). *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*. In *Microvascular Corrosion Casting in Scanning Electron Microscopy* (s.44-51). Springer, Vienna.
- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., Asiri, A. M. (2018). *Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization*. In *Handbook of Materials Characterization* (s.113-145). Springer, Cham.
- Alfassi, Z., Wai, C. M. (1991). *Preconcentration techniques for trace elements*. CRC press.
- Alghoraibi, I., Alomari, S. (2018). *Different Methods for Nanofiber Design and Fabrication*. *Handbook of Nanofibers*, 1-46.
- Aliheidari, N., Aliahmad, N., Agarwal, M., Dalir, H. (2019). Electrospun Nanofibers for Label-Free Sensor Applications. *Sensors*, 19(16), 3587.
- Allafchian, A., Jalali, S. A. H., Mousavi, S. E., Hosseini, S. S. (2019). Preparation of cell culture scaffolds using polycaprolactone/quince seed mucilage. *International journal of biological macromolecules*.
- Almetwally, A. A., El-Sakhawy, M., Elshakankery, M. H., Kasem, M. H. (2017). Technology of nano-fibers: Production techniques and properties-Critical review. *J. Text. Assoc*, 78, 5-14.
- Angamma, C. J., Jayaram, S. H. (2011). Analysis of the effects of solution conductivity on electrospinning process and fiber morphology. *IEEE Transactions on industry applications*, 47(3), 1109-1117.
- Baghban, N., Yilmaz, E., Soylak, M. (2017). A magnetic $\text{MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposite as an effective adsorbent for dispersive solid-phase microextraction of lead (II) and copper (II) prior to their determination by FAAS. *Microchimica Acta*, 184(10), 3969-3976.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Basařová, P., Zawala, J., Zedníková, M. (2019). Interactions between a Small Bubble and a Greater Solid Particle during the Flotation Process. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 40(6), 410-426.

Behbahani, M., Salarian, M., Bagheri, A., Tabani, H., Omid, F., Fakhari, A. (2014). Synthesis, characterization and analytical application of Zn (II)-imprinted polymer as an efficient solid-phase extraction technique for trace determination of zinc ions in food samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, 34(1), 81-89.

Brown, T. D., Dalton, P. D., Hutmacher, D. W. (2016). Melt electrospinning today: An opportune time for an emerging polymer process. *Progress in Polymer Science*, 56, 116-166.

Brunn, S. D. (1963). A cultural plant geography of the quince. *The Professional Geographer*, 15(5), 16-18.

Chen, S., Xiao, M., Lu, D., Wang, Z. (2007). The use of carbon nanofibers microcolumn preconcentration for inductively coupled plasma mass spectrometry determination of Mn, Co and Ni. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(11), 1216-1221.

Chen, S., Yan, J., Li, J., Lu, D. (2019). Dispersive micro-solid phase extraction using magnetic ZnFe₂O₄ nanotubes as adsorbent for preconcentration of Co (II), Ni (II), Mn (II) and Cd (II) followed by ICP-MS determination. *Microchemical Journal*, 147, 232-238.

Dimpe, K. M., Nomngongo, P. N. (2019). Application of activated carbon-decorated polyacrylonitrile nanofibers as an adsorbent in dispersive solid-phase extraction of fluoroquinolones from wastewater. *Journal of pharmaceutical analysis*, 9(2), 117-126.

Ding, Y., Jiang, Y., Xu, F., Yin, J., Ren, H., Zhuo, Q., Zhang, P. (2010). Preparation of nano-structured LiFePO₄/graphene composites by co-precipitation method. *Electrochemistry Communications*, 12(1), 10-13.

Formhals, A. (1934). *Apparatus for producing artificial filaments from material such as cellulose acetate*. Schreiber-Gastell, Richard.

Gaaz, T. S., Sulong, A. B., Akhtar, M. N., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Al-Amiery, A. A. (2015). Properties and applications of polyvinyl alcohol, halloysite nanotubes and their nanocomposites. *Molecules*, 20(12), 22833-22847.

