

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU METODU  
İLE BAZI AĞIR METAL İYONLARININ  
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE USN-ICP-OES İLE TAYİNİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Celal CANER**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR**

**Ocak 2021**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU METODU  
İLE BAZI AĞIR METAL İYONLARININ  
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE USN-ICP-OES İLE TAYİNİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Celal CANER**

Enstitü Anabilim Dalı : **KİMYA**

Enstitü Bilim Dalı : **ANALİTİK KİMYA**

**Bu tez 27/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr.  
Mustafa Şahin  
DÜNDAR  
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.  
Nazan Deniz  
YÖNERTUĞ  
Üye**

**Doç. Dr.  
Hüseyin  
ALTUNDAĞ  
Üye**

**Doç. Dr.  
Esra ALTINTIĞ  
Üye**

**Doç. Dr.  
Hilal GÜNSEL  
Üye**

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Celal CANER  
27.01.2021

## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden ve aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen ve her türlü desteği aldığım Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Beni 2228-B Yüksek Lisans Öğrencileri İçin Doktora Burs Programının 2015/1 dönemine kabul ederek doktora eğitim-öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu TÜBİTAK'a şükranlarımı sunarım.

Son olarak, hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen, sevgiyle beni yetiştiren annem Güllü CANER'e ve babam Faik CANER'e, hocalığı ve dostluğu ile çalışmalarına destek veren Doç. Dr. Can Serkan KESKİN'e ve değerli eşi Dr. Öğr. Üyesi Semra YILMAZER KESKİN'e, bana her türlü desteği ve imkanı sağlayan Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a, doktora çalışmalarım süresince her zaman her şartta bana destek olan eşim Bahar CANER'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                        |      |
|--------------------------------------------------------|------|
| TEŞEKKÜR .....                                         | i    |
| İÇİNDEKİLER .....                                      | ii   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....                  | vii  |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                 | x    |
| TABLolar LİSTESİ .....                                 | xiii |
| ÖZET .....                                             | xiv  |
| SUMMARY .....                                          | xv   |
| BÖLÜM 1.                                               |      |
| GİRİŞ .....                                            | 1    |
| BÖLÜM 2.                                               |      |
| MANYETİK NANOPARÇACIKLAR .....                         | 5    |
| 2.1. Giriş .....                                       | 5    |
| 2.2. Manyetik Nanoparçacıkların Özellikleri .....      | 6    |
| 2.2.1. Fiziksel özellikler .....                       | 6    |
| 2.2.2. Manyetik özellikler .....                       | 8    |
| 2.3. Manyetik Nanoparçacıkların Sentez Metotları ..... | 11   |
| 2.3.1. Ortak çöktürme .....                            | 12   |
| 2.3.2. Mikroemülsiyon .....                            | 15   |
| 2.3.3. Termal ayrışma .....                            | 16   |
| 2.3.4. Solvotermal sentez .....                        | 17   |
| 2.3.5. Kimyasal indirgeme .....                        | 18   |
| 2.3.6. Sonokimyasal reaksiyonlar .....                 | 18   |
| 2.3.7. Mikrodalga metodu .....                         | 19   |
| 2.3.8. Kimyasal buhar biriktirme .....                 | 20   |

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.9. Ark deşarjı .....                                         | 20 |
| 2.3.10. Lazer piroliz .....                                      | 21 |
| 2.3.11. Yanma sentezi .....                                      | 21 |
| 2.3.12. Tavlama .....                                            | 21 |
| 2.4. Manyetik Nanoparçacık Kaplama Metotları .....               | 22 |
| 2.4.1. Organik kaplamalar .....                                  | 23 |
| 2.4.1.1. Yüzey aktif maddeler .....                              | 23 |
| 2.4.1.2. Polimerler .....                                        | 24 |
| 2.4.2. İnorganik kaplamalar .....                                | 25 |
| 2.4.2.1. Metal oksitler .....                                    | 25 |
| 2.4.2.2. Değerli metaller .....                                  | 26 |
| 2.4.2.3. Silika .....                                            | 26 |
| 2.4.2.4. Karbon .....                                            | 28 |
| 2.5. Manyetik Nanoparçacıkların Fonksiyonlama Stratejileri ..... | 29 |
| 2.5.1. Protein immobilizasyonu .....                             | 30 |
| 2.5.2. Biyoayırma .....                                          | 31 |
| 2.5.3. Çevresel arıtım .....                                     | 32 |
| 2.5.4. Biyomedikal kullanım .....                                | 33 |
| 2.5.5. Hedef ilaç verilimi .....                                 | 34 |
| 2.5.6. Biyosensör .....                                          | 34 |
| 2.5.7. Manyetik rezonans görüntüleme .....                       | 35 |
| 2.5.8. Hipertermi .....                                          | 36 |
| 2.5.9. Doku mühendisliği .....                                   | 36 |
| 2.5.10. Manyetofeksiyon .....                                    | 37 |
| 2.5.11. Gıda analizi .....                                       | 38 |
| 2.5.12. Katalizör .....                                          | 38 |
| 2.6. Karakterizasyon Teknikleri .....                            | 40 |
| 2.6.1. Boyut ve morfoloji .....                                  | 40 |
| 2.6.1.1. TEM ve HR-TEM .....                                     | 40 |
| 2.6.1.2. SEM .....                                               | 40 |
| 2.6.1.3. PCS .....                                               | 41 |
| 2.6.2. Yapı ve element analizi .....                             | 41 |

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| 2.6.2.1. EDXD .....                                              | 41 |
| 2.6.2.2. XRD .....                                               | 41 |
| 2.6.3. Manyetik özellikler .....                                 | 41 |
| 2.6.3.1. VSM .....                                               | 42 |
| 2.6.3.2. SQUID .....                                             | 42 |
| 2.6.4. Yüzey karakterizasyonu .....                              | 42 |
| 2.6.4.1. XPS .....                                               | 42 |
| 2.6.4.2. Zeta potansiyeli ölçüm cihazları .....                  | 43 |
| 2.6.4.3. FT-IR .....                                             | 43 |
| 2.6.4.4. TGA .....                                               | 43 |
| 2.6.5. Diğer teknikler .....                                     | 44 |
| 2.6.5.1. Alan akış yüzdürme .....                                | 44 |
| <br>BÖLÜM 3.                                                     |    |
| AĞIR METALLER VE EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ .....                   | 45 |
| 3.1. Metaller .....                                              | 45 |
| 3.2. Ekstraksiyon Yöntemleri .....                               | 48 |
| 3.2.1. Sıvı sıvı ekstraksiyonu .....                             | 48 |
| 3.2.1.1. Çift sıvı fazlı sistemler .....                         | 49 |
| 3.2.1.2. Üç sıvı fazlı sistemler .....                           | 49 |
| 3.2.2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu .....                    | 50 |
| 3.2.3. Sıvı membran ekstraksiyonu .....                          | 51 |
| 3.2.4. Ortak çöktürme .....                                      | 51 |
| 3.2.5. Biyosorbent ekstraksiyonu .....                           | 52 |
| 3.2.6. Katı faz ekstraksiyonu .....                              | 53 |
| 3.2.6.1. Manyetik katı faz ekstraksiyonu .....                   | 54 |
| 3.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonunu Etkileyen Faktörler ..... | 57 |
| 3.3.1. pH .....                                                  | 57 |
| 3.3.2. Adsorban miktarı .....                                    | 59 |
| 3.3.3. Örnek hacmi .....                                         | 59 |
| 3.3.4. Ortak iyonlar .....                                       | 60 |
| 3.3.5. Elüent tipi .....                                         | 61 |

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3.6. Adsorpsiyon süresi .....                                    | 62 |
| 3.3.7. Manyetik adsorbanların geri kazanılması .....               | 63 |
| 3.4. Adsorpsiyon .....                                             | 64 |
| 3.4.1. Adsorpsiyon sistemi modellemeleri .....                     | 68 |
| 3.4.1.1. Kinetik çalışmaları .....                                 | 68 |
| 3.4.1.2. İzoterm çalışmaları .....                                 | 70 |
| 3.5. Türlendirme Çalışmaları .....                                 | 73 |
| 3.6. İndüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi ..... | 77 |

#### BÖLÜM 4.

|                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ANTİMON TÜRLENDİRME DENEYSEL ÇALIŞMALARI .....                                                                                      | 82  |
| 4.1. Enstrümantasyon .....                                                                                                          | 82  |
| 4.2. Reaktifler ve Malzemeler .....                                                                                                 | 82  |
| 4.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Prosedürü .....                                                                                | 83  |
| 4.4. Sentez Aşamaları .....                                                                                                         | 83  |
| 4.4.1. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> sentezi .....                                                               | 83  |
| 4.4.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -3-kloropropiltrietoksisilan sentezi .....                                  | 84  |
| 4.4.3. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -3-kloropropiltrietoksisilan-3-amino-<br>1,2,4-triazol-5-tiol sentezi ..... | 84  |
| 4.5. Adsorban Karakterizasyonu .....                                                                                                | 86  |
| 4.5.1. FESEM .....                                                                                                                  | 86  |
| 4.5.2. EDX .....                                                                                                                    | 88  |
| 4.5.3. XRD .....                                                                                                                    | 91  |
| 4.5.4. FT-IR .....                                                                                                                  | 93  |
| 4.5.5. TGA .....                                                                                                                    | 96  |
| 4.6. Optimizasyon Çalışmaları .....                                                                                                 | 98  |
| 4.6.1. pH .....                                                                                                                     | 98  |
| 4.6.2. Adsorban miktarı .....                                                                                                       | 99  |
| 4.6.3. Temas süresi .....                                                                                                           | 100 |
| 4.6.4. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları .....                                                                                        | 101 |
| 4.6.5. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları .....                                                                                        | 102 |
| 4.6.6. Analitik değerler .....                                                                                                      | 104 |

|                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| 4.6.7. Ortak iyon etkisi .....                                | 104 |
| <br>BÖLÜM 5.                                                  |     |
| ARSENİK VE MOLİBDEN ZENGİNLEŞTİRME DENEYSEL                   |     |
| ÇALIŞMALARI .....                                             | 106 |
| 5.1. Enstrümantasyon .....                                    | 106 |
| 5.2. Reaktifler ve Malzemeler .....                           | 106 |
| 5.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Prosedürü .....          | 107 |
| 5.4. Sentez Aşamaları .....                                   | 107 |
| 5.4.1. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Tween 80 sentezi ..... | 107 |
| 5.5. Adsorban Karakterizasyonu .....                          | 109 |
| 5.5.1. FESEM .....                                            | 109 |
| 5.5.2. EDX .....                                              | 110 |
| 5.5.3. XRD .....                                              | 112 |
| 5.5.4. FT-IR .....                                            | 113 |
| 5.5.5. TGA .....                                              | 114 |
| 5.6. Optimizasyon Çalışmaları .....                           | 116 |
| 5.6.1. pH .....                                               | 116 |
| 5.6.2. Adsorban miktarı .....                                 | 117 |
| 5.6.3. Temas süresi .....                                     | 117 |
| 5.6.4. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları .....                  | 118 |
| 5.6.5. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları .....                  | 121 |
| 5.6.6. Analitik değerler .....                                | 123 |
| 5.6.7. Ortak iyon etkisi .....                                | 124 |
| <br>BÖLÜM 6.                                                  |     |
| TARTIŞMA VE SONUÇ .....                                       | 126 |
| KAYNAKLAR .....                                               | 128 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                | 148 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

|                |                                                         |
|----------------|---------------------------------------------------------|
| Sb             | : Antimon                                               |
| US-EPA         | : Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı       |
| WHO            | : Dünya Sağlık Örgütü                                   |
| As             | : Arsenik                                               |
| Mo             | : Molibden                                              |
| AAS            | : Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi              |
| AFS            | : Atomik floresans spektroskopisi                       |
| ICP-MS         | : İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi         |
| ICP-OES        | : İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi |
| TEOS           | : Tetraetil ortosilikat                                 |
| CPTES          | : (3-kloropropil) trietoksisilan                        |
| 3-ATT          | : 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol                          |
| TWEEN 80       | : Polioksietilensorbitan monooleat                      |
| FESEM          | : Alan emisyon taramalı elektron mikroskopu             |
| EDX            | : Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi               |
| XRD            | : X ışınları difraktometresi                            |
| FT-IR          | : Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi          |
| TGA            | : Termogavimetrik termal analiz cihazı                  |
| nm             | : Nanometre                                             |
| MNP            | : Manyetik nanoparçacık                                 |
| T <sub>B</sub> | : Engelleme sıcaklığı                                   |
| M <sub>S</sub> | : Doygunluk manyetizasyonu                              |
| acac           | : Asetilasetonat                                        |
| cup            | : N-nitrosofenilhidroksilamin                           |
| BN             | : Bor nitrür                                            |

|          |                                                               |
|----------|---------------------------------------------------------------|
| ROP      | : Halka açma polimerizasyonu                                  |
| HR-TEM   | : Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopyu          |
| EDC      | : 1-etil-3- (3-dimetilaminopropil) karbodiimid hidroklorür    |
| TPP      | : Sodyum tripolifosfat                                        |
| PAM      | : Poliakrilamid                                               |
| CT       | : $\alpha$ -kimotripsin                                       |
| DOX      | : Doksorubincin                                               |
| AU       | : Ampleks ultrared                                            |
| MRI      | : Manyetik rezonans görüntüleme                               |
| P(PEGMA) | : Poli (poli (etilenglikol) monometakrilat)                   |
| AODN     | : Rehber oligodeoksinükleotidler                              |
| siRNA    | : Girişimci küçük ribonükleik asitler                         |
| GC       | : Gaz kromatografisi                                          |
| HPLC     | : Yüksek performanslı sıvı kromatografisi                     |
| LC-MS/MS | : Tandem kütle spektrometresi ile kombine sıvı kromatografisi |
| DMAP     | : Dimetilaminopiridin                                         |
| TEM      | : Geçirimli elektron mikroskopyu                              |
| SEM      | : Taramalı elektron mikroskopyu                               |
| PCS      | : Foton korelasyon spektroskopisi                             |
| EDXD     | : Enerji dağıtıcı x-ışını kırınımı                            |
| VSM      | : Titreşimli örnek manyetometrisi                             |
| XPS      | : X-ray fotoelektron spektroskopisi                           |
| PZC      | : Sıfır yük noktası                                           |
| MFFF     | : Manyetik alan akış ayırma                                   |
| $K_p$    | : Denge dağılım sabiti                                        |
| $q_e$    | : Denge adsorpsiyon kapasitesi                                |
| $q_t$    | : Herhangi bir zamanda adsorpsiyon kapasitesi                 |
| $k_1$    | : Yalancı birinci dereceden difüzyon hızı sabiti              |
| $k_2$    | : Yalancı ikinci dereceden difüzyon hızı sabiti               |
| $k_{id}$ | : Parçacık içi difüzyon hızı sabiti                           |
| $C_e$    | : Analitin denge konsantrasyonu                               |
| $q_m$    | : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi                             |

|       |                          |
|-------|--------------------------|
| $k_f$ | : Freundlich sabiti      |
| $n$   | : Freundlich sabiti      |
| USN   | : Ultrasonik nebülizer   |
| DMF   | : Dimetilformamid        |
| TEA   | : Trietilamin            |
| RSD   | : Bağıl standart sapma   |
| LOD   | : Gözlenebilme limiti    |
| LOQ   | : Ölçülebilmeli limiti   |
| EF    | : Zenginleştirme faktörü |



## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Fe ve Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ortalama yoğunluklarına göre hesaplanan çapın bir fonksiyonu olarak küresel parçacığın özgül yüzey alanı ..... | 7  |
| Şekil 2.2. Fe / Fe oksit nanoparçacığının yüzey alanı ve metal demir içeriğinin parçacık çapının bir fonksiyonu olarak değişimi .....                          | 10 |
| Şekil 2.3. Lamer Diyagramı .....                                                                                                                               | 12 |
| Şekil 3.1. Periyodik cetveldeki metaller ve ametaller .....                                                                                                    | 45 |
| Şekil 3.2. Metal iyonu ekstraksiyonu için iki ve üç fazlı sistemin şematik gösterimleri .....                                                                  | 50 |
| Şekil 3.3 Manyetik katı faz ekstraksiyonu yönteminin şematik gösterimi .....                                                                                   | 56 |
| Şekil 3.4. Sorpsiyon teknolojisinde kullanılan bazı temel terimler .....                                                                                       | 65 |
| Şekil 3.5. İki tür metal seçici sorpsiyon süreci: yığın modu ve dinamik mod ....                                                                               | 66 |
| Şekil 3.6. Sorpsiyon izoterm eğrilerinin örnekleri .....                                                                                                       | 67 |
| Şekil 3.7. ICP-OES cihazının şematik gösterimi .....                                                                                                           | 78 |
| Şekil 3.8. Ultrasonik Nebülizer şematik gösterimi .....                                                                                                        | 81 |
| Şekil 4.1. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol sentezi şematik gösterimi .....                              | 85 |
| Şekil 4.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> FESEM görüntüsü .....                                                                                                | 86 |
| Şekil 4.3. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> FESEM görüntüsü .....                                                                              | 87 |
| Şekil 4.4. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -3-CPTES FESEM görüntüsü .....                                                                     | 87 |
| Şekil 4.5. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol FESEM görüntüsü .....                                        | 88 |
| Şekil 4.6. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> EDX spektrumu .....                                                                                                  | 89 |
| Şekil 4.7. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> EDX spektrumu .....                                                                                | 89 |
| Şekil 4.8. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -3-CPTES EDX spektrumu .....                                                                       | 90 |



|                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 5.11. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Tween 80 TGA spektrumu .....                              | 115 |
| Şekil 5.12. As <sup>3+</sup> ve Mo <sup>6+</sup> geri kazanım grafiğine pH etkisi .....               | 116 |
| Şekil 5.13. As <sup>3+</sup> ve Mo <sup>6+</sup> geri kazanım grafiğine adsorban miktarı etkisi ..... | 117 |
| Şekil 5.14. As <sup>3+</sup> ve Mo <sup>6+</sup> geri kazanım grafiğine temas süresi etkisi .....     | 118 |
| Şekil 5.15. As <sup>3+</sup> adsorpsiyonu langmuir izoterm grafiği .....                              | 119 |
| Şekil 5.16. Mo <sup>6+</sup> adsorpsiyonu langmuir izoterm grafiği .....                              | 119 |
| Şekil 5.17. As <sup>3+</sup> adsorpsiyonu freundlich izoterm grafiği .....                            | 120 |
| Şekil 5.18. Mo <sup>6+</sup> adsorpsiyonu freundlich izoterm grafiği .....                            | 120 |
| Şekil 5.19. As <sup>3+</sup> adsorpsiyonu yalancı birinci dereceden hız denklemi grafiği ..           | 121 |
| Şekil 5.20. Mo <sup>6+</sup> adsorpsiyonu yalancı birinci dereceden hız denklemi grafiği ..           | 122 |
| Şekil 5.21. As <sup>3+</sup> adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden hız denklemi grafiği ....          | 122 |
| Şekil 5.22. Mo <sup>6+</sup> adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden hız denklemi grafiği ....          | 123 |

## TABLÖLER LİSTESİ

|                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tablo 4.1. $\text{Sb}^{3+}$ adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri .....                                   | 102 |
| Tablo 4.2. Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden denklemlerin kinetik modelleme parametreleri .....                        | 103 |
| Tablo 4.3. Analitik performans parametreleri .....                                                                                 | 104 |
| Tablo 4.4. $1 \mu\text{g.mL}^{-1} \text{Sb}^{3+}$ iyonu ekstraksiyonuna farklı ortak iyonların etkisi ...                          | 105 |
| Tablo 5.1. $\text{As}^{3+}$ ve $\text{Mo}^{6+}$ adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri .....               | 120 |
| Tablo 5.2. Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden denklemlerin kinetik modelleme parametreleri .....                        | 123 |
| Tablo 5.3. Analitik performans parametreleri .....                                                                                 | 124 |
| Tablo 5.4. $1 \mu\text{g.mL}^{-1} \text{As}^{3+}$ ve $\text{Mo}^{6+}$ iyonları ekstraksiyonuna farklı ortak iyonların etkisi ..... | 125 |

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu, Manyetik nanoparçacıklar, Ekstraksiyon, Önderiştirme, Ağır metal, Geri kazanım, ICP-OES.

Sunulan çalışmada, manyetik katı faz ekstraksiyonu için adsorban olarak farklı ligandlarla kaplanmış  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Ağır metal tayini için sentezlenen nanoparçacıklar, FESEM, EDX, XRD, FT-IR ve TGA ile karakterize edilerek USN-ICP-OES ile tayin edilmiştir. Çalışmada pH değeri, adsorban miktarı ve temas süresi ayarlanarak türlendirme ve zenginleştirme için optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, yabancı iyon çalışmaları ve analitik değer çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hedef metalleri taşıyan manyetik nanoparçacıklar, harici bir manyetik alan uygulanarak sulu çözeltiden kolayca ayrılabilirdiklerinden filtrasyon veya santrifüjleme gerekli olmamaktadır. Yöntem hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleriyle uyumludur. Ağır metal içeren örnekler, yöntemin doğruluğunu bulmak için analiz edilmiş ve geri kazanımlar %95-105 arasında bulunmuştur. Tüm deneylerde İndiyum iç standart olarak kullanılmıştır.

Yapılan ilk çalışmada,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklar  $\text{SiO}_2$ , (3-kloropropil)trioksilan ve 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol ile kaplanarak antimon türlendirmesinde kullanılmıştır. Çalışmada pH=9, 20 mg manyetik nanoparçacık ve 60 dakikalık temas süresi optimize edilmiş koşullar olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında  $\text{Sb}^{3+}$  sulu çözeltiden geri kazanılırken  $\text{Sb}^{5+}$  çözeltide kalarak türlendirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Zenginleştirme faktörü, ölçülebilir limit ve bağıl standart sapma değerleri sırasıyla 116, 4,5  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ve %1,03 olarak hesaplanmıştır.

Yapılan ikinci çalışmada,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklar polioksietilensorbitan monooleat (Tween 80) ile kaplanarak  $\text{As}^{3+}$  ve  $\text{Mo}^{6+}$  zenginleştirilmiştir. Çalışmada pH=2, 10 mg manyetik nanoparçacık ve 30 dakikalık temas süresi optimize edilmiş koşullar olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında  $\text{As}^{3+}$  ve  $\text{Mo}^{6+}$  ağır metallerinin sulu çözeltiden önderiştirilme işlemi gerçekleştirilmiştir. Zenginleştirme faktörü, ölçülebilir limit ve bağıl standart sapma değerleri sırasıyla  $\text{As}^{3+}$  için 35, 1,58  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ve %0,81,  $\text{Mo}^{6+}$  için 32, 3,43  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ve %1,36 olarak hesaplanmıştır.

# PRECONCENTRATION OF SOME METAL IONS WITH MAGNETIC SOLID PHASE EXTRACTION AND DETERMINATION BY USN-ICP-OES

## SUMMARY

Keywords: Solid phase extraction, Magnetic nanoparticles, Extraction, Preconcentration, Heavy metal, Recovery, ICP-OES.

The presented studies describe synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles coated with different ligands as adsorbents for magnetic solid phase extraction. Nanoparticles synthesized for heavy metal determination were characterized by FESEM, EDX, XRD, FT-IR and TGA and determined by USN-ICP-OES. Optimum conditions for speciation and enrichment were found by adjusting pH value, adsorbent amount and contact time. Also, adsorption isotherms, adsorption kinetics, foreign ion studies and analytical values were carried out. Magnetic nanoparticles (MNP) carrying the target metals are easily separated from the aqueous solution by applying an external magnetic field; therefore, filtration or centrifugation was not required. Both methods are compatible with Langmuir and Freundlich isotherm models. Samples that carried target metals have been analyzed in order to found accuracy of the method and relative recoveries were found between 95 and 105%. In was used as internal standard in all experiments.

In the first study,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were coated with  $\text{SiO}_2$ , (3-chloropropyl)triethoxysilane and 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol and used in antimony speciation. At pH=9, 20 mg of magnetic nanoparticles and 60 minutes contact time were found for optimized conditions and  $\text{Sb}^{3+}$  was retained from the aqueous solution while  $\text{Sb}^{5+}$  remained in solution. The enrichment factor (EF), limit of detection (LOD) and relative standard deviation (RSD) was calculated as 116, 4,5  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and 1,03%, respectively.

In the second study,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were coated with Tween 80 and used in  $\text{As}^{3+}$  and  $\text{Mo}^{6+}$  preconcentration. At pH=2, 10 mg of magnetic nanoparticles and 30 minutes contact time were found for optimized conditions. Under these conditions, heavy metals of  $\text{As}^{3+}$  and  $\text{Mo}^{6+}$  were preconcentrated in aqueous solutions. The enrichment factor (EF), limit of detection (LOD) and relative standard deviation (RSD) was calculated as 35, 1,58  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and 0,81% for As and 32, 3,43  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and 1,36% for Mo, respectively.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Antimon (Sb) günümüzde termoelektrik aletler, lehim, askeri malzemeler, yarı iletkenler, akü ve piller gibi yaygın bir çok kullanım alanına sahiptir. Bunların yanında AIDS ve kanser hastalıklarında ilaç yapımında da kullanılabilmektedir [1]. Antimonun bilinen bir biyolojik fonksiyonu olmamasına rağmen insan vücudunda kolaylıkla biriktiğinden deri ve akciğerlere hasar verebilirken, uzun süreli maruz kalmalarda ise kardio toksisite ve akciğer kanseri gibi ciddi hastalıklara sebep olabilmektedir [2]. Antimon toksisitesi türüne ve oksidasyon basamağına göre değişkenlik göstermektedir. İnorganik türler organik türlere göre daha toksikken üç değerlikli antimon türleri beş değerlikli antimon türlerine göre 10 kat daha zehirlidir. Bunun sebebi  $Sb^{3+}$  türünün vücutta bulunan bir çok proteinin sahip olduğu  $-SH$  grubu ile güçlü bağlar oluşturabilmesidir [3]. İçme suyunda bulunabilecek maksimum antimon derişimi Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından  $6 \mu g.L^{-1}$ , Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından ise  $20 \mu g.L^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu yüzden, farklı oksidasyon basamağına sahip antimon bileşiklerinin belirlenmesi önem arz etmektedir [4].

Arsenik (As), yer kabuğunun doğal bir bileşenidir ve havada, suda ve karada çevreye yaygın bir şekilde dağılmıştır. Arsenik, genellikle doğal kaynaklardan gelmekle birlikte aynı zamanda farklı endüstriyel süreçler ve tarımsal faaliyetler tarafından da üretilmektedir. Arsenik, endüstriyel alanda bir alaşım ajanı olmasının yanında cam, pigment, tekstil, kağıt, metal yapıştırıcılar, ahşap koruyucuları ve mühimmat üretiminde kullanılmaktadır. Arsenik ayrıca deri tabaklama işleminde ve düşük miktarlarda pestisitlerde, yem katkı maddelerinde ve farmasötiklerde kullanılır. Tütün kullananlar, tütünün toprakta bulunan doğal inorganik arsenik içeriğini biriktirebilmesinden dolayı arseniğe maruz kalabilmektedirler. Belirli limitlerin üzerinde maruz kalınması halinde zehirlilik gösteren arseniğin Dünya Sağlık Örgütü

tarafından içme suyunda izin verilen maksimum derişimi  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Yeraltı sularındaki arseniğin yüksek içeriği, dünyanın birçok bölgesinde önemli halk sağlığı sorunlarını temsil etmektedir. Maruz kalınan miktar ve sürelele bağlı olarak arsenik vücutta sayısız negatif etkiler göstermektedir. Yeme, içme ve sulamada kullanılan kirli su, arsenik kaynaklı halk sağlığı için en büyük tehdidi oluşturmaktadır. İçme suyu ve yiyeceklerden kaynaklı arseniğe uzun süre maruz kalma, kansere ve cilt lezyonlarına neden olabildiği gibi kardiyovasküler hastalık ve diyabet ile de ilişkilendirilmiştir. Erken çocukluk dönemi maruziyeti ise bilişsel gelişim üzerindeki olumsuz etkilerle ve genç yetişkinlerde artan ölümlerle sonuçlanabilmektedir. Anorganik arsenik türleri diğer türlere kıyasla daha kanserojendir [5,6].

Molibden (Mo) endüstride özel çelik imalatında, elektrik kontaklarında, bujilerde, x ışını tüplerde ve demir olmayan alaşımlarda yaygınlıkla kullanılmaktadır. Ayrıca molibden bileşikleri, tarımda ya tohumların doğrudan işlenmesi için ya da molibden eksikliğini önlemek için gübre formülasyonunda kullanılır. Molibden, hem hayvanlarda hem de insanlarda gerekli bir eser element olarak kabul edildiğinden 10 yaşı n üzerindeki insanlar için günlük 0,075–0,25 mg alınması tavsiye edilmiştir. Yeryüzünde yüzey suyu örneklerinin yaklaşık %30-35'inde bulunan molibdenin vücuttaki emilim hızı kimyasal formundan etkilenmektedir. Altı değ erlikli molibden oral uygulamalardan sonra kolayca emilirken dört değ erlikli molibden emilim göstermemektedir [7].

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) [8], elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ET-AAS) [9], atomik floresans spektroskopisi (AFS) [10], indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) [11] ve indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) [12-13] gibi bir çok farklı analitik teknik metal ve ametallerin zenginleştirilmesi ve türle ndirmesi için kullanılmaktadır. İ ndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) yüksek analitik performans ve çoklu element ölçüm imkanı sayesinde bu metotlar içerisinde yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, cihaz ultrasonik nebulizer ile birleştirildiğinde yüksek aerosol oluşum hızı dolayısıyla bazı elementler için 10 kat

daha düşük gözlenebilme sınırı elde edilebilmektedir [14]. Yine de, eser elementler doğal numunelerde çok düşük derişimlerde ve farklı matriks ortamında bulunduğundan dolayı ölçüm için bir önderiştirme işlemi uygulanması gerekmektedir.

Metal önderiştirme işlemleri için farklı metotlar kullanılabilir. Bunlardan bazıları sırasıyla çöktürme/ortak çöktürme [15,16], sıvı sıvı ekstraksiyonu [17,18], bulutlanma noktası ekstraksiyonu [19,20] ve katı faz ekstraksiyonu [21,22] metotları olarak sayılabilirler. Bunlar arasında katı faz ekstraksiyonu daha düşük atık üretimi, katı fazın tekrar kullanılabilmesi, organik çözücülerin az kullanılması, yüksek zenginleştirme faktörü sağlaması, matris etkisinin azaltılması gibi avantajları sebebi ile yaygın olarak kullanılmaktadır [23,24]. Son yıllarda manyetik nanoparçacıklar katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanılmış, hedef analitler için yüksek seçicilik ve geri kazanımlar elde edilmiştir [25,26]. Manyetik nanoparçacıklar nano boyutta olduklarından dolayı geniş yüzey alanına sahiptirler ve hedef analit ile kolaylıkla etkileşime girebilirler [27,28]. Ayrıca yüzeyleri istenildiği gibi modifiye edilebildiği için yüksek seçicilik sağlarlar [29,30]. Diğer yandan manyetik nanoparçacıklar çıplak halde bulunduklarında agregatlar oluşturabilirler, bu da yüzey alanı ve manyetik özelliklerinde azalmayla sonuçlanacağından adsorpsiyon kapasiteleri düşecektir. Kaplama işlemi ile seçiciliğin yanında nanoparçacığın kümelenmesi de önlenmektedir. [31,32]. Bütün bunlara ek olarak, manyetik nanoparçacıklar dışarıdan uygulanan bir manyetik alanla kolayca etkileşebildiklerinden dolayı çözelti ortamından kolaylıkla ayrılabilirler. Böylelikle, nanoparçacık uygulamalarında santrifüjleme ya da filtreleme işlemlerine gerek kalmamaktadır [33,34].

Yapılan ilk çalışmada manyetik nanoparçacıklar sırasıyla tetraetil ortosilikat (TEOS), (3-kloropropil) trietoksisilan (CPTES) ve 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (3-ATT) ile, ikinci çalışmada ise polioksietilensorbitan monooleat (Tween 80) ile başarılı şekilde kaplanmıştır. Sentezlenen nanoparçacıklar alan emisyon taramalı elektron mikroskopu (FESEM), enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX), x ışınları difraktometresi (XRD), fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) ve

termogravimetrik termal analiz cihazı (TGA) ile karakterize edilerek nanoparçacığın uygun şekilde kaplandığı ispatlanarak malzemelerin ortalama boyutu, termogravimetrik davranışları ve yüzey özellikleri incelenmiştir. 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol ile kaplanan nanoparçacıklar antimon türleştirmesinde, polioksietilensorbitan monooleat ile kaplanan nanoparçacıklar ise arsenik ve molibden zenginleştirmesinde başarılı şekilde uygulanmıştır.



## BÖLÜM 2. MANYETİK NANOPARÇACIKLAR

### 2.1. Giriş

İnorganik veya organik malzemelerden yapılan mikron altı moleküller nanoparçacıklar olarak adlandırılır ve küçük parçacık boyutu (1-100 nanometre (nm)) gibi özellikleriyle mikron boyutlu materyallere kıyasla birçok yeni özelliğe sahiptir [35]. Nanomalzemelerde, manyetik nanoparçacıklar (MNP) yalnızca süperparamanyetizma, yüksek duyarlılık vb. gibi ayrıcalıklı manyetik özelliklere sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda biyouyumluluk, kararlılık ve diğer birçok benzersiz fiziksel özelliklere sahiptir [36].  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkları ayırma teknolojisi [37], protein immobilizasyonu [38], kataliz [39], tıp bilimi [40] ve çevre uygulamalarında [41] yaygın olarak kullanılmaktadır.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkların tıbbi bilimlerde uygulanması ise hedeflenen ilaç / gen dağıtımı [42], biyosensör [43], manyetik rezonans görüntüleme (MRI) [44], kontrastı artırma [45] hipertermi [46], biyofotonikler [47], kanser hücrelerinin saptanması [48], tanı ve manyetik alan destekli radyoterapi [49] ve doku mühendisliği [50] gibi birçok alanda gerçekleşmektedir. Çeşitli uygulamalar ışığında,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkları hazırlamak için, ortak çöktürme [51], hidrotermal [52], piroliz [53], sol-jel [54], mikroemülsiyon [55], sonokimyasal [56], elektrodepozisyon [57] vb. gibi çeşitli sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Nanoparçacıkların boyut kontrolü, uygulamalarında her zaman büyük bir zorluk olmuştur ve istenen boyuta göre uygun bir hazırlama yöntemi seçilmelidir. Yüzey enerjilerini azaltmak için manyetik demir oksit nanoparçacıkların kümelenmesi çok kolaydır. Aynı zamanda, çıplak  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklar genellikle yüksek kimyasal aktiviteye sahiptir ve özellikle oksitlenmeye karşı hassastır, bu da genellikle manyetik özelliklerde bir düşüşe yol açar. Bu nedenle, manyetik nanoparçacıkların uygulama işlemlerini gerçekleştirebilmek için kararlılığını geliştirmek önemli bir adımdır ve yüzeyini fonksiyonlandırmak ana yollardan biridir.

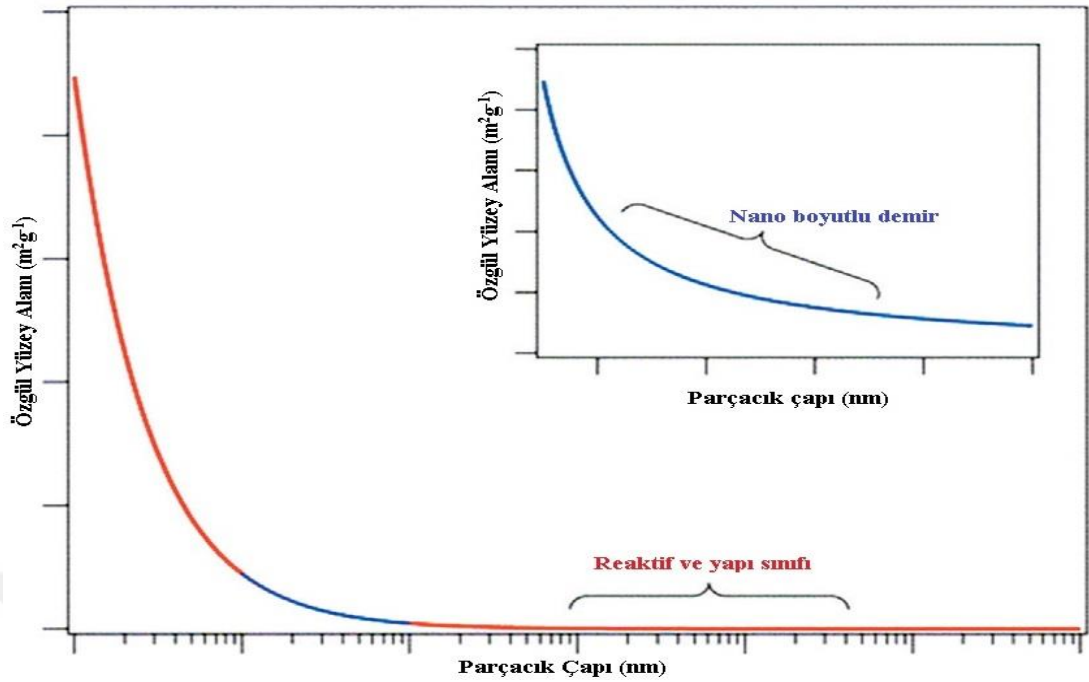
Yüzey fonksiyonlandırma stratejisi, kabaca organik ve inorganik materyallerin yüzey modifikasyonu olarak ikiye ayrılır. Pratik uygulamalarda, çoğu durumda koruyucu kabuğun  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkların kararlılığını ve dağılıbilirliğini geliştirirken fonksiyonlandırma için kullanılabileceği gösterilmiştir. Fonksiyonlandırılmış nanoparçacıkların, katalizör, biyoetiketleme ve biyoayırma uygulamalarında gelecek vadeden sonuçlar elde edilmektedir.

## 2.2. Manyetik Nanoparçacıkların Özellikleri

Manyetik nanoparçacıkların sahip oldukları manyetizma kullanımlarının açık bir nedenidir, fakat Fe bazlı nanoparçacıkların fizikokimyasal özellikleri de birçok uygulamada eşit derecede önemlidir. Parçacıklar arasındaki çekici manyetik etkileşimler nedeniyle kümelenme ve birikme kolayca meydana gelebildiğinden manyetik ve nano boyut davranışla ilişkili dezavantajlar ayrıca dikkat gerektirmektedir. Bu durumu yüzeyi pasifleştirme, yüzey aktif madde kullanma ya da korozyonu engellemek için farklı kaplamalarla işlevselleştirme yoluyla önleme çalışmaları parçacıkların temel özelliklerini değiştirir.

### 2.2.1. Fiziksel özellikler

Bir parçacığın boyutu nano ölçeğe düştükçe (özellikle 10 nm'nin altında), özgül yüzey alanı büyük ölçüde artar. Bu durum grafiksel olarak Şekil 2.1.'de gösterilmiştir [58]. Bu nedenle, parçacık boyutlarının mikro ölçekten nano ölçeğe indirgenmesi, analitlerin adsorpsiyon kapasitesini birkaç kata kadar artırabilir. Yapılan örnek bir çalışmada manyetik nanoparçacıkların boyutunun azaldıkça maksimum adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Burada, 300 nm boyutlu parçacıklar için  $21 \mu\text{mol.g}^{-1}$  olan adsorpsiyon kapasitesi 12 nm boyutlu parçacıklar için ise  $1532 \mu\text{mol.g}^{-1}$  olarak bulunmuştur [59].



Şekil 2.1. Fe ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ortalama yoğunluklarına göre hesaplanan çapın bir fonksiyonu olarak küresel parçacığın özgül yüzey alanı [58]

Bununla birlikte, doğal sulu bir ortamda pratik uygulama açısından, nanoparçacıkların daha küçük olması her zaman daha iyi performans göstereceği anlamına gelmez. Daha küçük manyetik nanoparçacıkları ayırmak ve ayrıca özellikle 10 nm'den küçük çapa sahip parçacıklarda düzensiz Brown hareketinin üstesinden gelmek için daha büyük manyetik alanlar gereklidir. Fiziksel sınırlamaların yanı sıra, yeterince yüksek manyetik alanlar oluşturmak, yerinde bir uygulama için çok maliyetli olabilir. Daha küçük parçacıklar ayrıca daha büyük bir yüzey serbest enerjisine sahiptir, bu parçacıkların temas eden bir yüzeyde birikmesi veya daha büyük parçacıklar halinde kümelenmesi için enerji bariyeri azalmaktadır. Birikme, nanoparçacığı uygulama sürecinde etkisizleştirirken kümelenme aktif yüzey alanını ve dolayısıyla adsorptif kapasiteyi büyük ölçüde azaltır. Kümelenme ayrıca nanoparçacık boyut dağılımının çokluğundan da etkilenir ve daha büyük bir boyut değişimi ile artış gösterir. Belirli uygulamalara ve ilgili malzemeye bağlı olarak, 10 ile 50 nm arasında çaplara sahip manyetik nanoparçacıklar performans, uzun ömür, kararlılık, maliyet ve üretim / uygulama kolaylığı gibi pratik koşullar sunarak çevresel ortamlarda kullanılır.

Küresel şekilli manyetik nanoparçacıklar, yüksek miktarlarda üretilibilmelerinin kolaylığı nedeniyle genellikle çevresel uygulamalarda kullanılmaktadır. Diğer yandan farklı uygulamalarda ilgi çeken küp şekilli manyetik nanoparçacıklar ise alternatif parçacık geometrisinin avantajlarını sunabilmektedir. Kübik nanoparçacıklar küresel nanoparçacıklara kıyasla yüzey-hacim oranında %25'lik bir artış gösterdiğinden, yüksek derecede reaktif yüzleri seçme yeteneğiyle çevresel uygulamalar için önemli faydalar sağlayabilmektedir. Ek olarak, kübik nanoparçacıklar artan bir doygunluk manyetizasyonu olasılığı ve daha yüksek reaktif alan yoğunluğu nedeniyle çevresel kirletici maddelerin hem ayrılmasına hem de uzaklaştırılmasına yardımcı olabilecektir. Bununla birlikte, bu potansiyel faydaların, artan kümelenme veya işlevselleştirmedeki zorluklar gibi parçacık şeklindeki değişikliklerle bağlantılı dezavantajlarla azalabilmesi mümkündür.

### 2.2.2. Manyetik özellikler

Nanoparçacığın sahip olduğu manyetizma, harici bir manyetik alan kullanarak kirletici bir maddenin çözeltiden ayrılmasını sağladığından çevresel uygulamalar için kullanışlıdır. Özellikle filtreleme ve santrifüjleme işlemlerini içerebilecek geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında, kirletici maddelerin ortamdan ayrılması için basit ve kullanışlı bir uygulamadır. Çoğu uygulama, tek mıknatıssal bölgeciklerden oluşan ve süperparamanyetik olan yeterince küçük ( $<50$  nm) manyetik nanoparçacıkları içerir. Bu iki sonlu boyutlu etki, daha yüksek manyetik momentler sağladığından ve uygulanan alanla birlikte nanoparçacık tarafından deneyimlenen manyetik kuvvet hem manyetik momenti hem de hacmiyle orantılı olduğundan, daha güçlü bir etkileşime yol açar. Tek mıknatıssal bölgecikli küresel nanoparçacığın teorik kritik boyutu manyetit için 128 nm altında olmalıdır, ferrimanyetik veya ferromanyetik nanoparçacıklar genellikle 10-20 nm'den küçük çaplar için süperparamanyetiktir [60].

Süperparamanyetik davranış, belirli bir engelleme sıcaklığı olan  $T_B$ 'nin üzerinde meydana gelir, bu noktada termal enerji anizotropi enerji bariyerini aşmak için yeterlidir. Bu, her biri uygulanan manyetik alana kolayca hizalanan sabit bir

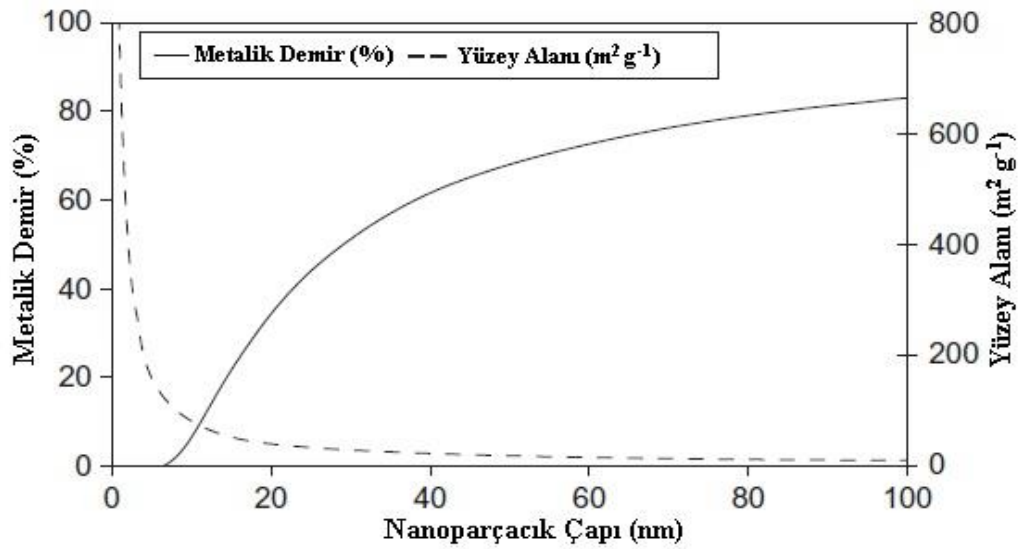
manyetik momente sahip dev paramanyetikler gibi davranan manyetik nanoparçacıklarla sonuçlanır. Bununla birlikte, alan kaldırıldıktan sonra nanoparçacıkların mıknatıslanması sıfır olur. Bu, manyetik ayırma uygulamalarında son derece önemlidir, çünkü uygulanan manyetik alan kaldırıldıktan sonra nanoparçacıkların çözelti içinde yeniden dağılması ve daha fazla işlem için kullanılabilmesi anlamına gelir.

Uzun boyutlu parçacıklar arası iç manyetik kuvvetler kümelenmeye yol açabildiğinden ve engelleme sıcaklığı hacimle orantılı olduğundan, daha büyük parçacıklar kümelenmeye küçük olanlara göre daha hassastır. Nanoparçacık sistemde kümeleşmeye katkıda bulunan baskın manyetik etkileşimler, küçük bir rol oynayan temas halindeki parçacıklar arasındaki doğrudan değişim etkileşimleri ile anizotropik dipol-dipol kuvvetlerinden kaynaklanır.

Geliştirilmiş bir yüzey-hacim oranına, yığın atomlara kıyasla artan yüzey atomlarının sayısı ve ayrıca bir yüzey katmanından oluşan parçacık hacminin fraksiyonu eşlik eder. Yüzey etkileri daha baskın hale geldikçe, nanoparçacıklar değerlik bandının daralması ve Fermi seviyesinde durumların yoğunluğundaki ilişkili bir artış gibi elektronik ve manyetik özelliklerde önemli değişikliklere uğrayabilir [61]. Bu parçacıklarda toplam atom sayısının %23'ü yüzeyde bulunduğundan, artış en dıştaki katmanların yörünge momentlerinin daha baskın rolüne dayandırılmıştır.

Manyetik nanoparçacıkların kaplanması, özellikleri üzerinde hem bireysel hem de toplu olarak büyük bir etkiye sahip olabilmektedir. Hemen hemen tüm koşullarda, atmosferik veya sulu ortamlara maruz kalan saf Fe nanoparçacıkları hızla doğal bir oksit tabakası oluşturarak ters spinel yapıda birkaç nanometre kalınlığındaki manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ve / veya maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) oluşturacaktır [20]. Bu katman, reaktiviteyi sınırlandırmanın yanı sıra, Fe ( $M_s$  (doygunluk manyetizasyonu)=218 emu.g<sup>-1</sup>, 300 K) ile karşılaştırıldığında Fe oksidin ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :  $M_s$ =92 emu.g<sup>-1</sup>; 300 K) daha düşük doygunluk manyetizasyonu nedeniyle parçacık manyetizasyonunu azaltacaktır. Daha küçük parçacıklar için oksit kabuğun hacimsel fraksiyonu arttıkça etki daha belirgin hale gelir (Şekil 2.2.). Yüksek momentli çekirdeğin özelliklerini korurken,

oksidasyonun etkilerini hafifletmenin bir yolu olarak, yüksek kaliteli Fe / Fe oksit çekirdek-kabuk nanoparçacıkların kontrollü büyümesi bu çalışmalarda temel olarak hedeflenmiştir [63]. Yapılan örnek çalışma, çekirdek-kabuk nanoparçacıkların ( $M_s=150 \text{ emu.g}^{-1}$ ), saf Fe oksit nanoparçacıklar ( $M_s=40\text{--}70 \text{ emu.g}^{-1}$ ) ile karşılaştırıldığında manyetik rezonans görüntülemeye kontrastı önemli ölçüde artırdığını göstermiştir [63]. Bununla birlikte, oksidasyon durumları arasındaki dönüşümle ilişkili kararlılık eksikliği, metal / metal oksit nanoparçacıkların çevresel (ve biyomedikal) uygulamalarda kullanılması için bir sorun olmaya devam etmektedir.



Şekil 2.2. Fe / Fe oksit nanoparçacığının yüzey alanı ve metal demir içeriğinin parçacık çapının bir fonksiyonu olarak değişimi [62]

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  gibi tamamen oksitlenmiş manyetik nanoparçacıklar da, daha fazla kararlılık ve yeniden kullanılabilirlik ile telafi edilen düşük manyetik özelliklerle, çok yönlülüğü ve üretim kolaylığını korurken, kirlетici maddelerin uzaklaştırılmasında da sıklıkla kullanılır. Bununla birlikte, yüzeydeki manyetik olarak ölü bir tabaka manyetizmayı yeniden azaltabileceğinden, oksidasyonun yüzey etkileri hala belirgindir. Bağlayıcı molekül ile metal arasında oluşan güçlü bağ elektronik yapıyı değiştirdiğinden işlevselleştirme, bir ferromanyetik çekirdeğin yüzeyindeki manyetik özellikleri de değiştirebilir. Bu etkileşim aynı zamanda yüzey atomlarının dönüşlerini etkili bir şekilde sabitleyebilir, böylece küresel bir parçacığın yüzeyi üzerinde net mıknatıslanma sıfır olur [64]. Koruyucu bir kabuk oluşturmak

için ön oksidasyonun yanı sıra, demir nanoparçacıkların reaktivitesini azaltmaya yönelik diğer yaklaşımlar, daha az reaktif metallerle alaşımlamayı veya inorganik bir kabukla kaplamayı da içerebilmektedir.

### 2.3. Manyetik Nanoparçacıkların Sentez Metotları

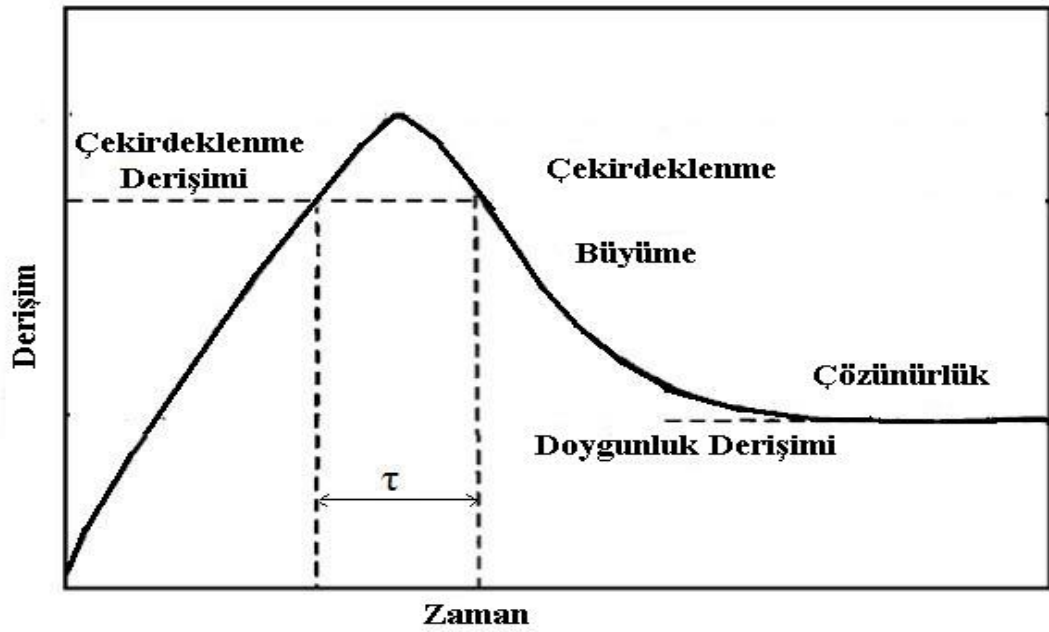
Günümüze kadar, birçok farklı alandaki potansiyel uygulamaları nedeniyle MNP'ların sentezi büyük ilgi görmüştür. MNP'lar, Fe, Co ve Ni saf metaller [65-67];  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [68-70] gibi metal oksitler;  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Cu, Ni, Mn, Mg, vb.) gibi ferritler [71,72]; ve FePt, CoPt [73,74] gibi metal alaşımları dahil olmak üzere bir dizi farklı bileşim ve faz ile sentezlenmişlerdir. Son birkaç yıl içinde, MNP'lar hakkında yayınlanan makalelerin büyük bir kısmında, şekil kontrollü, oldukça kararlı ve dar boyut dağılımlı MNP'ların sentezi için verimli yollar tanımlanmıştır. Günümüze kadar, MNP'ların sentezi için ortak çöktürme, mikroemülsiyon, termal ayrışma, solvotermal, sonokimyasal, mikrodalga destek, kimyasal buhar biriktirme, yanma, karbon arkı, lazer piroliz gibi çeşitli popüler sentez yöntemleri bildirilmiştir.

Monodağılımlı (~%5'lik bir kısmi standart sapma ile) parçacıkların hazırlanabileceği temeller, LaMer diyagramında gösterilmiştir. LaMer diyagramında [75] açıklandığı gibi, homojen çöktürme için derişim doygunluğu geçecek şekilde arttıkça çekirdeklenmenin oluştuğu noktaya ulaşılır. Parçacık büyümesi büyük olasılıkla atomların çekirdekler üzerine difüzyonu ve çekirdeklerin geri döndürülemez bir şekilde toplanmasıyla ortaya çıkmaktadır. Monodağılım oluşum gereksinimleri Şekil 2.3.'te gösterilen LaMer diyagramından anlaşılır.

- Çekirdeklenme hızı, konsantrasyonun yükselmeye devam etmemesi için yeterince yüksek olmalıdır. Bunun yerine, kısa sürede ( $\tau$  kısa) bir çekirdek oluşur.
- Bu çekirdeklerin büyüme hızı, konsantrasyonu ivedi bir şekilde çekirdeklenme konsantrasyon noktasının altına düşürmek için yeterince hızlı olmalıdır. Bu şekilde sadece sınırlı sayıda parçacık oluşur.

- Büyüme hızı yeterince yavaş olmalıdır, ancak büyüme süresi çekirdeklenme dönemine kıyasla daha uzundur. Bu genellikle sınırlı çekirdeklenme süresinden kaynaklanan dağılım boyutunu daraltır.

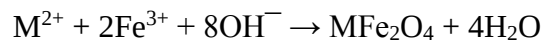
Böylelikle, bu faktörleri kontrol ederek, farklı boyutlara sahip monodağılımlı MNP'lar sentezlenebilir.



Şekil 2.3. Lamer Diyagramı [75]

### 2.3.1. Ortak çöktürme

Ortak çöktürme, sulu tuz çözeltilerinden MNP (metal oksitler ve ferritler) sentezlemenin kolay ve uygun bir yoludur. Reaksiyon oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıkta inert atmosfer altında bir baz ilave edilerek yapılır. Demir oksit nanoparçacıklar ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ya da  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ve ferritler genellikle sulu bir ortamda hazırlanırlar. Bu kimyasal reaksiyon şu eşitlikle yazılabilir:



Burada  $M$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  olabilmektedir. Yükseltgeyici olmayan oksijen ortamında 2:1 ( $Fe^{3+} / M^{2+}$ ) stokiyometrik oranla 8 ile 14 arasındaki pH seviyelerinde tam çökme beklenmelidir [76]. Manyetit nanoparçacıklar ( $Fe_3O_4$ ) normal koşullar altında çok kararlı değildir ve maghemit ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) olacak şekilde kolayca oksitlenebilir veya asidik bir ortamda çözünebilir. Maghemit ferrimagnet olduğundan, oksitlenmesi daha az problemdir. Bu nedenle, manyetit nanoparçacıklar, maghemite dönüştürmek için kasıtlı bir oksidasyona tabi tutulabilir [64]. MNP'ların boyutu, şekli ve yapısı, kullanılan tuzların türüne (örneğin klorürler, sülfatlar, nitratlar),  $M^{2+} / Fe^{3+}$  oranına, reaksiyon sıcaklığına, pH değerine, eklenen bazın tipine, ortamın iyonik kuvvetine, karıştırma hızına, azot gazının eklenme sıralamasına ve kabarcıklanmasına bağlıdır.

Yapılan çalışmalarda  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  oranı arttığında,  $Fe_3O_4$ 'ün öncüsü olarak büyük hidroksit parçacıklarının oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir, bu da  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkların boyutunda bir artışa neden olmuştur. Ayrıca,  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  molar oranının değiştirilerek parçacık çapının kontrol edilebilmesinin yanı sıra  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkların manyetik özellikleri de ayarlanabilir [77].

Sentezi etkileyen bir diğer en önemli faktör, genellikle 39 ile 78 mM arasında optimum değerlerde olan demir konsantrasyonudur [78].  $Fe_3O_4$  sentezinde,  $60^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda çöktürme, kolayca  $Fe_2O_3$ 'e dönüştürülebilen amorf bir hidratlanmış oksihidroksit oluştururken, daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları ( $> 80^\circ C$ )  $Fe_3O_4$  oluşumunu destekler [79]. Hızlı  $Fe_3O_4$  oluşumu için uygun pH fazla miktarda baz ilave edilerek elde edilir. NaOH yerine  $NH_4OH$  kullanılarak  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkları sentezlendiğinde daha iyi bir kristallik, daha yüksek doygunluk manyetizasyonu ve daha küçük parçacık boyutu gözlemlenebilir [80].

Bir diğer yapılan çalışmada manyetit nanoparçacıkların oluşumunda iyonik kuvvetin reaksiyon çözeltisine etkisi araştırılmıştır. Sonuçlara göre sulu bir çözelti içerisinde  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  NaCl ilave edilerek hazırlanan manyetit, ilave edilmeden oluşanlardan daha küçük boyutlarda sentezlenmiştir. Bununla birlikte, daha yüksek iyonik kuvvetli çözeltilerde sentezlenen daha küçük nanoparçacıklar, NaCl içermeyen çözeltilerde

hazırlananlardan daha düşük bir doygunluk manyetizasyonu sergilemişlerdir. Daha düşük manyetizasyon, daha yüksek iyonik kuvvetli ortamlarda hazırlandığında parçacıkların boyutundaki azalmaya bağlanır.

Karıştırma oranındaki artış, parçacık boyutunu küçültme eğilimindedir. Aynı şekilde, diğer bir işlem olarak baz reaksiyona eklendiğinde boyutta bir azalma ve polidağılım gözlenir.

Azot gazlarının çözelti içerisinde kabarcıklanması sadece manyetit nanoparçacıkların oksidasyonuna karşı koruma sağlamakla kalmaz, aynı zamanda oksijen giderimi olmayan yöntemlerle karşılaştırıldığında parçacık boyutunu da azaltır [81]. Reaksiyon karışımı oksijensizleştirilmediğinde ve işlemler azot gazı olmadan hava koşulları altında yapıldığında, hazırlanan nanoparçacıklar kırmızımsı kahverengidir, bu da güçlü oksidasyonun bir sonucu olarak nanoparçacıklardaki diğer demir oksit fazlarının kirlendiğini gösterir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  şu şekilde oksitlenebilir:



Bu, nano boyutlu parçacıkların manyetik özelliklerini kritik bir şekilde etkiler ve doygunluk manyetizasyonu, önceki reaksiyonlara kıyasla %35 azalır. Bu nedenle oksidasyonu önlemek için senteze  $\text{N}_2$  gazı eklemek gerekir. Ayrıca, alkali kaynaklar, güçlü karıştırma koşulları altında demir çözeltisi içine mümkün olduğunca çabuk dökülürse, siyah kolloid elde edilebilir, ancak elde edilen nanoparçacıkların boyut dağılımı genişir ve birkaç hafta sonra bile bir miktar çökme gerçekleşebilir. Bu, çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının yüksek olduğunu ve parçacık boyutlarının düzgün şekilde kontrol edilmediğini gösterir [82].

Sentez yönteminin basitliği açısından, ortak çöktürme en fazla tercih edilen yöntemlerdendir. Bu yöntemde reaksiyon sıcaklığı ve süresi, termal bozunma ve hidrotermal sentez gibi diğer yöntemlere göre daha düşüktür. Reaksiyon çözücüsü çevre dostudur (su), ayrıca reaksiyon verimi yüksek ve ölçeklenebilir. Ancak boyut dağılımı nispeten sınırlıdır ve boyut kontrolü iyi değildir.

### 2.3.2. Mikroemülsiyon

Yağ içerisinde su mikroemülsiyonu, tek tip boyutlu MNP'ları sentezlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikroemülsiyon, su, yağ ve bir amfifilik molekül olarak yüzey aktif madde adı verilen üç bileşenden oluşan izotropik ve termodinamik olarak kararlı tek fazlı bir sistemdir. Yüzey aktif molekülü, su ile yağ arasındaki ara yüzey gerilimini düşürerek şeffaf bir çözelti oluşumuna neden olur. Bir nanoreaktör olarak reaktifler içeren su nanodamlacıkları, MNP'ların sentezi için karıştırma, çöktürme reaksiyonu ve kümelenme işlemlerine izin veren hızlı birleşme sürecinden geçer. Su havuzunun şekli küreseldir ve yüzey aktif madde molekülleri nanodamlacık duvarını çevreler. Bu duvarlar, büyüyen parçacıklar için kafes görevi görür ve böylece çarpışma ve kümelenme işlemi sırasında parçacıkların ortalama boyutunu azaltır. Böylece, küre şeklindeki nanoparçacıkların boyutu, su havuzunun boyutu (su-yüzey aktif madde molar oranı) değiştirilerek kontrol edilebilir ve ayarlanabilir. Genellikle, daha yüksek su havuzu boyutu, daha büyük parçacık boyutu oluşmasına yol açar. İstenen reaktifleri içeren iki özdeş yağ içerisinde su mikroemülsiyonu karıştırıldığında, mikro damlacıklar sürekli olarak çarpışacak, birleşecek, tekrar kırılacak ve son olarak misellerde bir çökelti oluşacaktır.

Yapılan örnek bir çalışmada yağ içerisinde su mikroemülsiyonu ile hem kaplamasız hem de silika kaplı ultra ince (<5 nm) MNP'ların sentezi için sağlam bir metodoloji ve çok düzgün bir boyut dağılımı elde edilmiştir [83]. Deney aşamalarında mikroemülsiyonların hazırlanması için üç farklı noniyonik yüzey aktif madde (Triton X-100, Igepal CO-520 ve Brij-97) ile baz kaynağı olarak  $\text{NH}_4\text{OH}$  ve  $\text{NaOH}$  kullanılmıştır. Biri metal tuzları ve diğeri baz kaynağı içeren iki özdeş yağ içerisinde su mikroemülsiyonu karıştırılınca, mikro damlacıklar sürekli olarak çarpışacak, birleşecek, tekrar kırılacak ve sonunda misellerde bir çökelti oluşacaktır. Mikroemülsiyonlara aseton veya etanol gibi çözücülerin ilave edilmesiyle çökelti oluşur, karışımın süzülmesi veya santrifüjlenmesiyle çökelti ortamdan ayrılır. Yüzey aktif madde moleküllerinin kimyasal yapısına bağlı olarak, nanoparçacıkların yüzeyine adsorpsiyonun derecesi değişir. Brij 97 diğer yüzey aktif maddelerle karşılaştırıldığında, bitişik nanoparçacıklara bağlı oleil grupları arasındaki güçlü

hidrofobik-hidrofobik etkileşim nedeniyle, parçacık kümelenmesinde daha düzenli bir tarz gösterir. Mikroemülsiyonlar, çeşitli morfolojilere sahip tek dağılımlı nanoparçacıkları sentezlemek için kullanılabilir. Bununla birlikte, bu yöntem büyük miktarda çözücü gerektirir ve sentez verimi de düşüktür.

### 2.3.3. Termal ayrışma

Yüksek düzeyde monodağılımlı ve boyut kontrollü nanoparçacıklar,  $[M^{n+}(acac)_n]$ , ( $M = Fe, Mn, Co, Ni, Cr$ ;  $n = 2$  veya  $3$ ,  $acac =$  asetilasetonat),  $M^x(cup)_x$  ( $cup = N$ -nitrofenilhidroksilamin), organik çözücüler kullanılan karboliler ( $Fe(CO)_5$  gibi) ve yağ asitleri, oleik asit ve hekzadesilamin gibi yüzey aktif maddeler içeren organometalik öncüllerin yüksek sıcaklıkta ayrışmasıyla elde edilebilmektedir. Bileşiklerinde metalin sıfır değerlikli olduğu organometalik reaktiflerin termal ayrışması ( $Fe(CO)_5$  gibi) başlangıçta metal nanoparçacıkların oluşumuna yol açar, ancak ardından oksidasyon yapılırsa yüksek kalitede tek dağılımlı metal oksitler sentezlenmiş olur. Öte yandan, katyonik metal merkezleri içeren reaktiflerin ( $Fe(acac)^{3+}$  gibi) termal ayrışması doğrudan metal oksit nanoparçacıklar oluşturmaktadır.

Temel olarak, organometalik bileşikler, yüzey aktif maddeler ve çözücüler dahil olmak üzere başlangıç reaktiflerinin oranları, MNP'ların boyutunu ve morfolojisini kontrol etmek için belirleyici parametrelerdir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin yanı sıra ajitasyon süresi de boyut ve morfolojinin hassas kontrolü için çok önemli olabilmektedir [64].

Metal oksit MNP'lar da termal ayrışma yöntemi ile sentezlenebilir. Bugüne kadar bu amaçla iki farklı yaklaşım kullanılmıştır. İlk yaklaşımda, metal karbonil öncüllerinin hava kullanılarak oksidasyonu veya yüksek sıcaklıklarda oksitleyici kullanarak oksidasyon yapılması şeklinde termal ayrışmalar gerçekleştirilmiştir. İkinci yaklaşım indirgeyici ajanların yokluğunda katyonik metal merkezli reaktiflerin ayrışmasına dayanmaktadır. İndirgeyici ajanların varlığı, katyonik reaktifler kullanıldığında bile metal nanoparçacıkların oluşumuna yol açar [84].

Termal ayrışma, nanoparçacıkların boyut ve morfoloji kontrolü için bugüne kadar geliştirilmiş en iyi yöntem gibi görünmektedir. Ayrıca, üretim verimi yüksek ve ölçeklenebilirdir. Bununla birlikte, bu yöntemin en büyük dezavantajlarından biri, sentezden sonra yüzey işlemine ihtiyaç duyulmasının yanı sıra biyolojik alanlarda uygulama kullanımlarının kapsamını sınırlayan organik çözüner nanoparçacıkların üretimidir, ayrıca termal ayrıştırma yöntemleri genellikle karmaşık işlemlere yol açar veya nispeten yüksek sıcaklıklar gerektirir.

#### 2.3.4. Solvothermal sentez

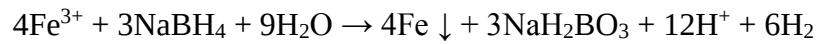
Hidrotermal olarak da adlandırılan solvothermal sentez, literatürde MNP'ların ve ultra ince tozların hazırlanması için kullanılan bir sentez yöntemidir [85]. Bu reaksiyonlar, basıncın 2000 psi'den ve sıcaklığın 200°C'den yüksek olacağı reaktörlerde veya otoklavlarda sulu ortamda gerçekleştirilir. Hidrotermal sentez işlemi, birçok farklı malzemeden kristal sentezlemenin başarılı yollarından biridir. Bu teknik aynı zamanda safsızlık içermeyen tek kristal parçacıkları sentezlemek için de kullanılmıştır ve bu işlemde oluşan taneler genellikle diğer işlemlerden elde edilenlerden daha iyi bir kristallığe sahip olmaktadır.

Yapılan örnek çalışmada  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacık sentezlemek için hidrotermal bir yöntem kullanılmıştır [86]. Buna göre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacık (40 nm) 140°C'de 6 saat sonunda sentezlenmiş ve 85,8 emu.g<sup>-1</sup> doygunluk manyetizasyonuna sahip olduğu bulunmuştur. Bu, karşılık gelen çıplak  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ünkinden biraz daha düşüktür (92 emu.g<sup>-1</sup>). Uygun hidrotermal koşullar altında oluşan iyi kristalize  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  taneciklerinin nano boyutlu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oluşumunda artan doygunluk manyetizasyonuna sebep olduğu düşünülmektedir. İyi kristalleşmiş parçacıklar daha ince bir yüzey katmanına, daha dar katyonik dağılıma ve daha az süpermanyetik gevşemeye sahiptir; bu, hidrotermal üretilmiş parçacıklarda doygunluk manyetizasyonunun artışı için açıklamak ve hidrotermal süreçteki farklı koşullardan manyetik özellik değişimini yorumlamak için kullanılabilir, çünkü bu durum parçacıkların farklı kristallığıne yol açacaktır.

Hidrotermal sentez tekniği çok yönlü olmasına rağmen, geleneksel hidrotermal yöntemin ana dezavantajlarından biri, herhangi bir sıcaklıkta yavaş reaksiyon kinetiğidir. Mikrodalga ısıtma, hidrotermal sentez sırasında kullanılabilir ve bunun kristalleşme kinetiğini artırdığı tespit edilmiştir [87]. Böyle bir birleşim, mikrodalga-hidrotermal yöntem olarak adlandırılır. Mikrodalga cihazların bir reaksiyon sistemine dahil edilmesinin ana avantajı, sentez için gereken aşırı hızlı kinetiği kolaylıkla sağlayabilmeleridir. Çözeltinin bölgesel aşırı ısınmasına bağlı olarak, hidrotermal koşullar altında mikrodalga ısıtma ile reaksiyon kinetiğinde iki dereceye kadar dramatik bir artış elde edilebilir.

### 2.3.5. Kimyasal indirgeme

Metal nanoparçacıkların hazırlanması için geliştirilen çeşitli sulu faz kimya yolları arasında, metal tuzlarının indirgenmesi en yaygın olanıdır ve reaksiyonlarda  $\text{NaBH}_4$  [88] gibi indirgeyici ajanları yaygın olarak kullanılmıştır. Çevresel iyileştirme alanında yaygın olarak kullanılan nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI), genellikle eşit hacimlerde  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{FeCl}_3$ 'ün karıştırılarak aşağıdaki reaksiyonu ile hazırlanmıştır:



Bu yöntemin en önemli avantajı kolaylığıdır. Çoğu kimya laboratuvarında basit kimyasal reaktiflerle güvenle yapılabilir. Ayrıca bu reaksiyon, oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilebilmektedir.

### 2.3.6. Sonokimyasal reaksiyonlar

Zaman alan diğer hazırlama tekniklerine rekabetçi bir alternatif olarak sonokimyasal yöntem, alışılmadık özelliklere sahip yeni malzemeler üretmek için yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Ultrasonun reaksiyona fizyokimyasal etkileri, sıvıda oluşan kabarcıkların büyümesi ve patlayarak çökmesinden kaynaklanan ses oyuklarından kaynaklanır. Kabarcıkların patlayarak çökmesi, gaz fazında adyabatik sıkıştırma

veya şok dalgası oluşumu yoluyla sınırlı bir sıcak nokta oluşturur. Bu sıcak noktalarda oluşan koşullar, 5000 K geçici sıcaklık, 1800 atm basınç ve  $1010 \text{ K.s}^{-1}$  üzerindeki soğutma hızı şeklinde deneysel olarak belirlenmiştir. Bu aşırı koşullar, yeni fazı oluşturmak için gereklidir ve yüksek monodağılımlı nanoparçacıkları hazırlamak için gerekli olan kümelenme önleyici etkiye sahiptir [89]. Yapılan bir çalışmada sonokimyasal ve ortak çöktürme yöntemleri kullanılarak  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP'lar sentezlenmiştir. İki yöntem kullanılarak elde edilen ürünlerin kristallliği ve manyetik özellikleri karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar, sonokimyasal yöntemle elde edilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP'ların ortak çöktürme yönteminden elde edilenlere göre daha yüksek kristallik ve doygunluk manyetizasyonuna sahip olduğunu göstermiştir [90].

### 2.3.7. Mikrodalga metodu

Mikrodalga kullanılan sentez yöntemi, hızlı hacimsel ısıtma, daha yüksek reaksiyon hızı, reaksiyon süresini kısaltma ve ürün verimini artırma gibi geleneksel ısıtma yöntemlerine göre avantajları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [91]. Yapılan örnek çalışmada  $\text{FeCl}_3$ , polietilen glikol ve  $\text{N}_2\text{H}_4.\text{H}_2\text{O}$  kullanarak manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ve hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) sentezlemek için basit mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılmıştır [92]. Buna göre  $\text{N}_2\text{H}_4.\text{H}_2\text{O}$  miktarının  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün son fazının üzerinde etkisi olduğu belirtilmiştir. Daha yüksek miktarlarda  $\text{N}_2\text{H}_4.\text{H}_2\text{O}$  kullanıldığında  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün tek fazı oluşmuş, ancak daha düşük miktarlardaki kullanımda ise ürün  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  karışımından meydana gelmiştir. Ayrıca nanokristallerin şeklinde ısıtma yönteminin de önemli bir rol oynadığı bildirilmiştir. Mikrodalga ısıtma ile hazırlanan  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparçacıklar elipsoidal şekilde iken, yağ banyosu ile düzensiz şekilli  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparçacıklar sentezlenmiştir.

Mikrodalgaların reaksiyon sistemine dahil edilmesinin ana avantajı, mikrodalgalı ısıtma altında çözeltilerin bölgesel aşırı ısınması nedeniyle kristalizasyon için son derece hızlı bir kinetik elde etmektir. Ortak çöktürme, termal ayrışma vb. gibi diğer tekniklerde kristalleşmenin iyileştirilmesi için yüksek enerji tüketiminin nedeni olan yüksek reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulur.

### 2.3.8. Kimyasal buhar biriktirme

Nanomalzemelerin hazırlanmasına yönelik gaz fazı yöntemleri, gaz fazından katı ürünlerin çökmesine neden olmak için uygulanan termal ayrışma (piroliz), indirgeme, hidroliz, kimyasal tepkime, yükseltgeme veya diğer reaksiyonlarla yapılmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme işleminde, reaktifleri içeren taşıyıcı gaz akımı, yüksek sıcaklıkta ( $> 900^{\circ}\text{C}$ ) vakum altında tutulan reaksiyon odasına bir gaz dağıtım sistemi tarafından sürekli olarak iletilir. Sentez ısıtılmış reaksiyon odasında gerçekleşirken ürünler nanoparçacık yapıları oluşturmak için birleşirler. Parçacıkların büyümesi ve kümelenmesi, reaksiyon odasının çıkışındaki iki fazlı gaz akımının hızlı genişlemesi yoluyla azaltılmaktadır. Sentezlenen nano tozların çeşitli yüksek saflıktaki gaz akımlarından sonraki ısı işlemleri, parçacık saflaştırma ve kristalizasyonu dahil olmak üzere bileşimsel ve yapısal değişikliklerin yanı sıra arzu edilen bir boyuta, bileşime ve morfolojiye dönüşüme izin verir [93].

### 2.3.9. Ark deşarjı

Çoğu karbon kaplanmış MNP, metal içeren reaktiflerin genellikle bir grafit elektrot içine delinmiş bir boşluğa yerleştirildiği ve ardından ark buharlaşmasına maruz bırakıldığı ark deşarj yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir [67]. Manyetik metal karbürler, bu yöntem kullanılarak karbon kaplanabilirler. Ark deşarj yöntemi ayrıca metal nanoparçacıkları bor nitrür (BN) [94] ile kaplamak için de kullanılmaktadır. Maalesef ark deşarj yöntemi, düşük sentez verimleri nedeniyle endüstriyel üretimde ihtiyaç duyulan büyük miktarlardaki nanoparçacıkların kaplanması için uygun değildir. Ek olarak, nano kaplamanın kalınlığının ayarlanmasının yanı sıra parçacık boyutlarının kontrolünde de zorluklar bulunmaktadır. Ürün genellikle farklı karbon formlarının karışımlarından oluştuğundan karbon kaplı MNP'lerin safsızlıklardan ayrılması zordur, her ikisi durum da yöntemi külfetli hale getirir.

### 2.3.10. Lazer piroliz

Lazer ışığı kullanılarak, gaz halindeki demir içeren reaktif ve akan bir gaz karışımını ısıtarak küçük, dar boyutlu, kümelenmemiş nanoparçacıklar sentezlenebilmektedir. Pirolizin deneysel koşulları ayarlandığında, manyetit nanoparçacıkların kristal boyutları, çok dar bir dağılımla 2 ila 7 nm aralığında değişmektedir. Demir bazlı nanoyapıların hazırlanmasında bir teknik olarak kullanılan lazer piroliz, yükseltgeyici olarak havanın ve enerji transfer maddesi olarak duyarlılaştırılmış demirpentakarbonil bazlı karışımlar ve etilenin kullanıldığı bir yöntemdir [95]. Yöntemin basit olması ve ortam koşulları altında çalıştırılabilmesi nedeniyle, karbon kaplı MNP sentezi bu yöntemle nispeten kolay bir şekilde ölçeklendirilebilmektedir.

### 2.3.11. Yanma sentezi

Karbon kaplı MNP'ların sentezlenmesi için bir diğer yöntem yanma sentezi uygulamalarıdır. Yapılan örnek bir çalışmada oksitlerin karbon yanma sentezi kullanılarak kobalt ferrit,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  kristal nanoparçacıklar (50-100 nm) üretilmiştir [96]. Yanma sentezi işlemlerinde, karbonların ekzotermik yükseltgenmesi,  $\text{CoO}$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ün katı reaktif karışımı boyunca yayılan ve onu kobalt ferrite dönüştüren bir termal reaksiyon dalgası oluşturmuştur. Sentezlenen nanoparçacığın yoğun  $\text{CO}_2$  emisyonunda ürünün gözenekliliğini ve kırılgenliğini artırdığı bulunmuştur. Ayrıca, ferrit  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  yapısına tam bir dönüşüm yalnızca ağırlıkça %12'yi aşan karbon derişimleri için elde edilmiştir. Kristal kobalt ferrit parçacıklarının büyümesine neden olan  $\text{CoO}$  ve  $\text{FeO}$  arasındaki katı hal etkileşimleri yanmanın erken döneminde başlamış ve yanma sonrası devam etmiştir. Beklendiği gibi, ortalama parçacık boyutu yükselen yanma sıcaklıklarıyla artar.

### 2.3.12. Tavlama

Ark deşarjı ve kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemlerdeki nispeten düşük üretkenlik, karmaşık fazların varlığı ve gaz fazı sentezlerinde karbon kaplanmış süperparamanyetik nanoparçacıkları safsızlıklardan ayırmanın zorluklarının aşılması

için, kimyasal bileşimin ve parçacık boyutunun yüksek derecelerde kontrol edilebildiği bir Fe/C kaplı MNP sentezi gerçekleştirilmiştir [97]. Yapılan çalışmanın benzersiz özelliği, karbon kaplanmış süperparamanyetik nanoparçacıkların yalnızca tek bir Fe-C katı çözeltisinin farklı sıcaklıklarda tavllanmasıyla farklı boyutlara ve dolayısıyla farklı manyetik özelliklere sahip olacak şekilde hazırlanabilmesidir. Ayrıca, ısıtılmanın 600°C gibi düşük sıcaklıklarda olması ve nanoparçacıkların çoğunun yaklaşık 8 nm boyuta sahip olmaları ve amorf bir karbon matrisine gömülmesi bu yöntemin diğer avantajlarından. Mükemmel demir nanoparçacıklara sahip malzemeler, oda sıcaklığında süperparamanyetik bir davranış gösterir. Bununla birlikte, 800°C gibi yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işleminden sonra, nanoparçacıkların çoğu yaklaşık 30 nm'lik bir boyuta sahip olmuştur ve grafitik karbon kabukları içine kapsüllenmiştir. Büyük demir nanoparçacıklara sahip malzemeler, oda sıcaklıklarında kalıcı bir manyetik davranış gösterir.

#### **2.4. Manyetik Nanoparçacık Kaplama Metotları**

MNP'lar, geniş bir özgül yüzey alanına, yüksek kimyasal reaktiviteye ve manyetik dipol etkileşimine sahip oldukları için oksidasyona ve kümelenmeye karşı hassastır. Ortam koşulları altında, nanoparçacıkların yüzeylerinde hızlı oksidasyon meydana gelir ve bu da parçacık özelliklerini önemli ölçüde değiştiren ince oksit katmanlarının oluşmasına yol açar. Nanoparçacıkların doğal olarak kümelenmesi, bu tür malzemelerin uygulamalarını engelleyen başka bir sorundur. Nanoparçacıkların belirli manyetik özelliklerini korumak, oksidasyon ve kümelenmeyi engellemek için kaplama işlemlerinin uygulanması önerilmiştir. Nanoparçacıkların kaplanması, karbon, silika, değerli metaller, metal oksitler, organik polimerler ve yüzey aktif maddeler kullanılarak başarıyla uygulanmıştır.

Manyetik bir koloid süspansiyonun kararlılığı, çekici ve itici kuvvetler arasındaki dengeden kaynaklanır. Manyetik parçacıkların kararlı hale getirilmesi ve kümelenmesinin engellenmesi, elektrostatik veya sterik itme olan iki itici kuvvetin biri veya her ikisi üzerinde oynayarak sağlanabilir.

### 2.4.1. Organik kaplamalar

Kümelenmeyi engellemek için, yüzey aktif maddeler ve polimerler, sentez sırasında veya sonrasında nanoparçacıkların yüzeyini pasifleştirmede sıklıkla kullanılır. MNP'ları organik ajanlarla sentez sırasında ya da sonrasında kaplamak için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. İlk yaklaşımda, nanoparçacıklar sentez sırasında kaplanmaktadır, bu yöntem ile parçacık boyutu büyümesi sınırlandırılabilir. Sentez sonrası kaplama yöntemi ise, polimerin veya yüzey aktif maddenin, sentezlendikten sonra manyetik parçacıklara kaplanmasından oluşur.

Nanoparçacıkları çözelti içerisinde dağıtmak ve bunları kararlı bir koloidal durumda tutmak için genellikle elektrostatik veya sterik itme kullanılabilir. Ayrıca, yüzey aktif maddeler veya polimerler, tek veya çift tabaka [98] oluşturmak için MNP'lar üzerine kimyasal olarak bağlanabilir veya fiziksel olarak adsorbe edilebilirler, bu da nanoparçacıklar üzerinde etkili olan manyetik ve van der Waals çekici kuvvetlerini dengelemek için itici (esas olarak sterik itme) kuvvetler oluşturur. Böylece, sterik itme ile, manyetik parçacıklar süspansiyon içinde kararlı hale gelir.

#### 2.4.1.1. Yüzey aktif maddeler

Nanoparçacıkların organik yüzey aktif madde tarafından yoğun şekilde kaplanması, parçacıkların hava ile oksitlenmesini önlemek için çok önemlidir. Yapılan bir çalışmada, oleik asit, laurik asit, trioktilfosfonik asit ve piridin gibi organik yüzey aktif maddelerin varlığında Co nanoparçacıkların sentezi gösterilmiştir [99]. Organik yüzey aktif maddeler arasında, oleik asit, karboksil grubu aracılığıyla metallerin yüzeyine güçlü bir şekilde bağlanabilen mükemmel bir kaplama ajanıdır. Yöntem çok sayıda metal için koloidal nanoparçacıkların sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan bir diğer çalışmada ise, manyetik Co nanoparçacıkların sentezi için bir dizi yüzey aktif madde (stearik asit, oleik asit ve elaidik asit) kullanılarak, MNP'ların boyutu, dağılımı ve havada kararlılığı kontrol edilmiş, kaplama maddeleri arasındaki fark ortaya çıkarılmıştır [100]. Sonuçlara göre stearik asidin nanoparçacık kararlılığı üzerindeki zayıf performansının esas olarak doğrusal

yapısına bağlanabileceği bulunmuştur. Oleik veya elaidik asitin aksine, stearik asit zincirinde C=C çift bağı yoktur. Olefinik asitler arasındaki çift bağı etkileşiminin, Co nanoparçacıkların yüzeyinde yoğun şekilde kaplanmış bir tabakanın oluşumuna yardımcı olabileceği görülmüştür. Bitişik moleküller arasındaki çift bağların üst üste binmesi, kapak katmanının sertliğini arttırmıştır. Yoğun şekilde kaplanmış yüzey tabakası, alifatik asitlerle oluşturulanlardan "daha sert" olduğu için, bitişik parçacıklar arasındaki mesafe kesin olarak belirlenecek ve parçacıklar sıralı diziler halinde kendi kendine organize olacaklardır. Ayrıca olefinik asitlerde çift bağı varlığından dolayı solventin buharlaşması sırasında çift bağları polimerize ederek ve çapraz bağlayarak manyetik jeller oluşturmak mümkündür.

#### 2.4.1.2. Polimerler

Son zamanlarda MNP'ları kararlı hale getiren polimerler giderek daha fazla ilgi görmektedir. Polimerler, itme kuvvetlerini yüzey aktif maddelerden daha fazla artırabilir. Hedeflenen amaç için iyi tanımlanmış bir malzeme kompoziti ve bunların dağılımları, yüzey üzerindeki bir polimer kaplama kullanımı söz konusu olduğunda çeşitli alanlarda yüksek uygulama potansiyeli sunmaktadır [101]. MNP'ları polimerlerle kaplamak için iki yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlardan birincisinde, makromoleküler zincirlerin parçacık yüzeyine geri döndürülemez bir şekilde kemisorpsiyonla bağlanmasıdır. Diğer yaklaşımda alternatif bir strateji olarak polimerizasyon, daha yüksek sayıda uca bağlı polimer zincirleri elde etmek için doğrudan parçacık yüzeyinden başlatılır. Yüzeyde başlatılan polimerizasyon, radikal, katyonik, anyonik, halka açma metatezi ve halka açma polimerizasyonu (ROP) dahil olmak üzere çeşitli polimerizasyon yöntemleriyle uygulanmıştır.

Literatürde MNP'ların kaplanması için hem doğal hem de sentetik polimerler kullanılmıştır. En yaygın kullanılan doğal polimerler dekstran, kitosan, nişasta, akasya sakızı ve jelatindir. En yaygın kullanılan sentetik polimerler ise polietilen glikol (PEG), polivinil alkol (PVA), polilaktit asit (PLA), aljinat, poliakrilik asit (PAA) ve polimetilmetakrilattır (PMMA).

İnce bir polimer kaplama, aşırı derecede reaktif MNP'ları korumak için yeterli değildir. Tek veya çift tabaka yüzey aktif madde veya polimer katmanları ile kararlı hale getirilen metalik MNP'lar havada kararlı değildir, asidik bir çözelti [102] ile muamele edilirlse manyetizasyonları kaybolur. Polimer kaplı MNP'ların bir başka dezavantajı, metalik çekirdeklerin olası katalitik etkisiyle daha da artan bir problem olan, kaplama tabakasının daha yüksek sıcaklıklarda nispeten düşük içsel kararlılığıdır. Bu nedenle MNP'ların bozulmaya karşı korunmasına yönelik başka yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

#### **2.4.2. İnorganik kaplamalar**

##### **2.4.2.1. Metal oksitler**

Manyetik parçacıkları korumaya yönelik çok temel bir yaklaşım, havaya duyarlı katalizörlerin pasifleştirilmesi olarak da uzun zamandır bilinen bir teknik olan saf bir metal çekirdeğin kontrollü bir oksidasyonunu gerçekleştirmektir. Demir nanoparçacıklar sulu çözeltilere maruz kaldıklarında, demir çekirdeğin dış yüzeyinde demir nanoparçacıkları daha fazla oksidasyona karşı kararlı hale getirebilen çoğunlukla demir oksitlerden ve hidroksitlerden oluşan bir tabaka oluşacaktır. Böylelikle demir nanoparçacıklar, hem demir oksitlerin (sorbent olarak) hem de metalik demirin (indirgeyici olarak) özelliklerini sergileyerek uygulamalarda çok faydalı olabileceklerdir [103].

MNP'ların metal oksit kaplama yoluyla korunmasının bir başka yolu, manyetik çekirdeğe göre farklı niteliklere sahip metal oksitler kullanmaktır. Bu amaçla günümüze kadar, titanyum oksit [104], zirkonyum oksit [105] ve alüminyum oksit [106] gibi metal oksitler manyetik demir oksit nanoparçacıklar için kaplama ajanı olarak kullanılmıştır. Bu metal oksitlerin yüzeyleri, biyolojik uygulamalar için çok faydalı olabilecek fosforile edilmiş moleküller ile kolayca modifiye edilebilir [107]. Bu metal oksitler arasında, alüminyum kaplı manyetik demir oksit NP'ların fosforile moleküllere karşı seçiciliği, titanyum ile kaplananlardan daha fazladır ve bu tür kompleksler geniş pH değerleri aralığında kararlıdır.

#### 2.4.2.2. Değerli metaller

Altın, kimyasallar veya biyomedikal ajanlar kullanılan işlemlerde belirli yüzey özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir kaplama malzemesidir. Çekirdekleri oksidasyona karşı korumak için değerli metallerin MNP'lar üzerine kaplanmasında kullanılan en yaygın teknikler, mikroemülsiyon [108] ve redoks transmetalasyon [109] reaksiyonlardır.

Yapılan bir çalışmada hidrojen tetrakloroaurat(III) trihidrat ( $\text{HAuCl}_4$ ) ve (3-aminopropil) trietoksisilan (APTES) kaplı  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  çözelti karışımı damla damla sodyum sitrat ilavesiyle sonolize edilmiş, böylelikle havada stabil manyetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  nanoparçacıklar basit ve hızlı bir şekilde sentezlenmiştir [110]. Nanoparçacığın çekirdeğinin manyetik özelliklerini potansiyel olarak azaltabilen bir diyamanyetik katman, kabuğu şekillendirmiştir. Aynı zamanda, manyetit nanoparçacığın, manyetik özellikleri üzerinde önemli etkiler olmaksızın diyamanyetik katman kaplamasıyla oksidasyonunu önlemek için yüzeyi pasifleştirilebilmesi ve kararlılığı artırması beklenmiştir. Çalışmada,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkların yüzeylerini Au ile kaplamanın manyetik davranışlarında ihmal edilebilir bir düşüşe neden olmadığı ispatlanmıştır. Altın kaplı demir oksit parçacıklarının sahip olduğu manyetizma, seçicilik ve kararlılık özelliklerinin birleşimi, manyetik ayırma, kontrollü salım ve hedefli ilaç dağıtımı gibi uygulamalarda gelecek vaad etmektedir.

#### 2.4.2.3. Silika

Manyetik bir çekirdek ve silika kaplamadan oluşan manyetik mikrokürelerin kaplama kalınlığı kolayca değişebildiğinden hem çözeltilerdeki hem de yapılar içindeki parçacıklar benzersiz manyetik tepkilere, düşük sitotoksitelere, kimyasal olarak kolayca değiştirilebilen yüzeylere ve iç parçacıklar arası etkileşimlerin kolaylıkla kontrolüne sahip olabilmektedir, bu nedenle silika kaplı nanomalzemelerle yapılan çalışmalar büyük ilgi görmüşlerdir. Silika kaplama, çözeltiyi çalışma pH aralığı boyunca anyonik hale getirir. pH aralığındaki kararlı negatif yükün 6-7 arasında olması arzu edilir çünkü bu, fizyolojik koşullarda çoğu biyomolekülün

negatif yüklü oluşunu taklit eder [111]. Ayrıca, silika kaplamalar sulu ortamda yüksek kararlılığa sahiptir (pH değeri çok düşük değilse). Silika saf  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oksidasyonunun önlenmesi için iyi bir kaplama olabilmektedir.

Demir oksit parçacıklarının yüzeylerinde silika kaplamalar oluşturmak için iki farklı yaklaşım araştırılmıştır. İlk yöntem, silikanın bir sol-jel reaktifinin hidrolizi ve yoğunlaşması yoluyla kaplamanın yerinde olduğu Stöber işlemine dayanmaktadır [112]. Diğer yöntem, çekirdek nanoparçacıklar üzerindeki silika kaplamasını sınırlamak ve kontrol etmek için misellerin veya ters misellerin kullanıldığı mikroemülsiyon sentezine [113] dayanmaktadır. Bu yöntem, mikroemülsiyon sistemi ile sentezlenen çekirdek-kabuk nanoparçacıkları ortamda bulunan büyük miktarda yüzey aktif maddelerden ayırmak için daha fazla çaba gerektirebilmektedir.

Güçlü manyetik duyarlılığa, yönlendirilmiş ve erişilebilir mezoporlara ve yüksek dağılılabirliğe sahip çekirdek-kabuk manyetik mezogözenekli silika mikro küreler oldukça değerlidir. Yapılan örnek bir çalışmada mezogözenekli silika-manyetik nanokompozitin kalıp destekli üretimi ve manyetik biyoayırımdaki uygulama potansiyeli bildirilmiştir [114]. Yapılan ölçümlerde silika-manyetit nanokompozit için yüzey alanının manyetit çekirdeğe göre 10 kat daha büyük olduğu gözlemlenmiştir ( $25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 'den  $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 'e artış). Yapılan bir diğer örnek çalışmada ise çekirdek-kabuk manyetik mezogözenekli silika mikro kürelerinin ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ ) hazırlanması için yeni bir yaklaşım geliştirilmiştir [115]. Elde edilen mikrokürelerin benzersiz mikro yapısı birçok uygulama için çok kullanışlı olabilmektedir. İlk olarak, ortadaki gözeneksiz silika tabakası, manyetiti zorlu uygulama durumlarında aşındırmaktan koruyabilmektedir. İkinci olarak, mezogözenekli silika kabuk, sadece çok sayıda fonksiyonel grubun tutulabilmesi için yüksek bir yüzey alanı ( $365 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) sunmakla kalmaz, aynı zamanda biyomakromoleküllerin ve hatta fonksiyonel nanoparçacıkların adsorpsiyonu ve kaplanması için de büyük erişilebilir gözenek hacmi sağlar. Üçüncü olarak, elde edilen mikroküreler, yüksek bir mıknatıslanma ( $53,3 \text{ emu.g}^{-1}$ ) ve süperparamanyetizmaya sahiptir, bu özellik manyetik momentlerin benzersiz dikey yöneliminden kaynaklanmaktadır. Mikrokürelerin mezogözenek kanallarına, dış

etkenler tarafından tetiklenen büyük nesnelerin adsorpsiyonunu ve salınmasını kolaylaştırmak için basitçe erişilebilmektedir.

Silika kaplı MNP'lar söz konusu olduğunda, tamamen yoğun ve gözeneksiz bir silika kaplama elde etmek zordur, bu nedenle özellikle bazik ortamlarda, sert koşullar altında bu nanoparçacıkların yüksek kararlılıklarını muhafaza etmesi zordur.