Gajra, B., Pandya, S. S., Vidyasagar, G., Rabari, H., Dedania, R. R., Rao, S. (2012). Poly vinyl alcohol hydrogel and its pharmaceutical and biomedical applications: a review. *International Journal of Pharmaceutical Research*, 4(2), 20-26.

Gao, Y., Hou, M., He, L., Qi, M., Chen, H., Hong, S., Yi, B. (2020). A new insight into the stability of nanofiber electrodes used in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Energy Chemistry*, 42, 126-132.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Garg, K., Bowlin, G. L. (2011). Electrospinning jets and nanofibrous structures. *Biomicrofluidics*, 5(1), 013403.
- Goodship, V., Jacobs, D. K. (2009). *Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications* (C. 16, No.12). Smithers Rapra Technology.
- Gorji, M., Bagherzadeh, R., Fashandi, H. (2017). *Electrospun nanofibers in protective clothing. In Electrospun nanofibers* (s.571-598). Woodhead Publishing.
- Gugulothu, D., Barhoum, A., Nerella, R., Ajmer, R., Bechlany, M. (2018). *Fabrication of Nanofibers: Electrospinning and Non-Electrospinning Techniques*. Handbook of Nanofibers, 1-34.
- Haider, A., Haider, S., Kang, I. K. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1165-1188.
- Hakala, T. J., Saikko, V., Arola, S., Ahlroos, T., Helle, A., Kuosmanen, P., Laaksonen, P. (2014). Structural characterization and tribological evaluation of quince seed mucilage. *Tribology International*, 77, 24-31.
- Hardick, O., Stevens, B., Bracewell, D. G. (2011). Nanofibre fabrication in a temperature and humidity controlled environment for improved fibre consistency. *Journal of materials science*, 46(11), 3890-3898.
- Hosseinzadeh, H., Mohammadi, S. (2015). Quince seed mucilage magnetic nanocomposites as novel bioadsorbents for efficient removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Carbohydrate polymers*, 134, 213-221.
- Ifegwu, O. C., Anyakora, C. (2018). *The Place of Electrospinning in Separation Science and Biomedical Engineering*. Electrospinning Method Used to Create Functional Nanocomposites Films, 17.
- Ismail, A. F., Hilal, N., Jaafar, J., Wright, C. (Eds.). (2019). *Nanofiber Membranes for Medical, Environmental and Energy Applications*. CRC Press.
- Jou, E., Öztop, M. H. (2016). Characterization of emulsion stabilization properties of quince seed extract as a new source of hydrocolloid. *Food Research International*, 85, 84-94.
- Jouki, M., Mortazavi, S. A., Yazdi, F. T., Koocheki, A., Khazaei, N. (2014). Use of quince seed mucilage edible films containing natural preservatives to enhance physico-chemical quality of rainbow trout fillets during cold storage. *Food Science and Human Wellness*, 3(2), 65-72.
- Jouki, M., Yazdi, F. T., Mortazavi, S. A., Koocheki, A. (2013). Physical, barrier and antioxidant properties of a novel plasticized edible film from quince seed mucilage. *International Journal of Biological Macromolecules*, 62, 500-507.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kacurakova, M., Capek, P., Sasinkova, V., Wellner, N., Ebringerova, A. (2000). FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. *Carbohydrate polymers*, 43(2), 195-203.
- Kafkas, S., Imrak, B., Kafkas, N. E., Sarier, A., Kuden, A. (2018). *Quince (Cydonia oblonga Mill.) Breeding*. In *Advances in Plant Breeding Strategies: Fruits* (s.277-304). Springer, Cham.
- Kajdič, S., Planinšek, O., Gašperlin, M., Kocbek, P. (2019). Electrospun nanofibers for customized drug-delivery systems. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*.
- Kakoria, A., Sinha-Ray, S. (2018). A review on biopolymer-based fibers via electrospinning and solution blowing and their applications. *Fibers*, 6(3), 45.
- Kalfa, O.M., (2009). Nano Boyutta Adsorban Madde ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kayabaşı, N., Etikan, S. (2001). Ayva (Cydonia Vulgaris L.) Yapraklarının Bitkisel Boyacılıkta Değerlendirilmesi. *Anadolu Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 11(2).
- Kirtil, E., Oztop, M. H. (2016). Characterization of emulsion stabilization properties of quince seed extract as a new source of hydrocolloid. *Food Research International*, 85, 84-94.
- Koncsag, C. I., Barbulescu, A. (2011). *Liquid-liquid extraction with and without a chemical reaction* (s.207-232). InTech.
- Leydecker, S. (2008). *Nano materials: in architecture, interior architecture and design*. Walter de Gruyter.
- Li, L., Li, Y., Yang, C. (2016). Chemical filtration of Cr (VI) with electrospun chitosan nanofiber membranes. *Carbohydrate polymers*, 140, 299-307.
- Li, Y., Yin, X., Yu, J., Ding, B. (2019). *Electrospun nanofibers for high-performance air filtration*. Composites Communications.
- Li, Z., Wang, C. (2013). *Effects of working parameters on electrospinning*. In *One-dimensional nanostructures* (s.15-28). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Lim, C. T. (2017). Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Progress in Polymer Science*, 70, 1-17.
- Liu, H., Webster, T. J. (2007). Nanomedicine for implants: a review of studies and necessary experimental tools. *Biomaterials*, 28(2), 354-369.
- Liu, K. S., Lee, C. H., Lee, D., Liu, M., Tsai, F. C., Tseng, Y. Y. (2018). Sustained local delivery of high-concentration vancomycin from a hybrid biodegradable, antibiotic-eluting, nanofiber-loaded endovascular prosthesis for treatment of mycotic aortic aneurysms. *Journal of vascular surgery*, 68(2), 597-606.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Liu, L., Luo, X. B., Ding, L., Luo, S. L. (2019). *Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water*. In *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization* (s.83-147). Elsevier.

Mahamuni, N. N., Adewuyi, Y. G. (2009). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel-biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil. *Energy & Fuels*, 23(7), 3773-3782.

Matabola, K. P., Moutloali, R. M. (2013). The influence of electrospinning parameters on the morphology and diameter of poly (vinylidene fluoride) nanofibers-effect of sodium chloride. *Journal of Materials Science*, 48(16), 5475-5482.

Mehrani, Z., Ebrahimzadeh, H., Asgharinezhad, A. A., Moradi, E. (2019). Determination of copper in food and water sources using poly m-phenylenediamine/CNT electrospun nanofiber. *Microchemical Journal*, 103975.

Mehrani, Z., Ebrahimzadeh, H., Asgharinezhad, A. A., Moradi, E. (2019). Determination of copper in food and water sources using poly m-phenylenediamine/CNT electrospun nanofiber. *Microchemical Journal*, 103975.

Mizuike, A. (1983). *Enrichment techniques for inorganic trace analysis*. Springer-verlag.

Mohammadi, S. Z., Hamidian, H., Karimzadeh, L., Moeinadini, Z. (2016). Tween 80 coated alumina: An alternative support for solid phase extraction of copper, nickel, cobalt and cadmium prior to flame atomic absorption spectrometric determination. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, s.1290-1296.

Naeimirad, M., Zadhoush, A., Kotek, R., Esmaeely Neisiany, R., Nouri Khorasani, S., Ramakrishna, S. (2018). Recent advances in core/shell bicomponent fibers and nanofibers: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(21), 46265.

Niu, H., Wang, X., Lin, T. (2011). *Needleless electrospinning: developments and performances* (s. 17-36). InTech.