#### 2.4.2.4. Karbon

Karbon kaplanmış MNP'lar, küçük manyetik kümeler oluşturma potansiyelleri nedeniyle ferroakışkan uygulamalarında, manyetik rezonans görüntülemeye ve yüksek yoğunluklu manyetik veri depolama uygulamalarında son yıllarda önemli ölçüde ilgi görmüştür [116]. Karbon, kimyasal ve termal olarak daha kararlı, ucuz, hafif ve biyouyumlu olduğundan metal nanoparçacıkların kaplanması için en iyi yöntemlerden biridir. Ek olarak, karbon kabuk istendiğinde hidrojen veya oksijen gazı ile inceltilebilir ya da ortadan kaldırılabilir. Karbonun bu avantajları nedeniyle, karbon kapsüllü nanoparçacıkların hazırlanmasına yönelik, ark deşarj, kimyasal buhar biriktirme, yanma, titreşim lazer ayrıştırma ve metal komplekslerinin pirolizi gibi çeşitli yöntemler aktif olarak geliştirilmiştir.

Karbon-metal sistemlerine olan ilgi, kristal veya amorf karbon ile kaplanmış nanokristal metal parçacıklarının sentezlenme olasılığından kaynaklanmaktadır. Yapılan örnek bir çalışmada, karbon kaplı MNP'ların ultrasonik banyo yardımıyla 10 M HCl çözeltisinde sonikasyon yapılarak kararlılığı test edilmiştir [117]. Ultrasonikasyondan sonra yapılan Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopu (HR-TEM) analizlerinde kusurlu karbon kaplamalarına sahip MNP'lar gözlenmiştir, örneğin yaklaşık 200-300 nm boyutunda amorf karbon kaplı Fe-C nanoparçacıklar bulunmamaktadır. Tersine, grafit katmanlara sahip karbon kaplı MNP'ların HR-TEM görüntülerinde kusurlar bulunmamaktadır. Bu nedenle, grafitik kaplamaların, en azından amorf kaplamaya göre asitlerde daha iyi kimyasal kararlılığa sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Genel olarak, karbon kabuğun düşük grafitleşmesi, nispeten düşük çözelti sıcaklığından kaynaklandığı düşünülen düşük

lazer enerjisi koşullarında gözlemlenir. Böylece, son yıllarda Fe, Ni ve Co metallerinin ferromanyetik özelliklerinden ve amorf karbonun yeterince yüksek sıcaklıklarda grafitik karbona dönüşürkenki benzersiz katalizör yeteneklerinden dolayı karbon kaplı MNP sentezi ilgi görmektedir.

## 2.5. Manyetik Nanoparçacıkların Fonksiyonlama Stratejileri

Parçacıkların çevreleriyle etkileşimleri, yüzey işlevlerinden büyük ölçüde etkilenmektedir. MNP'ların ileri sentetik yüzey modifikasyonunu hedefleyen yöntemlerin geliştirilmesi, onları kimyasal olarak işlevsel kılmak ve çözünürlüklerini kontrol etmek için önemlidir, ayrıca MNP'ların farklı alanlarda geniş çapta uygulanması, çevresel etkilerini oldukça önemli hale getirmektedir. Çoğu uygulama, nanoparçacıkların kimyasal olarak kararlı, boyut olarak tek tip ve sıvı ortamlarda iyi dağılma kabiliyetine sahip olmasını gerektirir. Bu yüzden MNP'ların yüzeyi, uygun fonksiyonel gruplar veya moleküller ile işlevsel hale getirilmelidir. Günümüze kadar MNP'ların yüzey işlevselleştirilmesi için elektrostatik kemo-adsorpsiyon ve kovalent konjugasyon stratejileri kullanılmıştır.

Nanoparçacıkların yüzey işlevselleştirmesinde ligand eklenmesi ve yüzey ligand değişimi olarak iki genel yaklaşım vardır [118,119]. Ligand ekleme metodunda eklenen ligandlar, sentezlenmiş MNP'ların yüzeyini kaplayan orijinal ligandlarla çift tabakalı benzeri bir yapı oluştururlar. Ligand değişim metodunda ise orijinal ligand, güçlü bir kimyasal bağlanma yoluyla parçacık yüzeyine bağlanabilen işlevsel gruba sahip yeni bir çift işlevli ligand ile değiştirilir ve diğer fonksiyonel grup, MNP'ların daha fazla işlevselleştirilmesi için kullanılabilir.

Biyomedikal uygulamalar ve biyoanaliz için, nanoparçacıkları suda çözündürme ve yüzeylerini moleküller, proteinler, oligonükleotidler veya diğer hedefleme maddeleriyle modifiye etme yeteneği, MNP'ların yaygın olarak kullanılmasını sağlayan önemli adımlardandır. Diğer yandan, malzeme uygulamalarında kullanılan manyetik nanoparçacıklar geniş bir kimyasal işlevselleştirme ve çözücü uyumluluğu aralığı gerektirebilmektedir. Biyomedikal uygulamadaki çoklu işlevselliğin

potansiyel faydaları nedeniyle, çok işlevli MNP'lar tasarlanmak ve imal edilmek istenmektedir. Manyetik nanoparçacık tabanlı çok işlevli nanoyapıları imal etmek için iki strateji bulunmaktadır. Birincisi, antikorların, proteinlerin ve boyaların MNP'lara bağlanmasını içeren moleküler işlevselleştirilmedir. Diğer yöntem, MNP'ları kuantum noktaları (QD'ler) veya metalik nanoparçacıklar gibi diğer işlevsel nano bileşenlerle birleştirir. Sinerjik olarak birkaç özelliği sergileyebildikleri ve aynı anda birden fazla işlevi sağlayabildikleri için, bu tür çok işlevli MNP'ların biyomedikal uygulamalarda benzersiz avantajları olabilmektedir.

Katalizör uygulamaları için, genellikle demir oksit olmak üzere sentezlenen MNP'lar, tekrar kullanım amacıyla harici bir manyetik alan varlığında hızlı ve kolay bir şekilde geri kazanılabilirler. Ek olarak, gözeneksiz MNP'ların mevcut tüm yüzey alanlarının dışarıda olması nedeniyle iç difüzyon sınırlamalarından kaçınılabilmektedir. Bu nedenlerle uygulamalarda MNP'ların yüzeyi, çok çeşitli organik ve organometalik katalizörleri barındıracak şekilde işlevselleştirilerek gerekli uygulamalarda kullanıma sunulmuştur.

Ekstraksiyon ve geri kazanım uygulamaları için, bazen saf MNP'lar daha fazla işlevselleştirmeye ihtiyaç duyulmadan inorganik kirleticilerin geri kazanımında ve uzaklaştırılmasında kullanılabilmesine rağmen, genel olarak, sentezlenmiş MNP'ların hedef uygulama amaçlarında nanoparçacıklara bazı işlevsel grupların bağlanması için yüzeyinin modifiye edilmesi gerekir. Organik veya inorganik kirleticilerin ekstraksiyonu veya uzaklaştırılması için modifiye edilmiş MNP'ların hazırlanırken COOH, NH<sub>2</sub> ve SH gibi fonksiyonel gruplara sahip uygun reaktiflerle fonksiyonelleştirilmesi seçicilik uygulamalarında gerekli olmaktadır.

### **2.5.1. Protein immobilizasyonu**

Protein immobilizasyonu, zayıf kararlılık ve sert iyileşme gibi serbest enzimlerin katalitik uygulamasında karşılaşılan zorlukları çözmek için etkili bir araç olarak kullanılmaktadır. Protein immobilizasyonu için uygun immobilizasyon temelini seçilmesi hayati önem taşımaktadır. MNP'lar, benzersiz manyetik performansı

nedeniyle bu amacı gerçekleştirmek için yoğun bir şekilde kullanılmıştır ve MNP'lara dayalı olarak geliştirilmiş kararlılığa ve yeniden kullanılabilirliğe sahip, manyetik alan yardımıyla reaksiyon ortamından kolayca ayrılabilen çeşitli pratik ve ekonomik malzemeler üretilmiştir [120,121]. Proteinler MNP'lar üzerine fiziksel absorpsiyon [122], kovalent bağlanma [123] ve biyo-konjugasyon [124] şeklinde immobilize edilebilirler. Glutaraldehit, 1-etil-3- (3-dimetilaminopropil) karbodiimid hidroklorür (EDC) ve sodyum tripolifosfat (TPP) gibi birleştirme reaktifleri genellikle kovalent bağlanma yoluyla çok daha kararlı immobilizasyon elde etmek için kullanılır, çünkü bu yapıların fonksiyonel grupları, modifiye edilmiş MNP'ların ve proteinlerin fonksiyonel gruplarıyla aynı anda etkileşime girebilir. Yapılan örnek çalışmada, glikoz oksidaz glutaraldehit  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanoparçacıklarına kovalent olarak bağlanmış, oluşan yapı pH=7 ve 50°C'de 4570 U.g<sup>-1</sup> immobilize glikoz oksidaz aktivitesi göstermiştir [125]. Immobilize glikoz oksidaz, 45°C'de 6 saat sonra serbest enzim için sadece %20 kalan aktiviteye kıyasla başlangıç aktivitesinin %80'ini korumuştur. Altı kez tekrar kullanımdan sonra, immobilize glikoz oksidaz hala başlangıç aktivitesinin %60'ını korumuştur. Uzun süreli yapılan deneylerde ise 1 ay sürede 4°C'de ilk aktivitesinin %75'i sağlam kalırken, serbest enzim için bu oran %62'dir. Yapılan bir diğer çalışmada poliakrilamid (PAM) kaplı  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkların Hoffman bozunması sentezi yapılarak amin ile fonksiyonlandırılmış manyetik nanojel elde edilmiştir. Bağlanma reaktifi olarak EDC kullanılarak  $\alpha$ -Kimotripsin (CT) reaktif amino grupları ile etkileşerek manyetik nanojele kovalent olarak bağlanmıştır [126]. Bağlanma kapasitesi, BCA protein deneyi ile 61 mg enzim/g nanojel olarak belirlenmiştir. Immobilize CT'nin spesifik aktivitesi, serbest CT'nin %59.3'ü olan 0,93 U/(mg.dak) olarak ölçülmüştür. Immobilize CT, reaksiyon sıcaklığı 60°C'ye yükseldiğinde hala %60'luk bir kalan aktiviteye sahipken, serbest CT tüm başlangıç aktivitesini kaybetmektedir.

### 2.5.2. Biyoayırma

Manyetik ayırma, polipeptit/protein ayırma ve hücre ayırma için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Manyetik ayırma, zaman kazandıran, basit, kolayca otomatikleştirilen çeşitli avantajlara sahip bir tekniktir ve bir harici manyetik alanın

doğrudan basit şekilde uygulanmasıyla hedef bileşikleri ortamdan ayırmak için doğrudan kullanılabilir. Ayırma işleminde kullanılmak üzere  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  temelli kompozit nanomateriyaller oluşturmak için, çekirdek/kabuk mikroküreler genellikle çekirdek olarak bir  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve kaplama ajanı olarak diğer işlevsel malzemelerle üretilir [127]. Yapılan örnek çalışmada  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mTiO}_2$  mikroküreleri yüksek spesifik yüzey alanı ( $167,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), büyük gözenek hacmi ( $0.45 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ), uygun ve ayarlanabilir gözenek boyutu (8,6-16,4 nm) ve yüksek manyetik duyarlılığa sahip iyi tanımlanmış bir çekirdek/kabuk yapısı biçiminde sentelenmiştir [128]. Kompozit, fosfopeptitleri çok düşük molar oranında (1:1000), yüksek zenginleştirme kapasitesiyle ( $225 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$  kadar,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 'nin 10 katından fazla), aşırı duyarlı (tespit limiti fmol seviyesinde), mükemmel hızlı (5 dakikadan daha kısa sürede) ve yüksek geri kazanıma sahip şekilde (%93'e kadar) kompleks karışımlardan seçici olarak zenginleştirebilmektedir.

Proteinlerin daha etkili bir şekilde ayrılmasını sağlamak için,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  temelli kompozitler afinite kromatografisinde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır [129]. Afinite etkileşimlerinden yararlanılarak belirli proteinlerin saflaştırılması için stratejik olarak çeşitli yapılarla fonksiyonlandırılmış  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklar geliştirilmiştir. Hedef protein ilk olarak bir kompleks oluşturmak için modifiye edilmiş  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklar tarafından yakalanır ve daha sonra parçacıklar üzerindeki yakalanan hedef protein, farklı pH veya iyon kuvvetine sahip tampon çözeltisi uygulanarak metal iyon şelatlı MNP'lerden ayrıştırılır. Bu metal iyon şelatlı MNP'lar, genellikle adsorbe edilmiş proteini ve metal iyonunu sıyırmak için EDTA kullanılarak yeniden canlandırılır ve daha sonra geri dönüşüm için metal iyonları ile yeniden yüklenir.

### 2.5.3. Çevresel arıtım

Hızlı sanayileşme ve kentleşmenin bir sonucu olarak, özellikle su sistemlerine giren çeşitli kirleticiler, dünya çapında endişe yaratmaktadır. Çevresel numunelerin arıtımında verimli ve uygun maliyetli yöntemlerin geliştirilmesi, sürdürülebilir ekonomik ve sosyal kalkınma için önem taşımaktadır. Son derece küçük parçacık

boyutu, yüksek yüzey alanı-hacim oranı ve manyetizma nedeniyle MNP'lar, kirletici uzaklaştırma ve zehirlilik oranının azaltılması dahil olmak üzere çevre arıtımında yüksek performans göstermektedir [130,131].  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkların uygun yüzey kaplaması sadece geri kazanım kapasitesini ve afinitesini iyileştirmekle kalmaz, aynı zamanda desorpsiyon sürecini de destekler. Kirleticiler genellikle fiziksel adsorpsiyon, iyon değişimi, kimyasal bağ (kompleksleşme ve / veya şelatlaşma), hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetleri gibi etkileşimler yoluyla  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkların yüzeyine adsorbe olur. Yapılan örnek çalışmada sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ /kitosan kompoziti amarant ve tartrazin boyalarının uzaklaştırılmasında kullanılmış, amarant ve tartrazin boyalar için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 99.6 ve 47,3  $\text{mg.g}^{-1}$  olarak bulunmuştur [130]. Bir diğer çalışmada Hg'yi uzaklaştırmak için hazırlanan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkları silika kaplama üzerine (3-merkaptopropil) trimetoksisilan eklenerek tiol grupları ile fonksiyonel hale getirilmiş ve tiol parçalarındaki sülfür atomları yumuşak metal katyon  $\text{Hg}^+$  ile bağlanmak için ligand görevi görmüştür [131].  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkların gerçek örnek uygulamalarında stratejik kullanımında, ortak iyonlar, hümik maddeler, sıcaklık ve pH gibi karmaşık çevresel koşullar dikkate alınmalıdır.

#### 2.5.4. Biyomedikal kullanım

Uygun yüzey özelliklerine sahip MNP'lar, hedef ilaç verilimi, biyosensör, manyetik rezonans görüntüleme, hipertermi (yüksek ateşlilik), doku mühendisliği, manyetofeksiyon gibi çok sayıda biyomedikal ve biyomühendislik uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Tüm bu uygulamalar, bu nanoparçacıkların yalnızca yüksek manyetizasyon değerlerine değil, aynı zamanda dar parçacık boyutu dağılımına ve benzer yüzey topografisine sahip olmalarını gerektirir, böylece parçacıklar benzer fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Ayrıca, manyetik nanoparçacıklar biyomedikal uygulamalar için zehirli olmamalı ve biyoyumlu olmalıdır. Sonuç olarak, nanoparçacıklar üzerindeki yüzey kaplamalarının hem doğası hem de geometrik düzeninin vücuttaki nanoparçacıkların biyo dağılımı ve biyo-kinetiği üzerinde belirgin bir etkisi vardır.

### 2.5.5. Hedef ilaç verilimi

Süperparamanyetizma ve biyouyumluluk gibi eşsiz yetenekleri ve ihmal edilebilir yan etkileri nedeniyle, uygun yüzey modifikasyonlu MNP'lar ve konjuge hedefleme ligandları/molekülleri, ilaç verilim uygulamaları için önemli bir araştırma odağı haline gelmiştir. Geleneksel hedeflenmemiş ilaç verme yöntemleriyle karşılaştırıldığında MNP'lar, hedef bölgeye daha iyi özgünlük ve azaltılmış yan etkiler nedeniyle yetenekli ilaç taşıyıcılarıdır. MNP'lar tarafından taşınan ilaç, çok yüksek tedavi edici verimlilik elde etmek için istenen yerde yoğunlaştırılabilmektedir. Nanoparçacık yüzeyine basitçe fiziksel olarak bağlanan ilaçlar, nihai hedefe ulaşmadan önce hızlı bir şekilde salınma eğiliminde olduğundan, yeterli ilaç yükleme kapasitesi ve iyi taşıma elde etmek için manyetik ilaç verme sistemlerinde manyetik çekirdek ve kabuktan oluşan bir çekirdek-kabuk yapısı tercih edilir [132]. Yapılan örnek çalışmada, hazırlanmış  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  çekirdek-kabuk nanoparçacıklar, yaygın olarak kullanılan antikanser ajan doksorubincin (DOX) ile amid bağı aracılığıyla kaplanmıştır. Konjuge DOX nanoparçacıklardan 12 saat içinde salınabilir ve salınım işlemi düşük pH koşullarını tercih eder. Elde edilen süperparamanyetik DOX aşılınmış  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  çekirdek-kabuk yapıları nanoparçacıkların doygunluk manyetizasyon değeri  $49,3 \text{ emu.g}^{-1}$  olarak hesaplanmış ve bu nanoparçacıkların manyetik hedefleme ilaç verilim teknolojisi kullanılarak kanser tedavisinde büyük potansiyele sahip olduğu gösterilmiştir [133].

### 2.5.6. Biyosensör

MNP tabanlı biyoanalitik sensörler,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklarının floresan, metal, silika veya polimer gibi malzemelerle kaplayarak üretilmesinden oluşmaktadır. Yapılan örnek bir çalışmada  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklarının içsel peroksidaz benzeri aktivitesini ve nafion filmin anti-parazit kabiliyetini birleştirerek pratik bir glikoz biyosensörü geliştirilmiştir. Glikoz oksidaz basitçe  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkları ile karıştırılmış ve Pt elektrotu üzerinde kitosan ortamında glutaraldehit ile çapraz bağlanarak ince bir nafion film ile kaplanmıştır. Biyosensör, yüksek hassasiyet ( $11,54 \mu\text{A.cm}^{-2}.\text{mM}^{-1}$ ), düşük saptama sınırı ( $6.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ve iyi depolama kararlılığı göstermiştir [134].

Yapılan başka bir çalışmada çalışmada çift enzim sistemi oluşturmak için işlevselleştirilmiş  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkları yardımıyla florojenik bir substrat olarak amplex ultrared (AU) kullanarak belirli oksidaz substratların saptanması için yeniden kullanılabilir, tek aşamalı bir sistem geliştirilmiştir. Poli(dialildimetilamonyum klorür) ile modifiye edilmiş  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkları ve oksidazın bir kompoziti, AU'nun  $\text{H}_2\text{O}_2$  aracılı oksidasyonu yoluyla spesifik substratların kantifikasyonu için hazırlanmıştır. Reaksiyon süreci, 587 nm'de floresan yoğunluğu kontrol edilerek izlenmiştir ve minimum saptanabilir glikoz, galaktoz ve kolin derişimleri, glikoz oksidaz- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , galaktoz oksidaz- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve kolin oksidaz- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kompozitleri için sırasıyla 3, 2 ve 20  $\mu\text{M}$  olarak bulunmuştur [135].

### 2.5.7. Manyetik rezonans görüntüleme

Manyetik rezonans görüntüleme (MRI), uygulanan bir manyetik alan varlığında protonların davranışına, hizalanmasına ve etkileşimine dayanan, dokuların yapısını ve işlevini görselleştirmek için klinik tıpta yaygın olarak kullanılan müdahalesiz bir tıbbi görüntüleme tekniğidir [136]. Yapılan örnek çalışmada çözücüsüz ATRP kullanılarak iyi kontrol edilmiş özelliklere sahip poli (poli (etilenglikol) monometakrilat) (P(PEGMA)) - aşılınmış  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  çekirdek-kabuk nanoparçacıkları hazırlamak için nispeten basit ve ölçeklenebilir bir yaklaşım sunulmaktadır [137]. Bu şekilde elde edilen P(PEGMA) aşılı nanoparçacıklar,  $36,0 \pm 1,2$  nm'lik eşit hidrodinamik parçacık boyutuna sahiptir.  $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$  P(PEGMA) aşılı nanoparçacıklar içeren bir ortamda büyütülen makrofaj hücrelerinin morfolojisi ve canlılığı, nanoparçacıklar olmadan büyütülen hücrelerinkine benzer bulunmuştur, bu da bu nanoparçacıkların önemli sitotoksik etkilerinin olmadığını gösterir. P(PEGMA) aşılı MNP'ların  $T_2$  ağırlıklı manyetik rezonans görüntülemesi (MRI), sudaki nanoparçacık derişiminin artmasıyla manyetik rezonans sinyalinin önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Milimol Fe başına  $R_1$  ve  $R_2$  değerleri (boyuna ve enine gevşemeler) ve P(PEGMA) aşılı MNP'ların  $R_2/R_1$  değeri sırasıyla  $8,8 \text{ mM}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $140 \text{ mM}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ve 16 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, P(PEGMA) aşılı nanoparçacıkların spesifik biyo hedeflerin manyetik rezonans görüntüleme uygulamalarında büyük potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

### 2.5.8. Hipertermi

Manyetik indüksiyon hipertermisi, kanser dokularının manyetik gecikme kaybından dolayı ısının üretildiği alternatif bir manyetik alana maruz kalmasına dayanır. Manyetik parçacıklara maruz kalan kanser hücreleri 43°C'den yüksek bir sıcaklığa kadar ısınır ve bu sıcaklıkta kanser hücreleri yok edilirken normal hücreler hayatta kalabilir. Hipertermi için manyetik parçacıkların kullanıldığı birçok araştırma çalışması, çeşitli tümör tipleri üzerinde iyileştirici etkiler ortaya koymuştur [138]. Örnek çalışmada, oleik asit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ ) ve polietilen glikol ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PEG}$ ) ile kaplanmış  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  manyetik nanoparçacıklar ortak çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PEG}$ 'ün ortalama parçacık boyutları sırasıyla 12, 6 ve 8 nm olarak bulunmuştur.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$  tedavisiyle insan meme kanseri hücrelerinde (MCF7) %35'lik bir öldürme etkisi gözlemlenmiş ve bu, indüksiyonla ısıtmanın varlığında %65'e kadar artmıştır. Ancak, indüksiyonla ısıtmadan sonra MCF7 hücrelerini tedavi etmek için  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  veya  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PEG}$  kullanıldığında yalnızca %5 - %10'luk bir öldürme elde edilmiştir. İndüksiyon ısıtmalı/ısıtmasız sadece OA'in ( $0,088 \text{ mg.mL}^{-1}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ 'ten düşük bir derişim) veya PEG'ün ( $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) hücre canlılığı deneyleri üzerindeki etkisi, OA için ~%75 bulunmuştur ve bu, tek başına 1 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ 'ten (%35) daha yüksektir. Bununla birlikte, bu derişimdeki PEG, hücre toksisitesinde önemli bir değişiklik göstermemiştir. İndüksiyonla ısıtma altında yürütülen aynı kontrol deneyleri, hücre canlılığında önemli bir değişiklik göstermemiştir. Bu sonuçlar, modifiye edilmiş manyetik nanoparçacıkların yüzey özelliklerinin (örneğin lipofiliklik), kanser terapisindeki hipertermi uygulamalarını büyük ölçüde etkilediğini göstermiştir [139].

### 2.5.9. Doku mühendisliği

Doku mühendisliği, organ nakli krizinin üstesinden gelmek için ümit verici bir teknolojidir ve fabrikasyon doku eşdeğerleri, ilaçların ve toksinlerin etkilerini görmek için de kullanılabilir. Bilim adamları ve tıp uzmanları için, hücrelerin kusursuz olarak tahsis edildiği in vivo organlara benzer in vitro yapıları işlevsel organ olarak imal etmek büyük bir zorluk olmuştur. Bu amacı gerçekleştirmek için,

ilk olarak in vivo koşullara benzer şekilde işleyen üç boyutlu yapılar (iskeleler veya hidrojel)er) inşa edilmelidir [140]. Genellikle bir doku biyopsisinden izole edilen hücreler, in vitro olarak kültürlenir ve ardından üç boyutlu yapılara tohumlanır. Etkili bir hücre tohumlaması elde etmek ve kontrollü doku birleşmesi ile karmaşık doku oluşumunu sağlamak için, hücrelere manyeto yanıt veren özellikler sağlayan manyetik kuvvet temelli doku mühendisliği tekniği yapılmalıdır [141]. Manyetik parçacıkların dahil edilmesinin kompozit yapı iskelelerinin gözenekliliği, kararlılığı ve ıslatma özellikleri üzerinde önemli bir etkisi yoktur, bu da onları hücresel destek ve yetiştirme için uygun hale getirmektedir. Yapılan örnek çalışmada manyetik olarak duyarlı  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkları makro gözenekli bir aljinat iskeleye yerleştirilerek uyarıcı bir mikro ortam yaratılmış, bu da kapiler benzeri yapılardaki in vitro endotel hücre organizasyonunu oluşturmak için kullanılmıştır [142].

#### 2.5.10. Manyetofeksiyon

Manyetofeksiyon, manyetik bir alan varlığında hedeflenen hücrelere nükleik asitlerin (örn., DNA, rehber oligodeoksinükleotidler (AODN) ve girişimci küçük ribonükleik asitler (siRNA)) verilmesine dayanır [143]. Nükleik asitlerin viral vektörler kullanılarak iletilmesine transdüksiyon adı verilirken, viral olmayan vektörler kullanılarak yapılan iletimlere ise transfeksiyon adı verilir. Negatif yüklü nükleik asitler genel olarak hücre içi penetrasyona katkıda bulunabilen PEI veya protamin sülfat polimerleri gibi katyonik maddelerle kimyasal olarak modifiye edilmiş MNP'lar ile etkileşime girer. Harici bir manyetik alanının uygulanması, viral veya viral olmayan gen dağıtım vektörlerini yönlendirerek hedef hücrelere doğru hızlı ve verimli nükleik asit dağıtımını kolaylaştırır [144]. Nükleik asitler için uygun dağıtım sistemleri oluşturma konusunda önemli ilerleme kaydedilmiş olmasına rağmen, hücreler içindeki dahili işlem mekanizmasına ilişkin bilgiler hala belirsiz olduğundan nükleik asitlerin hedef teslimi potansiyel klinik uygulamalarında yer edinememiştir. Nükleik asit alımını ve dağıtımını yöneten süreçler, bunların hücre içi etkileşimleri, hücre içi trafiği ve hücrelerin içindeki nükleik asit etkisinin düzenlenmesi açıklığa kavuşturulamamıştır [143].

### 2.5.11. Gıda analizi

Gıda güvenliğini ve kalitesini sağlamak için gıda bileşenlerini ve gıda kirleticilerini doğru bir şekilde analiz etmek hayati önem taşımaktadır. Gaz kromatografisi (GC), kültür ve koloni sayımı, immünoassay, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve tandem kütle spektrometresi ile birleştirilmiş sıvı kromatografisi (LC-MS/MS) gibi sık kullanılan teknikler gıda analizi için çok büyük kullanım alanına sahip olmasına rağmen, bunların çoğu zahmetli, karmaşık, zaman alıcı ve pahalıdır, ayrıca bazı özel analitlere göre tatmin etmeyen belirlenme ve tespit edilebilirlik gösterir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gibi MNP'lar, yalnızca düşük toksisite, iyi biyouyumluluk, geniş özgül yüzey alanı, yüksek yük transfer kapasitesi ve harici bir manyetik alana sahip bir reaksiyon karışımından uygun ayrılma gibi benzersiz özelliklerinden dolayı değil, uygun yüzey modifikasyonundan sonra gıda kirleticilerinin ve gıda bileşenlerinin hızlı, son derece seçici ve hassas tespiti nedeniyle gıda analiz çalışmalarında özel ilgi alanlarından biridir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkları genellikle gıda analizi için tespit tekniklerinde elektrot değiştirici ve numune önderiştirici olarak iki şekilde yer alır [145].  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkları, PCR, immünolojik test, HPLC, LC-MS/MS ve optik yöntem dahil olmak üzere gıda analizi için birçok ölçüm tekniğinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan örnek çalışmada  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkların belirli antikorlarla konjugasyonu yoluyla süperparamanyetik nano-immünoboncuklar (SPM-NIB'lar) geliştirilmiştir. Hazırlanan SPM-NIB'lar, kontamine deniz ürünlü kaynaklı patojenlerden *Vibrio parahaemolyticus*'a karşı üstün koloidal kararlılık ve tersine çevrilebilir manyetik yanıt göstermiştir. Besiyer derişimi  $10^3$  CFU.mL<sup>-1</sup> olduğunda *Vibrio parahaemolyticus* hücrelerinin yaklaşık %80'i yakalanabilmektedir [146].

### 2.5.12. Katalizör

Heterojen bir yapıya kovalent bağlanmış yüksek katalitik aktiviteye sahip homojen katalizörlerin kolay bir şekilde ortamdan geri kazanılması ve yeniden kullanılması, kataliz araştırmalarında uzun zamandır amaçlanan hedeflerden olmuştur. Bu nedenle, hem homojen hem de heterojen katalizin avantajlarını birleştirmek için homojen

katalizörlerin heterojenleştirilmesine yönelik yöntemler geliştirmeye büyük önem verilmiştir. Bu yöntemler arasında, katalizörlerin organik polimer katılarına veya inorganik katılara bağlanması yaygın olarak kullanılmaktadır. Heterojen katalizörler geri dönüştürülebilir ve reaksiyon karışımlarından kolayca ayrılabilir olsalar da, homojen katalizörlerden önemli ölçüde daha az reaktif ve seçicidirler. Bu nedenle, bu sınırlamaların üstesinden gelmek için yeni yöntem ve stratejiler bulunması ihtiyacı vardır. Son yıllarda, MNP destekli katalizörler, heterojen katalizin sınırlandırılmasını iyileştirmek için yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Özellikle katalizörler mikrometre altı boyut aralığında olduğunda manyetik olarak yapılan ayırmalar, bir sıvı faz reaksiyonundan katalizörlerin geri kazanılmasını çapraz akış filtrasyonu ve santrifüjlemeden çok daha kolay hale getirir. Bu tür küçük boyutlu ve manyetik olarak ayrılabilir katalizörler, yüksek dağılım ve reaktivite avantajlarını kolay ayrılma ile birleştirebilirler. Pahalı katalizör veya ligandların tekrar tekrar kullanımı açısından, aktif moleküllerin MNP'lar üzerinde sabitlenmesi, katalizörlerin yarı homojen bir sistemde kolay ayrılmasına yol açar [64].

MNP'lar üzerine aşıl原因 katalitik bölgeleri kullanan çeşitli geçiş metali katalizli reaksiyon türleri arasında karbon-karbon çapraz birleştirme reaksiyonları, hidroformilasyon, hidrojenasyon ve polimerizasyon reaksiyonları bulunur. MNP destekli katalizörlerle ilgili diğer çalışmalar arasında karboksilat çözünürlüğü için enzimler, ester hidrolizi için aminoasitler ve Knoevenagel ve ilgili reaksiyonları teşvik eden organik amin katalizörleri yer alır. Yapılan örnek çalışmada benzeri görülmemiş aktiviteye ve geri dönüştürülebilirliğe sahip sağlam bir heterojen nükleofilik katalizör olarak kullanılmak üzere silika kaplı MNP'lar üzerine dimetilaminopiridin (DMAP) analogu sabitlenmiştir [147]. Hem organik hem de nanoparçacık katalizör bileşenlerinin kendine özgü kararlılığı ve geri kazanım kolaylığı nedeniyle, katalizörün yapılan çalışmada aktivite açısından fark edilebilir herhangi bir kayıp olmaksızın 30 kereden fazla geri dönüştürülmesi sağlanmıştır. Yüksek kullanıma sahip MNP'lara dayalı diğer heterojen katalizörlerin hazırlanmasına yönelik bu güçlü sabitleme stratejisinin potansiyelini daha fazla araştırmak için çalışmalar devam etmektedir.

## 2.6. Karakterizasyon Teknikleri

MNP'ların manyetik özellikleri ve çeşitli uygulamaları, büyük ölçüde hazırlanan nanoparçacıkların boyutuna, morfolojisine, yapısına ve yüzey fonksiyonel gruplarına bağlıdır. Bu nedenle, bu amaçla günümüze kadar çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

### 2.6.1. Boyut ve morfoloji

#### 2.6.1.1. TEM ve HR-TEM

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), parçacık çekirdek boyutunun belirlenmesinde rutin olarak kullanılır. Bu teknik, çekirdeğin kristal ve amorf kısımlar kısımlar dahil olmak üzere toplam parçacık boyutunu bildirir ve ortalama bir değer verir. Ayrıca, boyut dağılımı ve şekil hakkında ayrıntılar sağlar. Bununla birlikte, bu teknik, görüntü işleme yoluyla bir analize ihtiyaç duyduğundan istatistiksel olarak önemli sayıda parçacık üzerinde gerçekleştirilmelidir.

Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM) farklı olarak atomik düzenlemeye de erişim sağlamaktadır. Bölgesel mikro yapıları (kafes boşlukları ve kusurları, örgü saçakları, kayma düzlemi veya dönüş eksenleri gibi) ve kristal nanoparçacıkların yüzey atomik düzenlemesi HR-TEM ile incelenebilmektedir.

#### 2.6.1.2. SEM

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), mikrodan nano ölçeklere kadar hazırlanan parçacıkların morfolojisinin ve boyut dağılımının belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. SEM, çekirdek/kabuk nanoparçacıkların karakterizasyonu için iyi bir teknik değildir çünkü bu teknik, toplam parçacık boyutunu bildirir. SEM'in çözünürlüğü TEM'den daha düşüktür ve 20 nm'den küçük parçacık boyutuna sahip nanoparçacıklar için verimli değildir.

### 2.6.1.3. PCS

Dinamik ışık saçılımı olarak da adlandırılan foton korelasyon spektroskopisi (PCS), nanoparçacıkların boyutunu ölçmek için kullanılan yaygın bir tekniktir. Çözeltideki nanoparçacıkların difüzyon katsayısının belirlenmesi, karşılık gelen bir kürenin hidrodinamik yarıçapına ve koloidal çözeltinin polidağılımına erişim sağlar [148].

### 2.6.2. Yapı ve element analizi

#### 2.6.2.1. EDXD

Enerji dağıtıcı x-ışını kırınımı (EDXD), süspansiyon üzerinde gerçekleştirilmekle birlikte ince yapısal ayrıntıların bilgisini verir. EDXD, hazırlanan MNP'ların elementel analizi ve kimyasal bileşiminin belirlenmesi için de kullanılabilir. EDXD verilerinden, nanoparçacıkların yapısındaki elementlerin oranı tahmin edilebilmektedir.

#### 2.6.2.2. XRD

XRD spektrumları, üretilen materyalin kristalografik kimliğini, faz saflığını ve XRD profilindeki en belirgin pikin genişlemesine dayalı ortalama parçacık boyutunu belirlemek için kullanılır. Kırınım piklerinin genişlemesi, küçük parçacık boyutuyla ilgilidir. Ek olarak bir kırınım modelinde yoğunluk, deneysel ve referans pik yoğunlukları karşılaştırılarak bir karışımda oluşturulan MNP'ların oranını ölçmek için kullanılabilir.

### 2.6.3. Manyetik özellikler

MNP'ların manyetik özelliklerini ölçmek için birçok teknik mevcuttur. SQUID manyetometrisi [149] ve titreşimli örnek manyetometrisi (VSM) [150], örneğin net mıknatıslanmasını ölçmek için güçlü araçlardır. Çoğu geleneksel manyetizasyon

ölçüm cihazı gibi, her iki teknik de elemente özgü değildir, sadece tüm manyetizasyonu ölçer.

#### **2.6.3.1. VSM**

VSM, MNP'ların manyetizasyonunu, genellikle -3 ile 3 Tesla arasında uygulanan bir harici manyetik (H) fonksiyonu olarak ölçmek için kullanılır. Düşük ve oda sıcaklıklarında elde edilen VSM grafiğine bağlı olarak, MNP'ların manyetik davranışı belirlenebilir. Örneğin oda sıcaklığında, sıfır manyetik kalıcı mıknatıslanma (H sıfır olduğunda) anhisteretik döngü özelliği, MNP'ların süperparamanyetik olduğunu gösterir. Ayrıca, VSM eğrisinin yatay kısmından doygunluk manyetizasyonu ( $M_s$ ) belirlenebilir. Sonuç olarak, çekirdek/kabuk malzemelerinin pratik uygulamalarda kullanım için yeterli manyetik ve süperparamanyetizma özelliklerine sahip olması çok önemlidir; VSM, bir kabuğun  $M_s$  (doygunluk manyetizasyon) üzerindeki etkisini tahmin etmek için iyi bir tekniktir.

#### **2.6.3.2. SQUID**

SQUID manyetometrisi, manyetik özellikleri değerlendirmek için rutin olarak kullanılır. Uygulanan bir manyetik alan ile veya bu alan olmadan soğutulan parçacıklar için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak manyetizasyonun izlenmesi ve ardından parçacıkların bir manyetik alanın varlığında ısıtılması, karakteristik engelleme sıcaklığının belirlenmesini sağlar.

#### **2.6.4. Yüzey karakterizasyonu**

##### **2.6.4.1. XPS**

X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), MNP'ların yüzeyinde meydana gelen reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi için çok yararlı bir tekniktir. XPS spektrumları, yüzeydeki ilgili farklı elementlerin bağlanma özelliklerinin

belirlenmesinde çok faydalıdır. Ayrıca, MNP'ların kimyasal bileşiminde bulunan elementlerin yapısının yanı sıra türlenmesini doğrulamak için de uygulanabilir. XRD sonuçları ile birlikte XPS verileri, ürünün bileşimini ve yapısını kanıtlamaktadır.

#### **2.6.4.2. Zeta potansiyeli ölçüm cihazları**

Bir parçacığın yüzey özelliklerinin karakterize edilmesi, fizyolojik koşullar altında özelliklerin anlaşılması ve ayrıca konjügasyon kimyasının optimize edilmesi için gereklidir. Yüzey yükü, zeta ( $\zeta$ ) potansiyel analizi ile karakterize edilir. PZC (sıfır yük noktası) olarak da adlandırılan izoelektrik nokta, süspansiyondaki parçacıkların net sıfır yüküne sahip olduğu ve elektrik alanında hareketliliğin olmadığı pH'dır. Farklı kaplanan nanoparçacıkların izoelektrik noktası kaplama yapılan malzemeye göre değişim göstermektedir.

#### **2.6.4.3. FT-IR**

FT-IR spektroskopisi, herhangi bir organik molekülün fonksiyonel gruplarını belirlemek için yararlı bir araçtır. FT-IR, fonksiyonlaştırmanın her adımında farklı işlevsel grupların nanoparçacıklara bağlandığını doğrulamak için yaygın olarak kullanılmıştır. Örnek çalışmada, bir klorobenzen grubu ile işlevselleştirmeden önce ve sonra karbon kaplı kobalt nanoparçacıkların karakterizasyonu için IR spektroskopisi uygulanmıştır [151]. Klor fonksiyonlu manyetik nanoparçacıkların IR spektrumu, kloruz karbon kaplı manyetik nanoparçacıklarından büyük ölçüde farklıdır ve 4-klorobenzen grubunun pik özelliklerini göstermiştir. Bu gözlem, klorobenzenin grafit yüzeyindeki olası sorpsiyonunu açıklamaktadır.

#### **2.6.4.4. TGA**

MNP'ların yüzeyindeki bağlanma verimini ve kaplama oluşumunu tahmin etmek ve doğrulamak için (özellikle yüzey aktif maddeler veya polimerler) termogravimetrik analizler (TGA) gerçekleştirilmektedir. Örnek çalışmada demir oksit yüzeyi üzerine kaplanmış iki farklı yüzey aktif madde miktarının varlığını doğrulamak için TGA

ölçümleri kullanılmıştır [98]. Çalışmada, tüm çift tabakalı yüzey aktif madde kaplı parçacıklar ( $C_{10}/C_9-C_{13}$ ) için ısıtma eğrileri, tek tabakalı yüzey aktif madde kaplı parçacıklar için gözlemlenenden farklı bir model ortaya çıkaran iki farklı aşamalı kütle kayıpları ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, yüzey aktif madde kütle yoğunluğunu değerlendirmek için, yüzey aktif madde kaplamalarının belirli fraksiyonlarındaki kütle kayıpları belirlenmiştir. İki tabakalı yüzey aktif madde kaplı parçacıkların birinci ve ikinci aşamalar için ağırlık azalmaları, sırasıyla kaplamanın dış (ikincil) ve iç (birincil) tabakalarının kantitatif kütle kayıplarına atfedilmektedir.

## 2.6.5. Diğer teknikler

### 2.6.5.1. Alan akış yüzdürme

Monodağılımlı nanoparçacık materyalleri sentezlemenin zorluğu nedeniyle, MNP'ların polidağılımlı örneklerinin manyetik özelliklerini karakterize edebilen bir teknik büyük önem taşımaktadır. Manyetik alan akış ayırma (MFFF), türleri manyetik duyarlılıklarına göre ayırır ve nanometreden mikrometreye kadar boyutlara sahip malzemelere uygulanabilir [208,209]. MFFF, bir kılcal tüp içine enjekte edilen numunenin, onu birikim duvarına doğru zorlayan harici bir manyetik alan değişim derecesi ile etkileşime girmesine neden olur (daha yüksek alan kuvveti). Alanla güçlü bir şekilde etkileşime giren malzeme, kanalın duvarlarının yakınındaki daha yavaş akış hızlarıyla sınırlandırılırken, zayıf etkileşime giren malzemeler, kanalın merkezine doğru daha hızlı akış hızları elde etmektedir.

## BÖLÜM 3. AĞIR METALLER VE EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ

### 3.1. Metaller

Periyodik tabloda alüminyumdan (Al; Z=13) başlayıp polonyuma (Po; Z=84) kadar devam eden elementler metaller ve ametaller olarak iki gruba ayrılır. Bu grup içindeki iki istisna germanyum (Ge; Z=32) ve antimondur (Sb; Z=51). Şekil 3.1.'de periyodik tablodaki metaller ve ametaller sunulmuştur. Metalleri karakterize etmek için şunları belirtmek gerekmektedir:

- Sıvı olan cıva (Hg) dışında metaller katıdır.
- Parlak görüntülüdür.
- Elektriği ve ısıyı iyi iletirler.
- Biçimlendirilebilirler (kolayca ince tabaka haline getirilebilirler).
- Tüm metallerin periyodik çizelgedeki konumlarına bağlı olarak bir dizi elektron kaybetme eğilimi vardır ve bu durum kimyasal özelliklerini belirler.

|   | 1     | 2     | 3       | 4       | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     | 13     | 14     | 15     | 16     | 17     | 18     |
|---|-------|-------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 1 H   |       |         |         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 2 He   |
| 2 | 3 Li  | 4 Be  |         |         |        |        |        |        |        |        |        |        | 5 B    | 6 C    | 7 N    | 8 O    | 9 F    | 10 Ne  |
| 3 | 11 Na | 12 Mg |         |         |        |        |        |        |        |        |        |        | 13 Al  | 14 Si  | 15 P   | 16 S   | 17 Cl  | 18 Ar  |
| 4 | 19 K  | 20 Ca | 21 Sc   | 22 Ti   | 23 V   | 24 Cr  | 25 Mn  | 26 Fe  | 27 Co  | 28 Ni  | 29 Cu  | 30 Zn  | 31 Ga  | 32 Ge  | 33 As  | 34 Se  | 35 Br  | 36 Kr  |
| 5 | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y    | 40 Zr   | 41 Nb  | 42 Mo  | 43 Tc  | 44 Ru  | 45 Rh  | 46 Pd  | 47 Ag  | 48 Cd  | 49 In  | 50 Sn  | 51 Sb  | 52 Te  | 53 I   | 54 Xe  |
| 6 | 55 Cs | 56 Ba | 57 La * | 72 Hf   | 73 Ta  | 74 W   | 75 Re  | 76 Os  | 77 Ir  | 78 Pt  | 79 Au  | 80 Hg  | 81 Tl  | 82 Pb  | 83 Bi  | 84 Po  | 85 At  | 86 Rn  |
| 7 | 87 Fr | 88 Ra | 89 Ac * | 104 Rf  | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Ds | 111 Rg | 112 Cn | 113 Nh | 114 Fl | 115 Mc | 116 Lv | 117 Ts | 118 Og |
|   |       |       |         | * 58 Ce | 59 Pr  | 60 Nd  | 61 Pm  | 62 Sm  | 63 Eu  | 64 Gd  | 65 Tb  | 66 Dy  | 67 Ho  | 68 Er  | 69 Tm  | 70 Yb  | 71 Lu  |        |
|   |       |       |         | * 90 Th | 91 Pa  | 92 U   | 93 Np  | 94 Pu  | 95 Am  | 96 Cm  | 97 Bk  | 98 Cf  | 99 Es  | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr |        |

Şekil 3.1. Periyodik cetveldeki metaller ve ametaller

Tüm metal grubu ağır metaller, geçiş metalleri (nadir toprak ve uranyum ötesi dahil), alkali ve toprak alkali metaller olarak birkaç alt gruba ayrılabilir. Aşağıda, her bir grubun özellikleri özet bir biçimde sunulmuştur.

- Ağır metal terimi, nispeten yüksek yoğunluklu ( $5 \text{ g/cm}^3$ 'ten fazla) ve hafif metallere göre daha az reaktif olan metaller için kullanılır. Grup her zaman kesin olarak tanımlanmadığından, ağır metallerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu büyük bir özenle yapılmalıdır. Yapılan en popüler tanıma göre, 3. ve 16. gruplardaki 4. ve daha büyük periyotlardaki tüm metallerin ağır metal bloğunu oluşturduğunu söylenmiştir [153]. Genel anlamda bu grup şunları içerir: alüminyum (Al), antimon (Sb), arsenik (As), baryum (Ba), kadmiyum (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), bakır (Cu), altın (Au), demir (Fe), lityum (Li), nikel (Ni), kurşun (Pb), manganez (Mn), cıva (Hg), molibden (Mo), platin (Pt), rubidyum (Rb), gümüş (Ag), skandiyum (Sc), selenyum (Se), stronsiyum (Sr), kalay (Sn), titanyum (Ti), tungsten (W), uranyum (U), vanadyum (V) ve çinko (Zn). Ağır metaller yeryüzünde doğal olarak bulunmasına rağmen, ağır metal madenciliği, endüstriyel üretim ve kullanım, tarımsal kullanım ve ev uygulamalarında kullanım gibi insan kökenli faaliyetler, ağır metal kirliliğinin ana kaynaklarıdır.
- IUPAC terminolojisine göre, kısmen doldurulmuş bir d-elektron alt kabuğuna sahip herhangi bir elemente geçiş metali denir. Bu metaller periyodik tabloda 3 ile 12 arasındaki gruplarda bulunmaktadır. Buna karşılık, elektron elementleri bloğu (periyodik tablonun ana gövdesinin altında yer alan lantanitler ve aktinitler) iç geçiş metalleri olarak adlandırılırlar. Geçiş metalleri çok çeşitli yükseltgenme basamaklarına sahiptir. Geçiş metallerinin kompleks oluşumu, bu metallerin ayırımı için çok önemlidir. Daha geniş tanıma göre, bozuk para metalleri ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Au}^{3+}$ ) dahi genellikle geçiş elementleri olarak kabul edilmektedir. Grup 12 elementleri, kimyasal olarak sıklıkla geçiş elementlerine benzemelerine rağmen genellikle geçiş metalleri olarak kabul edilmezler.

- Periyodik tablonun s bloğundaki kimyasal elementler olan berilyum (Be), magnezyum (Mg), kalsiyum (Ca), stronsiyum (Sr), baryum (Ba) ve radyum (Ra) çok benzer özelliklere sahiptir ve toprak alkali metaller olarak adlandırılırlar. Tüm toprak alkali metaller ticari olarak değerlidir ve çok reaktif oldukları için doğada serbest metal olarak bulunmazlar.
- Alkali metaller lityum (Li), sodyum (Na), potasyum (K), rubidyum (Rb), sezyum (Cs) ve fransiyum (Fr)'dan oluşan periyodik cetvelin ilk grubunda yer alan elementlerdir. Alkali metaller, toprak alkali toprak metallere göre daha reaktiftir ve hiçbirisi serbest metal olarak doğada bulunmaz. Alkali metal bileşiklerinin çoğu (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH) ticari olarak önemlidir, bu nedenle bunların ayırma işlemleri birçok çalışmanın konusudur.

Metaller doğada her yerde bulunurlar ve insan sağlığı için gerekli olmakla birlikte modern sanayileşme ve kentleşme için kritik malzemeler olarak hizmet ederler. Demir gibi bazı metallerin vücuda alımı insan sağlığı için gerekliyken, diğer birçok metal toksiktir ve ishal, bulantı, astım, böbrek yetmezliği, farklı kanserler ve hatta ölüm gibi fiziksel sorunlara neden olabilirler [154]. Arsenik, kadmiyum, krom, cıva, kurşun ve arsenik metaloidler genellikle ağır metaller olarak bilinir ve büyük zehirlilik etkisine sahiptirler. DSÖ'ne göre bu metal iyonları için içme suyundaki maksimum limitler sırasıyla 10, 3, 50, 6 ve 10 µg.L<sup>-1</sup>'dir [155]. Arsenik çoğunlukla deri, solunum, kalp ve damar sistemlerini zararlı şekilde etkileyebilir. İnorganik arseniğin bulunduğu madencilik ve eritme alanlarında çalışan arseniğe maruz kalan kişilerde cilt ve akciğer kanseri riskinin arttığı bildirilmiştir [156]. Kadmiyum ve kurşunun sinir sistemini etkilediği bilinmektedir. Elektrikli cihazlarda, dış dolgularında, buhar lambalarında, lehimlerde ve x-ışını tüplerinde kullanılan cıva, biyolojik dokularla güçlü bir etkileşime sahiptir ve kanserojen, mutajenik ve teratojeniktir [157]. 2014 yılında gerçekleşen Flint su krizi, yaşlanan borulardan kaynaklanan kurşunun su kaynağına sızması ve içme suyunu kirletmesi sonucunda yaklaşık 100000 kişiyi etkilemiştir. Bu çarpıcı örnek, su sistemlerindeki ağır metallerin dikkatli bir şekilde takip edilmesinin ve bunları ayırmak ve uzaklaştırmak için yeni teknolojilerin araştırılmasının önemini göstermektedir.

Kobalt, bakır, demir ve çinko gibi diğer metaller daha yüksek tolerans sınırlarına sahiptir. DSÖ'ye göre içme suyundaki bakır için maksimum limit  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ 'dir [155]. İçme suyundaki demir ve çinko için hiçbir kılavuz değer verilmemekle birlikte bu elementlerin yüksek derişimleri yine de olumsuz sağlık etkilerine veya en azından tüketiciler için kabul edilemez bir su lezzetine neden olabilir [155]. Altın, platin ve nadir toprak elementleri dahil olmak üzere değerli metallerin endüstriyel atıklar gibi doğal ve ikincil kaynaklardan geri kazanılması, çıkarılması ve geri dönüştürülmesi de ekonomik, stratejik ve ulusal güvenlik değerleri açısından önemlidir. Bu kritik elementlerin metalurjide, biyomedikal ve elektronik endüstrilerinde önemli uygulamaları bulunmaktadır [158-159].

Metallerin farklı su kaynaklarından ekstraksiyonu ve uzaklaştırılması için mikrofiltrasyon, ortak çöktürme, koagülasyon ve flokülasyon, elektrokimyasal temizleme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, ozmoz, kristalizasyon ve damıtma, fotokataliz ve adsorpsiyon gibi farklı bir çok yöntem kullanılmıştır.

### **3.2. Ekstraksiyon Yöntemleri**

#### **3.2.1. Sıvı sıvı ekstraksiyonu**

Sıvı sıvı ekstraksiyonu, analitin iki karışmayan faz arasında ayrışmasına dayanır. Geleneksel sıvı sıvı ekstraksiyonu, organik çözücülerin eklenmesiyle sulu ortamdan metal türlerinin ekstraksiyonu ve geri kazanımı dahil olmak üzere ayırma ve önderiştirme için yaygın olarak kullanılmaktadır [17,18]. Bu tekniğin hızlı ekstraksiyon kinetiği, analitin belirli çözücüleri seçme yeteneği, büyük ölçekli ayırmaya uygunluk, kolay ve esnek uygulama gibi önemli avantajları vardır. Bu avantajlara rağmen geleneksel sıvı sıvı ekstraksiyonunun, potansiyel sağlık ve çevre tehlikeleri olan uçucu ve yanıcı organik çözücülerin yaygın kullanımı dahil olmak üzere çeşitli dezavantajları vardır. Ayrıca ekonomik açıdan bakıldığında, organik çözücülerin maliyeti ve bertarafı oldukça pahalıdır. Bu dezavantajlar basit, düşük maliyetli, hızlı, hassas ve doğru analizleri daha çevre dostu bir şekilde sağlayan yeni yöntemlerin benimsenmesi ile aşılabılır.

### 3.2.1.1. Çift sıvı fazlı sistemler

Çift sıvı fazlı sistemler, iki karışmayan sulu bazlı çözelti belirli bir sıcaklıkta karıştırıldığında oluşur [160]. Çift sıvı fazlı sistemlerde organik çözücüler gerekli olmadığından, geleneksel çözücü ekstraksiyonuna göre birçok avantajı vardır. Çift sıvı fazlı sistemler daha az zehirlilik etkisi gösterir, daha ekonomiktir, biyolojik olarak uyumludur ve daha az çevresel riske sahiptir. Ayrıca, suda çözünür özütleyiciler olarak çok sayıda inorganik anyon kullanılabilir ve bu da iki karışmayan sulu faz arasında metal iyonunun ayrışmasına neden olarak dehidratasyon etkilerini azaltır.

Çift sıvı fazlı sistemler, çeşitli mekanizmalarla oluşturulabildiğinden istenilen şekilde ayarlanabilir. Polimer-polimer, polimer-tuz, tuz-tuz, iyonik sıvı-tuz ve yüzey aktif madde bazlı sistemlerden oluşan çift fazlı sistemler bildirilmiştir. Bunlara ek olarak, diğer faz oluşturan bileşenler amino asitler, alkoller ve karbonhidratlardır. Çift sıvı fazlı sistemlerde, metal iyon ekstraksiyonunu etkileyen faktörler moleküler ağırlık ve polimer tipi, Gibbs serbest hidratasyon enerjisi, ortam pH'ı, bir ekstraksiyon ajanının varlığı veya yokluğu ve sıcaklık olarak sayılabilir.

İki fazlı bir sistemle her bir ekstraksiyon adımında hedeflenen metalin ortamdan ayrılması için, bir metal iyon karışımından sadece tek bir metalin ekstraksiyonunun oldukça seçici olması gerekir ve bunun da potansiyel olarak uzun ve maliyetli bir yöntemle yapıldığına dikkat etmek önemlidir.

### 3.2.1.2. Üç sıvı fazlı ekstraksiyonlar

Selüloz, enzimler, proteinler gibi organik makromoleküllerin ve metallerin ekstraksiyonu için üç sıvı fazlı ekstraksiyon yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yaklaşım, farklı organik çözücüler, polimerler, inorganik tuzlar, su veya iyonik sıvılardan oluşan üç karışmayan sıvı fazın kullanımına dayanmaktadır. Karışmayan fazların sayısı ikiden üçe yükseldiğinde, ayırma için gerekli adımlar azalmaktadır. Böylelikle, üç metal katyon aynı anda tek bir adımda ayrılabilir. Örneğin, iki



Bulutlanan yüzey aktif bakımından zengin faz, çeşitli inorganik maddelerin ekstraksiyonu ve önderiştirilmesi için işlev görür. Bu faz metal katyonları ekstrakte eder ve faz ayrılmasından sonra oluşan sulu fazda dağılır. Bulutlanma noktasının tespiti çeşitli tekniklerle (örneğin, ışık saçılımı veya parçacık sayımı, türbidimetri, refraktometri, termo-optik yöntemler ve viskozimetre) gerçekleştirilmektedir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, ağır metal giderimi için daha çevre dostu bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun diğer tekniklere göre temel avantajı, organik çözücüler yerine su kullanılmasıdır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun değiştirilmesi kolaydır, hızlıdır, minimum maliyet gerektirir ve yüksek analit geri kazanımı sunar.

### **3.2.3. Sıvı membran ekstraksiyonu**

Membran bazlı ekstraksiyon, nadir toprak elementlerinin geri kazanımı için, denge gerektirmeyen bir süreçtir [162]. Toplu sıvı membran, emülsiyon sıvı membran, destekli sıvı membran ve çukur fiber destekli sıvı membran gibi farklı sıvı membran türleri ile günümüze kadar birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Yaygın kullanılan metallerden (bakır, nikel ve kobalt) ve değerli metallerden (platin, altın) radyoaktif türlere (uranyum) kadar çeşitli metal iyonları sıvı membran teknikleri kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Organik çözücüler kullanıldığında membran kararlılığıyla ilgili problemler oluşabilmektedir.

### **3.2.4. Ortak çöktürme**

Atık su, düzenli olarak ağır metal iyonlarıyla kirlenen bir ortamdır. Çevreye güvenli bir şekilde yeniden girişini sağlamak için arıtılmış su, her metal iyonu için maksimum kirletici seviyesi adı verilen, kabul edilen seviyenin altında metal derişimleri içermelidir. Ortak çöktürme, büyük miktarlarda ağır metalleri inorganik atık maddelerden uzaklaştırmak ve çevrenin kirlenmesini önlemek için kullanılan uygun bir tekniktir [15,16]. Bu teknik, sulu çözelti içindeki çözünürlüklerini azaltmak için karşı iyonlar ekledikten sonra iyonik metal bileşenleri ortamdaki uzaklaştırır. Çözünmüş metaller, uygun pH koşulları altında çöktürücü bir ajan

tarafından çözünmez bileşenlere dönüştürülür. Düşük maliyet ve büyük hacimli atık sularda uygulama kolaylığı nedeniyle, metal ekstraksiyonu için ortak çöktürme üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Bununla birlikte, optimum çökeltme için pH'ı sabit tutamama, yüksek hacimde çamur üretimi ve düşük metal ekstraksiyon seçiciliği gibi dezavantajlar nedeniyle yaygın kullanımı sınırlıdır. Arıtma yöntemi, bertarafın çevre dostu ve uygun maliyetli kalması için toksik kimyasal çamur üretmemelidir.

### 3.2.5. Biyosorbent ekstraksiyonu

Biyosorbent ekstraksiyonu, ağır metallerin endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması için yaygın bir metottur. Bu işlemde geleneksel sorbentlere kıyasla kolayca elde edilebilen ve ucuz ölü biyokütle kullanılır. Maya, alg ve bakteri gibi suda yaşayan organizmalar, çözünmüş ağır metalleri ve çevrelerinde bulunan radyoaktif elementleri kolaylıkla adsorbe edebilmektedir [163]. Örneğin, adsorban olarak kullanılan ölü mantar, ekstrakte edilen metal ile artan zehirliliğe veya olumsuz çalışma koşullarına neden olmaz. Dahası, ölü kütle için hiçbir besin maddesine gerek yoktur ve genellikle anyonik formlarında olan bağlı metallerin geri kazanımı için nispeten basit zararsız işlemler kullanılır [164]. Doğal biyosorbentler, özellikle sınırlı finansal kaynaklara sahip gelişmekte olan ülkeler için metal gideriminde değerli düşük maliyetli alternatifler oluşturmaktadır. Ayrıca, kirlenmiş çevre alanlarından metallerin uzaklaştırılması için çevre dostu bitki arıtımı ve bitki ekstraksiyon yaklaşımlarının geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır.

Yapılan örnek çalışmada molibdatın ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) kitosan boncuklarla geri kazanımı için bir yöntem geliştirilmiş ve kitosan boncukların  $700 \text{ mg.g}^{-1}$  adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu hesaplanmıştır [164]. Böylelikle, düşük seviyelerde biyosorbentler için bile ağır metallerin etkili bir şekilde uzaklaştırılması, gelişen bir teknoloji olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, biyokütlelerin büyük miktarlarda bulunurluklarına rağmen, en uygun biyokütle türünün seçimi hala bir zorluktur. Biyokütle özelliklerindeki küçük değişiklikler, çeşitli metaller için önemli ölçüde

farklı etkileşimlere neden olabilir ve bu da yeni biyosorbent malzemeler tasarlamak için biyokütle özelliklerini değiştirme fırsatı sunar.

### 3.2.6. Katı faz ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu, çeşitli yöntemlerin ve adsorbanların kullanımına izin veren, birçok avantaja sahip yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [21]. Katı faz ekstraksiyonu metodu sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna göre daha az kimyasal ve zaman kullanımına gereksinim duyduğundan, daha çok kullanım alanına sahip olmuştur. Katı faz ekstraksiyonunda düşük miktarlarda özütleyici malzemeler kullanarak daha yüksek geri kazanım ve zenginleştirme faktörleri elde edilebilmektedir [22]. Metotta ekstraksiyon sürecini otomatikleştirmek mümkün olduğundan, pratik ve etkili bir ekstraksiyon yöntemi olarak kullanılabilir. Analitik cihazlar ile doğrudan ölçülemeyen analitlerin önderiştirme işlemleri için katı faz ekstraksiyonu uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Analitin katı fazın yüzeyine fizikokimyasal olarak sorpsiyonu yığın olarak absorpsiyon ve yüzey olarak adsorpsiyon olarak iki şekilde gerçekleşebilir. Bu sorpsiyon hareketlerine dayanan katı faz ekstraksiyonu denge dışı bir ekstraksiyon işlemidir. Van der Waals veya dipol-dipol intermoleküler kuvvetler gibi etkileşimler nedeniyle analit, adsorpsiyon mekanizmasında adsorbanın yüzeyinde tutulur. Adsorbat ve adsorban arasındaki kimyasal bağ olarak oluşan kovalent bağlar genellikle adsorpsiyon işlemiyle sonuçlanır. Herhangi bir kimyasal veya fiziksel bir etkileşim absorpsiyona neden olabileceğinden adsorbanları ortamdan uzaklaştırmak için uygun bir yöntem bulunması gerekmektedir [165].

Katı faz ekstraksiyonu metodunda örneğin ön işlemden geçirilmesi, kolonun şartlandırılması, örneğin yüklenmesi, kolonun yıkanması ve analitin ayrıştırılması olarak beş temel adım bulunmaktadır. Numune filtrasyonu ve pH ayarı gibi ön işlem teknikleri yöntemin etkinliğini artırmak için kullanılmaktadır. pH ayarlaması ile analitlerin sorbent tarafından tutulması artırılabilir. Numunelerdeki asılı taneciklere göre nispeten daha küçük olan sorbent gözeneklerinin filtrasyon yoluyla tıkanmasını önlemek için bu maddelerin numuneden uzaklaştırılması gerekmektedir. Yapılan

kolon koşullandırması ile emici yüzeyde bulunabilecek kirlilikler, uygun çözücülerin kolondan akıtılmasıyla uzaklaştırılabilmektedir. Ayrıca, şartlandırma aşaması ile sorbentin aktive edilip hazırlanması da sağlanır. Analitlerin sabit ve yeterli bir akış hızında tutulmasını mümkün kılacak şekilde numune yükleme işlemi gerçekleştirilmelidir. Girişim yapan iyonlar uygun çözücü ile analit elüsyonundan önce yıkama adımıyla uzaklaştırılırken analit kolon içinde kayba uğramadan tutulmuş şekilde kalmalıdır [166].

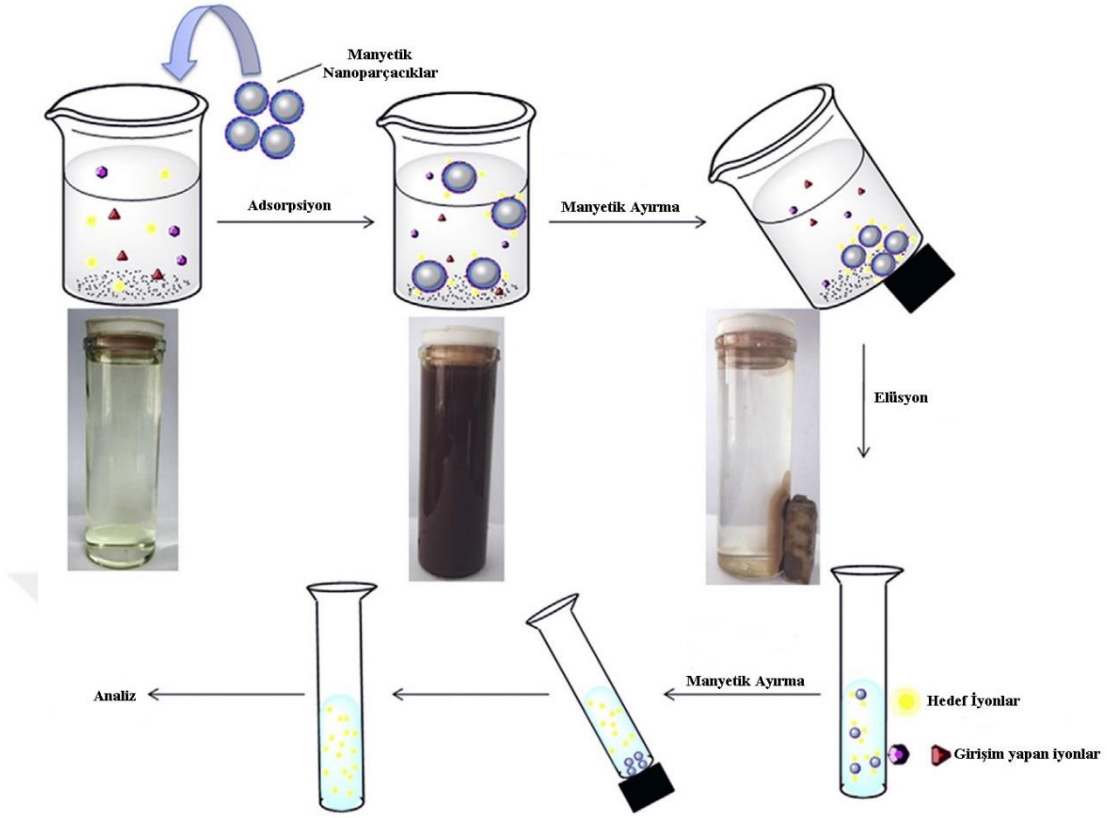
Katı faz ekstraksiyonunda seçilen sorbent, analitin tutulmasının yanında sorunsuz elüsyona izin vererek yüksek geri kazanım sağlamalıdır. Katı faz ekstraksiyonunda kullanım için mevcut sorbentler düşük özgülüklü, inorganik oksit ve sınıfa/bileşiğe özgü sorbentler olarak üçe ayrılmıştır. Sıvı numuneler için ideal ters fazlara sahip modifiye edilmiş silikalar ve gözenekli polimerler düşük özgülüklü sorbentlere örnek olarak verilebilir. İnorganik oksit sorbentler ise ince silisli toprak, alümina ve silika jelden oluşur. Katı faz ekstraksiyonu grubunun son örneği ise kontrol erişimli sorbentler ve iyon değiştirici sorbentlerdir. Bu tip sorbentler kullanılarak numuneden zenginleştirmeyi ve geri kazanımı artırmak için belirli bir analite uyacak uygun bir sorbent seçilebilir.

#### **3.2.6.1. Manyetik katı faz ekstraksiyonu**

Kendilerine has bazı özelliklerinden dolayı manyetik nanoparçacıklar son yıllarda katı faz ekstraksiyon uygulamalarında yer bulmaktadır [25,26]. MNP'lar geniş yüzey alanına sahip olduklarından hedef analitler için genellikle yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir [27,28]. Ayrıca, MNP'lar, bir numune matrisinde seçici bağlanma bölgelerine sahip dağılma yeteneği veren moleküllerle işlevselleştirilebileceğinden herhangi bir belirli molekölü hedefleyebilirler [29,30]. Son olarak ise manyetik özelliklere sahip olduklarından filtrasyona veya santrifüje gerek duymadan harici bir manyetik alan uygulanarak sulu çözeltilerden kolaylıkla ayrılabilirler [33,34].

MNP'ların katı faz ekstraksiyonu sorbenti olarak ilk kullanımı, seçilen boyaların önderiştirilmesi için reaktif bakır ftalosiyanın boyası ile immobilize edilmiş silanize manyetitle gerçekleştirilmiş ve "Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu" olarak isimlendirilmiştir [167]. Bu teknik aynı zamanda MNP yardımcı Dağılımlı Katı Faz Ekstraksiyonu (MNP-dSPE) olarak da bilinmekte olup analitlerin manyetik sorbentler kullanılarak büyük numune hacimlerinden ayrılması ve izolasyonuna dayanmaktadır [168]. Temel olarak analitlerin manyetik sorbentler kullanılarak büyük numune hacimlerinden ayrılması ve izolasyonuna dayanan manyetik katı faz ekstraksiyonunda sorbentlerin paramanyetik özellikleri, analitlerin harici bir manyetik alan kullanarak çözeltilerden kolay ve hızlı ayrılması sayesinde mevcut numune hazırlama proseslerinde yaygın kullanım sunar.

Klasik manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi, adsorpsiyon, ayırma ve desorpsiyon olmak üzere üç temel işlemten oluşur. Adsorpsiyon adımında, MNP'lar analitleri adsorbe etmek/tutmak için numune çözeltilisine eklenir. Numune çözeltilisi içindeki nanoparçacıkların dağıtılması için uygun bir karıştırma türü ve süresi kullanılarak adsorpsiyon dengesine ulaşılır ve nanoparçacıklar analitler ile yeterli şekilde etkileşime girer. MNP'ları dışarıdan tutulan bir mıknatıs yardımıyla sıvı fazdan ayırmak için gerçekleştirilen ayırma adımı, hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon işlemlerinden sonra uygulanır. Ayırma adımı, analiti tutmuş nanoparçacıkları numune çözeltilisinden ayırmak için adsorpsiyondan sonra gerçekleştirilir, desorpsiyondan sonra gerçekleştirildiğinde ise analiti nanoparçacıkların yüzeyinden bir elüent fazına alması amaçlanır. Desorpsiyon adımında analitlerin MNP'lar üzerinden ayrılması sadece desorpsiyonu gerçekleştirmek için değil, aynı zamanda kullanılan analitik cihaza uygun bir elüent seçilerek yapılmalıdır. Genellikle organik analitler için organik bir çözücü, inorganik analitler için ise asidik çözeltiler elüent olarak kullanılmaktadır [169]. Manyetik nanoparçacık kullanılarak yapılan katı faz ekstraksiyonun şematik gösterimi Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Manyetik katı faz ekstraksiyonu yönteminin şematik gösterimi [170]

Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan MNP'lerin manyetik olmayan nanoparçacıklara göre belli avantajları vardır. Katı faz mikroekstraksiyonu ile kıyaslandığında manyetik katı faz ekstraksiyonu kolon gibi materyaller gerektirmediğinden, sorbent malzemelerin yerleştirilmesi, değiştirilmesi ve desorbe edilmesiyle ilgili zorlukları ortadan kaldırır [31]. Manyetik nanoparçacıkların ekstraksiyon aşamasından sonra sulu çözeltiden tamamen ayrılması için sadece basit bir mıknatıs yeterli olduğundan kolona paketlenmesine gerek yoktur. Nanoparçacıklar bir kolona sorbent malzemesi olarak paketlenmesinde yüksek geri basınç ve dolgu yatağın tıkanması gibi zorluklarla karşılaşılabilir [32]. Ayrıca, MNP'lerin basit bir mıknatıs yardımıyla çözelti ortamından kolaylıkla ayrılabilmesi, işlem süresini ve çözücü tüketimini önemli ölçüde azaltır. Ek olarak, MNP'lar manyetik olmayan nanoparçacıklara göre bol adsorpsiyon alanları, fonksiyonlandırma esnekliği ve geniş yüzey alanı/hacim oranı gibi başka avantajlar da sunar [27]. Manyetik nanoparçacıkların geri dönüştürülebilir ve yeniden kullanılabilir özellikleri sayesinde işlemleri düşük maliyetli ve çevre dostu olarak yapılmaktadır [12].

MNP'ların çevre uygulamaları ile ilgili en büyük problem otomatikleştirilmiş sistemlerin hala ticari olarak mevcut olmamasıdır. MNP'ların büyük çevre uygulamalarında çevrimiçi olarak kullanılması için hala daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.

### 3.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonunu Etkileyen Faktörler

Ağır metallerin sulu çözeltiden adsorpsiyon ve geri kazanım verimlilikleri, çeşitli işlem parametrelerinden etkilenmektedir. Bu faktörlerin deney sürecini nasıl etkilediğini ve etkileşimlerinin yüksek geri kazanım verimliliğine nasıl katkıda bulunduğunu bilmek ve anlamak, proses kontrolü ve optimizasyonu için çok önemlidir. Manyetik katı faz ekstraksiyonunu önemli ölçüde etkileyen en önemli işlem parametreleri aşağıda sıralanmıştır.

#### 3.3.1. pH

Çözelti pH'ı ağır metallerin manyetik katı faz ekstraksiyonunda önemli bir rol oynar. Yapılan örnek çalışmada, tiol grubu ile modifiye edilmiş  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  çekirdek-kabuk nanoparçacıklarının  $\text{AuCl}_4^-$  iyonu adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi araştırılmıştır. Sonuçlara göre, adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) pH=2'de  $32 \text{ mg.g}^{-1}$ 'den pH=3'te  $54 \text{ mg.g}^{-1}$ 'e yükselirken pH=6'da  $17 \text{ mg.g}^{-1}$ 'e düşmüştür.  $[\text{AuCl}_x]^{y-}$  kompleksi, pH'a bağlı olarak farklı formlar oluşturur. pH=2–3 arasında  $\text{AuCl}_4^-$  türleri baskın altın klorür kompleksi olurken pH=4–6 arasında  $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$  ana türdür ve bunu  $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$  izlemektedir. pH=2–3 arasında  $\text{AuCl}_4^-$  türleri yaygın olduğundan daha yüksek  $q_e$  değerine katkıda bulunurlar, pH=3 olduğunda ise maksimum değere ulaşan  $q_e$  pH=4 olduğunda düşmeye başlar [171].

Yapılan bir diğer çalışmada etilendiaminle modifiye edilmiş manyetik kitosan nanoparçacıklar kullanılarak  $\text{Pt}^{4+}$  ve  $\text{Pd}^{2+}$  adsorpsiyonuna pH etkisi incelenmiştir [172]. Sonuçlar, hem  $\text{Pt}^{4+}$  hem de  $\text{Pd}^{2+}$  için yüksek asidik bölgelerde maksimum adsorpsiyon meydana geldiğini ortaya koymuştur. Metal geri kazanımı pH=2 altında artarken pH=3 üzerinde azalmıştır. Metalin tutulumu için önerilen mekanizmaya pH

etkisi üç şekilde olabilmektedir: (a) amino grupları üzerine eklenmiş şekilde veya komşu hidroksil grupları ile kombinasyon halinde koordinasyon; (b) elektrostatik çekim (asidik ortamda); ve (c) karşı iyonun metal anyonla değiştirildiği proton değişimi veya anyon değişimi yoluyla protonlanmış amino gruplarıyla iyon değişimi.  $Pt^{4+}$  ve  $Pd^{2+}$  iyonlarının nanoparçacığa adsorpsiyonu pH etkisinin yanı sıra iyonik yük, hidrolize olma ve polinükleer türler oluşturma yeteneği dahil olmak üzere metal iyonunun kimyası gibi diğer parametrelere de bağlıdır. Nanoparçacık için sıfır yük noktası (PZC), standart potansiyometrik yöntemler kullanılarak 4,8 olarak bulunduğundan  $pH < 4,8$  olduğunda nanoparçacık pozitif olarak yüklenir. Bu sebeple  $pH = 2-3$  civarında, amino gruplarının çoğunun protonlandığı söylenebilir. Çalışmada ayrıca  $Pt^{4+}$  ve  $Pd^{2+}$  türlerinin oluşumunda pH etkisinin oynadığı önemli rol tanımlanmıştır. Klorür derişimiyle birlikte çözelti pH değeri, çözelti içinde oluşacak Pt ve Pd formunu belirlemektedir. Platin ve paladyum düşük pH değerlerinde çözeltide genellikle  $Pt^{4+}$  ve  $Pd^{2+}$  olarak en kararlı formunda bulunur. Pt ve Pd yumuşak asit özelliklerinden dolayı özellikle nanoparçacığın amino grubu şelatlanma bölgelerinde kararlı kompleksler oluşturabilmektedir.

Yapılan bir diğer örnek çalışmada, çözelti pH değerinin bir fonksiyonu olarak politiofen ile modifiye edilmiş  $Fe_3O_4$  manyetik nanoparçacıkların  $Ag^+$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Pd^{2+}$  ekstraksiyon etkinliği değerlendirilmiştir [173]. Sonuçlar, maksimum adsorpsiyon etkinliğinin  $Au^{3+}$  için  $pH = 2$  ve  $Pd^{2+}$  için  $pH = 3$  değerlerinde gerçekleştiğini göstermiştir. Öte yandan,  $pH = 2$  değerinden  $pH = 4$  değerine çıkarıldığında  $Cu^{2+}$  ve  $Ag^+$  için ekstraksiyon verimleri artmış ve  $pH = 4$  olduğunda maksimum değerlere ulaşmış,  $pH > 4$  olduğunda verim azalmıştır. Daha yüksek pH değerlerinde ekstraksiyon verimliliğindeki azalma, adsorbanın yüzeyinde hedef metal iyonlarının hidroksit türlerinin oluşumu ve çökmesi ile açıklanabilir. Güçlü asidik çözeltilerde ekstraksiyon verimliliğindeki azalmanın ise muhtemelen adsorbanın (sülfür verici atomlar) yüzey protonasyonundan ve aktif bölgelerin hedef metal iyonları yerine protonlar tarafından işgal edilmesinden kaynaklandığı bildirilmiştir. Sonraki deneyler çalışılan tüm metal iyonları kapsanarak daha iyi ekstraksiyon verimleri elde etmek için  $pH = 4$  değerinde gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.2. Adsorban miktarı

Mikrometre boyutundaki geleneksel sorbentler ile karşılaştırıldığında nanoparçacıklar, daha yüksek yüzey alanı-hacim oranı ve sonuç olarak yüksek ekstraksiyon kapasitesi, hızlı ekstraksiyon kinetiği ve yüksek ekstraksiyon verimleri nedeniyle daha üstün olarak kabul edilirler. MNP'lar manyetik ayırma teknikleri kullanılarak adsorpsiyon işleminden sonra sulu çözeltilerden hızla ayrılabilirdiklerinden ekstraksiyon ve katı-sıvı ayrımı için gereken süre önemli ölçüde azalmaktadır. Oldukça faydalı bu özellikleri nedeniyle, maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılabilmesi için yalnızca küçük miktarlarda MNP gerekmektedir. Düşük miktarda adsorban kullanımı olgusunu değerlendirmek için yapılan örnek çalışmada, ultra eser Pd iyonlarını ayırmak için kullanılan adsorban miktarı değiştirilerek optimizasyon çalışmaları yapılmıştır [174]. 5–30 mg arasında eklenecek şekilde, piridin ile işlevselleştirilmiş MNP'lar (Py-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) kullanarak yapılan çalışmada sonuçlar, Py-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkların miktarının artmasının, analitlerin adsorpsiyonu için yüzey alanını ve erişilebilir sahaları arttırdığından ekstraksiyon verimliliğinin arttığını göstermiştir. Paladyum iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu, sadece 15 mg Py-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacık kullanılarak gerçekleştirilirken daha yüksek adsorban miktarlarında ekstraksiyon verimliliği üzerinde önemli bir etki gözlenmemiştir.

### 3.3.3. Örnek hacmi

Daha yüksek zenginleştirme faktörleri elde etmek için normalde büyük numune hacimleri gerekmektedir. Örnek çalışmada Ag<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Pd<sup>2+</sup> ekstraksiyon verimliliği üzerine numune hacminin etkisini incelemek için 40-200 mL hacim aralığında çalışılmıştır [173]. Elde edilen sonuçlara göre numune hacmi 100 mL'ye kadar artırıldığında hedef analitlerin ekstraksiyon verimliliği üzerinde belirgin bir etki olmamış fakat numune hacmindeki daha fazla artışın verimlilikte bir düşüşe neden olduğu görülmüştür. Bu durumun sebebinin hedef analitlerin birim hacim başına daha düşük adsorban miktarıyla etkileşmesi nedeniyle, daha büyük numune

hacminde analitin adsorbanın yüzey üzerine daha zor taşınmasına bağlandığından çalışmada optimum olarak 100 mL'lik bir hacim seçilmiştir.

Yapılan bir diğer örnek çalışmada, modifiye edilmiş manyetik nanoparçacıklar kullanarak örnek çözelti hacminin  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarının ekstraksiyonu üzerindeki etkisi de incelenmiştir [13]. Deneylerde her metal iyonun sabit 5  $\mu\text{g}$ 'lık bir miktarı eklenerek farklı hacimlerde (50-300 mL) çözelti kullanılmış, numune hacmi 250 mL'den az olduğunda incelenen tüm metal iyonları için %84-97 arasında metal geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Sonraki deneylerde teorik zenginleştirme faktörünün 200 olabilmesi için 200 mL örnek hacmi kullanılmıştır.

### 3.3.4. Ortak iyonlar

Yapılan örnek çalışmada  $\text{Zn}^{2+}$  iyonunun varlığında ve yokluğunda  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  ve  $\text{Ag}^+$  iyonları için üçüncü nesil dendrimerler (MNP-G3) tarafından modifiye edilen MNP'ların adsorpsiyon verimliliği araştırılmıştır [175]. Sonuçlar,  $\text{Zn}^{2+}$  varlığında adsorpsiyon verimliliğinin  $\text{Pt}^{4+}$  ve  $\text{Au}^{3+}$  için yaklaşık %80-90'dan %50'ye,  $\text{Pd}^{2+}$  için %65'ten %45'e ve  $\text{Ag}^+$  için %60'dan %40'a düştüğünü göstermiştir. Nanoparçacığın  $\text{Zn}^{2+}$  için adsorpsiyon verimliliğinin çözeltideki değerli metal iyonlarıyla bir arada bulunmasından etkilenmediği de gözlenmiştir, bu  $\text{Zn}^{2+}$  için adsorpsiyon afinitesinin kıymetli metallerden daha güçlü olduğunun bir göstergesidir.

Yapılan bir diğer çalışmada yabancı iyonların farklı tuzlarının varlığında  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Au}^{3+}$  iyonlarının geri kazanımı için 2-(3-(2-aminoetiltiltiyo)propiltiyo) etanamin ile fonksiyonelleştirilmiş MNP'ların ekstraksiyon verimliliği araştırılmıştır [176]. Numune çözeltisi olarak farklı derişimlerde  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  ve  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  içeren bir atık su kullanılmıştır. Bu tuzlardan elde edilen iyonlar,  $\text{Ag}^+$  veya  $\text{Au}^{3+}$  iyonları ve diğer iyonlar arasındaki bağlanma bölgeleri için oluşturabilecekleri rekabet nedeniyle nanoparçacıkların ekstraksiyon verimliliğini etkileyebilir. Deneysel sonuçlarda alkali metal iyonlarının ( $\text{Na}^+$  veya  $\text{K}^+$ ) varlığının,  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Au}^{3+}$  iyonlarının ekstraksiyon verimliliği üzerinde hiçbir etkisi olmadığını doğrulamıştır. Diğer yandan, toprak alkali metal iyonları ( $\text{Mg}^{2+}$  veya

$\text{Ca}^{2+}$ ) mevcut olduğunda ekstraksiyon veriminde hafif bir düşüş olmuştur. Bu küçük azalma, muhtemelen alkali toprak metal iyonları içeren çözeltinin adsorpsiyon dengesinde bir değişikliğe yol açabilecek yüksek iyonik gücünden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte sonuçlar, nanoparçacıklar üzerine  $\text{Ag}^+$  veya  $\text{Au}^{3+}$  iyonlarının ekstraksiyonunun, ligand ile  $\text{Ag}^+$  veya  $\text{Au}^{3+}$  iyonları arasındaki kompleks oluşum yoluyla sert/yumuşak asit/baz teorisine göre gerçekleştiğini açıklamıştır. Sonuçlar ayrıca  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  derişiminin  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Au}^{3+}$  iyonlarının ekstraksiyonunu etkilemediğini,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  birlikte bulunduğunda ise hafif bir etki olduğunu göstermiştir.

### 3.3.5. Elüent tipi

Manyetik adsorbanların yenilenmesi ve yeniden kullanılabilirliği, büyük ölçüde adsorbe edilmiş metal iyonlarının adsorbanların yapısına zarar vermeden verimli bir şekilde desorbe/sıyırılma şekline bağlıdır. Literatürde  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , tiyoüre ve tiyosülfat dahil olmak üzere çeşitli desorbe edici reaktifler bildirilmiştir. Yapılan örnek çalışmada, asit çözeltisi kullanılarak, tiyol grubu ile modifiye edilmiş  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  manyetik adsorbanından  $\text{AuCl}_4^-$  iyonu desorbe edilmiştir [177]. Desorpsiyon işleminde,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{HNO}_3$  gibi güçlü asitler kullanabilmektedir.  $\text{AuCl}_4^-$  iyonunun yüzeyle karmaşık koordinasyon bağları oluşturduğuna inanıldığından bunların adsorbanın yüzeyinden ayrılması zordur. Öte yandan, derişik asit ile desorpsiyon, adsorbanın yapısına zarar verebildiğinden hafif asidik çözelti içinde elüsyon ajanının kullanılması genellikle denenmektedir. Altın ve tiyoürenin kararlı bir kompleks oluşturduğu bilindiğinden, tiyoüre içeren çözeltiler genellikle altın desorpsiyonu için elüent olarak kullanılır. Çalışmada adsorbe edilmiş  $\text{AuCl}_4^-$  iyonlarını ortama geri bırakmak için 1 mol.L<sup>-1</sup>  $\text{HCl}$  içinde çözünmüş tiyoüre çözeltisi kullanılmıştır. Bu bileşik, tiyol ve amin gruplarına göre altınla daha iyi bir etkileşime sahiptir ve  $\text{AuCl}_4^-$  iyonu ile kompleks bir iyon oluşturabilir. Sert-yumuşak asit baz teorisine göre, hem tiyol hem de  $\text{AuCl}_4^-$  iyonları zayıf bazlar arasındadır, böylelikle tiyoüre  $\text{AuCl}_4^-$  ile güçlü koordinasyon bağı veya kovalent bağ oluşturabilmektedir.

Yapılan bir diğer örnek çalışmada politiofen ile modifiye edilmiş MNP'lar yardımıyla bazı metallerin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş, 0,01 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisinin Pd<sup>2+</sup>, 1 mol.L<sup>-1</sup> tiyoüre çözeltisinin Au<sup>3+</sup> ve Ag<sup>+</sup>, 1 mol.L<sup>-1</sup> tiyoüre veya 0,01 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltilerinin her ikisinin ise Cu<sup>2+</sup> desorpsiyonu için uygun oldukları bulunmuştur [173]. Tüm metaller 1 mol.L<sup>-1</sup> tiyoüre ve 0,01 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> kullanılarak ayrıştırılabildiğinden, bu çözelti derişimleri deneylerin diğer kısımlarında kullanılmıştır. Numune çözeltisi asitliğinin, hem çözeltideki hedef metal iyonlarının kimyasını hem de adsorbanın elektron verici atomlarının protonasyonunu etkilemesi nedeniyle desorpsiyonu etkileyerek hedef metal iyonlarının ekstraksiyonunda önemli bir rol oynadığı bulunmuştur.

### 3.3.6. Adsorpsiyon süresi

Adsorpsiyon dengesine ulaşmak için gereken süre, adsorban türü, metal iyonları ve bunların başlangıç derişimleri, çözelti pH değeri, parçacık boyutu, sıcaklık ve benzeri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Genel olarak, çoğu çalışmada denge ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine yaklaşık 60 dakika sonra ulaşıldığından [172,176] manyetik adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon hızlı kinetik ile karakterize edilmiştir, ancak 12-24 saatte yapılan çalışmalar da bulunmaktadır [178].

Yapılan örnek çalışmada çalışmada 1-8 dakika aralığında ultrasonik uygulama süreleri dikkate alınarak Ag<sup>+</sup> 'in modifiye edilmiş bir manyetik nanokompozit yardımıyla adsorpsiyonu ve desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir [179]. Deneysel sonuçlar, Ag<sup>+</sup> iyonlarının adsorpsiyonunun 3 dakika içinde gerçekleştiğini ve uygun bir elüent ile 3 dakika içinde kantitatif olarak desorbe edilebileceğini de göstermiştir. Bu arada, modifiye nanokompozitin süperparamanyetik özelliği nedeniyle sorbent, geleneksel filtreleme veya santrifüjleme yerine güçlü bir mıknatıs kullanılarak numune çözeltisinden hızla (2 dakikadan az) ayrılmıştır.

Yapılan bir diğer çalışmada Ag nanoparçacıkların seçici ekstraksiyonu için yeniden kullanılabilir manyetik kitosan mikroküreler adsorban olarak geliştirilerek, bu adsorbanın çeşitli aralıklarla (5-300 dakika) ekstraksiyon süresine etkisi

araştırılmıştır [180]. Her zaman aralığının sonunda, adsorban tarafından tutulan Ag nanoparçacıkların miktarı süspansiyondaki ilk ve son Ag nanoparçacık derişimi arasındaki fark ile hesaplanmıştır. Sonuçlara göre, Ag nanoparçacıkların adsorpsiyonu zamanla hızla artmış ve ardından dengeye ulaşmıştır, tutulamayan kısım ise çözelti içerisinde kalmıştır. Başlangıçtaki yüksek ekstraksiyon hızı, adsorbanın yüzeyindeki bol miktarda mevcut bağlanma alanlarından kaynaklanmaktayken adsorpsiyon etkinliği 90 dakika içinde çalkalama ile %74,7'ye yükselmiş ve sonrasında dengelenmiştir. Bu nedenle, daha ileri çalışmalar için 90 dakikalık bir temas süresi seçilmiştir.

### 3.3.7. Manyetik adsorbanların geri kazanımı

Manyetik adsorbanların ortamdan geri kazanılmaları, yapılarına zarar vermeden yeniden üretilmeleri ve ardından geri dönüştürülmeleri/yeniden kullanılmaları ağır metal ayırma aşamalarında önem arz etmektedir. Geleneksel adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri, manyetik malzemelerin bir harici tek tip manyetik alan kullanılarak bir kolonda hareketsizleştirilmesi ve ardından akışkan fazın ya besleme ya da rejenerasyon çözeltilerinin sabit yataklı kolon içinden akıtılmasıyla gerçekleştirilir. Hızlı, tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlar elde etmek için manyetik adsorbanlar kullanarak akış enjeksiyon analizi ve sıralı enjeksiyon analizi gibi çevrimiçi kolon ekstraksiyonu analiz teknikleri uygulanmıştır. Bununla birlikte, bir adsorban olarak MNP'ları içeren işlemlerde, sabit kolon düzenlemeleri, sıvı akışının neden olduğu yüksek basınç düşüşü nedeniyle uygun değildir. Bu nedenle, tercihen katıların sıvı içinde süspansiyon edilmesini sağlayan seri iç karıştırılmalı tanklar veya akışkanlaştırılmış yataklar kullanılır. Nano ölçekli MNP'lar süperparamanyetik özellikler sergilediklerinden oldukça güçlü bir şekilde etkileşirler [181].

Manyetik ayırma tekniği kullanılarak bulamaç veya sulu çözeltilerden manyetik parçacıklar ayrılabilir. Geleneksel manyetik ayırma cihazları, çeşitli besleme akımlarından döküntü demir gibi manyetik malzemelerin uzaklaştırılmasında ve demir cevherlerinin mineral işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tesis ve proses tasarımına bağlı olarak, metal ayırma aşamasından sonra manyetik

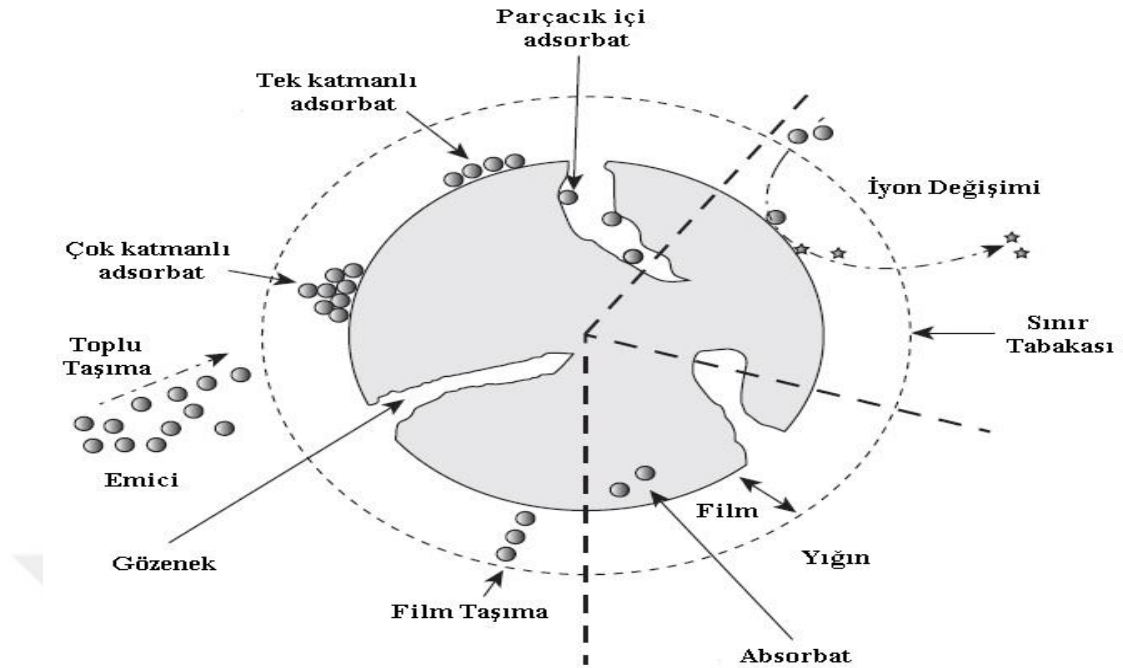
adsorbanları toplamak için manyetik ayırıcılar uygulanabilir. Kullanılabilecek geleneksel cihazlar arasında manyetik ızgaralı ayırıcı, manyetik tamburlu ayırıcı ve manyetik bantlı ayırıcı bulunmaktadır. Son zamanlarda, bir dizi "yüksek yoğunluklu" manyetik ayırıcı da kullanılmaktadır. Bu tip ayırıcılar, alışlagelmiş tasarımlara kıyasla normalden daha yüksek mukavemete sahip mıknatısların kullanılmasıyla farklılık gösterir [182].

### 3.4. Adsorpsiyon

Genel anlamda sorpsiyon, sıvı veya gaz karışımlarının (sorbitlar) belirli bileşenlerinin karışmayan katı madde (sorbent) ile bağlanmasına yol açan fiziksel ve/veya kimyasal bir süreçtir. Yaygın olarak kullanılan sorpsiyon terimi, benzer ancak farklı üç olguyu içerir:

- Absorpsiyon, sorbat bir emici maddenin içerisine girdiğinde meydana gelen emilime denir. Bu işlem sırasında, sorbat molekülleri emici içinde çözülür veya yayılır ve bir çözelti oluşturur. Çözöldükten sonra moleküller, emiciden kolayca ayrılamaz.
- Adsorpsiyon moleküllerin adsorbanın yüzeyine tutunduğı ve kolayca ayrılabildeğı süreci tanımlar.
- İyon değıştirme, iki elektrolit arasında veya sorbat içeren bir çözelti ile sorbentin yüzeyinde bulunan kimyasal grupları içeren bir iyon değışiminden oluşur. Bu işlemde, sözde emici gruplar sorbatın iyonları ile aynı elektrik yükü iyonlarını salma kabiliyetini göstermelidir.