Parada, R. Y., Egusa, M., Aklog, Y. F., Miura, C., Ifuku, S., Kaminaka, H. (2018). Optimization of nanofibrillation degree of chitin for induction of plant disease resistance: elicitor activity and systemic resistance induced by chitin nanofiber in cabbage and strawberry. *International journal of biological macromolecules*, 118, 2185-2192.

Patil, J. V., Mali, S. S., Kamble, A. S., Hong, C. K., Kim, J. H., Patil, P. S. (2017). Electrospinning: A versatile technique for making of 1D growth of nanostructured nanofibers and its applications: An experimental approach. *Applied Surface Science*, 423, 641-674.

Persano, L., Camposeo, A., Tekmen, C., Pisignano, D. (2013). Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: a review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(5), 504-520.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Płotka-Wasyłka, J., Szczepańska, N., de la Guardia, M., Namieśnik, J. (2016). Modern trends in solid phase extraction: new sorbent media. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77, 23-43.

Postek, W. B., Rutkowska, I. A., Cox, J. A., Kulesza, P. J. (2019). Electrocatalytic effects during redox reactions of arsenic at platinum nanoparticles in acid medium: Possibility of preconcentration, electroactive film formation, and detection of As (III) and As (V). *Electrochimica Acta*, 319, 499-510.

Pourreza, N., Zolgharnein, J., Kiasat, A. R., Dastyar, T. (2010). Silica gel–polyethylene glycol as a new adsorbent for solid phase extraction of cobalt and nickel and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 81(3), 773-777.

Ramakrishna, S. (2005). *An introduction to electrospinning and nanofibers*. World Scientific.

Ras, M. R., Borrull, F., Marcé, R. M. (2009). Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(3), 347-361.

Rath, R. K., Subramanian, S., Sivanandam, V., Pradeep, T. (2001). Studies on the interaction of guar gum with chalcopyrite. *Canadian metallurgical quarterly*, 40(1), 1-11.

Razavi, S. M. A., Cui, S. W., Guo, Q., Ding, H. (2014). Some physicochemical properties of sage (*Salvia macrosiphon*) seed gum. *Food Hydrocolloids*, 35, 453-462.

Reddy, N., Reddy, R., Jiang, Q. (2015). Crosslinking biopolymers for biomedical applications. *Trends in biotechnology*, 33(6), 362-369.

Reneker, D. H., Chun, I. (1996). Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 7(3), 216.

Rezaei, A., Tavanai, H., Nasirpour, A. (2016). Fabrication of electrospun almond gum/PVA nanofibers as a thermostable delivery system for vanillin. *International journal of biological macromolecules*, 91, 536-543.

Robinson, B., Bolan, N., Mahimairaja, S., Clothier, B. (2005). *Solubility, mobility, and bioaccumulation of trace elements: Abiotic processes in the rhizosphere*. Trace elements in the environment: Biogeochemistry, Biotechnology and Bioremediation. CRC press, Boca Raton, 97-110.

Sabzroo, N., Bastami, T. R., Karimi, M., Heidari, T., Agarwal, S., Gupta, V. K. (2018). Synthesis and characterization of magnetic poly (acrylonitrile-co-acrylic acid) nanofibers for dispersive solid phase extraction and pre-concentration of malachite green from water samples. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 60, 237-249.

Sampath, U. G., Ching, Y. C., Chuah, C. H., Sabariah, J. J., Lin, P. C. (2016). Fabrication of porous materials from natural/synthetic biopolymers and their composites. *Materials*, 9(12), 991.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Santos, C., Silva, C. J., Büttel, Z., Guimarães, R., Pereira, S. B., Tamagnini, P., Zille, A. (2014). Preparation and characterization of polysaccharides/PVA blend nanofibrous membranes by electrospinning method. *Carbohydrate polymers*, 99, 584-592.

Sarhan, W. A., Azzazy, H. M. (2015). High concentration honey chitosan electrospun nanofibers: biocompatibility and antibacterial effects. *Carbohydrate polymers*, 122, 135-143.