Sorpsiyon bilimi ve teknolojisinde kullanılan temel terimlerin listesi birçok çalışmada bulunabilmektedir [183], Şekil 3.4.'te ayrıca görsel olarak sunulmuştur.



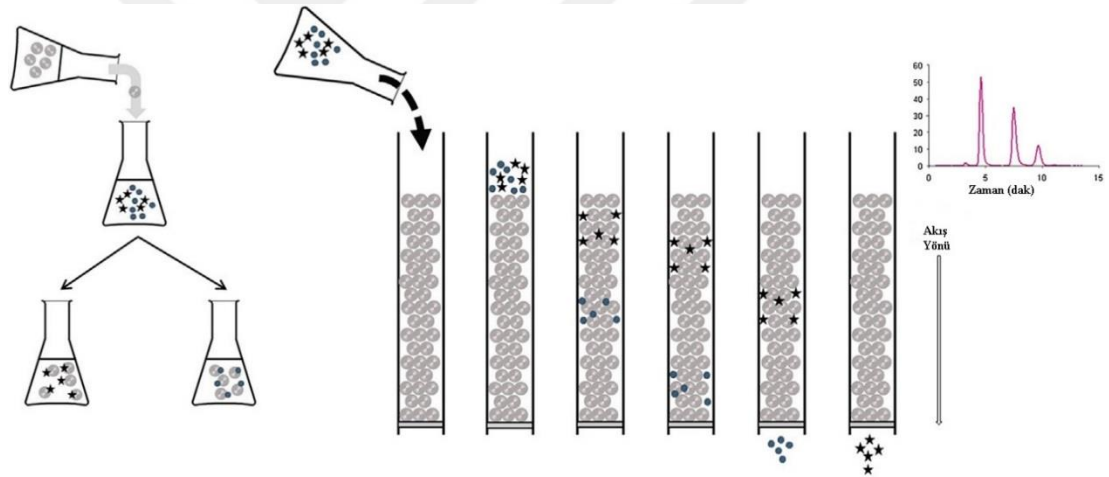
Şekil 3.4. Sorpsiyon teknolojisinde kullanılan bazı temel terimler [184]

Atık sulardan metalleri ayırmak için çok sayıda farklı teknoloji geliştirilmiştir. Bu yöntemler temel olarak koagülasyon, filtreleme, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, köpük yüzdürme, aktif çamur, aerobik (oksijenli) ve anaerobik (oksijensiz) arıtma, mikrobiyal indirgeme, elektroliz ve adsorpsiyon işlemlerine dayanmaktadır. Adsorpsiyon diğer teknikler kadar etkili olmakla birlikte diğer teknikler gibi belirli sınırlamalara da sahip değildir. Bu sınırlamalardan en önemlileri, çok miktarda çamur oluşumu, düşük verimlilik, çalışma koşullarının çeşitli fiziksel veya kimyasal faktörlere duyarlılığı, yüksek işletme maliyeti ve zor atık bertarafıdır. Ek olarak, adsorpsiyon teknolojisinin belirli koşullara uyum sağlaması kolaydır, hem elde edilen çözelti hem de adsorbat için yüksek saflık sunar ve adsorban tekrar tekrar kullanılabilir. Bu avantajlarından dolayı ağır metal adsorpsiyonu çalışmaları son yıllarda büyük ilgi görmektedir.

Sulu çözeltilerin kirlilik giderimi ve metallerin muhtemel yeniden kullanımı amacıyla metallerin adsorpsiyonu birkaç yolla yapılabilir (Şekil 3.5.).

Yığın (statik) yöntemde karışmayan fazlar arasındaki yoğun temas nedeniyle, sorbat çözeltiden sorbente geçmektedir. Daha sonra, her iki karışmayan faz yerçekimi (çöktürme) veya santrifüj ile, manyetik özelliklere sahip bazı sorbentler ise harici bir manyetik alan ile ayrılabilir. Sorbentin geri kazanılması ve sorbatı saf bir biçimde elde etmek için desorpsiyon gibi bazı ek işlemler gereklidir.

Bazen kolon kromatografisi olarak adlandırılan akış (dinamik) yöntemi, çeşitli maddelerin karışımlarının ayrılması için tercih edilir. Bu teknikte, sıvı veya gaz halindeki bir çözelti, iyice öğütülmüş bir katı (sorbent) ile doldurulmuş bir tüpten akmaya zorlanır. Gerekirse, katı kolon dolgusu bir sıvı faz ile kaplanabilmektedir. Çözeltide bulunan bileşenler, durağan faz ile etkileşimlerinin gücüne bağlı olarak kolon boyunca farklı hızlarda hareket ettikleri için ayrılma gerçekleşmektedir.

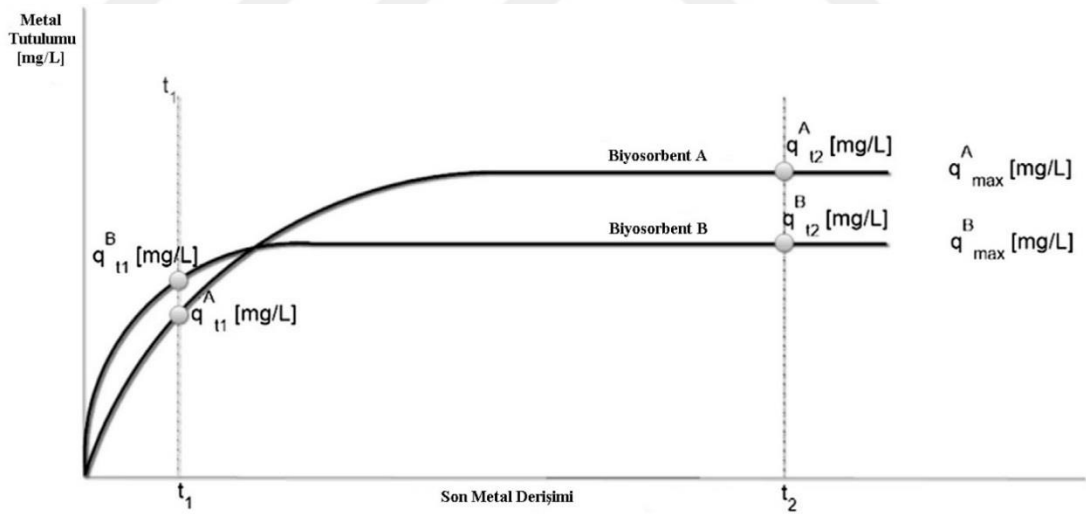


Şekil 3.5. İki tür metal seçici sorpsiyon süreci: yığın modu (sol) ve dinamik mod (sağ) [184]

Sorpsiyon işleminin sonuçları genellikle dengede olan heterojen fazlardaki sorbat derişimlerinin oranı olarak tanımlanan denge dağılım sabiti  $K_p$  cinsinden ifade edilir. Denge dağılım sabiti  $K_p$  ise katı sorbentin ( $q_m$ ,  $\text{mg.g}^{-1}$ ) spesifik adsorpsiyon kapasitesiyle ilgilidir ve bu temelde çözelti pH'ına, metal konsantrasyonuna, diğer çözelti bileşenlerinin varlığına veya yokluğuna (genellikle sorbent için rekabetçi etkileşim ile), işlem sıcaklığına ve sorbent parçacıklarının boyutunun yanı sıra sorbentin ön işlem yöntemine bağlıdır. Son iki faktör, sorpsiyon etkinliğini belirlemek için çok önemli bir parametre olan emici yüzeyin gözenekliliğini arttırarak sağlanabilir. Metallerin salınması için en belirleyici faktör, sorbentin

bağlanma yerlerinin protonlanması ile metal iyonlarının ortama bırakılmasıdır. Bu özelliklerin ikisi de büyük ölçüde saflaştırılmış çözeltinin asitliğine ve bileşimine bağlıdır.

Denge durumunda sorbat miktarı ile sorbent arasındaki fonksiyonel ilişki, Şekil 3.6.'da gösterildiği gibi sorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Sorbent B, daha düşük denge derişimlerinde Sorbent A'dan daha iyi tutulum özelliklerine (daha yüksek  $q$ ) sahiptir, ancak daha yüksek derişimlerde daha kötü performans gösterir (daha düşük  $q$ ). Buna karşılık, genel sorpsiyon işleminin kinetiği birkaç ardışık aşamanın toplamı olarak kabul edilir. İlk olarak, metal iyonları difüzyon işlemi ile kontrol edilen emici yüzeye taşınır. Daha sonra, sorbentin dış yüzeyindeki difüzyonunu (film difüzyonu olarak adlandırılır), gözeneklerin içine nüfuz etme (gözenek difüzyonu) izler. Son olarak ise metal iyonları, gözeneklerin iç yüzeyinde, sorbentin boş olan aktif bölgeleri ile etkileşime girer. Böylelikle, sorpsiyonun giderek artan hızına, yalancı hız modeli denir.



Şekil 3.5. Sorpsiyon izoterm eğrilerinin örnekleri [184]

Kimyasal bakış açısından, metal iyonunun sorbentin bağlanma bölgelerine ilgisi ve ayrıca çoklu metal çözeltilerinde ayırmanın seçiciliği, genellikle Pearson'un sert ve yumuşak asit-bazlar teorisi ile ifade edilir [185]. Sert asitler ( $Mg^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $V^{5+}$  ve benzeri gibi düşük polarize edilebilir metaller) sert bazlara  $N \gg P$ ,  $O \gg S$ ,  $F \gg Cl$  sıralamasında (yani elektron verici atomları içeren gruplar) bağlanmayı tercih

eder. Aksine, yumuşak asitler (örneğin,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$  veya  $\text{Sn}^{2+}$ ) yumuşak bazlarla  $\text{P} \gg \text{N}$ ,  $\text{S} \gg \text{O}$ ,  $\text{I} \gg \text{F}$  sıralaması şeklinde bağlanma tercihinde sahiptir. Önemli sayıda sert ve yumuşak metal, ara bağlanma özelliklerine sahiptir ve genellikle kararlılık sabitleri için Irving-Williams serisi ile kategorize edilir:  $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$ . Bu nedenle, aljinatların metaller için afinitesi aşağıdaki seriyi oluşturur:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$  [186]. Sonuç olarak, farklı elektron verici atomlara sahip çeşitli bağlanma gruplarından dolayı kitosan üzerindeki metal ayrımlarının seçiciliği, metalin iyonik boyutu veya sertliği açısından mantıksal bir seri oluşturmaz [187]. Bu nedenle, bugün bile, farklı sistemlerde sorpsiyon sonuçlarının tahmin edilmesine izin veren tek tip bir teori yoktur. Sonuç olarak, bugünkü sorpsiyon özellikleri bilğimiz esas olarak tablo halindeki deneysel verilere dayanmaktadır.

### 3.4.1. Adsorpsiyon sistemi modellemeleri

#### 3.4.1.1. Kinetik çalışmaları

Sorpsiyon kinetiği üzerine yapılan çalışmalar, reaksiyon basamaklarını anlamak ve sorpsiyon reaksiyonlarının mekanizmasını saptamak için faydalı bilgiler sağlar. Kinetik araştırmalar, çözünen madde alım oranlarını ve bir kimyasal reaksiyondaki hız kontrol aşamalarını yöneten faktörleri belirler. Bu bilgiler kullanılan malzemelerin optimizasyonunda ve kontrolünde fayda sağlarlar. Adsorpsiyon çalışmalarında hız yasalarının ve kinetik ilkelerin daha iyi anlaşılması esastır, bu da sadece yapılan laboratuvar deneyleri ve çalışmaları ile doğrulanabilir.

Metal iyonlarının katı faz veya adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu kinetik verilerle açıklanabilmektedir. Kinetik hesaplamalar ayrıca adsorpsiyon sürecini yöneten mekanizmayı da tanımlayabilir. Adsorpsiyon işleminin kinetik mekanizmasını incelemek için birkaç model kullanılmaktadır [188]. Metal adsorpsiyon sistemleri için en yaygın kullanılan kinetik modeller yalancı birinci dereceden (Denklem 3.1), yalancı ikinci dereceden (Denklem 3.2) ve parçacık içi difüzyon (Denklem 3.3) modelleridir [188,189].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (3.1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e \cdot t} \quad (3.2)$$

$$q_t = k_{id} \cdot t^{0.5} \quad (3.3)$$

Burada  $q_e$  ve  $q_t$ , sırasıyla dengede ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ve herhangi bir zamanda ( $t$ ) birim adsorban başına adsorbe edilen metal iyonlarının miktarıdır. Sırasıyla  $k_1$ ,  $k_2$  ve  $k_{id}$  ise yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon hızı sabitlerini temsil eder.

Yalancı birinci ve yalancı ikinci modeller için adsorpsiyon işleminde üç temel faktör, dış film difüzyonunu, parçacık içi difüzyonu ve etkileşim aşamasını içerir. İstenildiğinde bu adsorpsiyon reaksiyonlarından biri kinetik olarak sınırlandırılabilir ve işlem için hız kontrol adımı olarak hizmet eder. Özellikle dış film difüzyonu engel olduğunda reaksiyon kinetiği karıştırma veya çalkalama yoluyla geliştirilebilir. Bu, parçacık içi difüzyon veya etkileşim adımını adsorpsiyon oranını kontrol eden ana faktör olarak bırakır. Yalancı birinci ve yalancı ikinci modeller için kinetik parametreler, sırasıyla  $\ln(q_e - q_t)$  ile  $t$  ve  $(t/q_t)$  ile  $t$  arasındaki doğrusal grafiklerden belirlenir. Her modelin uygunluğu düz çizgilerin uygunluğuyla ( $R^2$  değerleri) belirlenmektedir. Dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli nokta ise hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi değeri  $q_e$ 'nin deneysel  $q_e$  değeri ile uyumlu olması gerektiğidir [188].

Yapılan örnek çalışmada tiolle modifiye edilmiş  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  üzerinde altın adsorpsiyonunun kinetik izotermi adsorbanın  $\text{pH}=5$  değerinde  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  altın çözeltisi ile temas ettirilmesiyle gerçekleştirilmiştir [190]. Manyetik adsorban üzerindeki altın adsorpsiyonunu tanımlamak için yalancı ikinci derece kinetik model kullanılmıştır. Adsorpsiyon verilerinin, 0,993 üzerinde  $R^2$  değerine sahip olup modele iyi uyduğu bulunmuştur. Çalışmada kinetik analize dayalı olarak hız

sınırlama adımının, adsorban yüzey tiyol grubu ile  $\text{Au}^{3+}$  arasında değerlik kuvvetlerini içeren elektronların paylaşımı veya değişimi yoluyla kimyasal adsorpsiyon olabileceği açıklanmıştır, bu açıklama da yumuşak-sert asit baz teoremi ile uyumluluk göstermektedir.

Yapılan bir diğer örnek çalışmada  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Au}^{3+}$  iyonlarının 2-(3-(2-aminoetil)tiyo)propiltiyo) etanamin ile işlevselleştirilmiş polistiren kaplı  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  manyetik parçacıkları üzerindeki adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Çalışmada sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır.  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Au}^{3+}$  iyonlarının ekstraksiyonu için optimum pH sırasıyla pH=5 ve pH=4 olarak bulunmuştur. Deneylerde,  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  veya  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ 'lik bir başlangıç derişimleriyle 5 mL metal çözeltisine 5 mg adsorban ilave edilmiştir. Metal iyonlarının manyetik adsorban üzerine adsorpsiyonunun çok hızlı olduğu ve 60 dakika içinde dengeye ulaştığı bulunmuştur. Yalancı ikinci derece kinetik modelin deneysel açıklamaya en uygun model olduğu belirlenmiş ve bu, hem kinetik denklemlerle hem de deneysel değerlerle uyumlu olan denge adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile doğrulanmıştır. Ek olarak,  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Au}^{3+}$  için elde edilen kinetik sabitler birbirine benzer ve yüksektir, bu da bu metal iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik olarak elverişli olduğunu gösterir. Adsorpsiyonun ayrıca,  $0,44 \text{ mmol Ag}^+/\text{g adsorban}$  ve  $0,19 \text{ mmol Au}^{3+}/\text{g adsorban}$  maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile Langmuir izoterm modelini izlediği de görülmüştür. Ag ve Au yüklü manyetik adsorban, sırasıyla %1  $\text{HNO}_3$  içeren  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  tiyoüre veya %2  $\text{HCl}$  içeren  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  tiyoüre kullanılarak etkin bir şekilde desorbe edilebilmektedir [176].

#### 3.4.1.2. İzoterm çalışmaları

Etkili adsorpsiyon sistemleri için yeni adsorbanları keşfetme girişimlerinde, adsorpsiyon parametrelerinin etkili ve güvenilir tahmini ve çeşitli adsorban sistemlerinde veya deneysel koşullarda adsorban davranışının kantitatif karşılaştırması için en uygun adsorpsiyon dengesi korelasyonlarının kurulması zorunludur. Genellikle adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge ilişkileri, adsorpsiyon mekanizma yollarının optimizasyonu, yüzey özelliklerinin tanımlanması

ve adsorpsiyon sistemlerinin etkili tasarımı için çok önemlidir. Adsorpsiyon izotermi, bir maddenin sulu gözenekli ortamdan veya su ortamlarından sabit bir sıcaklık ve pH değerinde katı faza tutulmasını, salımını veya hareketliliğini yöneten olguyu açıklayan bir eğridir. Adsorpsiyon dengesi, adsorbanın adsorbatla veya hedef analitleri içeren çözeltiyle, bu çözeltideki adsorbat derişimi ile arayüz derişimi arasında dinamik bir dengeye gelene kadar olacak süre boyunca temas etmesine izin verildiğinde elde edilir. Günümüze kadar Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett Teller, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Toth, Koble Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory-Huggins ve Radke- Prausnitz izotermi gibi bir dizi denge izoterm modeli formüle edilmiş ve rapor edilmiştir [191]. Bu modeller arasında, Langmuir ve Freundlich izotermi metallerin manyetik adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon davranışını belirlemek için geniş çapta uygulanmıştır.

Langmuir izotermi, homojen bir adsorban yüzey üzerinde adsorbatın tek tabakalı kaplanmasını varsaymaktadır [192]. Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm modelinin matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir (Denklem 3.4):

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_1 \cdot q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (3.4)$$

Burada,  $c_e$  çözelti içindeki analitin denge konsantrasyonu (mg/L),  $q_e$  sorbentler üzerindeki adsorbe edilmiş analit miktarı (mg.g<sup>-1</sup>),  $k_1$  adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili sabit (L.mg<sup>-1</sup>) ve  $q_m$  maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg.g<sup>-1</sup>). Freundlich izotermi ise adsorpsiyon bölgelerinin üstel dağılımını ve çok katmanlı adsorpsiyonu varsayar. Bu modelin doğrusallaştırılmış ifadesi (Denklem 3.5) [193] aşağıda verilmiştir:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \cdot \ln c_e \quad (3.5)$$

Burada  $k_f$  (mg.g<sup>-1</sup>.(L.mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>) ve  $n$ , Freundlich sabitleri,  $c_e$  ise çözelti içindeki denge analit iyon derişimidir (mg.L<sup>-1</sup>). Analitin sorbentler üzerindeki adsorpsiyonu için

doğrusal Langmuir ve Freundlich grafikleri, sırasıyla  $c_e/q_e$ 'ye karşı  $c_e$  ve  $\ln q_e$ 'ye karşı  $\ln c_e$  grafiğini çizerek elde edilir.

Yapılan örnek bir çalışmada tiol ile işlevselleştirilmiş  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 'nin ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ ) adsorpsiyon davranışları Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile analiz edilmiştir [194]. Langmuir izoterm denklemine göre,  $c_e/q_e$ 'nin  $c_e$ 'ye karşı grafiği düz bir çizgi sergilediğinden bu grafiğin doğrusal uyumu yüksek bir korelasyon katsayısı ( $R^2 = 0,9998$ ) sunmaktadır. Ayrıca  $43,7 \text{ mg.g}^{-1}$  olarak hesaplanan  $q_m$  değeri,  $44 \text{ mg.g}^{-1}$  olan deneysel değerle uyum göstermektedir. Elde edilen yüksek korelasyon katsayısı sonucunda, Langmuir modelinin  $\text{Au}^{3+}$  iyonunun adsorban üzerindeki adsorpsiyon davranışlarını iyi tanımlayabileceği sonucuna varılmıştır. Freundlich denklemi ise, çok düşük korelasyon katsayısı  $R^2 = 0,236$  ve Freundlich sabiti  $n=40,6$  değerleri nedeniyle  $\text{Au}^{3+}$  iyonunun  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$  üzerindeki adsorpsiyon davranışlarını açıklamak için elverişsiz bulunmuştur. Ayrıca,  $\text{Au}^{3+}$  iyonunun  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$  üzerindeki adsorpsiyon davranışlarını açıklamak için Temkin ve D-R izoterm modelleri de uygulanmıştır. Bununla birlikte, her iki modele göre adsorpsiyon verilerinin doğrusal uyumu, kötü korelasyon katsayıları verdiğinden  $\text{Au}^{3+}$  iyonunun  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$  üzerine adsorpsiyonunun ne Temkin ne de D-R izoterm modeliyle uyum göstermediği görülmüştür. Genel olarak sonuçlar,  $\text{Au}^{3+}$  iyonunun  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$  üzerine adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izoterm modelini izlediğini ve asetat anyonlarının  $\text{Au}^{3+}$  kompleks anyonlarını içeren adsorpsiyon işleminde önemli bir rol oynadığını ortaya çıkarmıştır.

Yapılan başka bir çalışmada poli(etilenimin) ile işlevselleştirilmiş  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEI}$ ) nanoparçacıklarıyla sudan Ag nanoparçacık adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş, deneysel verileri değerlendirmek için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılmıştır [178]. Sonuçlar, hem Langmuir hem de Freundlich modellerinin deneysel verilere iyi korelasyon katsayıları sağlayarak uyum gösterdiğini açıklamaktadır. Çalışmada ayırma faktörünün ( $R_L$ ) belirlenebilmesi için Langmuir adsorpsiyon sabiti  $k_1$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) kullanılmıştır (Denklem 3.6):

$$R_L = \frac{1}{1+k_1 \cdot c_0} \quad (3.6)$$

Burada  $c_0$ , Ag nanoparçacıkların başlangıç derişimidir ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).  $R_L$  değeri, adsorpsiyon sürecinin doğasını göstermektedir.  $R_L < 1$ , elverişli bir adsorpsiyonu önerirken,  $R_L > 1$ , elverişsiz bir adsorpsiyonu gösterir. Bu çalışmada, 1,8 ila 21,6  $\text{mg.L}^{-1}$  arasında değişen bir  $c_0$  derişimi için karşılık gelen  $R_L$  değerlerinin 0,09–0,55 aralığında olduğu hesaplanmıştır, bu da Ag nanoparçacıkların  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEI}$  üzerine adsorpsiyonunun olumlu olduğunu göstermiştir. Freundlich modelindeki  $n$  parametresinin de 1'den büyük olduğu bulunmuştur, bu da  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEI}$  adsorbanı ve Ag nanoparçacıklar arasında olumlu ve güçlü bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Langmuir modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 909,1  $\text{mg.g}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

### 3.5. Türlendirme Çalışmaları

Çeşitli numune türlerinde (endüstriyel, çevresel, farmasötik, biyolojik, gıda ve içecekler) eser element tayini, modern analitik yöntemlerin önemli bir uygulama alanıdır. Bu açıdan mikro, nano ve piko seviyelerde toplam element derişimlerinin belirlenmesi ve numunedeki hedef analitin belirli kimyasal türlerinin kantitasyonu iki temel amaç olarak açıklanabilir. Modern hassas enstrümantal yöntemler, toplam element içeriğinin son derece düşük seviyelerde belirlenmesine izin vermesine rağmen bazı durumlarda en sık gözlemlenen matris girişiminin üstesinden gelmek için eser analitlerin önderiştirilmesi ve zenginleştirilmesi gerekir. Günümüzde, çok sayıda elementin çeşitli formlarda oldukça farklı davranış ve özelliklere sahip bir şekilde doğal olarak var olabileceği kabul edilmektedir. Belirli kimyasal türlerin zehirliliği, hareketliliği ve biyoyararlanımındaki önemli farklılıklar nedeniyle, sadece toplam element derişimlerinin belirlenmesi kapsamlı klinik ve çevresel değerlendirmeler için yeterli değildir. Bu nedenle türlendirme çalışmaları, günümüzün analitik araştırmalarının önemli bir konusu haline gelmiştir. IUPAC yönergelerine göre türlendirme analizi, bir numunedeki bir veya daha fazla münferit kimyasal türün miktarlarının belirlenmesi ve/veya ölçülmesine yönelik analitik faaliyetleri içerir; burada kimyasal türler farklı izotopik yapıya, elektronik veya

yükseltgenme basamağı durumuna ya da kompleks veya moleküler yapıya sahip olarak tanımlanan bir elementin belirli bir formu olarak anlaşılmalıdır.

Türlendirme analizi için geleneksel analitik prosedürler birkaç ana adımdan oluşur. Bunlar sırasıyla elementin kimyasal türlerinin numune matrisinden uygun kantitatif ekstraksiyonu, herhangi bir tür arası değişiklikten kaçınılması, ekstrakte edilen türlerin uygun kimyasal ayrımı ve son olarak uygun alet yöntemleriyle analitin hassas tespitini içerir. Türlendirme analizi için kullanılan analitik yöntemlerin temelini nicel kimyasal tür ayrıştırmasına dayandığı açıktır. Modern türlendirme prosedürleri ayırma adımına göre iki ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar elementin hassas belirlenme yöntemi ile birleştirilmiş çevrimiçi kromatografik ayırma ve katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi genellikle çevrimdışı modda kullanılan ve ardından ayrılmış türlerin aletsel ölçümü yapılan kromatografik olmayan ayırmalar olarak kabul edilmektedir.

Nanomalzemeler, elverişli yüzey-hacim oranları, yüksek yüzey kimyasal aktiviteleri ve güçlü adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle elementel türlendirmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Nanomalzemeler, sıralı yöntemlerde kromatografik kolonlar ve kütle spektrometrik belirleme ara işlemlerinde metal organik komplekslerin iyonik formlara (Hg) ayrışmasında, inert element türlerinin aktif hidrit oluşturan formlara dönüştürülmesinde (Se indirgenmesi) ve toksik Na/K borohidürlerin (Hg, Se) yerini alan foto-kimyasal buhar üretiminde etkili arayüzler olarak kullanılmıştır. Ayrıca, nanomalzemeler kromatografik olmayan türlendirme yaklaşımlarında etkili ve seçici sorbentler olarak ve kolorimetrik nanoprobolar gibi metal türlerinin hızlı, optik olarak algılanması için tarama yöntemlerinde de kullanılmaktadır.

Türlerin, atomik floresans spektrometresi, indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi gibi oldukça hassas bir algılama sistemi ile çevrimiçi olarak birleştirilen gaz veya sıvı kromatografi ile ayrılmasına dayanan sıralı yöntemler türlendirme analizi için verimli yaklaşımlardır [11,12,195]. Bu yöntemler genel olarak yüksek derecede otomasyon, iyi kesinlik ve

doğruluk ve belirli kimyasal türlerin dağılımı için kapsamlı bilgi edinme imkanı sağlarlar.

Diğer yandan, kromatografik türlendirme stratejilerinin kolon öncesi veya sonrası farklılaşmalar, olası türler arası dönüşümler, bellek etkileri, kullanılan organik çözücüler nedeniyle duyarlılık kaybı gibi bazı sınırlamaları ve dezavantajları vardır. Ayrıca, kromatografik yöntemler genellikle kolon ve saptama sistemi arasındaki arayüzün modifikasyonunu veya tasarımını gerektirir çünkü ayrıştırılan analitler her zaman doğrudan nicel analiz için uygun değildir.

Kromatografik olmayan metotlarda türlendirme analizi genellikle en toksik türlerin belirlenmesi veya inorganik ve organik bileşikler arasındaki farklılaşmaya odaklanır ve tüm kimyasal formların nicel analizi nadiren talep edilir. Bu bakış açısıyla görece pahalı kromatografik sıralı yöntemler, çok sayıda örnek içeren numunelerin pratik uygulaması için uygun değildir. Şaşırtıcı olmayan bir şekilde, kromatografik olmayan yöntemler basitlikleri, düşük maliyetleri, hızlı ve esnek uygulama avantajları nedeniyle büyük ilgi çekmiştir. Belirli türlerin ayırt edici kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak, kromatografik olmayan türlendirme stratejisi, geleneksel sıvı sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, katı faz mikroekstraksiyonu, tek damla mikroekstraksiyonu, manyetik katı faz ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu ve diğer türevlendirme türlerini (buharlaraştırma ve seçici indirgeme gibi) içeren çok sayıda ekstraksiyon yöntemini içerir [15-22]. Şüphesiz, nicel ve seçici tür ayrımı, kromatografik olmayan türleşme analizi için kullanılan analitik işlemlerin temelidir. Bu nedenle, sorpsiyon veya elüsyon aşamasındaki en yüksek seçicilik derecesi, her güvenilir ekstraksiyon tekniği için temel bir gerekliliktir. Bu anlamda, katı faz ekstraksiyonunun iyi bilinen avantajları (düşük solvent tüketimi, yüksek önderiştirme faktörleri, hızlilik, statik ve dinamik modda basit uygulanabilirlik) ile birleştiğinde, yeni fonksiyonel materyallerin etkili sorbentler olarak hazırlanması ve kullanılması modern türlendirme araştırmalarında geniş şekilde yer almıştır. Analitik bir bakış açısıyla, eser elementlerin türlendirme analizinde çeşitli mikro ve nano boyutlu materyallerin kullanılması dört temel ana stratejiyle açıklanabilir.

Birinci stratejide analitin hedef kimyasal formunun bir nanosorbent tarafından seçici katı faz ekstraksiyonunun ardından uygun bir enstrumantal teknikle ölçümü yapılır. Paralel bir numune tüm türlerin ekstrakte edilebilir forma dönüştürülüp aynı katı faz ekstraksiyonu prosedürü kullanılarak ölçülmesiyle ve tüm kimyasal türlerin farklı deneysel koşullar altında (genellikle pH) tutulup ardından bunların nicel elüsyonu ve belirlenmesiyle olacak şekilde ön işleme tabi tutulur. Bu şekilde, elementin toplam içeriği ölçülür ve ekstrakte edilemeyen türlerin derişimi çıkarma ile hesaplanır. Bu yaklaşım geniş çapta kabul görmektedir ve muhtemelen en sık kullanılanıdır.

İkinci stratejide hedef kimyasal form seçici olarak tutulur ve elüsyondan sonra uygun bir enstrumantal teknik kullanılarak miktarı belirlenir. Sorpsiyondan sonra kalan üst fazdaki diğer analit türlerinin tutulmasını sağlamak için pH yeni bir değere ayarlanarak tutulan türlerin ayrıştırılmasıyla ya da oldukça hassas bir diğer analitik yöntemle (ICP-MS gibi) doğrudan ölçülür.

Üçüncü stratejide iki veya daha fazla tür, sorbent yüzeyinde bir arada tutulur ve daha sonra seçici elüsyonla ayrılır. Analitlerin adsorpsiyonundan sonra, sadece bir kimyasal türün (genellikle en toksik olan) kantitatif elüsyonunu sağlamak için kolondan uygun bir çözelti geçirilir. Bu stratejideki başka bir seçenek, birkaç elüent çözeltisinin sıralı geçişi ve elde edilen elütlerdeki her bir özel türün belirlenmesidir.

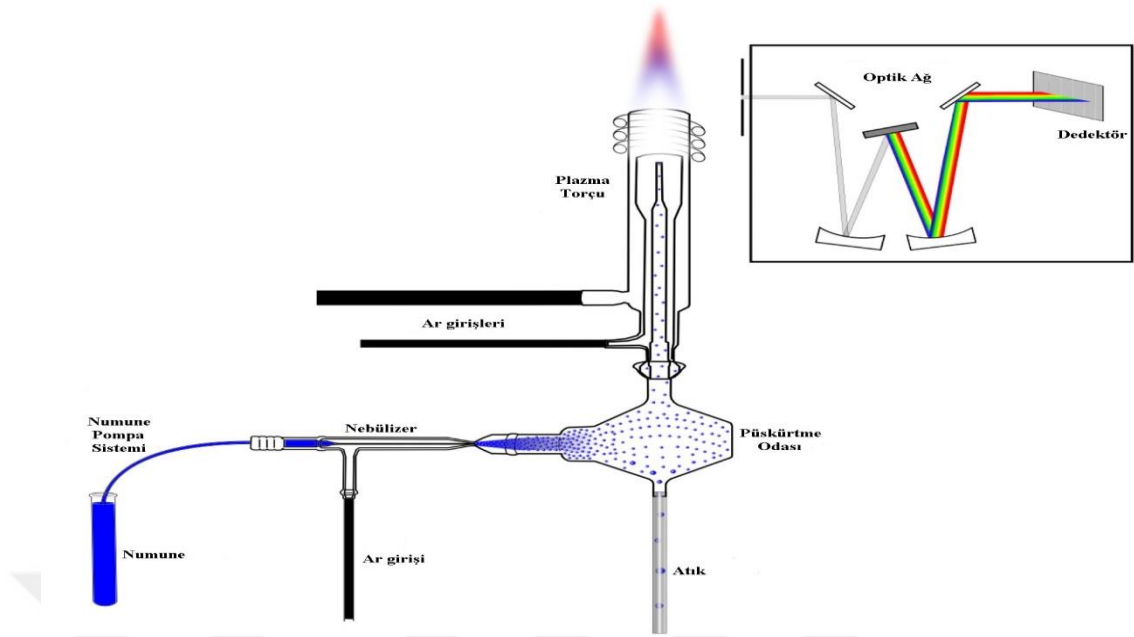
Dördüncü stratejide iki veya daha fazla tür aynı anda tutulur, bunlar eşzamanlı elüsyon ve ardından kromatografik ayırma ile belirlenir. Bu stratejide ana amaç, daha yüksek hassasiyet ve daha düşük ölçülebilme limitleri sağlamak için analitlerin kantitatif önderiştirilmesidir.

Yapılan örnek çalışmada nanometre boyutundaki titanyum dioksit kullanılarak  $Sb^{3+}$  ve  $Sb^{5+}$  önderiştirilmiş ve HG-AAS ile seçici olarak belirlenmiştir. Her iki tür de pH=3'te 50 mg sorbent üzerinde tutulduktan daha sonra 5 mol.L<sup>-1</sup> HCl ile ayrıştırılmıştır. Burada  $Sb^{3+}$  doğrudan elüent çözeltisinde ölçülürken  $Sb^{5+}$  çözeltiye KI veya tiyoüre ilavesinden sonra ölçülür [196]. Diğer bir çalışmada sitrik asit elüent olarak kullanılarak benzer bir prosedür geliştirilmiştir [197].

### 3.6. İndüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi

Spektroskopi, çevresel numunelerdeki çeşitli kirleticilerin analizi ve miktarının belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Uygun spektroskopik teknik ve belirleme sistemlerinin seçimi, bu tekniklerin ağır metaller, pestisitler, herbisitler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) gibi hedef kirleticilerin çevresel numunelerde (yani atık su, toprak ve hava) etkili ve duyarlı analizini sağlamaktadır. Örnekleme ve önderiştirme tekniklerinin dikkatli seçimi ve uygulanması, bu spektroskopik analizlerin hassasiyetinin geliştirilmesine izin verir. Çoğunlukla hassas dedektörlü kromatografik sistemlerin tasarımı ve geliştirilmesi nedeniyle, hedef çevre kirleticilerinin tayin sınırındaki etkileyici ilerleme, hedef derişimlerin çok düşük seviyelerde ölçülmesine imkan sunmuştur ( $\mu\text{g.L}^{-1}$  ve  $\text{ng.L}^{-1}$  aralığında). Spektroskopi cihazlarındaki hızlı ilerleme ile ekstraksiyon yöntemleri de kolay, hızlı, çevre dostu ve düşük maliyetli hale gelmiş ve çevresel numunelerde hedef kirleticilerin önderiştirilmesi sağlanmıştır.

İndüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) cihazının temel özelliği, kısmen iyonize gazın herhangi bir ışıklı hacmi olarak tanımlanabilen bir plazma oluşumunu içermesidir. Ancak spektroskopide bu terim genellikle elektriksel olarak uyarılan deşarjlarla sınırlıdır. Şekil 3.7.'de ICP-OES cihazının şematik gösterimi verilmiştir. Bir cam torçun üst kısmına sarılan bakır bir bobin tarafından indüklenen radyofrekans (RF) manyetik alanları, ICP spektrometresinde plazmanın oluşturulmasından sorumludur. Sıvılaştırılmış numune, ince bir aerosol oluşturmak için nebülize edilerek sırasıyla desolvatasyona (sıvı numuneden solventin uzaklaştırılması), buharlaşmaya, moleküler seviyede buharlaşmaya ve atomlara ayrılmasına maruz kaldığı aletin merkezine taşınır. Burada bazı atomlar iyonlaşabilmektedir. Plazmadaki hem atomların hem de iyonların uyarılması, plazmanın kuyruk bölgesi içerisinde atom ve iyonların temel hallerine döndüğünde ışık (fotonlar) yayması ile sonuçlanır. Oluşan ışıkların dalga boyları ve yoğunlukları cihaz kullanılarak ölçülmektedir.



Şekil 3.7. ICP-OES cihazının şematik gösterimi [198]

ICP-OES cihazlarında bulunan nebulizer, bir Ar gazı akışı kullanarak sıvıyı ince damlacıklar halinde oluşturur. Aerosol püskürtme odasına girerken, daha büyük parçalar ( $>10 \mu\text{m}$ ) ortamdan çıkarılır ve yalnızca en ince püskürtmenin plazmaya geçmesi sağlanır. Daha büyük damlacıklar plazmada tam olarak ayrışamadıklarından ve analit sinyalinde gürültüye katkıda bulunduklarından dolayı püskürtme odasından uzaklaştırılırlar. Püskürtme odası içindeki bölmeler, daha büyük parçacıkların yoğunlaşmasına ve daha sonra atık sistemine akmasına sebep olmaktadır. Çoğu ICP-OES aletinin torçları, bir numunenin torç merkezine enjekte edilmesine izin verirken kararlı bir Ar plazmasını desteklemek için tasarlanmış üç eş merkezli cam tüpten oluşur. Plazmanın üst kısmında torçun etrafına sarılmış, bir RF jeneratörüne bağlanan su soğutmalı bakır tüp bulunmaktadır. Bu, torç boyunca akan Ar içinde salınan bir radyo frekans manyetik alanı yaratır. Torçtan geçen Ar akışını elektronlarla beslemek için yüksek voltajlı bir kıvılcım kullanılır. Bu elektronlar daha sonra indüksiyon bobini tarafından üretilen radyofrekans manyetik alanlarının yoğun salınımlarına maruz kalır ve iyonlaşmaya neden olan Ar atomları ile çarpışır. Manyetik alanlar, gaz akımında oluşan her yüklü parçacığı torç içinde kapalı bir dairesel yolda akmaya zorlar. Gaz akımının omik ısınması, yüklü parçacıkların indüklenen hareketine karşı dirençten kaynaklanır. Yüksek sıcaklıkta bir plazma oluşumuna neden olan indüktif eşleme yoluyla (elektrotların kullanımından

kaçınarak) bu tür bir enerji transferi, ICP-OES cihazlarının tanımlayıcı bir özelliğidir. Argonun plazma gazı olarak seçilmesinin nedeni şu maddelerle açıklanabilir:

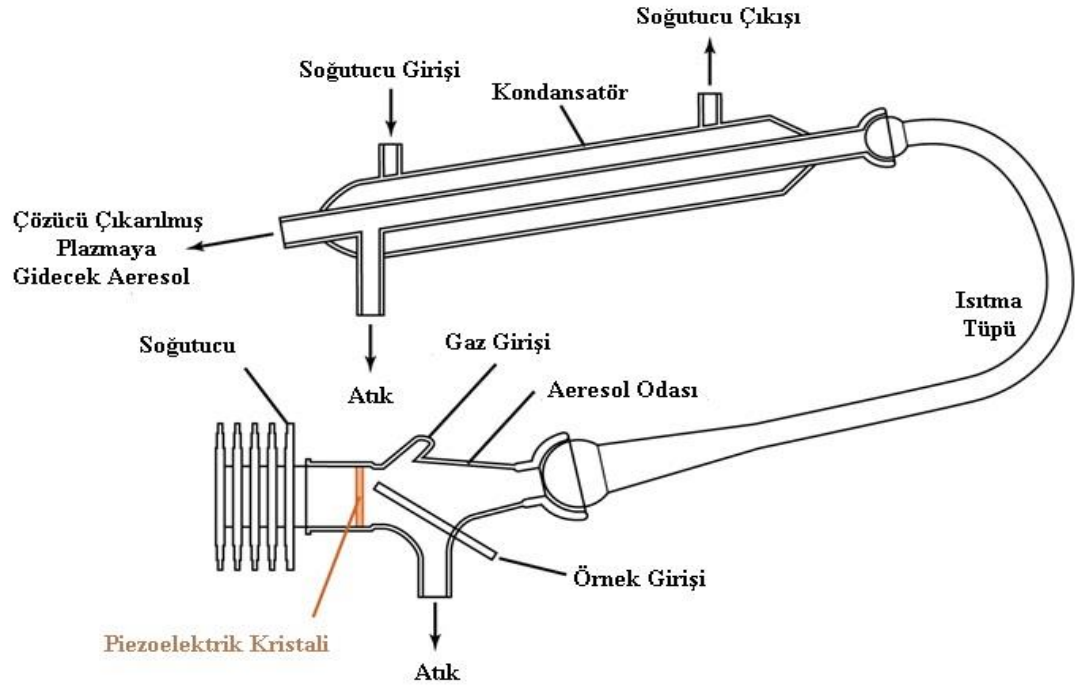
- İnert olması sebebiyle genellikle numunelerle kimyasal olarak reaksiyona girmez.
- Birkaçı hariç olmak üzere çoğu elementin iyonizasyonu, 15,75 eV'lik düşük bir ilk iyonizasyon enerjisine sahip olduğu için sağlanır.
- Optik şeffaflığa sahiptir.
- Düşük ısı iletkenliği, plazma ateş topunda ısının tutulmasına neden olarak orta seviyedeki güç girişlerinin kararlı çalışmasını sağlar.

Azot gazı da plazma için kullanılmıştır, ancak bu gazı kullanmanın sorunu, artan spektral ve izobarik girişimler üretmesidir.

ICP-OES'de çoğu spektrometre, vakum ultraviyole (170 nm) üst sınırından görünür ışığın alt sınırına (780 nm) kadar tüm dalga boylarını ölçmek için tasarlanmıştır. Elementel bollukların miktarlanması, her bir analitin karakteristik dalga boyundaki ışık yoğunluklarını tam olarak ölçmek için yeterli hassasiyet ve çözünürlükle ve karmaşık bir emisyon spektrumunun bileşenlerinin dalga boylarına ayrılmasıyla ilgilidir. Kaliteli veriler elde etmek için her bir elementin uygun dalga boyu seçilmelidir. Dalga boyu çakışmalarından veya kısmi örtüşmelerden (dalgacık üzerinde bir kanat ile tanımlanan) kaçınılmalıdır. Neyse ki, alternatif bir dalga boyu seçilerek her iki etki de önlenabilir veya aza indirilebilir. Ayrıca, daha dar slitler veya daha yüksek spektral düzenler kullanarak kanat örtüşmesinin etkilerini ortadan kaldırmak ya da en aza indirmek mümkün olabilir. Sürekli girişim olarak bilinen başka bir pürüz ise artan arka plan emisyonundan kaynaklanır. Ancak bu problem yoğun olmayan bir arka plan düzeltmesi uygulanarak giderilebilmektedir. Numune beraberindeki ortak iyonlardan kaynaklanan girişimlerin normalde derişimle doğrusal

bir şekilde artması nedeniyle, düzeltilmelerinin nispeten basit olacağı söylenebilir. Genel olarak, bu tür düzeltmeler girişim faktörlerinin düşük olduğu durumlarda (analit sinyalinin  $<10\%$ 'u) çok etkilidir, ancak daha büyük düzeltmelerin uygulanması gereken yerlerde saptamanın kesinliği ve doğruluğu tehlikeye atılabilir. Örnek olarak Fe için 100'den fazla olmak üzere çoğu elementin fazla sayıda emisyon çizgisi bulunmaktadır. Buna rağmen bu emisyon çizgilerinden en uygununun bulunup seçilmesi kolay değildir. Analizi yapacak kişi, seçmeden önce herhangi bir potansiyel girişime göre pik yoğunluğunu göz önünde bulundurmalıdır. Düzeltmeler, pik yoğunluğunun yeterince büyük olduğu durumlarda gereksiz olabilir ve doğrulukta herhangi bir iyileşmeye yol açmayabilir. Seçilen dalga boyları, analiz için kullanılan spesifik ICP-OES cihazının çözünürlüğü ve hassasiyeti ile birlikte numunelerin kompozisyonuna bağlı olmalıdır.

Genel bir kural olarak, ICP-OES cihazları, Al, Si, Ti, P, Ca, Mg, Mn, K, Na ve Fe gibi temel elementler hakkında veri toplamak için kullanılır, ancak bazı yüksek bolluktaki eser elementler (örneğin Zr, Cr, Ba, Cu) de bu teknik kullanılarak ölçülebilir. Düşük miktarda eser ve nadir toprak element derişimlerinin ölçülmesi çok daha zordur ve bunlar normalde ICP-MS tarafından analiz edilir. ICP-OES geniş uygulama alanına sahip bir çoklu element ölçüm tekniği olup, bazı durumlarda ICP-MS'den daha düşük bir maliyetle daha düşük bir ölçülebilirlik limiti sağlayabilir [199]. Bununla birlikte, organik çözücü varlığı, geleneksel numune giriş ekipmanları kullanıldığında ICP üzerinde olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Plazmadaki organik buhar yükünün azaltılması ve saptama sınırlarının iyileştirilmesi ile nebulizasyonun etkinliğini artırmanın bir yolu, ultrasonik nebulizer (USN) kullanmaktır [200]. Bu cihazda, sıvı numune daha yoğun ve daha homojen ince bir aerosole bölen bir piezoelektrik dönüştürücüye pompalanır ve pnömatik bir nebulizörden 10 kata kadar daha fazla verimlilikle aerosol oluşumu gerçekleştirilir. USN'nin kullanımı ısınma nedeniyle bazı elementleri buharlaştırabilirken birçok element için çözülmüş bir aerosol üretir, LOD'leri iyileştirir ve oksit oluşum oranını azaltır [201]. Şekil 3.8. de ultrasonik nebulizerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.8. Ultrasonik Nebülizer şematik gösterimi [201]

## **BÖLÜM 4. ANTİMON TÜRLENDİRME DENEYSEL ÇALIŞMALARI**

### **4.1. Enstrümantasyon**

Antimon derişiminin belirlenmesi için, bir U-5000AT+ ultrasonik nebülizer (Cetac Technologies, ABD) ile birleştirilmiş Spectro Arcos marka ICP-OES (Spectro, Almanya) kullanılmıştır. Nanoparçacık yüzey morfolojisi Quanta 450 FEG (FEI, Japonya) FESEM ile incelenmiştir. Nanomalzemelerin kimyasal bileşimi FESEM'e (SEM-JEOL-JSM 6060LV) bağlı EDX ile belirlenmiştir. Kristal yapının XRD ölçümleri Rigaku D marka DMAX-2000 (Rigaku D, Japonya) ile gerçekleştirilmiştir. Spectrum 2 FT-IR spektrometresi (Perkin Elmer, ABD) nanomalzemelerin FT-IR spektrumlarını almak için kullanılmıştır. Termogravimetrik analizler, SDT Q600 (TA Instruments, ABD) ile yapılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri Orion 2-Star pH metre (Thermo Fischer Scientific, ABD) ile ölçülmüştür. Ultra saf su kaynağı olarak Milli-Q® Integral 10 su saflaştırma sistemi (Merck, Almanya) kullanılmıştır. Bandelin Sonorex Super RK 225 ultrasonik banyo (Bandelin, Almanya) çözündürme işlemlerinde kullanılırken MNP'ları ayırma işlemleri Nd-Fe-B mıknatıs (40 mm x 20 mm x 10 mm) ile yapılmıştır. Deneyde kullanılan bütün cam malzemeler 3 mol.L<sup>-1</sup> nitrik asitle muamele edilerek kullanılmadan önce saf su ile yıkanmıştır.