Schodek, D. L., Ferreira, P., Ashby, M. F. (2009). *Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects*. Butterworth-Heinemann.

Shakerian, F., Chelongar, Y., Shabani, A. M. H., Dadfarnia, S. (2019). Mixed hemimicelles solid phase extraction based on sodium dodecyl sulphate-coated nano-magnets Fe₃O₄ for the simultaneous separation and preconcentration of cobalt and nickel. *Microchemical Journal*, 146, 234-238.

Sharma, R., Joshi, V. K., Rana, J. C. (2011). *Nutritional composition and processed products of quince* (Cydonia oblonga Mill.).

Shi, D., Ren, A., Tang, X., Qi, G., Xu, Z., Chai, G., Kong, Y. (2018). MYB52 negatively regulates pectin demethylesterification in seed coat mucilage. *Plant physiology*, 176(4), 2737-2749.

Skoog, D. A., Holer, F. J., Crouch, S. R., (2013), *Enstrümental Analiz İlkeleri*, (çev: Kılıç, E., Yılmaz, H.) 6. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., (2004), *Analitik Kimya Temel İlkeler*, (çev: Kılıç, E., Yılmaz, H.), Cilt 1-2, Bilim Yayıncılık, Ankara.

Sricharoen, P., Limchoowong, N., Areerob, Y., Nuengmatcha, P., Techawongstien, S., Chanthai, S. (2017). Fe₃O₄/hydroxyapatite/graphene quantum dots as a novel nano-sorbent for preconcentration of copper residue in Thai food ingredients: Optimization of ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction. *Ultrasonics sonochemistry*, 37, 83-93.

Thakur, G., Rodrigues, F. C., Singh, K. (2018). Crosslinking Biopolymers for Advanced Drug Delivery and Tissue Engineering Applications. *In Cutting-Edge Enabling Technologies for Regenerative Medicine* (s.213-231). Springer, Singapore.

Thompson, C. J., Chase, G. G., Yarin, A. L., Reneker, D. H. (2007). Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. *Polymer*, 48(23), 6913-6922.

Thongphud, A., Paosawatyanong, B., Visal-Athaphand, P., Supaphol, P. (2008). Improvement of hydrophobic properties of the electrospun PVA fabrics by SF₆ plasma treatment. *In Advanced Materials Research* (C.55, s.625-628). Trans Tech Publications.

Tidjarat, S., Winotapun, W., Opanasopit, P., Ngawhirunpat, T., Rojanarata, T. (2014). Uniaxially aligned electrospun cellulose acetate nanofibers for thin layer chromatographic screening of hydroquinone and retinoic acid adulterated in cosmetics. *Journal of Chromatography A*, 1367, 141-147.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Torres-Martínez, E. J., Cornejo Bravo, J. M., Serrano Medina, A., Pérez González, G. L., Villarreal Gómez, L. J. (2018). A summary of electrospun nanofibers as drug delivery system: Drugs loaded and biopolymers used as matrices. *Current drug delivery*, 15(10), 1360-1374.

Tosun, E. (2009). Hastalık tedavisinde kullanılan bazı meyve ve sebzelerin dokularında eser element ve mineral tayini, İnönü Üniversitesi, Yüksek lisans tezi.

Tucker, N., Stanger, J. J., Staiger, M. P., Razzaq, H., Hofman, K. (2012). The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of engineered fibers and fabrics*, 7(2_suppl), 155892501200702S10.

Tuzen, M., Soylak, M., Elci, L. (2005). Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108. *Analytica Chimica Acta*, 548(1-2), 101-108.

Türker, A. R. (2007). New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment. *Clean-Soil, air, water*, 35(6), 548-557.

Türker, A. R. (2012). Separation, preconcentration and speciation of metal ions by solid phase extraction. *Separation Purification Reviews*, 41(3), 169-206.