### **4.2. Reaktifler ve Malzemeler**

Deneylerde kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır ve ileri saflaştırma olmadan kullanılmışlardır. Antimon standart çözeltileri, potasyum antimon (III) oksit tartarat trihidrat (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>K<sub>2</sub>O<sub>12</sub>Sb<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O) (Merck, Almanya) ve potasyum heksahidroksantimonat (V) (KSb(OH)<sub>6</sub>) katıları ile (Merck, Almanya) hazırlanmış ve günlük olarak kullanılmıştır. Çözelti pH'ları 0,1 mol.L<sup>-1</sup> HCl (Merck, Almanya)

ve 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaOH (Merck, Almanya) kullanılarak ayarlanmıştır. Demir(II) klorür (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) (Merck, Almanya) ve demir(III) klorür (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) (Merck, Almanya) nanoparçacık sentezinde demir kaynakları olarak kullanılmışlardır. Nanonoparçacık sonrasında sırasıyla tetraetilortosilikat (TEOS) (Sigma Aldrich, Almanya), (3-kloropropil)trietoksisilan (CPTES) (Sigma Aldrich, Almanya) ve 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (Sigma Aldrich, Almanya) ile kaplanmıştır. Etanol (Merck, Almanya), amonyak (Merck, Almanya), dimetilformamid (DMF) (Sigma Aldrich, Almanya) ve trietilamin (TEA) (Sigma Aldrich, Almanya) çözücüleri nanoparçacık sentez ve kaplama reaksiyonlarında farklı aşamalarda kullanılmıştır.

#### 4.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Prosedürü

Örnek çözeltinin pH değeri, damla damla olacak şekilde 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaOH ve/veya HNO<sub>3</sub> ilavesiyle ayarlanarak ortama son derişim 1000 µg.L<sup>-1</sup> olacak şekilde antimon çözeltisi eklenmiştir. Çalkalandıktan sonra çözeltiye 20 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-kloropropiltrioksisilan(CPTES)-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol eklenerek çözeltinin nihai hacmi, ultra saf su ile 5 mL olacak şekilde ayarlanmıştır. Karışım 60 dakika çalkalandıktan sonra tüpe kuvvetli bir mıknatıs yaklaştırılarak MNP'ların toplanması sağlanmıştır. Yaklaşık 2 dakika sonra çözelti berraklaşmış ve süpernatant çözelti tamamen dekante edilmiştir. Elde edilen çözelti cihaza ultrasonik nebulizer yardımıyla verilerek cihaza okuma yaptırılmıştır.

#### 4.4. Sentez Aşamaları

Antimon türleştirmesi için sentezlenen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-kloropropiltrioksisilan-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol nanoparçacıklarının aşama aşama sentezi aşağıda açıklanmıştır. Sentezin şematik gösterimi Şekil 4.1.'de detaylı olarak gösterilmiştir.

##### 4.4.1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> sentezi

8,67 g FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ve 3,14 g FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O bir behere alınarak 25 mL 0,4 mol.L<sup>-1</sup> HCl çözeltisinde ultrasonik banyo yardımı ile çözündürülmüştür. Aynı anda 15 g NaOH

katısı ultra saf suda çözündürülerek 250 mL hacme tamamlanmış ve  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  NaOH hazırlanmıştır. NaOH çözeltisi azot ortamında sürekli olarak karıştırılarak hazırlanan demir çözeltisi damla damla (toplam 30 dakikada) sodyum hidroksit çözeltisine eklenmiş ve siyah renkli  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Reaksiyon 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra elde edilen katı mıknatıs yardımı ile çözeltiden ayrılmış ve birkaç kez saf su ve etanolle yıkanarak  $60^\circ\text{C}$  sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, sentezlenen manyetit erlene alınarak üzerine 40 mL saf su, 160 mL etanol ve 6 mL %25 lik derişik  $\text{NH}_3$  sırasıyla eklenmiş ve ultrasonik banyo yardımıyla dispers edilmesi sağlanmış, dispers edilen manyetit üzerine 1 mL  $\text{SiO}_2$  eklenerek reaksiyon 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen katı 3 kez etanolle yıkanarak  $60^\circ\text{C}$  sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. İşlem sonunda 3,67 g ürün elde edilmiştir.

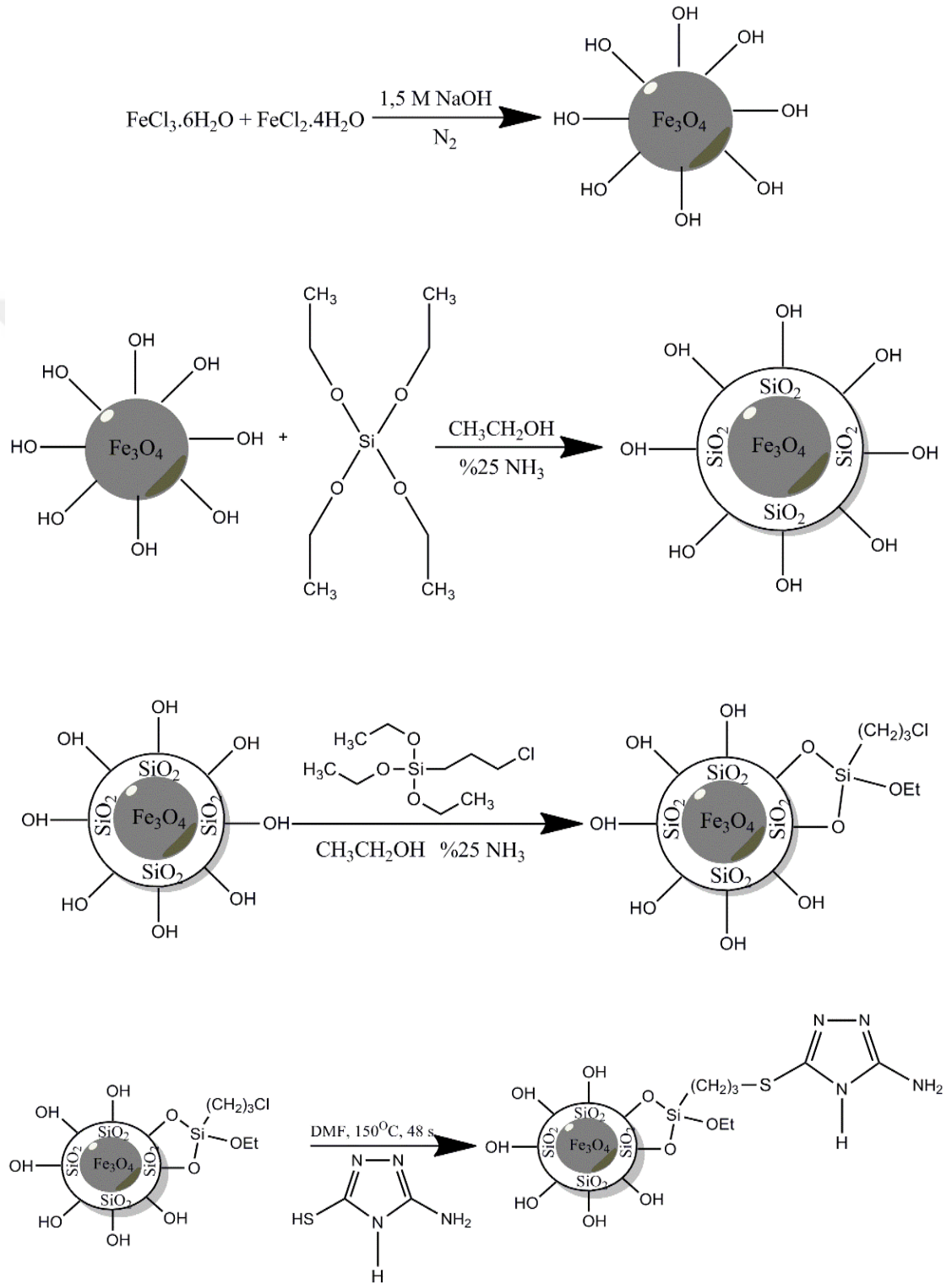
#### 4.4.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-kloropropiltrioksilan}$ sentezi

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  nanoparçacıkların klor fonksiyonlu silika ile kaplanması için üst basamakta elde edilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  nanoparçacıktan 3 gram alınarak üzerine 100 mL etanol eklenmiş ve 30 dakika boyunca ultrasonik banyo yardımıyla çözelti içinde dağıtılmıştır. Karışımın üzerine sırasıyla 7,5 mL %25'lik  $\text{NH}_3$  ve 5 mL 3-kloropropiltrioksilan eklenerek 700 rpm hızla 24 saat boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. Süre sonunda elde edilen katı mıknatıs yardımıyla 3 kere etanolle yıkanarak vakum etüvünde kurutulmuştur. Reaksiyon sonunda yaklaşık olarak 2,5 gram ürün elde edilmiştir.

#### 4.4.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-kloropropiltrioksilan-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol}$ sentezi

0,27 gram (2,3 mmol) 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol reaksiyon balonuna alınmış, 20 mL DMF çözücüsünde karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Üst basamakta sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-kloropropiltrioksilan}$ 'dan 0,6 gram tartılarak çözeltiye eklenmiş ve mekanik karışıma yardımıyla iyice karışması sağlanmış, ayrıca karışımın üzerine 0,5 mL trietilamin de eklenmiş ve sıcaklık  $150^\circ\text{C}$  yapılarak 48 saat boyunca reflüks edilerek karıştırılmıştır. Süre sonunda elde edilen katı mıknatıs

yardımıyla ortamdan ayrılarak bir kere 10 mL DMF 2 kere de 10 mL etanolle yıkanmış ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutulmuştur. Reaksiyon sonunda 0,6 gram ürün elde edilmiştir.

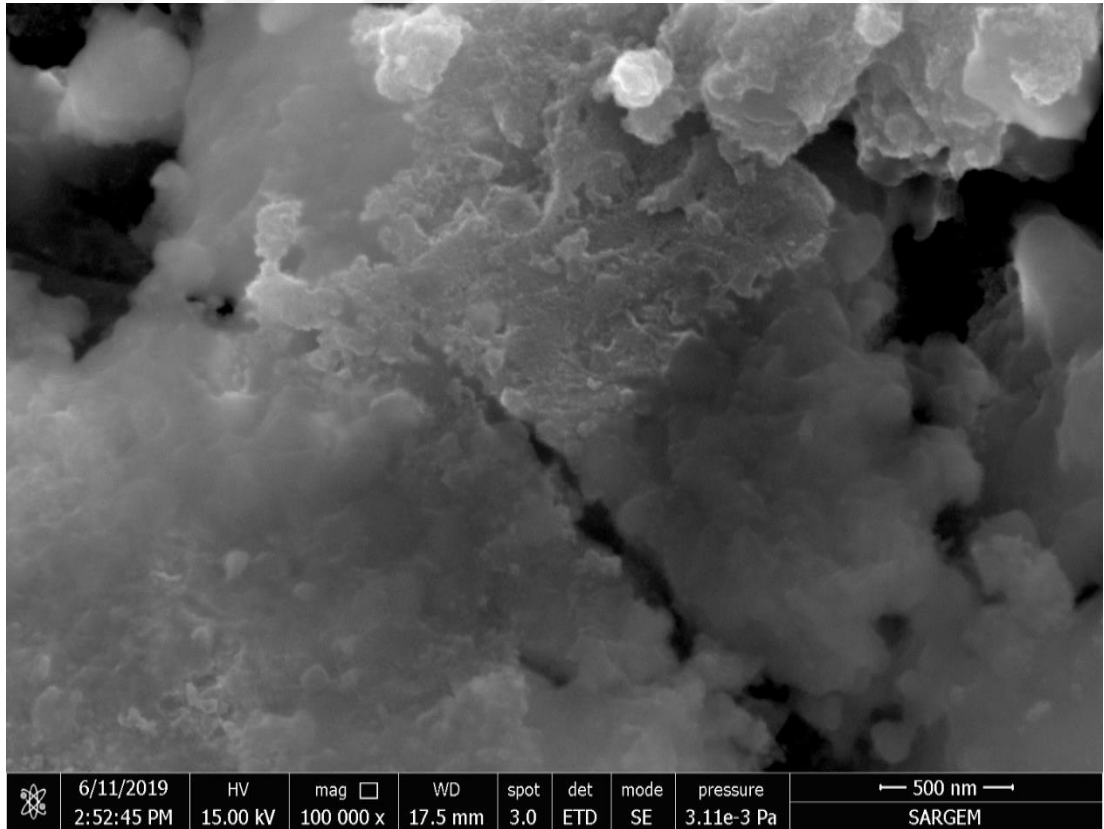


Şekil 4.1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol sentezi şematik gösterimi

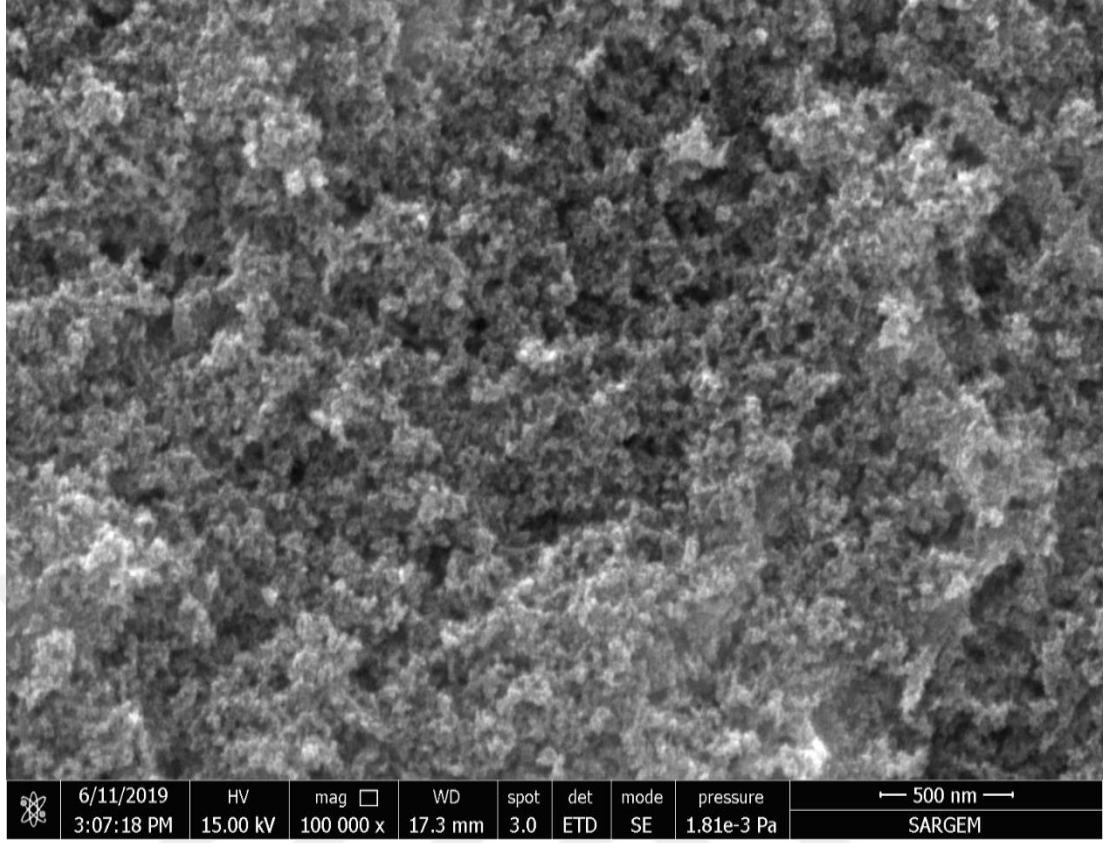
## 4.5. Adsorban Karakterizasyonu

### 4.5.1. FESEM

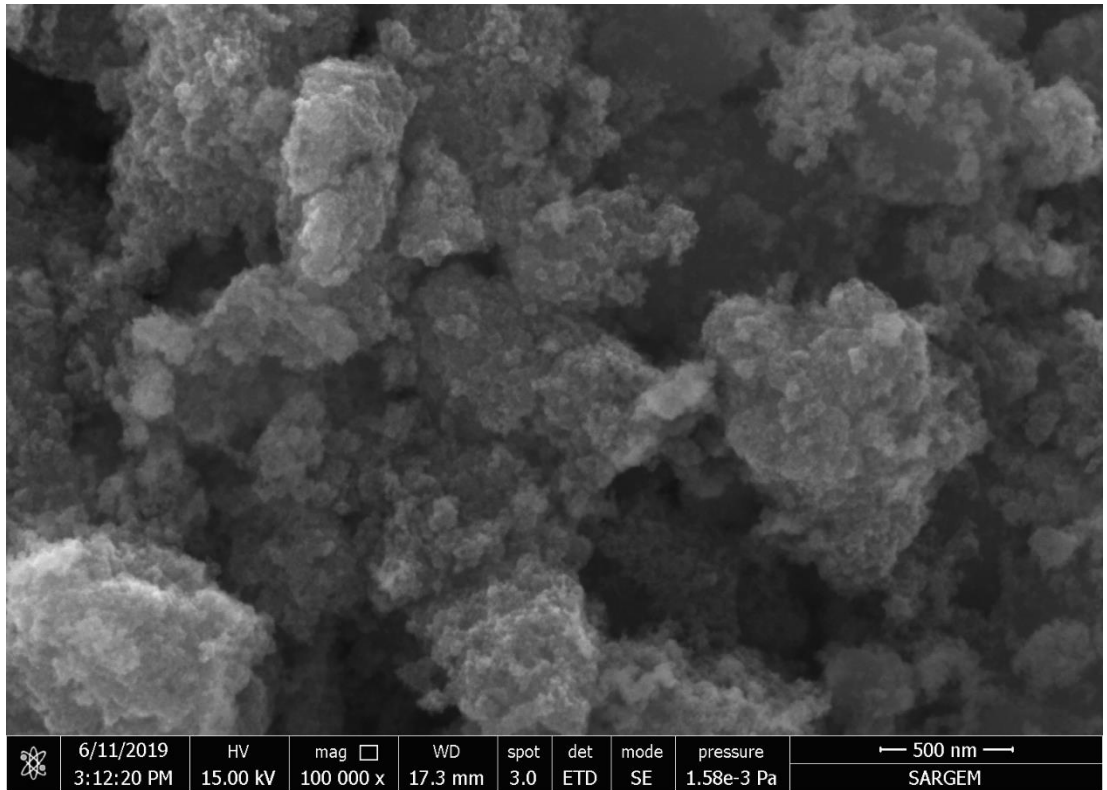
Sentezlenen nanoparçacığın kaplanmadan önceki ve sonraki yüzey morfoloji, yapı ve boyut ölçümleri FESEM ile gerçekleştirilerek sırasıyla  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  için Şekil 4.2.,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  için Şekil 4.3.,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-CPTES}$  için Şekil 4.4. ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol}$  için Şekil 4.5.'te elde edilen görüntüler verilmiştir. Buna göre Şekil 4.2.'de çıplak nanoparçacıklar kaplanmamış halde aglomere halde bulunurken tetraetilortosilikat ile kaplandıklarında küresel halde oldukları Şekil 4.3.'te görülebilmektedir. Yine Şekil 4.3.'te bakıldığında sentezlenen nanoparçacık yüzeyinin pürüzlü olduğu görülebilmektedir. Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.'te ise ligand ile kaplanan nanoparçacığın ortalama boyutu 10-20 nm arasındadır ve farklı bölümlerdeki farklı elektron yoğunlukları nanoparçacığın çekirdek-kabuk yapısında sentezlendiğini göstermektedir.



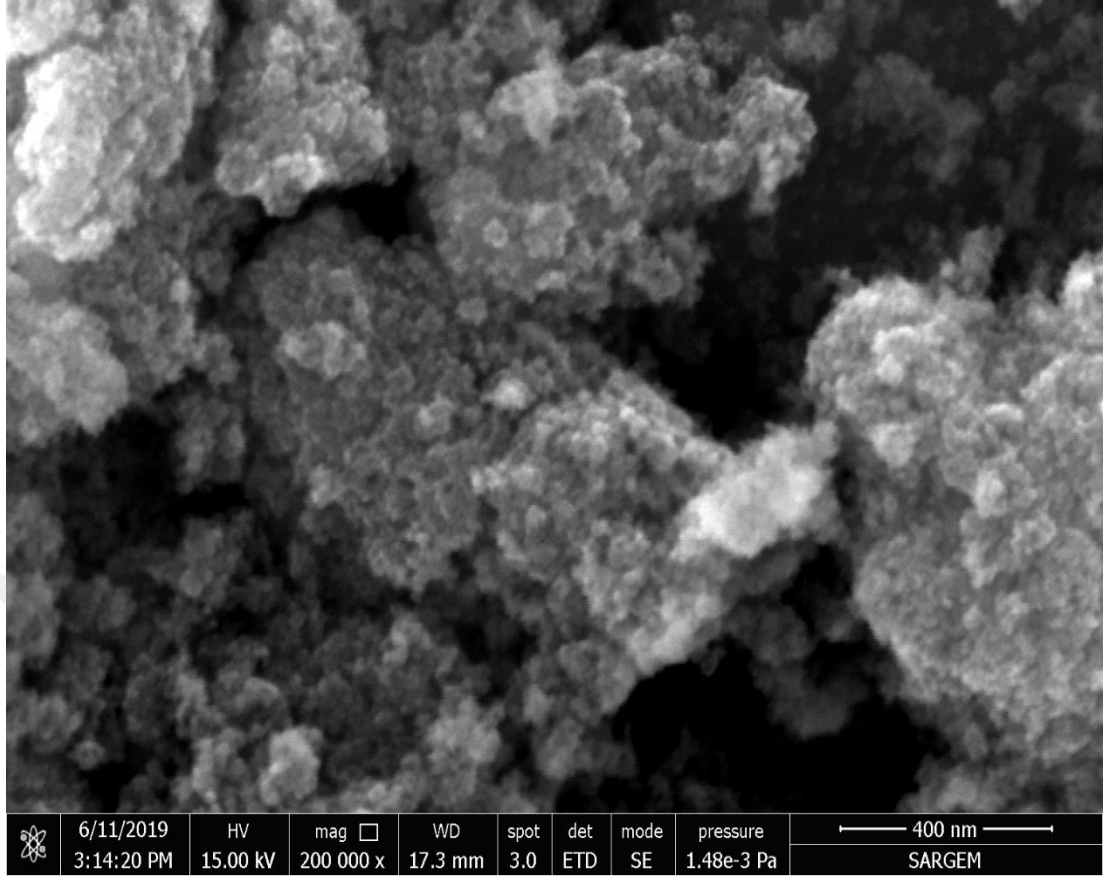
Şekil 4.2.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  FESEM görüntüsü



Şekil 4.3.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  FESEM görüntüsü



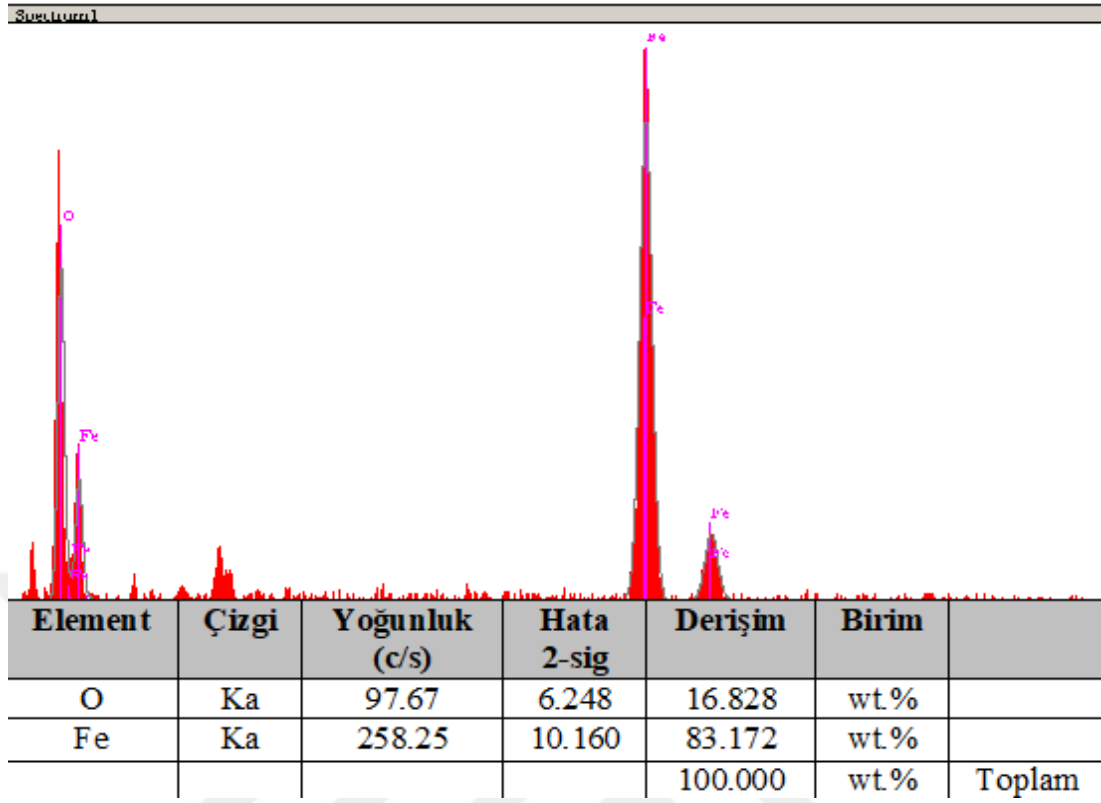
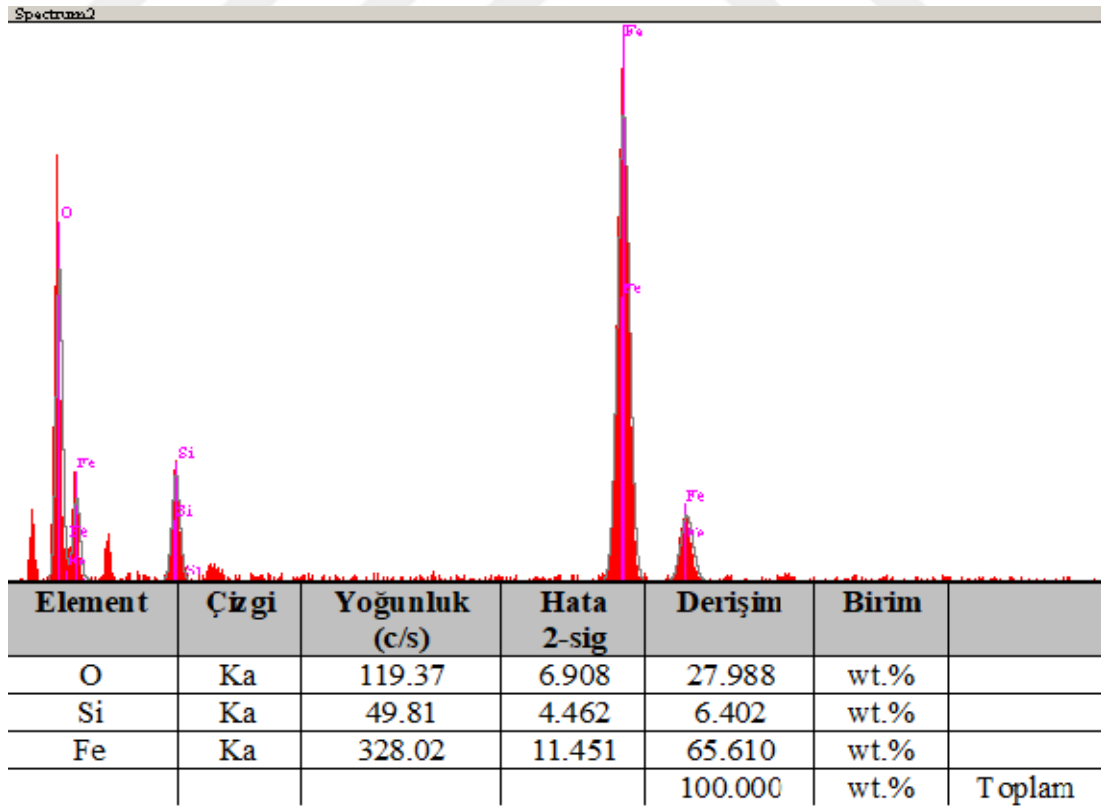
Şekil 4.4.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-CPTES}$  FESEM görüntüsü

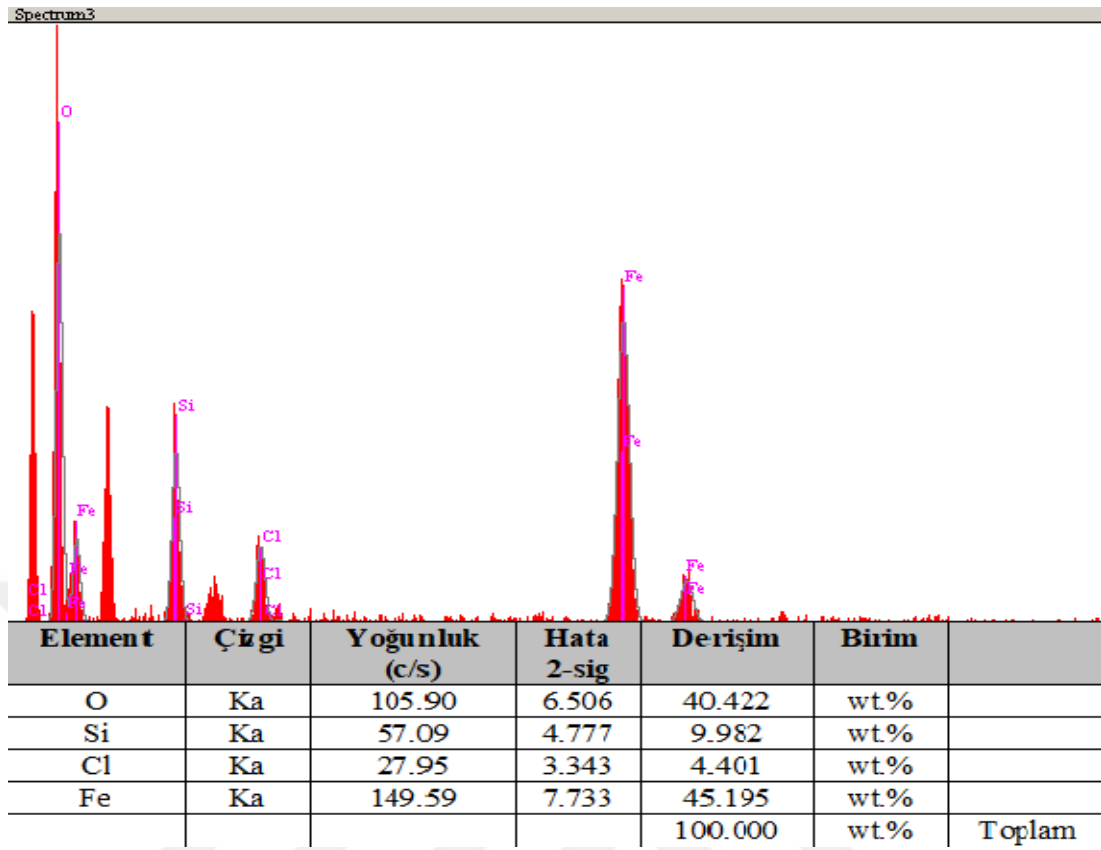
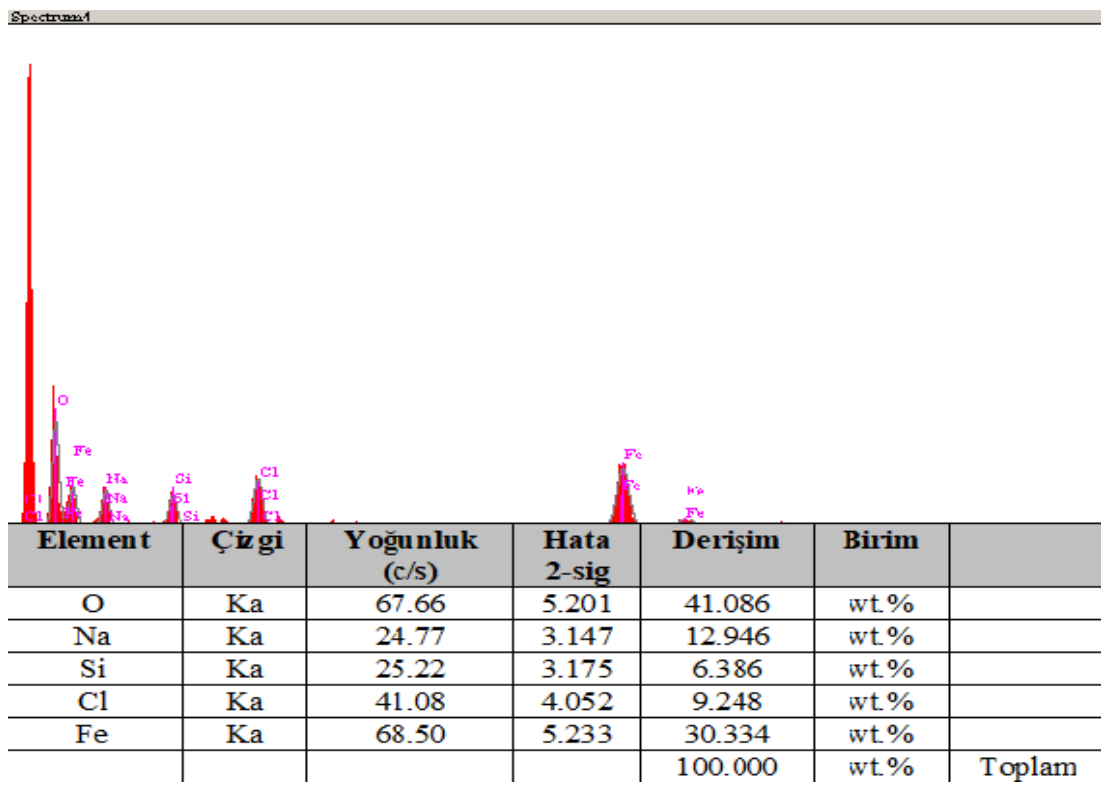


Şekil 4.5.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-thiol}$  FESEM görüntüsü

#### 4.5.2. EDX

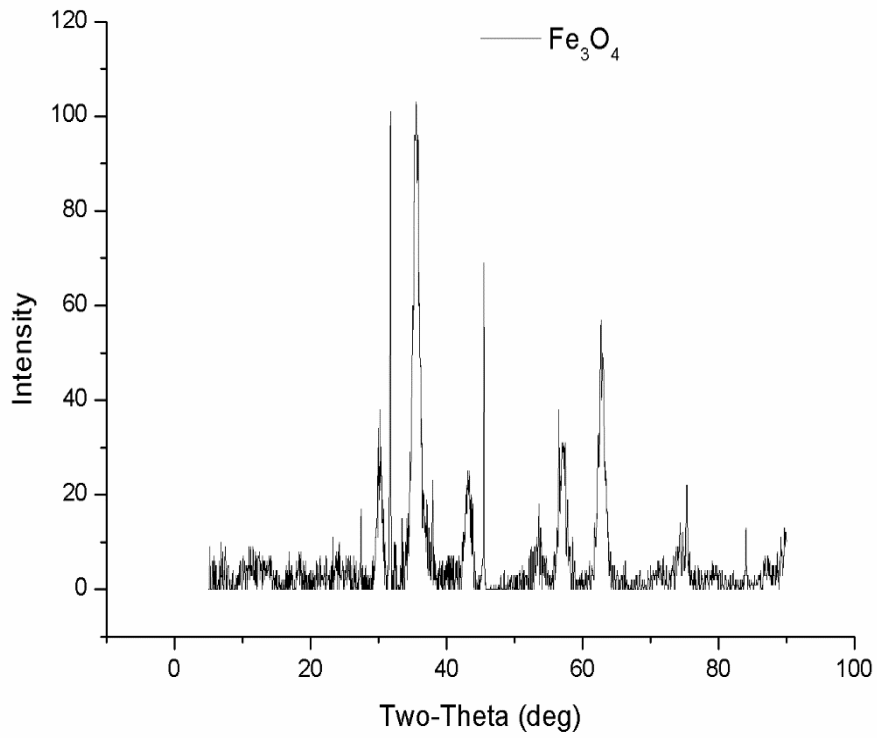
Enerji dağılımlı x-ray spektroskopisi numunenin elementel analizi için kullanılan bir tekniktir. Sentezlenen nanoparçacıkların EDX spektrumları  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  için Şekil 4.6.,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  için Şekil 4.7.,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-CPTES}$  için Şekil 4.8. ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-thiol}$  için Şekil 4.9.'da verilmiştir. Buna göre, Şekil 4.6.'da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının Fe ve O den oluştuğu ve oluşma oranları görülmektedir. Şekil 4.7.'de görülen Si piki ise  $\text{SiO}_2$  nin nanoparçacığa başarılı şekilde bağlandığını ispatlamaktadır. Şekil 4.8.'de görülen Cl piki yine nanoparçacığının klor fonksiyonlu silika ile başarılı şekilde kaplandığını göstermektedir. Son ürün olan  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-thiol}$  nanoparçacığının spektumunda N ve S piklerinin görülmemesi sebebi bu piklerin şiddetinin çok düşük olması ve başka pikler tarafından kolaylıkla perdelenbilmesindendir.

Şekil 4.6. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> EDX spektrumuŞekil 4.7. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> EDX spektrumu

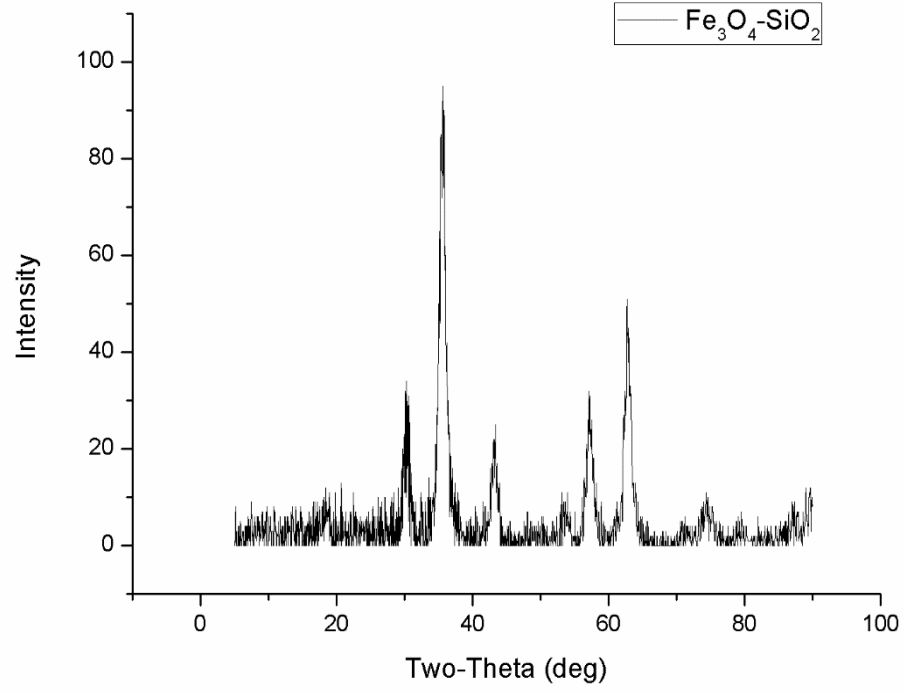
Şekil 4.8. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-CPTES EDX spektrumuŞekil 4.9. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-thiol EDX spektrumu

### 4.5.3. XRD

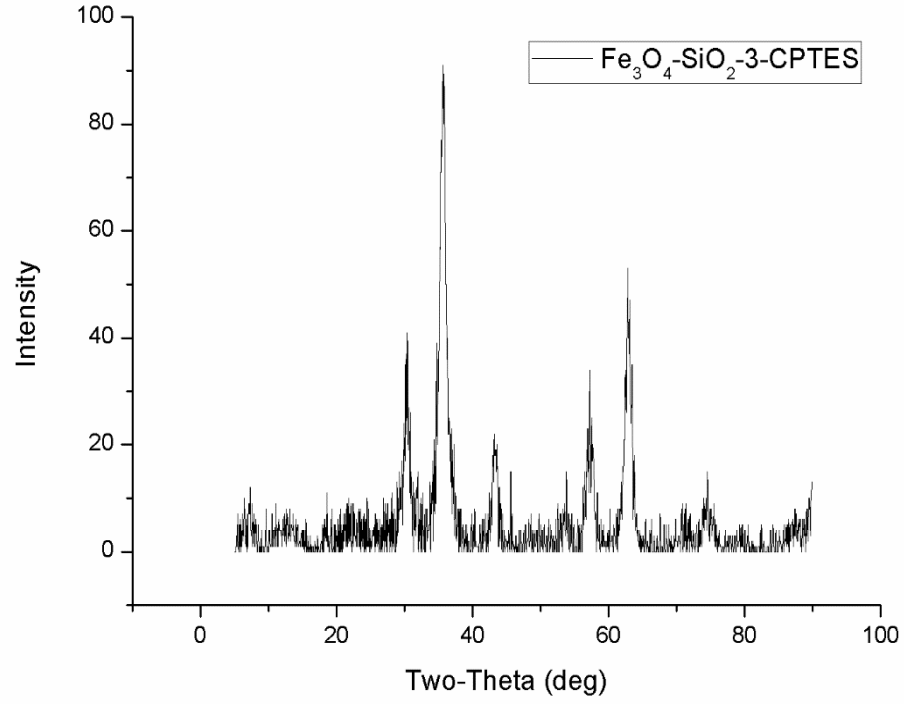
X-ray toz kırınım cihazı (XRD) kristal yapı karakterizasyonu için kullanılmaktadır. Sentezlenen nanoparçacıkların XRD spektrumları  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  için Şekil 4.10.,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  için Şekil 4.11.,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-CPTES}$  için Şekil 4.12. ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol}$  için Şekil 4.13.'te verilmiştir.  $2\theta$  pikinde bulunan  $30,2^\circ$ ,  $35,5^\circ$ ,  $43,3^\circ$ ,  $56,5^\circ$  ve  $62,7^\circ$  pikleri literatürde verilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pikleri ile uyum göstermektedir. Bu sayede nanoparçacığın bozunmadan kaplandığı anlaşılabılır.