Vellaichamy, S., Palanivelu, K. (2011). Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. *Journal of hazardous materials*, 185(2-3), 1131-1139.

Wachinski, A. M. (2016). *Environmental Ion Exchange: Principles and Design*. Crc Press.

Wang, L., Gong, C., Yuan, X., Wei, G. (2019). Controlling the self-assembly of biomolecules into functional nanomaterials through internal interactions and external stimulations: a review. *Nanomaterials*, 9(2), 285.

Wendorff, J. H., Agarwal, S., Greiner, A. (2012). *Electrospinning: materials, processing, and applications*. John Wiley Sons.

Xie, A. J., Yin, H. S., Liu, H. M., Zhu, C. Y., Yang, Y. J. (2018). Chinese quince seed gum and poly (N, N-diethylacryl amide-co-methacrylic acid) based pH-sensitive hydrogel for use in drug delivery. *Carbohydrate polymers*, 185, 96-104.

Xing, X., Yu, H., Zhu, D., Zheng, J., Chen, H., Chen, W., Cai, J. (2012). Subwavelength and nanometer diameter optical polymer fibers as building blocks for miniaturized photonics integration. *Optical Communication*, 289-319.

Xue, J., Wu, T., Dai, Y., Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical reviews*, 119(8), 5298-5415.

Yalcinkaya, F. (2015). Effect of current on polymer jet in electrospinning process. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 25(3), 201-206.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yang, X., Wang, Y., Qing, X. (2019). A flexible capacitive sensor based on the electrospun PVDF nanofiber membrane with carbon nanotubes. *Sensors and Actuators A: Physical*, 299, 111579.

Yavuz, E., Tokalioğlu, Ş., Patat, Ş. (2018). Core-shell Fe₃O₄ polydopamine nanoparticles as sorbent for magnetic dispersive solid-phase extraction of copper from food samples. *Food chemistry*, 263, 232-239.

Yılmaz, H., Akkemik, Ü., Karagöz, Ş. (2013). Identification of Plant Figures on Stone Statues and Sarcophaguses and Their Symbols: The Hellenistic and Roman Periods of The Eastern Mediterranean Basin In the Istanbul Archaeology Museum. *Mediterranean Archaeology Archaeometry*, 13(2).

Yongxu, S., Jicheng, L. (2008). Structural characterization of a water-soluble polysaccharide from the roots of *Codonopsis pilosula* and its immunity activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 43(3), 279-282.

Zhang, D., Li, L., Shan, Y., Xiong, J., Hu, Z., Zhang, Y., Gao, J. (2019). In vivo study of silk fibroin/gelatin electrospun nanofiber dressing loaded with astragaloside IV on the effect of promoting wound healing and relieving scar. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 52, 272-281.

Zhang, D., Wang, M., Ren, G. J., Song, E. J. (2013). Preparation of biomorphic porous calcium titanate and its application for preconcentration of nickel in water and food samples. *Materials Science and Engineering: C*, 33(8), 4677-4683.

Zhao, W., Liu, L., Zhang, F., Leng, J., Liu, Y. (2018). Shape memory polymers and their composites in biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*.

Zhou, Y., Zhang, C., Liang, K., Li, J., Yang, H., Liu, X., Xu, W. (2018). Photopolymerized water-soluble maleilated chitosan/methacrylated poly (vinyl alcohol) hydrogels as potential tissue engineering scaffolds. *International journal of biological macromolecules*, 106, 227-233.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Merve DAĞCI TEKİN
Doğum tarihi ve yeri :13.12.1989/Kütahya
e-mail : merve.dagci@dpu.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	KütahyaDumlupınar Üniversitesi/Kimya Bölümü	2020
Yüksek Lisans	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi/Kimya Bölümü	2014
Lisans	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi/Kimya Bölümü	2012

İş Deneyimi

Görev	Yer	Yıl
Öğretim Elemanı	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi	2016-