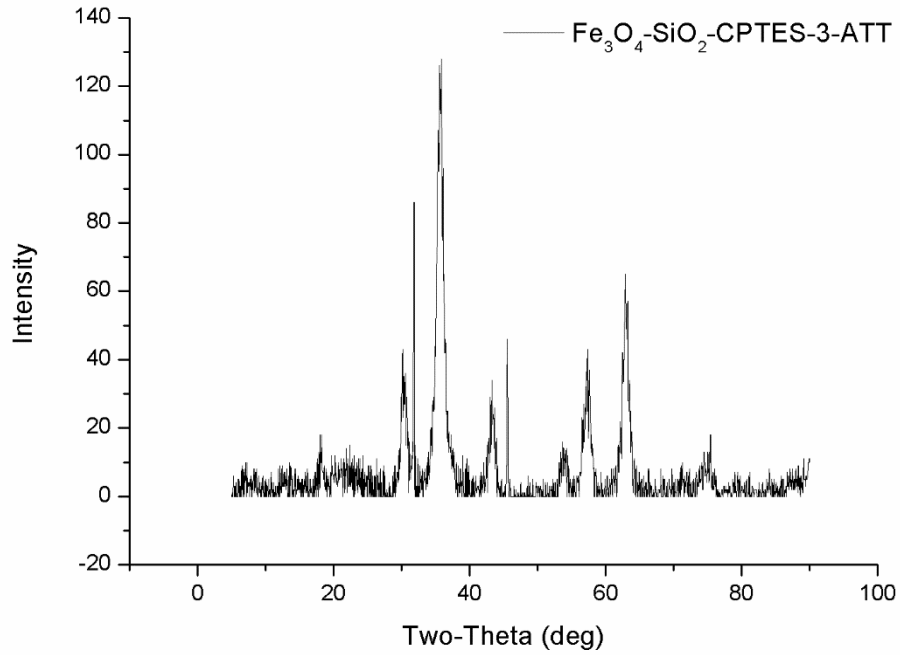
Şekil 4.10.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  XRD spektrumu



Şekil 4.11.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  XRD spektrumu



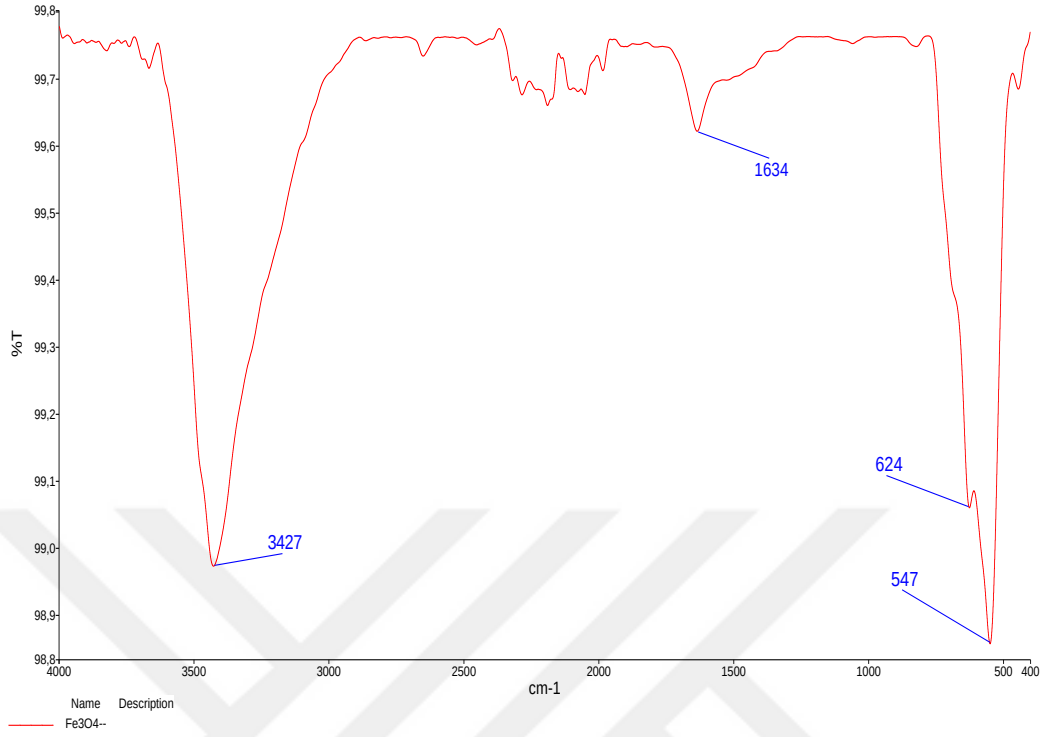
Şekil 4.12.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-CPTES}$  XRD spektrumu



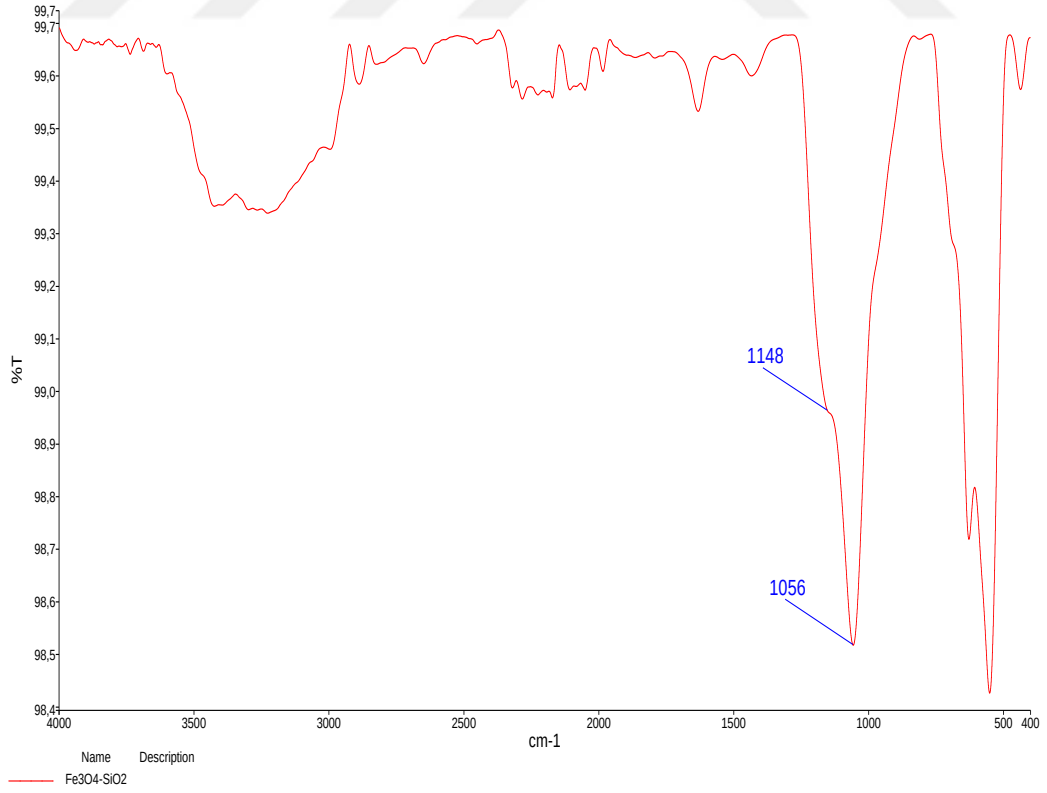
Şekil 4.13. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol XRD spektrumu

#### 4.5.4. FT-IR

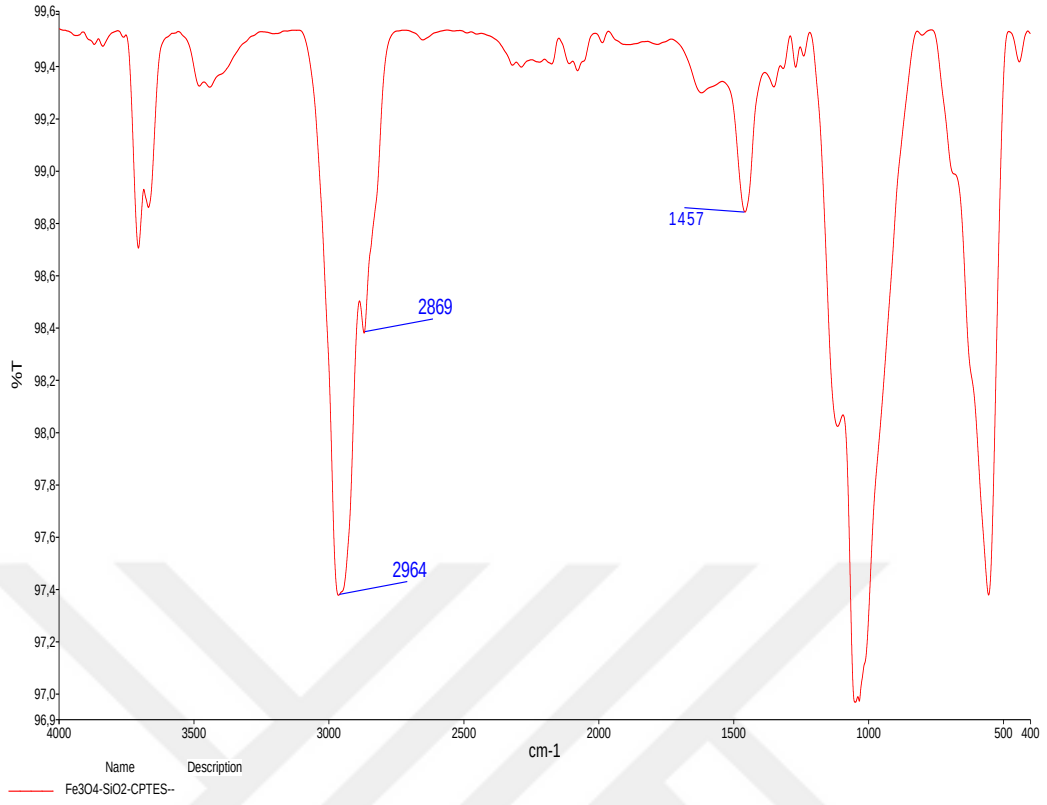
Her bir basamakta sentezlenen nanoparçacıkların FTIR spektrumları Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için Şekil 4.14., Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> için Şekil 4.15., Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-CPTES için Şekil 4.16. ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol için Şekil 4.17.'de gösterilerek fonksiyonel gruplar belirlenmeye çalışılmıştır. Buna göre, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığı 547 cm<sup>-1</sup> ve 624 cm<sup>-1</sup> bantlarında Fe-O gerilme titreşimlerine bağlı pikler vermektedir. Ayrıca, 1634 cm<sup>-1</sup> bandı H<sub>2</sub>O bükülme titreşimleri ve 3427 cm<sup>-1</sup> bandı O-H gerilme titreşimlerinin pikleridir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> nanoparçacığında ise farklı olarak bulunan 1056 cm<sup>-1</sup> ve 1148 cm<sup>-1</sup> bantları Si-O-Si gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-CPTES nanoparçacığı spektumunda bulunan 2869 cm<sup>-1</sup> ve 2964 cm<sup>-1</sup> bantları C-H gerilme titreşim pikleri iken C-H bükülme titreşim bandı 1457 cm<sup>-1</sup> pikinde görülmektedir. Son basamakta sentezlenen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol nanoparçacığında bulunan 3213 cm<sup>-1</sup> ve 1652 cm<sup>-1</sup> bantları sırasıyla N-H gerilme ve bükülme titreşimi pikleridir, bu pikler ligandın nanoparçacığa başarılı bir şekilde bağlandığını ispatlamaktadır.



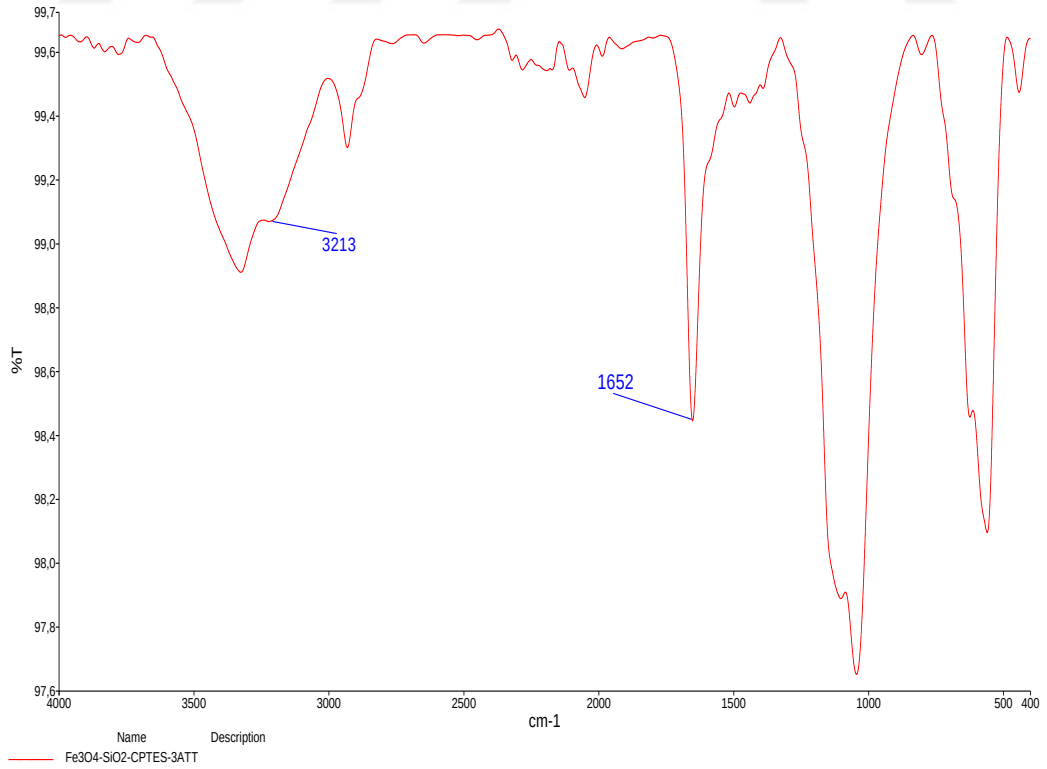
Şekil 4.14.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  FT-IR spektrumu



Şekil 4.15.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  FT-IR spektrumu



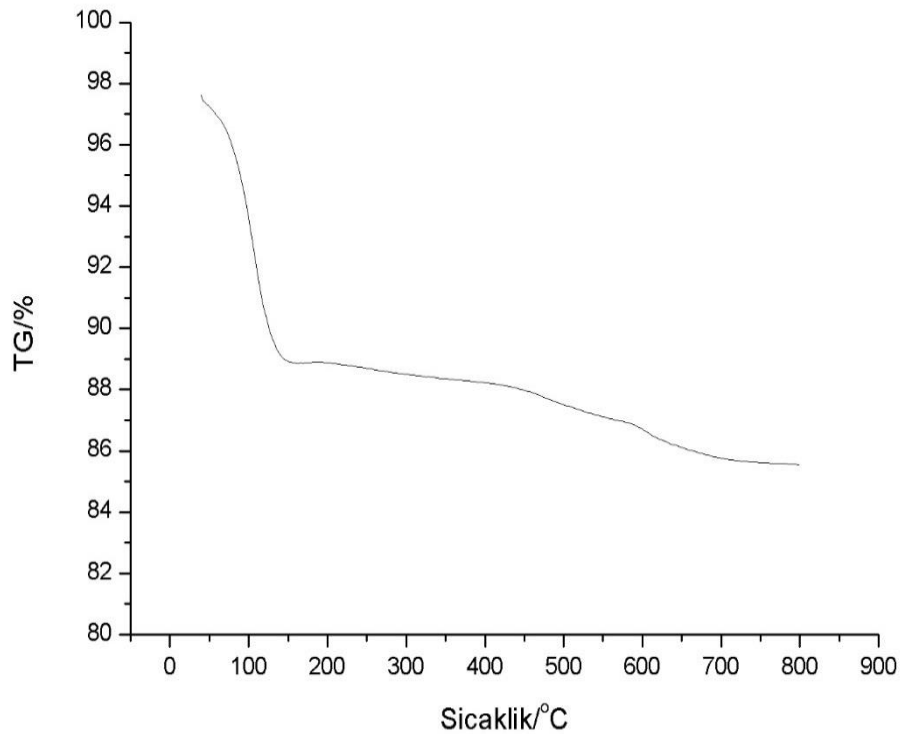
Şekil 4.16. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-CPTES FT-IR spektrumu



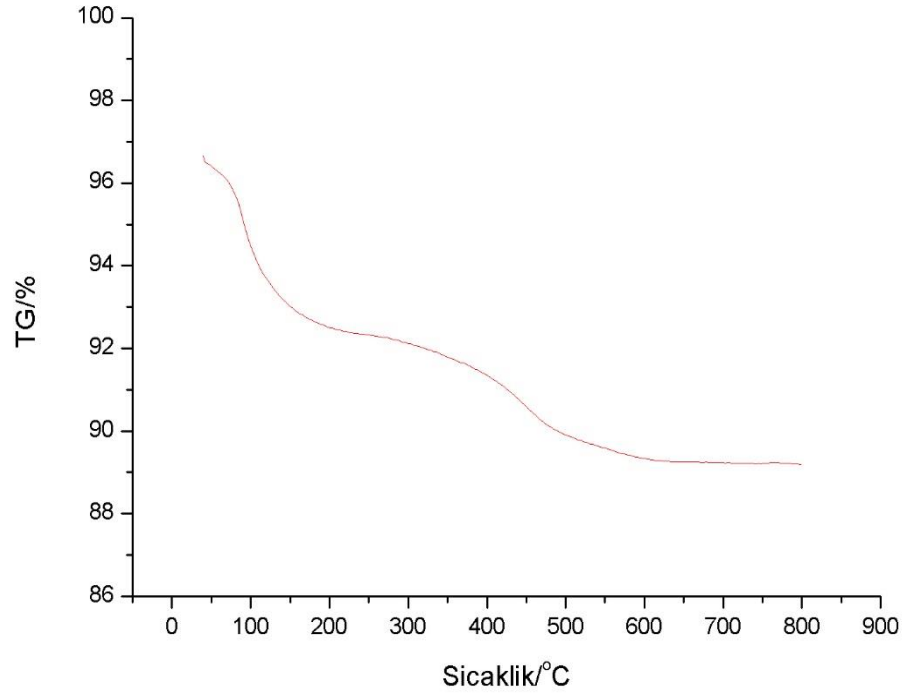
Şekil 4.17. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-thiol FT-IR spektrumu

#### 4.5.5. TGA

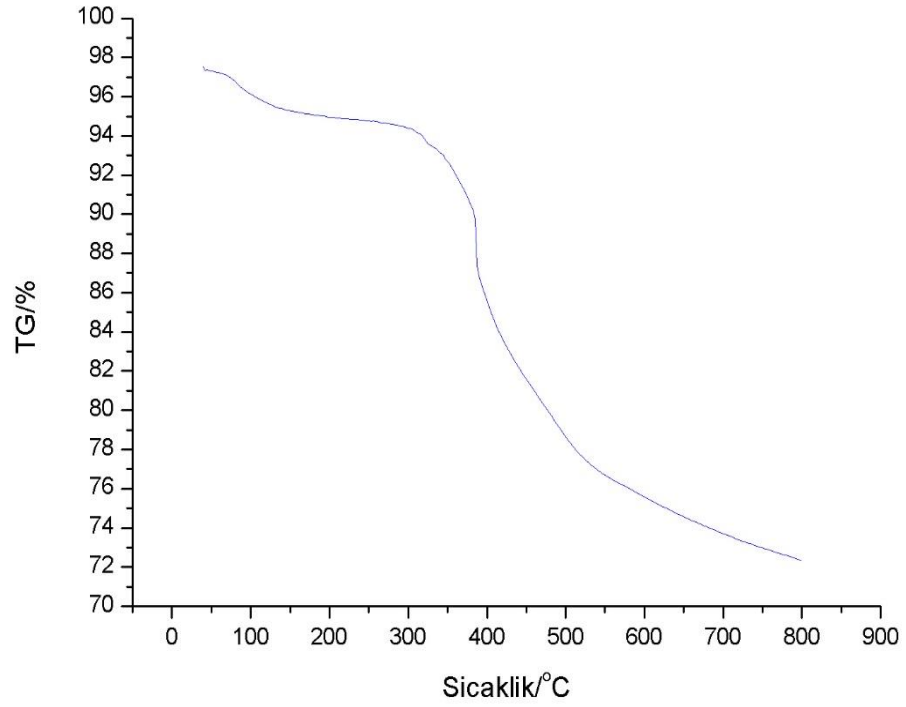
Termogravimerik analiz ile artan sıcaklıkla beraber malzemedeki kütle kaybı incelenir. Bu sayede nanoparçacığın kaplama işlemleri hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Sentezlenen her bir nanoparçacığın termogravimetrik analiz grafikleri  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  için Şekil 4.18.,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  için Şekil 4.19.,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-CPTES}$  için Şekil 4.20. ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol}$  için Şekil 4.21.'de verilmiştir. Buna göre Şekil 4.18'e bakıldığında  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının 50-150°C arası kütle kaybı malzemeye fiziksel olarak adsorbe olmuş su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.19'da  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  nanoparçacığında gerçekleşen 380-500°C arasındaki kütle kaybı  $\text{SiO}_2$  moleküllerinin bozunmasından meydana gelmektedir. Yine Şekil 4.20'de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-CPTES}$  grafiğinde bulunan 300-380°C arası oluşan kütle kaybı CPTES moleküllerinin bozunmasından meydana gelmektedir. Son olarak, Şekil 4.21.'de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol}$  nanoparçacığının bozunma grafiğindeki 150-280°C arasındaki değişim ligandın nanoparçacığa bağlandığını ispatlamaktadır.



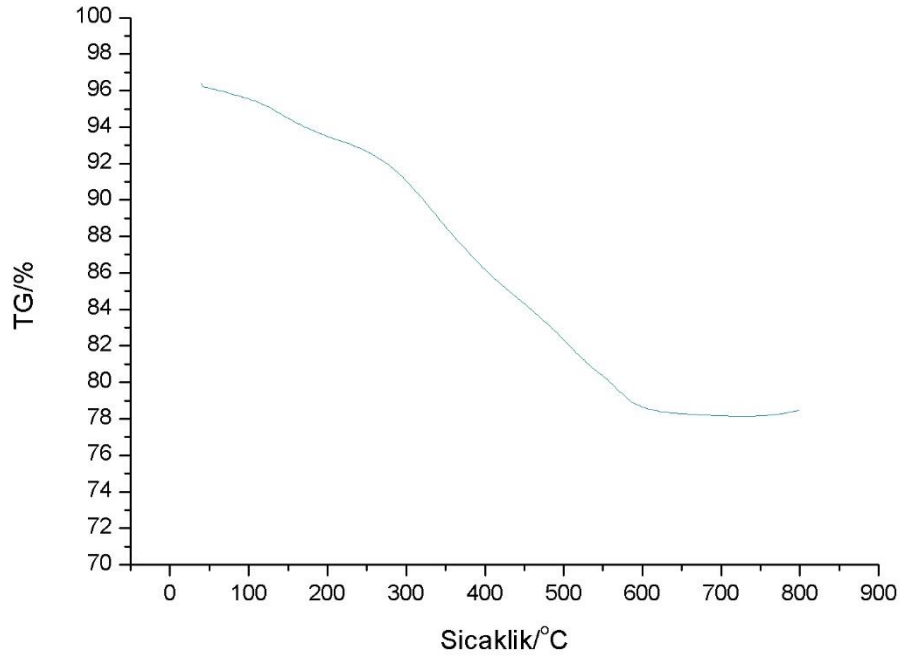
Şekil 4.18.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  TGA spektrumu



Şekil 4.19. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> TGA spektrumu



Şekil 4.20. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-CPTES TGA spektrumu

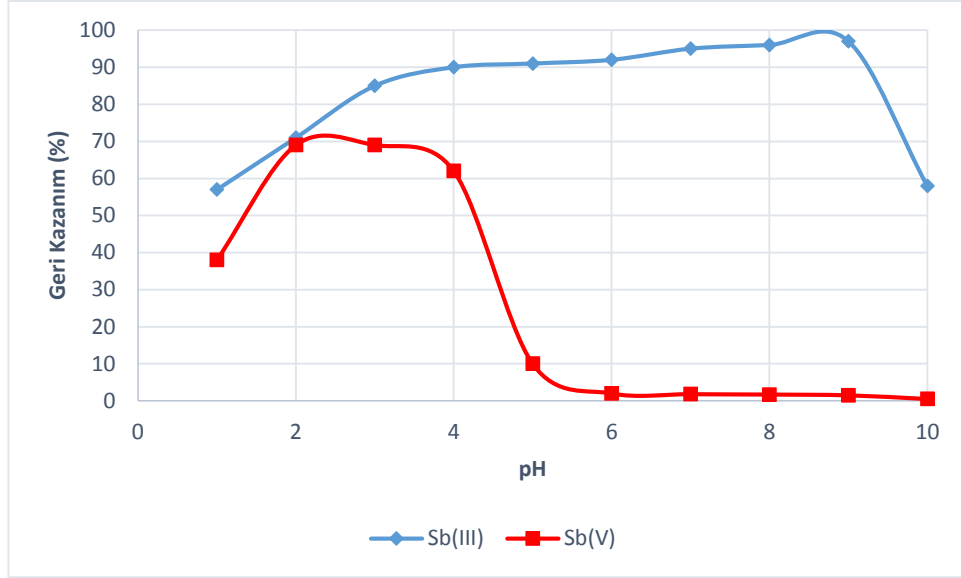


Şekil 4.21. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-3-CPTES-3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol TGA spektrumu

## 4.6. Optimizasyon Çalışmaları

### 4.6.1. pH

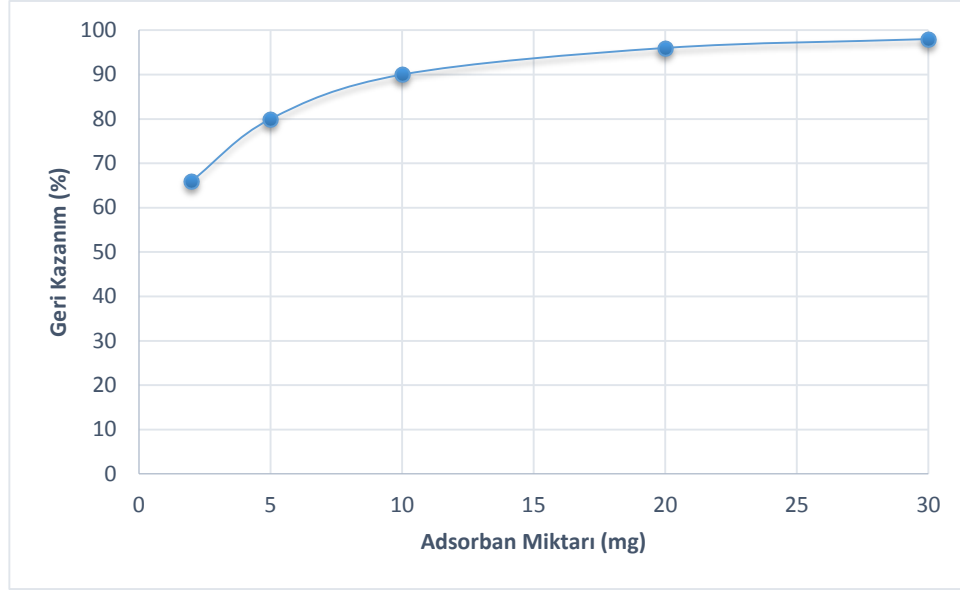
Adsorban ile hedef metalin etkileşimi için gerekli olan temel parametrelerden ilki yapılan pH çalışmalarıdır. Yapılan denemelerde 20 mg adsorban içeren çözeltilere 1'den 10'a kadar farklı pH değerleri denenmiş ve multi çözeltideki ağır metal iyonlarının önderiştirilmesi kontrol edilmiştir. Multi çözelti içerisinde gümüş, arsenik, kadmiyum, kobalt, krom, bakır, demir, mangan, nikel, kurşun, antimon, selenyum, talyum, vanadyum, çinko gibi birçok metal bulundurulmuştur. Yapılan çalışmalara göre adsorbanın farklı pH'larda bir çok metalle özellikle etkileştiği görülürken pH=9 değerinde Sb<sup>3+</sup> ve Sb<sup>5+</sup> metal iyonlarının çözelti ortamında kantitatif ve seçici olarak ayrılabilceği saptanmıştır. MNP pH=9 değerinde Sb<sup>3+</sup> iyonunu adsorbe ederek çözeltiden ayırabilirken Sb<sup>5+</sup> ve diğer metal iyonları ile etkileşime girmemektedir. İleri türlendirme çalışmaları için uygun pH=9 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.22.  $Sb^{3+}$  ve  $Sb^{5+}$  geri kazanım grafiğine pH etkisi (adsorban miktarı=20 mg,  $Sb^{3+}$  ve  $Sb^{5+}$  derişimleri=1000  $\mu g.L^{-1}$ , sıcaklık=24°C, temas süresi=60 dk)

#### 4.6.2. Adsorban miktarı

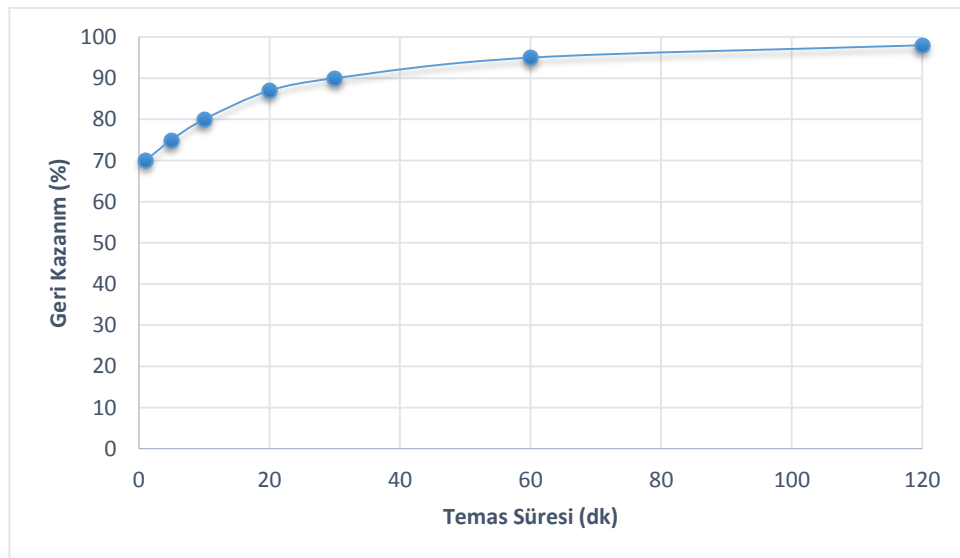
Sentezlenen adsorbanın analit ile hızlı ve kararlı bir şekilde etkileşmesi yüksek adsorpsiyon verimi için gerekli şartlardan biridir. Çalışmada kullanılan 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol ligandı içerdiği kükürt ve azot atomlarıyla hedef iyon olan Sb(III) ile kolaylıkla etkileşebilmekte ve ortamdan ayrılabilir. Çalışmada 2 ile 30 mg arasında değişen adsorban miktarları kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 20 mg ve üzerinde geri kazanım miktarları maksimuma ulaştığı ve kaydadeğer artış gerçekleşmediği için çalışmada optimum adsorban miktarı olarak 20 mg seçilmiştir.



Şekil 4.23.  $Sb^{3+}$  geri kazanım grafiğine adsorban miktarı etkisi (pH=9,  $Sb^{3+}$  derişimi=1000  $\mu g.L^{-1}$ , sıcaklık=24°C, temas süresi=60 dk)

#### 4.6.3. Temas süresi

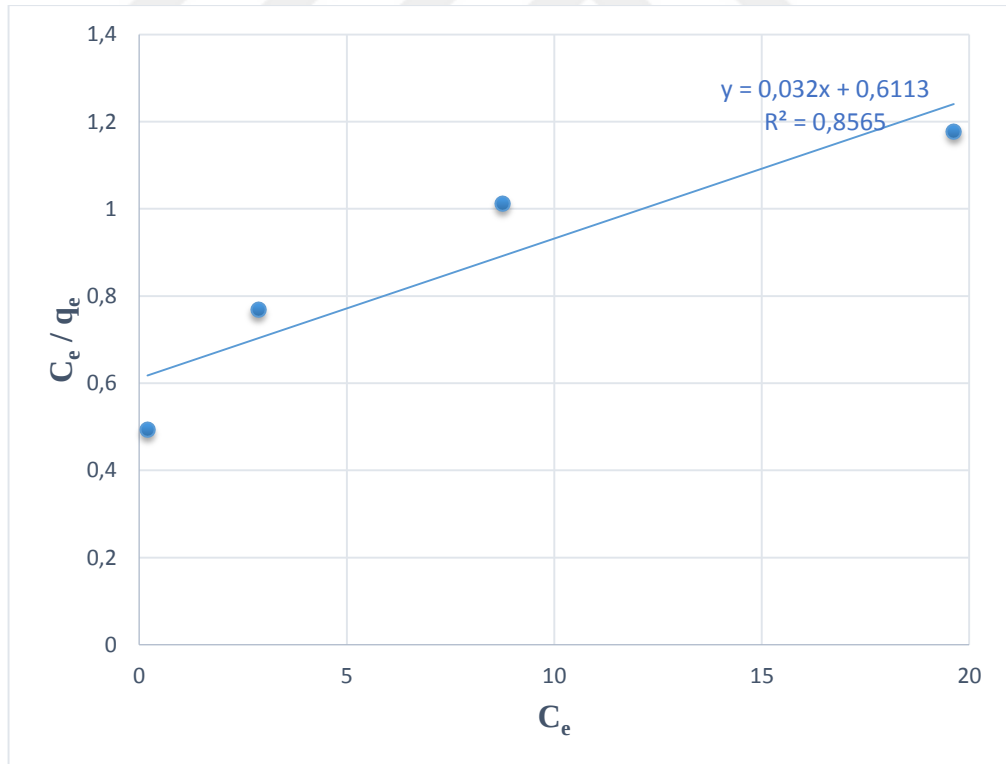
Temas süresi adsorban ile hedef analitin kantitatif olarak etkileşebilmesi için geçen süredir. Yapılan çalışmada 1 dakika ile 120 dakika arasında değişen süreler boyunca temas süresi incelenmiş ve 60 dakika sonunda maksimum geri kazanıma ulaşıldığı görülmüştür. Bu sebeple sonraki çalışmalar için temas süresi 60 dakika olarak seçilmiştir.



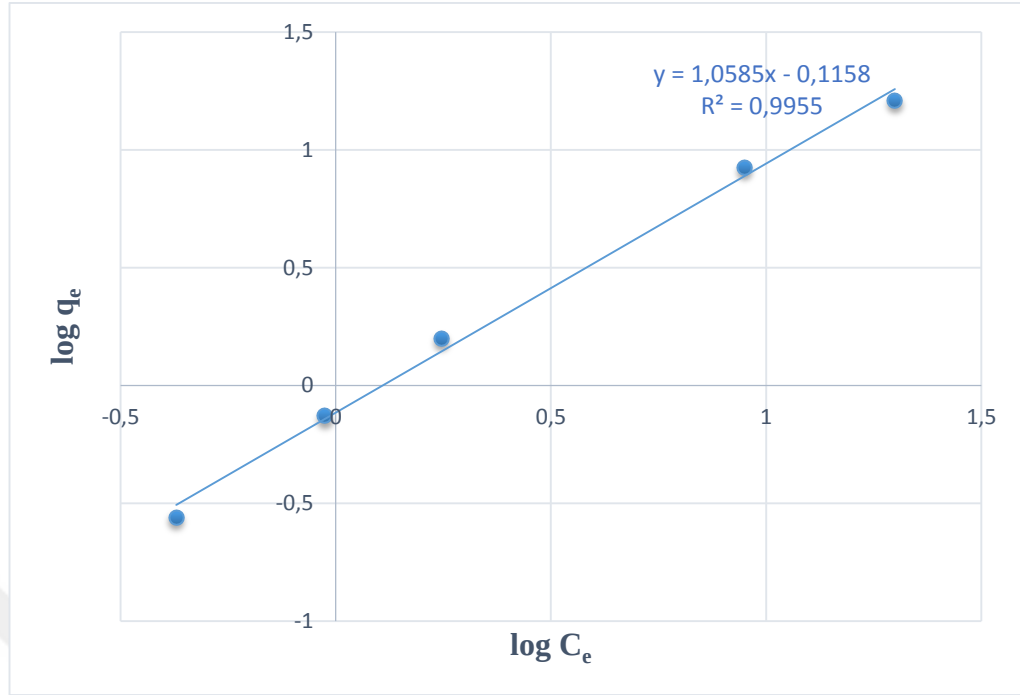
Şekil 4.24.  $Sb^{3+}$  geri kazanım grafiğine temas süresi etkisi (pH=9, adsorban miktarı=20 mg,  $Sb^{3+}$  derişimi=1000  $\mu g.L^{-1}$ , sıcaklık=24°C)

#### 4.6.4. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları

$Sb^{3+}$  iyonlarının denge adsorpsiyonlarını çözümlmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. İzoterm çalışmaları,  $Sb^{3+}$  derişiminin  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  ile  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  arasında değiştirilerek adsorpsiyona etkisinin incelenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Derişim arttırılarak nanoparçacığın maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşması sağlanır. Yapılan izoterm çalışmalarında Şekil 4.26.'da gösterilen Freundlich modelinin ( $R^2 > 0,99$ ) Şekil 4.25.'te gösterilen Langmuir modeline göre ( $R^2 < 0,86$ )  $Sb^{3+}$  adsorpsiyonu için daha uyumlu olduğu görülmektedir. Freundlich izoterm modeli Langmuir izoterm modeline kıyasla adsorpsiyonun tek değil çok katmanlı olarak gerçekleştiğini açıklamaktadır, dolayısıyla çalışmada yer alan adsorpsiyonun çok katmanlı olduğu söylenebilmektedir. Ayrıca, maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $q_{\max} 31,25 \text{ mg.g}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar ve izoterm grafikleri sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.25.  $Sb^{3+}$  adsorpsiyonu langmuir izoterm grafiği (pH=9, adsorban miktarı=20 mg,  $Sb^{3+}$  derişimi=1000 - 50000  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , sıcaklık=24°C, temas süresi=120 dk)



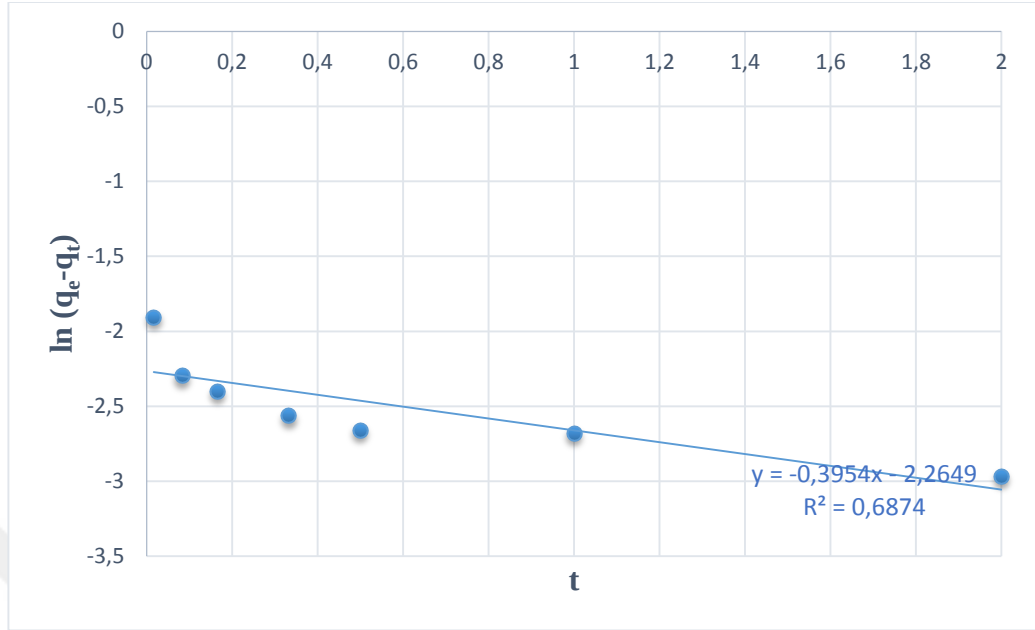
Şekil 4.26. Sb<sup>3+</sup> adsorpsiyonu freundlich izoterm grafiği (pH=9, adsorban miktarı=20 mg, Sb<sup>3+</sup> derişimi=1000 - 50000 µg.L<sup>-1</sup>, sıcaklık=24°C, temas süresi=120 dk)

Tablo 4.1. Sb<sup>3+</sup> adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

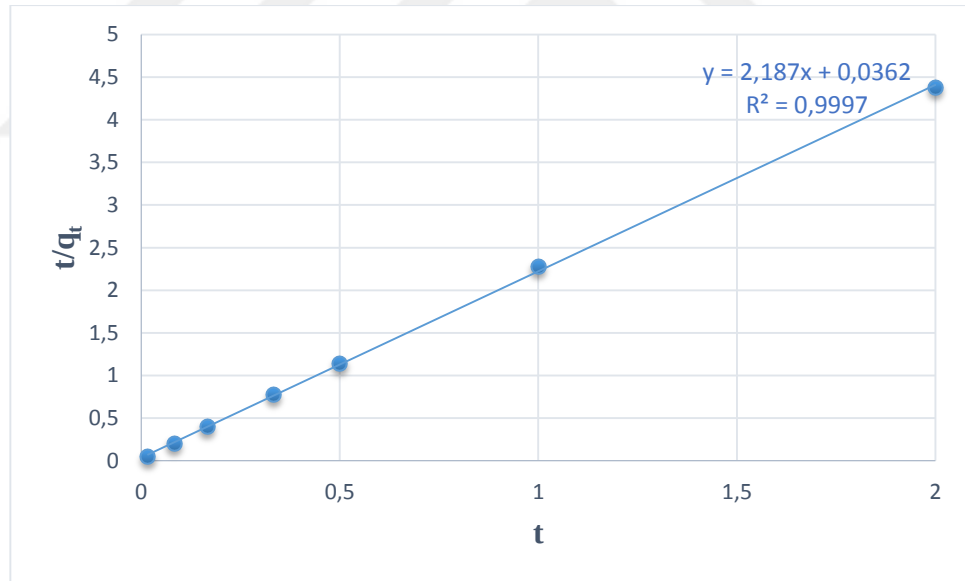
| Langmuir              |                       |                | Freundlich            |        |                |
|-----------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|--------|----------------|
| q <sub>m</sub> (mg/g) | K <sub>L</sub> (L/mg) | R <sup>2</sup> | K <sub>F</sub> (L/mg) | 1/n    | R <sup>2</sup> |
| 31,25                 | 0,052                 | 0,8565         | 0,766                 | 1,0585 | 0,9955         |

#### 4.6.5. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları

Adsorpsiyon kinetik modelleri yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden denklemlerle çalışılarak değerlendirilmiştir. Bu denklemlerde  $k_1$  (s<sup>-1</sup>) ve  $k_2$  (g/mg.s) kinetiğin denge hız sabitlerini ifade eder. Kinetik çalışmalarının gerçekleştirilebilmesi için 1 mg.L<sup>-1</sup> Sb<sup>3+</sup> içeren çözeltilere 1 ile 120 dakika arasında değişen sürelerde adsorpsiyon uygulanmıştır. Buradan elde edilen veriler ışığında yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellemeleri yapılmıştır. Şekil 4.27. ve Şekil 4.28.'e bakılarak sözde ikinci dereceden denklemin ( $R^2 > 0,99$ ) modelleme için sözde birinci dereceden denklemden ( $R^2 < 0,69$ ) daha uyumlu olduğu görülmüştür. Hız sabiti  $k_2$  değeri 0,037 g/h.mg olarak hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.27. Sb<sup>3+</sup> adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden hız denklemleri grafiği (pH=9, adsorban miktarı=20 mg, Sb<sup>3+</sup> derişimi=1000 µg.L<sup>-1</sup>, sıcaklık=24°C, temas süresi=120 dk)



Şekil 4.28. Sb<sup>3+</sup> adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden hız denklemleri grafiği (pH=9, adsorban miktarı=20 mg, Sb<sup>3+</sup> derişimi=1000 µg.L<sup>-1</sup>, sıcaklık=24°C, temas süresi=120 dk)

Tablo 4.2. Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden denklemlerin kinetik modelleme parametreleri

| Birinci derece denklem |                                   |                | İkinci derece denklem |                         |                |
|------------------------|-----------------------------------|----------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| q <sub>e</sub> (mg/g)  | k <sub>1</sub> (h <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | q <sub>e</sub> (mg/g) | k <sub>2</sub> (g/h.mg) | R <sup>2</sup> |
| 9,63                   | 0,3954                            | 0,6874         | 27,4                  | 0,037                   | 0,9997         |

#### 4.6.6. Analitik değerler

Çalışmada bağıl standart sapma (RSD), gözlenebilme limiti (LOD), ölçülebilme limiti (LOQ) ve zenginleştirme faktörü (EF) gibi analitik parametreler hesaplanarak sonuçlar Tablo 4.3.'te verilmiştir. Bağıl standart sapma hesaplaması için  $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$   $\text{Sb}^{3+}$  metal çözeltisi içeren 8 adet çözeltiye adsorpsiyon gerçekleştirilmiş ve bu ölçülen 8 adet çözelti yardımı ile bağıl standart sapma hesaplanmıştır. Çalışmada hesaplanan RSD değeri %1,03 olarak bulunmuştur. Gözlenebilme limiti metal çözeltisi içermeyen 8 adet çözeltiye adsorpsiyon gerçekleştirilerek hesaplanan standart sapma değerinin 3 katının önderiştirme yapılmış kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmesiyle bulunur. Çalışmada gözlenebilme limiti  $1,35 \mu\text{g.L}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Ölçülebilme limiti metal çözeltisi içermeyen 8 adet analit çözeltisine adsorpsiyon gerçekleştirilerek hesaplanan standart sapma değerinin 10 katının önderiştirme yapılmış kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmesiyle bulunur. Çalışmada ölçülebilme limiti  $4,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü önderiştirme yapılarak hesaplanan kalibrasyon doğrusunun eğiminin önderiştirme yapılmadan hesaplanan kalibrasyon doğrusunun eğimine oranlanmasıyla bulunur. Çalışmada zenginleştirme faktörü 116 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.3. Analitik performans parametreleri

|                             |                           |
|-----------------------------|---------------------------|
| Bağıl standart sapma (RSD)  | %1,03                     |
| Gözlenebilme limiti(LOD)    | $1,35 \mu\text{g.L}^{-1}$ |
| Ölçülebilme limiti (LOQ)    | $4,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  |
| Zenginleştirme faktörü (EF) | 116                       |

#### 4.6.7. Ortak iyon etkisi

Adsorbanın seçiciliğini test etmek için  $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$  derişimdeki  $\text{Sb}^{3+}$  çözeltisine değişen derişimlerde farklı yabancı iyonlar eklenmiş ve optimum koşullarda adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Buna göre bir iyonun girişim yaptığını düşünmek için analitin geri kazanım yüzdesini  $\pm\%5$  değerinden daha fazla etkileyecek şekilde hata oluşturmaları gerekir. Bu hesaba göre tabloda ortak iyonların tolare edilebilecekleri

maksimum değer ve bu maksimum derişimdeki  $\text{Sb}^{3+}$  geri kazanım yüzdeleri verilmiştir. Tablo 4.4.'te verilen sonuçlara göre yüksek miktarlardaki girişim yapan iyonların varlığına rağmen yöntem yüksek geri kazanımlarla uygulanabilmektedir.

Tablo 4.4.  $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$   $\text{Sb}^{3+}$  iyonu ekstraksiyonuna farklı ortak iyonların etkisi

| Ortak İyon                | Eklenen                             | Derişim ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) | $\text{Sb}^{3+}$ Geri Kazanımı (%) |
|---------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| $\text{Na}^+$             | $\text{NaCl}$                       | 1000                              | 97,6                               |
| $\text{K}^+$              | $\text{KNO}_3$                      | 2000                              | 96,8                               |
| $\text{Ca}^{2+}$          | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$          | 100                               | 95,3                               |
| $\text{Mg}^{2+}$          | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$          | 200                               | 95,3                               |
| $\text{Fe}^{3+}$          | $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ | 50                                | 96,2                               |
| $\text{Cu}^{2+}$          | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$          | 50                                | 95,1                               |
| $\text{Ni}^{2+}$          | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$          | 40                                | 97,9                               |
| $\text{Zn}^{2+}$          | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$          | 40                                | 95,2                               |
| $\text{NH}_4^+$           | $\text{NH}_4\text{Cl}$              | 500                               | 96,4                               |
| $\text{NO}_3^-$           | $\text{NaNO}_3$                     | 5000                              | 97,6                               |
| $\text{SO}_4^{2-}$        | $\text{K}_2\text{SO}_4$             | 5000                              | 97,4                               |
| $\text{CH}_3\text{COO}^-$ | $\text{CH}_3\text{COONa}$           | 5000                              | 98,1                               |

## **BÖLÜM 5. ARSENİK VE MOLİBDEN ZENGİNLEŞTİRME DENEYSEL ÇALIŞMALARI**

### **5.1. Enstrümantasyon**

Arsenik ve molibden derişimlerinin belirlenmesi için, bir U-5000AT+ ultrasonik nebülizer (Cetac Technologies, ABD) ile birleştirilmiş Spectro Arcos marka ICP-OES (Spectro, Almanya) kullanılmıştır. Nanoparçacık yüzey morfolojisi Quanta 450 FEG (FEI, Japonya) FESEM ile incelenmiştir. Nanomalzemelerin kimyasal bileşimi FESEM'e (SEM-JEOL-JSM 6060LV) bağlı EDX ile belirlenmiştir. Kristal yapının XRD ölçümleri Rigaku D marka DMAX-2000 (Rigaku D, Japonya) ile gerçekleştirilmiştir. Spectrum 2 FT-IR spektrometresi (Perkin Elmer, ABD) nanomalzemelerin FT-IR spektrumlarını almak için kullanılmıştır. Termogravimetrik analizler, SDT Q600 (TA Instruments, Almanya) ile yapılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri Orion 2-Star pH metre (Thermo Fischer Scientific, ABD) ile ölçülmüştür. Ultra saf su kaynağı olarak Milli-Q® Integral 10 su saflaştırma sistemi (Merck, Almanya) kullanılmıştır. Bandelin Sonorex Super RK 225 ultrasonik banyo (Bandelin, Almanya) çözündürme işlemlerinde kullanılmıştır. Manyetik nanoparçacıkları ayırma işlemleri Nd-Fe-B mıknatıs (40 mm x 20 mm x 10 mm) ile yapılmıştır. Deneyde kullanılan bütün cam malzemeler 3 mol.L<sup>-1</sup> nitrik asitle muamele edilerek kullanılmadan önce saf su ile yıkanmıştır.

### **5.2. Reaktifler ve Malzemeler**

Deneylerde kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır ve ileri saflaştırma olmadan kullanılmışlardır. Arsenik ve berilyum standart çözeltileri 1000 µg.L<sup>-1</sup> stok çözeltilerden (Merck, Almanya) gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmış ve günlük olarak kullanılmıştır. Çözelti pH değerleri 0,1 mol.L<sup>-1</sup> HCl (Merck, Almanya) ve 0,1

mol.L<sup>-1</sup> NaOH (Merck, Almanya) ile ayarlanmıştır. Demir(II) klorür tetrahidrat (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) (Merck, Almanya) ve demir(III) klorür hegzahidrat (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) (Merck, Almanya) nanoparçacık sentezinde demir kaynakları olarak kullanılmışlardır. Manyetit nanonoparçacık sonrasında Tween-80 (polioksietilensorbitan monooleat) ile kaplanmıştır. Etanol (Merck, Almanya) ve amonyak (Merck, Almanya), çözücüleri nanoparçacık sentez ve kaplama reaksiyonlarında farklı aşamalarda kullanılmıştır.

### 5.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Prosedürü

Örnek çözeltinin pH değeri, damla damla olacak şekilde 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaOH ve/veya HNO<sub>3</sub> ilavesiyle ayarlanarak ortama son derişim 1000 µg.L<sup>-1</sup> olacak şekilde arsenik ve molibdat çözeltileri eklenmiştir. Çalkalandıktan sonra çözeltiye 20 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Tween 80 eklenerek çözeltinin nihai hacmi, ultra saf su kullanılarak 5 mL olacak şekilde ayarlanmıştır. Karışım 60 dakika çalkalandıktan sonra tüpe kuvvetli bir mıknaş yaklaştırılarak MNP'lerin toplanması sağlanmıştır. Yaklaşık 2 dakika sonra çözelti berraklaşmış ve süpernatant çözelti tamamen dekante edilmiştir. Elde edilen çözelti cihaza ultrasonik nebulizer yardımıyla verilerek cihaza okuma yaptırılmıştır.

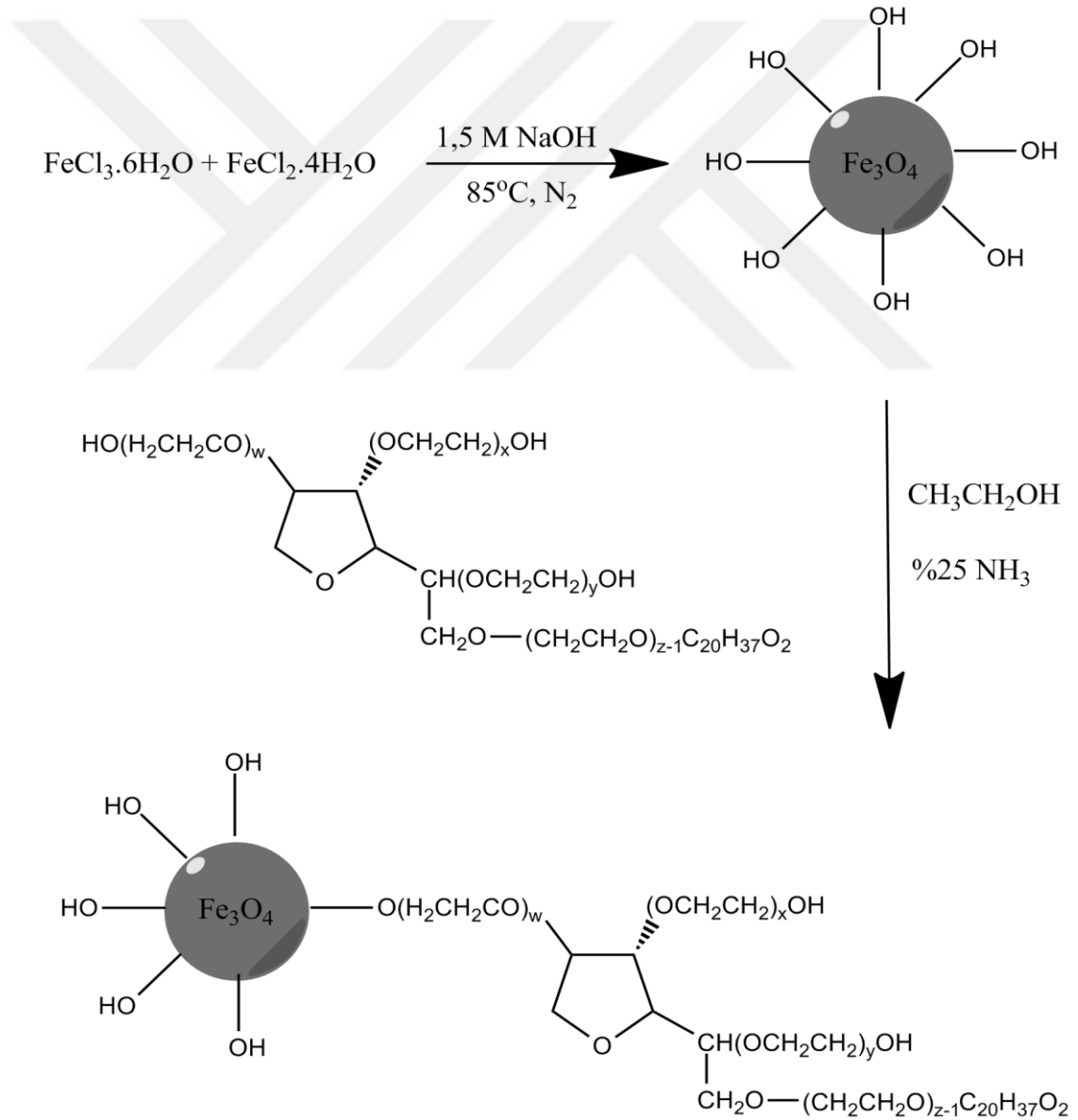
### 5.4. Sentez Aşamaları

As ve Mo önderiştirilmesi için sentezlenen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Tween 80 nanoparçacıklarının aşama aşama sentezi aşağıda açıklanmıştır. Sentezin şematik gösterimi Şekil 5.1.'de detaylı olarak gösterilmiştir.

#### 5.4.1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Tween 80 sentezi

8,67 g FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ve 3,14 g FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O bir behere alınarak 25 mL 0,4 mol.L<sup>-1</sup> HCl çözeltisinde ultrasonik banyo yardımı ile çözündürülmüştür. Aynı anda 15 g NaOH katısı ultra saf suda çözündürülerek 250 mL hacme tamamlanmış ve 1,5 mol.L<sup>-1</sup> NaOH hazırlanmıştır. NaOH çözeltisi azot ortamında sürekli olarak karıştırılarak hazırlanan demir çözeltisi damla damla (toplam 30 dakikada) sodyum hidroksit

çözeltisine eklenmiş ve siyah renkli  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Reaksiyon yarım saat daha karıştırıldıktan sonra elde edilen katı mıknaatıs yardımı ile çözeltiden ayrılmış ve birkaç kez saf su ve etanolle yıkanarak  $60^\circ\text{C}$  sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, sentezlenen manyetit erlene alınarak üzerine 40 mL saf su, 160 mL etanol ve 6 mL %25'lik derişik  $\text{NH}_3$  sırasıyla eklenmiş ve ultrasonik banyo yardımıyla dispers edilmesi sağlanmış, dispers edilen manyetit üzerine 5 mL Tween 80 eklenerek reaksiyon 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen katı 3 kez etanolle yıkanarak  $60^\circ\text{C}$  sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. İşlem sonunda 3,96 g ürün elde edilmiştir.

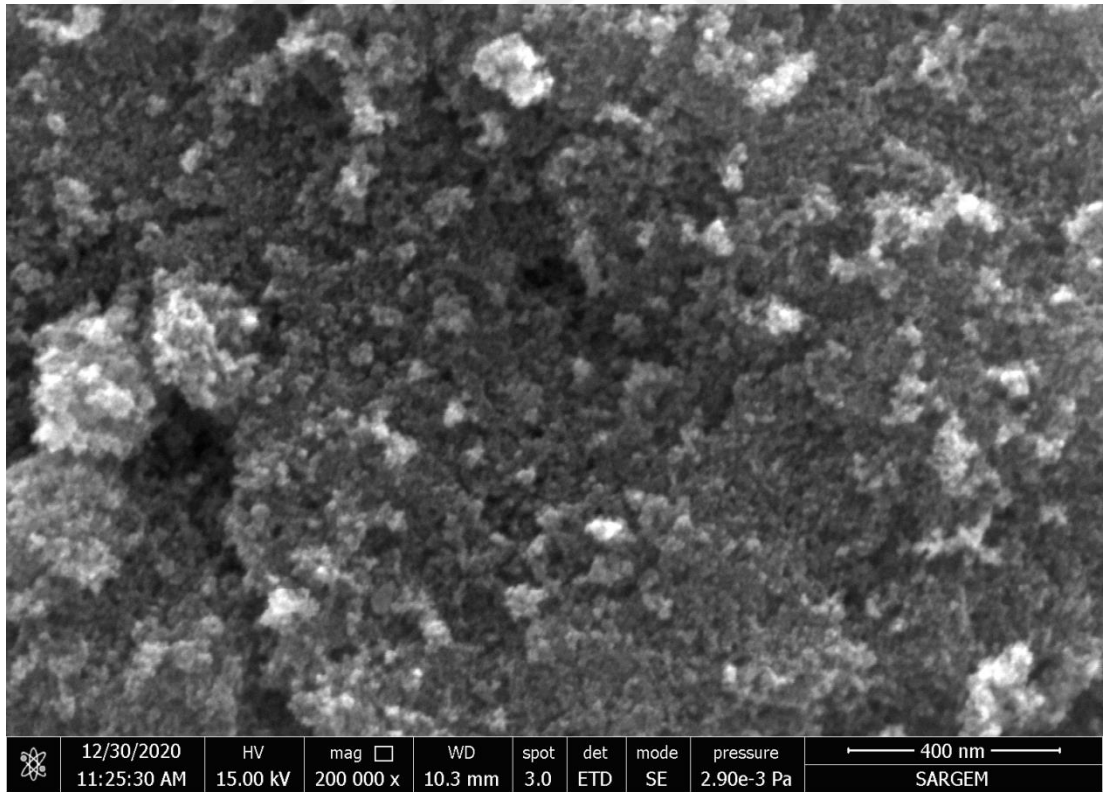


Şekil 5.1.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Tween 80 sentezi şematik gösterimi

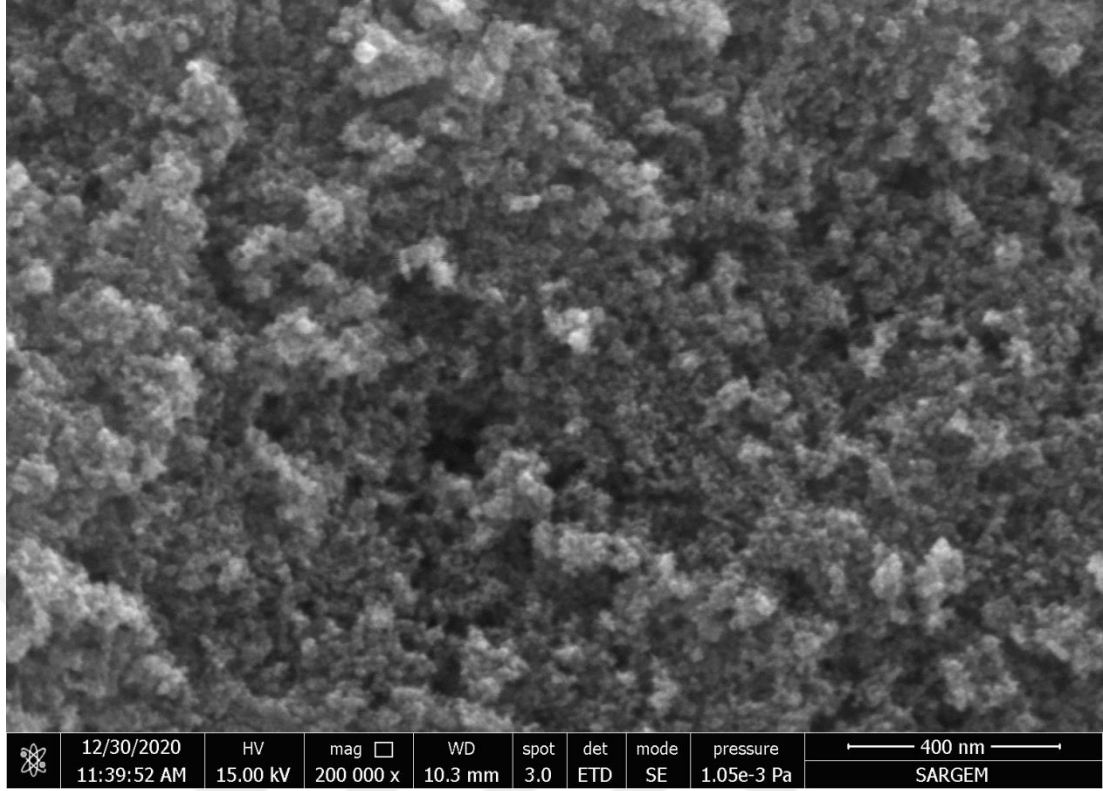
## 5.5. Adsorban Karakterizasyonu

### 5.5.1. FESEM

Sentezlenen nanoparçacığın kaplanmadan önceki ve sonraki yüzey morfoloji, yapı ve boyut ölçümleri FE-SEM ile gerçekleştirilerek sırasıyla  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  için Şekil 5.2. ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Tween 80 için Şekil 5.3.'te görüntüler verilmiştir. Buna göre Şekil 5.2.'de çıplak nanoparçacıklar kaplanmamış halde aglomere halde bulunurken Tween 80 ile kaplandıklarında küresel halde oldukları Şekil 5.3.'de görülebilmektedir. Yine Şekil 5.3.'e bakıldığında sentezlenen nanoparçacık yüzeyinin pürüzlü olduğu ve bu pürüzlü yüzey sayesinde nanoparçacığın analitlerle etkileşiminin kolay gerçekleşebileceği görülebilmektedir. Şekil 5.3.'te Tween 80 ile kaplanan nanoparçacığın ortalama boyutu 10-20 nm arasındadır ve farklı bölümlerdeki farklı elektron yoğunlukları nanoparçacığın çekirdek-kabuk yapısında sentezlendiğini göstermektedir.



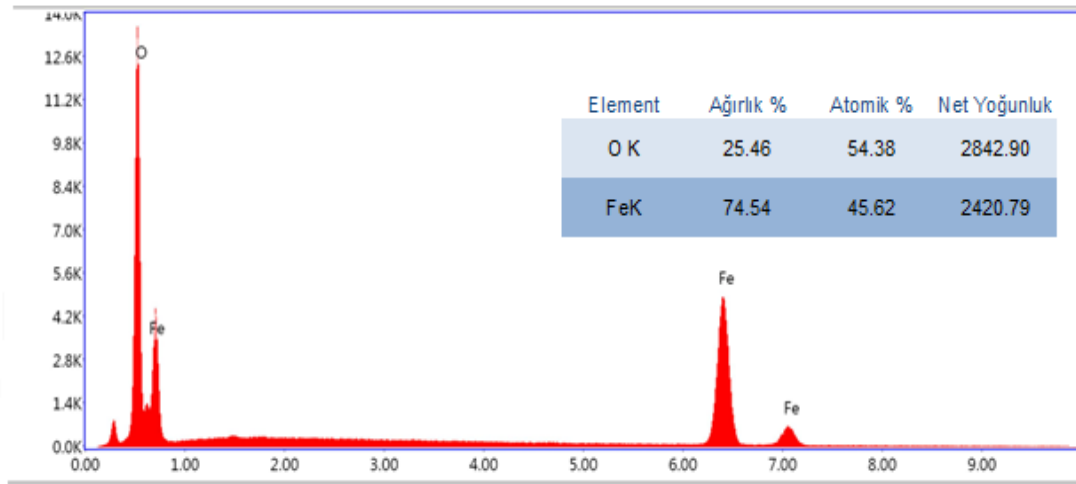
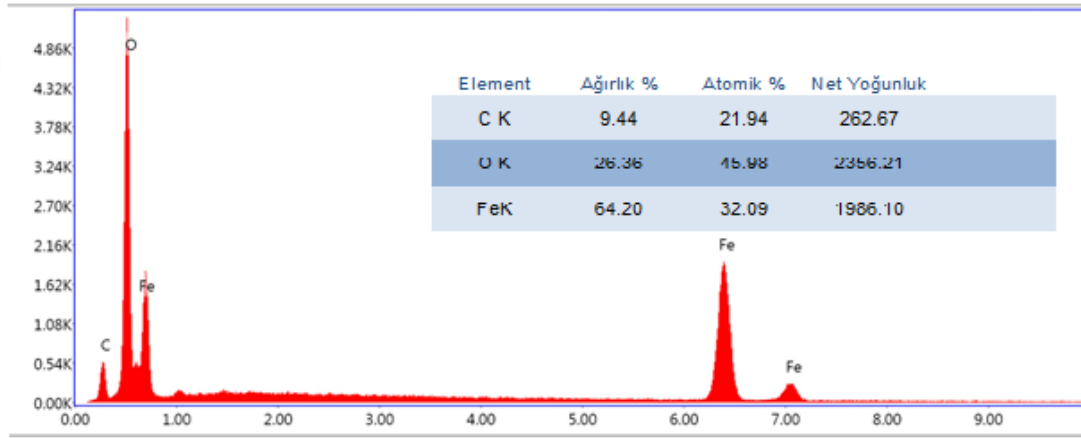
Şekil 5.2.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  FESEM görüntüsü



Şekil 5.3. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Tween 80 FESEM görüntüsü

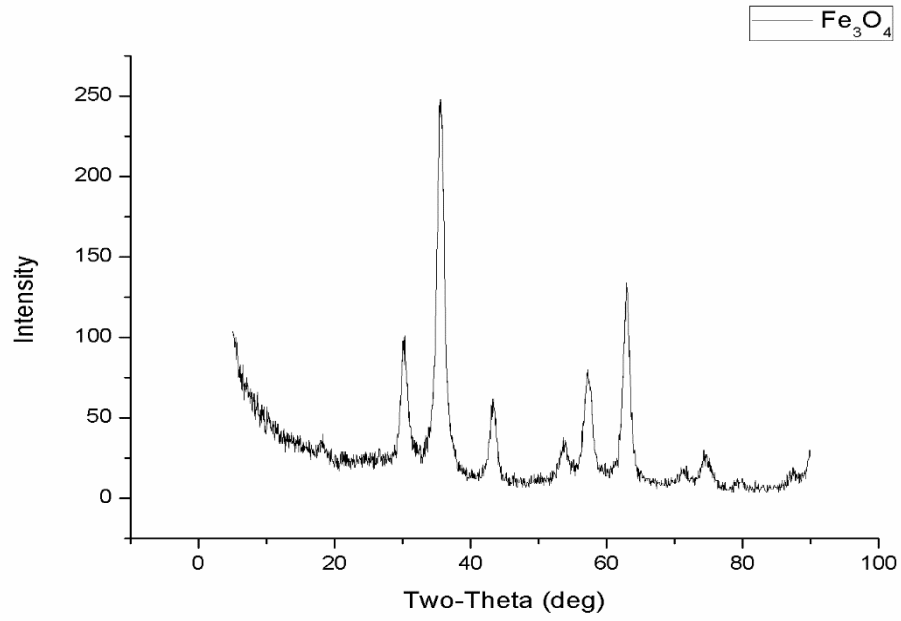
### 5.5.2. EDX

Enerji dağılımlı x-ray spektroskopisi numunenin elementel analizi için kullanılan bir tekniktir. Sentezlenen nanoparçacıkların EDX spektrumları Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için Şekil 5.4. ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Tween 80 için Şekil 5.5.'te verilmiştir. Buna göre, Şekil 5.4.'te Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığın Fe ve O den oluştuğu ve oluşma oranları görülmektedir. Şekil 5.5.'te görülen C piki ve O pikinin artan yoğunluğu ile aynı anda azalan Fe pikinin yoğunluğu ise Tween 80 yüzey aktif maddesinin nanoparçacığa başarılı şekilde kaplandığını ispatlamaktadır.

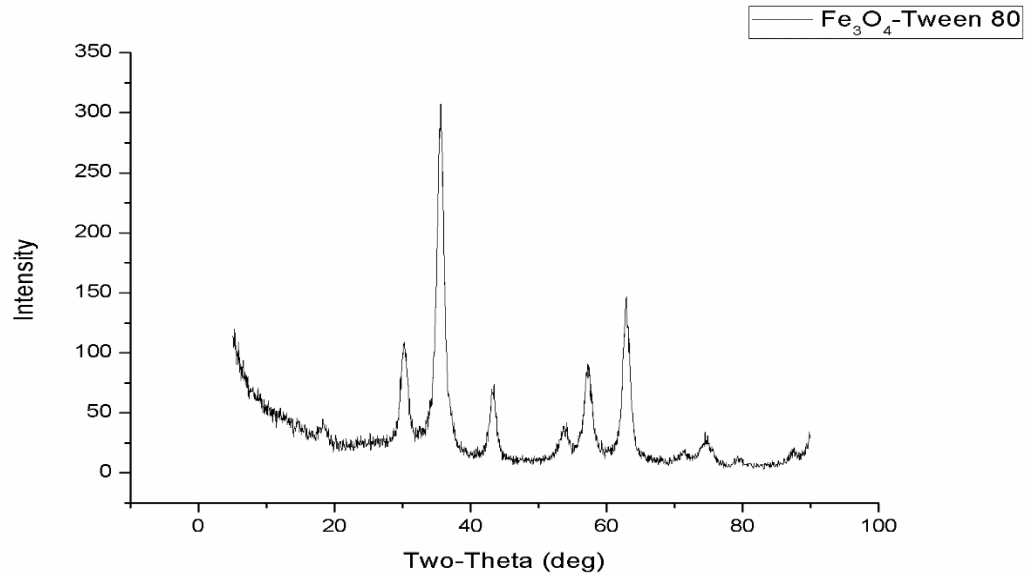
Şekil 5.4. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> EDX spektrumuŞekil 5.5. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Tween 80 EDX spektrumu

### 5.5.3. XRD

X-ray toz kırınım cihazı (XRD) kristal yapı karakterizasyonu için kullanılmaktadır. Sentezlenen nanoparçacıkların XRD spektrumları Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için Şekil 5.6. ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Tween 80 için Şekil 5.7'de verilmiştir. 2θ pikinde bulunan 30,2°, 35,5°, 43,3°, 56,5° ve 62,7° pikleri literatürde verilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pikleri ile uyum göstermektedir. Bu sayede nanoparçacığın bozunmadan kaplandığı anlaşılabılır.



Şekil 5.6. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> XRD spektrumu

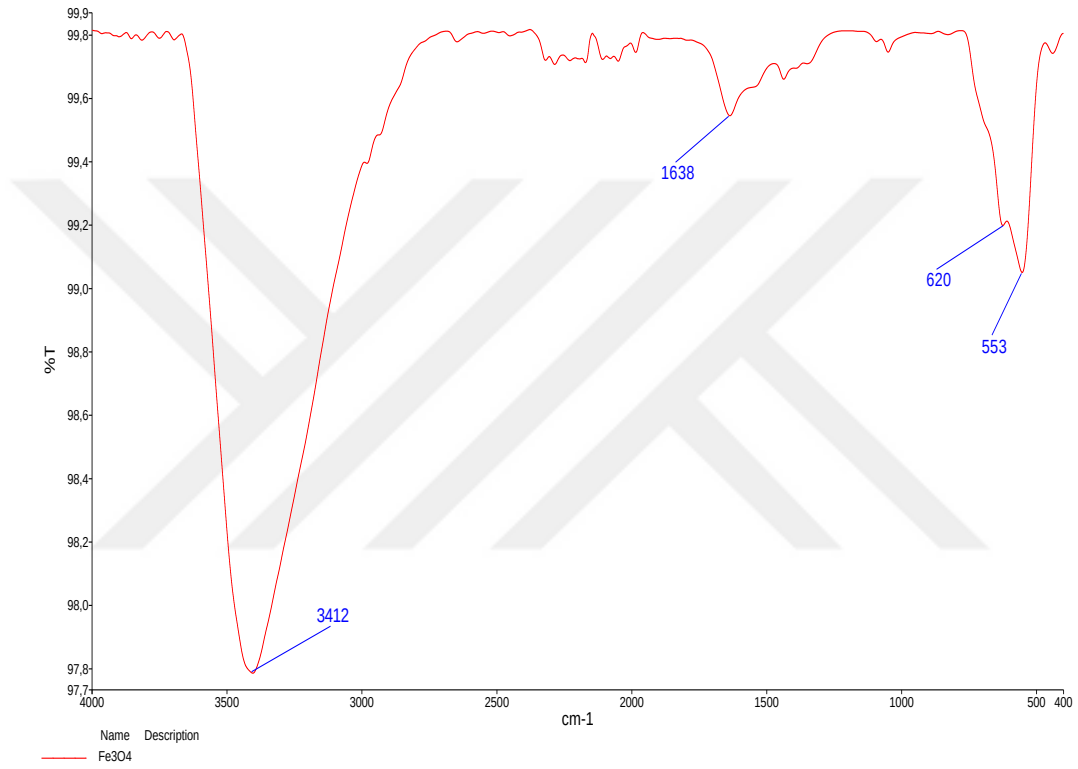


Şekil 5.7. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Tween 80 XRD spektrumu

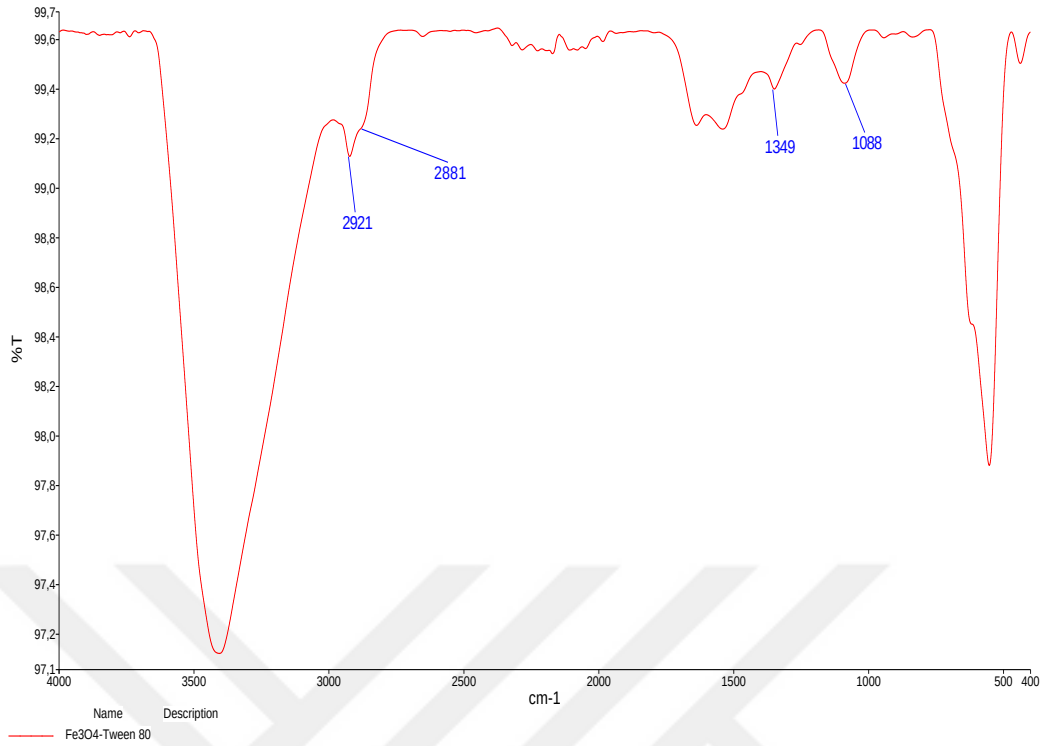
#### 5.5.4. FT-IR

Sentezlenen nanoparçacıkların FTIR spektrumları Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için Şekil 5.8. ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Tween 80 için Şekil 5.9.'da gösterilerek fonksiyonel gruplar belirlenmeye çalışılmıştır. Buna göre, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığı 553 cm<sup>-1</sup> ve 620 cm<sup>-1</sup> bantlarında Fe-O

gerilme titreşimlerine bağlı pikler vermektedir. Ayrıca,  $1638\text{ cm}^{-1}$  bandı  $\text{H}_2\text{O}$  bükülme titreşimleri ve  $3421\text{ cm}^{-1}$  bandı O-H gerilme titreşimlerinin pikleridir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Tween 80 nanoparçacığında ise farklı olarak bulunan  $2921\text{ cm}^{-1}$  ve  $2881\text{ cm}^{-1}$  bantları C-H gerilme titreşim pikleri olarak açıklanmaktadır. Ayrıca,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Tween 80 spektumunda bulunan  $1349\text{ cm}^{-1}$  ve  $1088\text{ cm}^{-1}$  bantları sırasıyla O-H bükülme ve C-O gerilme titreşim pikleridir.



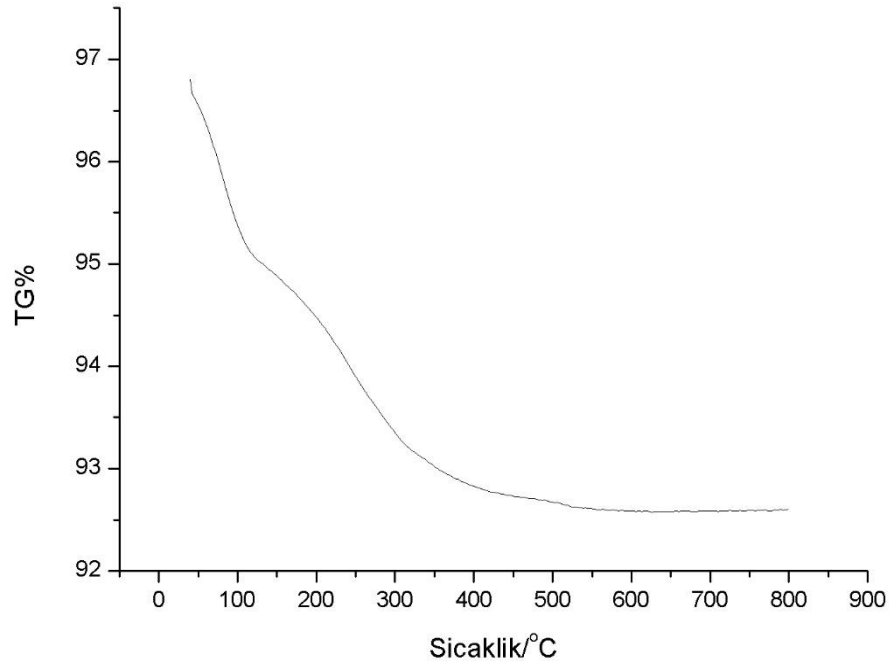
Şekil 5.8.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  FT-IR spektumu



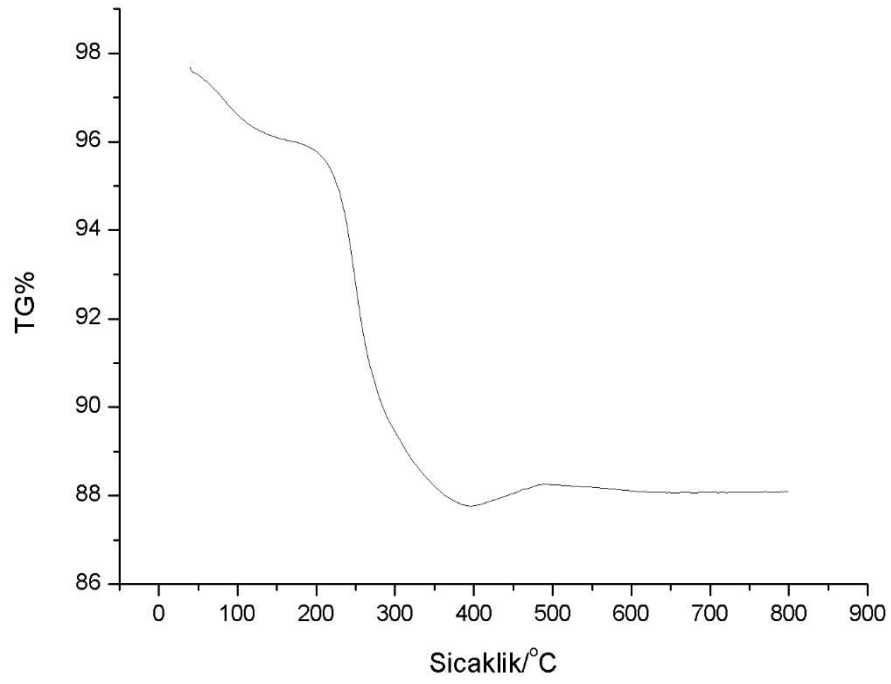
Şekil 5.9. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Tween 80 FT-IR spektrumu

### 5.5.5. TGA

Termogravimerik analiz ile artan sıcaklıkla beraber malzemedeki kütle kaybı incelenir. Bu sayede nanoparçacığın kaplama işlemleri hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Sentezlenen nanoparçacıkların termogravimetrik analiz grafikleri Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> için Şekil 5.10. ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Tween 80 için Şekil 5.11.'de verilmiştir. Buna göre Şekil 5.10'a bakıldığında Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığının 50-150°C arası kütle kaybı malzemeye fiziksel olarak adsorbe olmuş su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 5.11'de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Tween 80 nanoparçacığında gerçekleşen 200-400°C arasındaki kütle kaybı Tween 80 molekülünün içerdiği organik grupların bozunmasından meydana gelmektedir, buradaki değişim ligandın nanoparçacığa bağlandığını ispatlamaktadır.



Şekil 5.10.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  TGA spektrumu

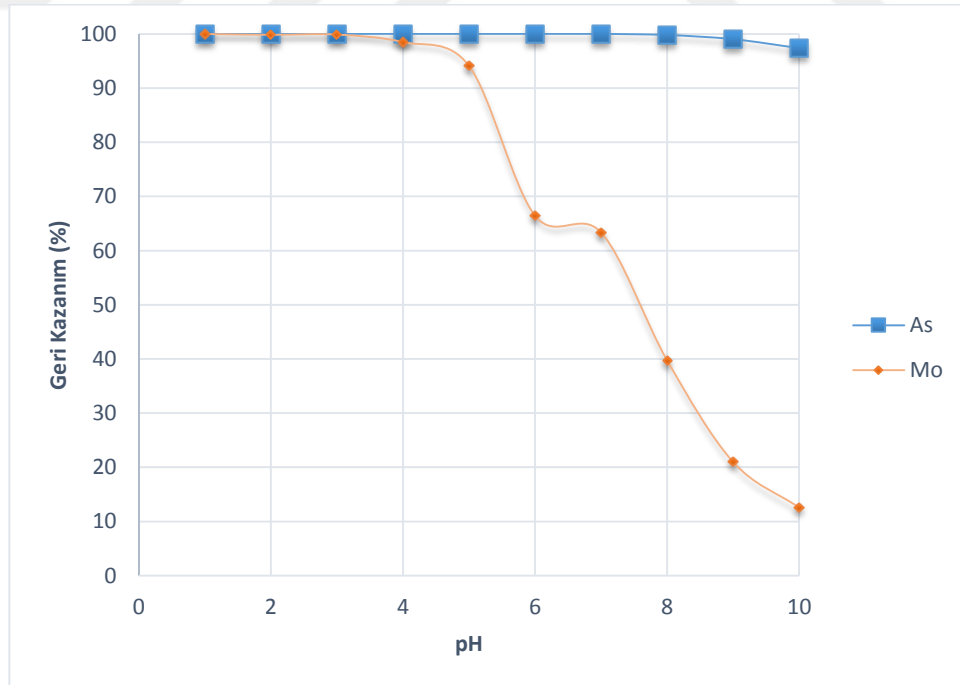


Şekil 5.11.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Tween 80 TGA spektrumu

## 5.6. Optimizasyon Çalışmaları

### 5.6.1. pH

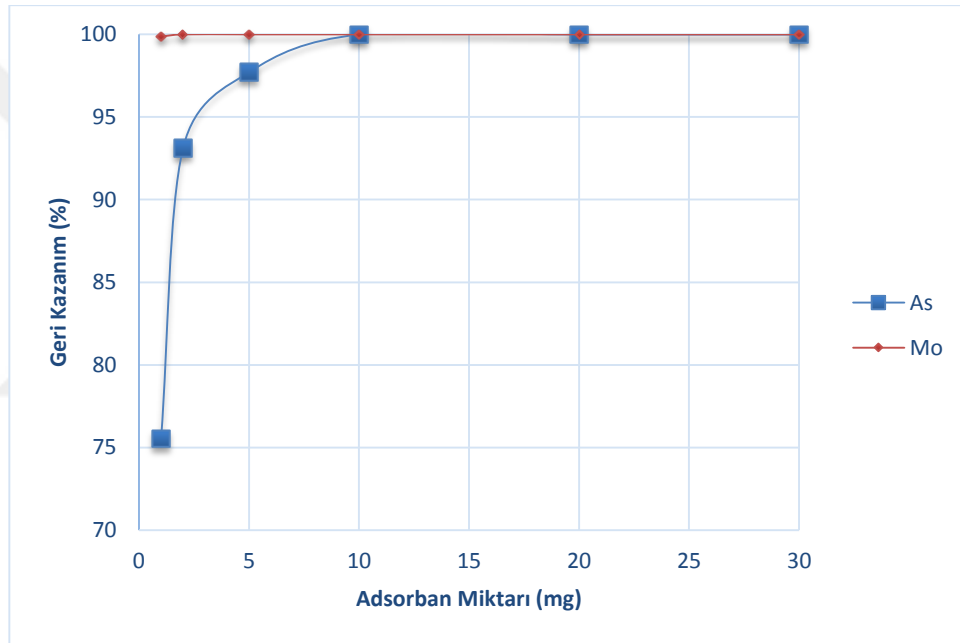
Adsorban ile hedef metalin etkileşimi için gerekli olan temel parametrelerden ilki yapılan pH çalışmalarıdır. Yapılan denemelerde 10 mg adsorban içeren çözeltilere 1'den 10'a kadar farklı pH değerleri denenmiş ve multi çözeltideki ağır metal iyonlarının önderiştirilmesi kontrol edilmiştir. Multi çözelti içerisinde gümüş, arsenik, kadmiyum, kobalt, krom, bakır, demir, mangan, nikel, kurşun, antimon, selenyum, talyum, vanadyum, çinko ve molibden gibi birçok metal bulundurulmuştur. Yapılan çalışmalara göre adsorbanın farklı pH değerlerinde bir çok metalle özellikle etkileştiği görülürken pH=2'de  $As^{3+}$  ve  $Mo^{6+}$  metal iyonlarının kantitatif olarak çözelti ortamından ayrılabilceği saptanmıştır. Manyetik nanoparçacıklar pH=2 değerinde  $As^{3+}$  ve  $Mo^{6+}$  iyonlarını adsorbe ederek çözeltiden ayırabilirken diğer metal iyonları ile etkileşime girmemektedir. İleri optimizasyon çalışmaları için uygun pH olarak 2 seçilmiştir.



Şekil 5.12.  $As^{3+}$  ve  $Mo^{6+}$  geri kazanım grafiğine pH etkisi (adsorban miktarı=10 mg, As ve Mo derişimleri=1000  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , sıcaklık=24°C, temas süresi=30 dk)

### 5.6.2. Adsorban miktarı

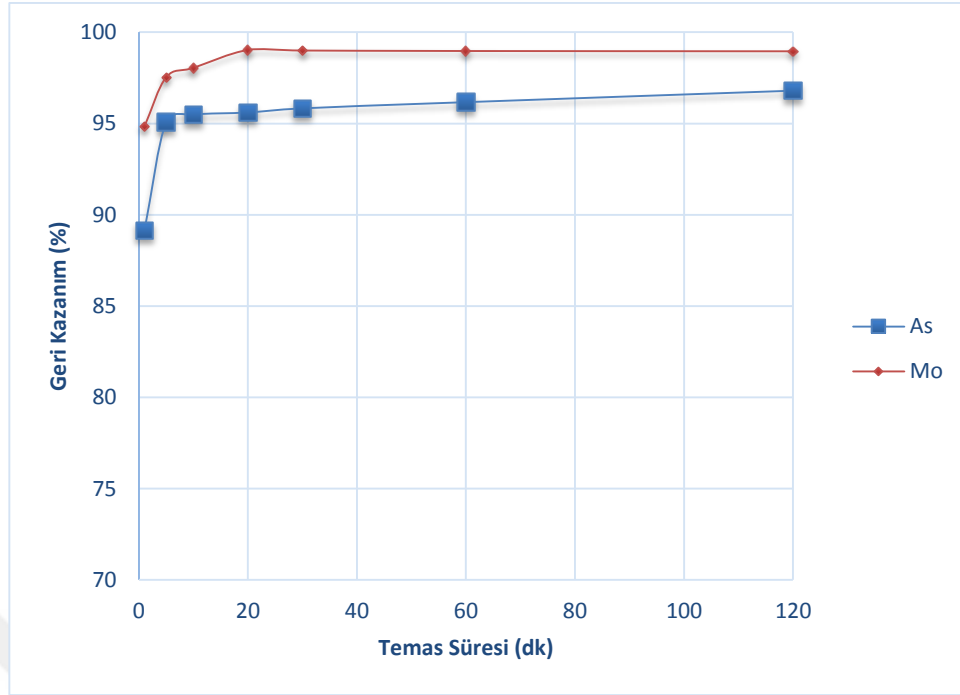
Sentezlenen adsorbanın analit ile hızlı ve kararlı bir şekilde etkileşmesi yüksek adsorpsiyon verimi için gerekli şartlardan biridir. Çalışmada kullanılan Tween 80 yüzey aktif maddesi ligand olarak içerdiği oksijen atomlarıyla hedef iyonlar olan As ve Mo ile kolaylıkla etkileşebilmekte ve ortamdan ayrılabilir. Çalışmada 2 ile 30 mg arasında değişen adsorban miktarları kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 10 mg ve üzerinde geri kazanım miktarları maksimuma ulaştığı ve kaydadeğer artış gerçekleşmediği için çalışmada optimum adsorban miktarı olarak 10 mg seçilmiştir.



Şekil 5.13. As<sup>3+</sup> ve Mo<sup>6+</sup> geri kazanım grafiğine adsorban miktarı etkisi (pH=2, As<sup>3+</sup> ve Mo<sup>6+</sup> derişimleri=1000 µg.L<sup>-1</sup>, sıcaklık=24°C, temas süresi=30 dk)

### 5.6.3. Temas süresi

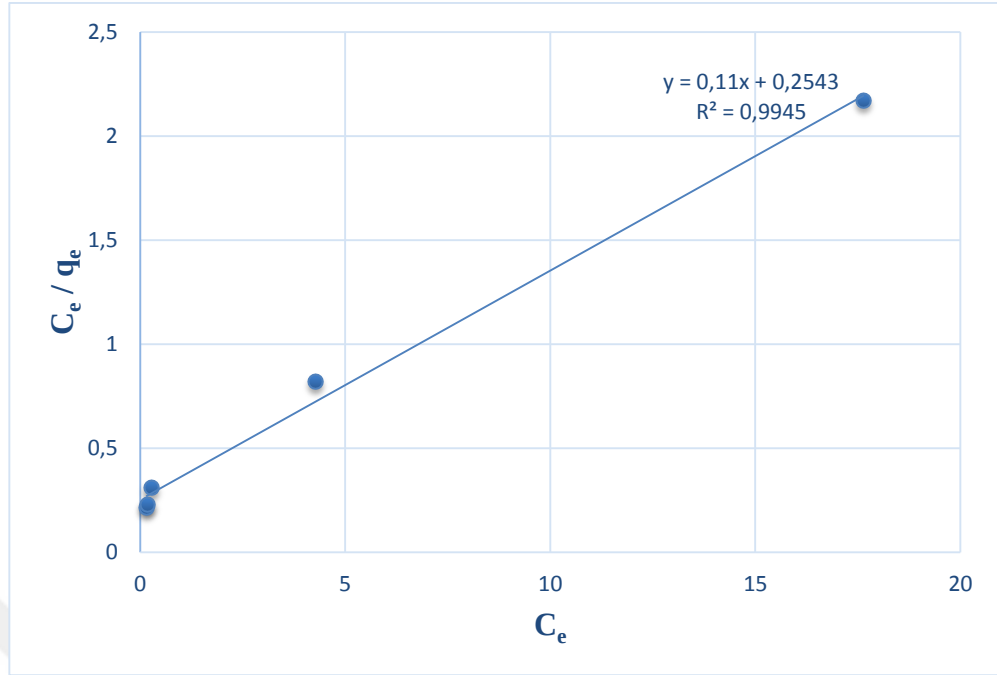
Temas süresi adsorban ile hedef analitin kantitatif olarak etkileşebilmesi için geçen süredir. Yapılan çalışmada 1 dakika ile 120 dakika arasında değişen süreler boyunca temas süresi incelenmiş ve 30 dakika sonunda maksimum geri kazanıma ulaşıldığı görülmüştür. Bu sebeple sonraki çalışmalar için temas süresi 30 dakika olarak seçilmiştir.



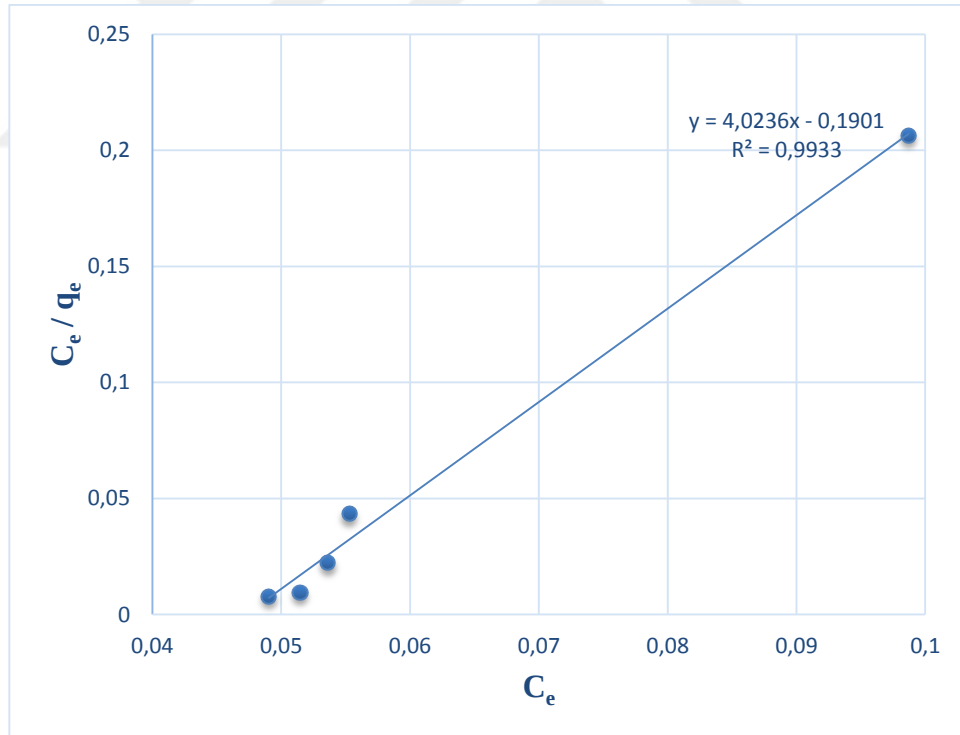
Şekil 5.14.  $As^{3+}$  ve  $Mo^{6+}$  geri kazanım grafiğine temas süresi etkisi (pH=2, adsorban miktarı=10 mg,  $As^{3+}$  ve  $Mo^{6+}$  derişimleri=1000  $\mu g.L^{-1}$ , sıcaklık=24°C)

#### 5.6.4. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları

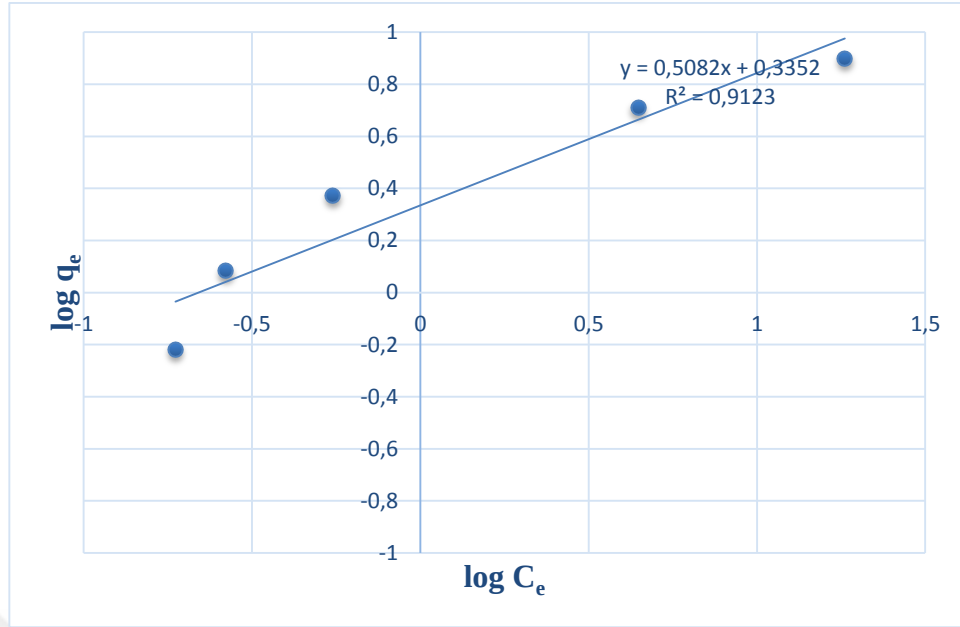
As ve Mo iyonlarının denge adsorpsiyonlarını çözümlmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. İzoterm çalışmaları, As ve Mo derişimlerinin 1  $mg.L^{-1}$  ile 50  $mg.L^{-1}$  arasında değiştirilerek adsorpsiyona etkisinin incelenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Derişim arttırılarak nanoparçacığın maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşması sağlanır. Yapılan izoterm çalışmalarında hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri grafiklerinden elde edilen yüksek  $R^2$  değerlerinin As ve Mo adsorpsiyonlarının her ikisi için de uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca, maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $q_{max}$  As için 9,09 ve Mo için 24,8  $mg.g^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar ve izoterm grafikleri sırasıyla Tablo 5.1.'de verilmiştir.



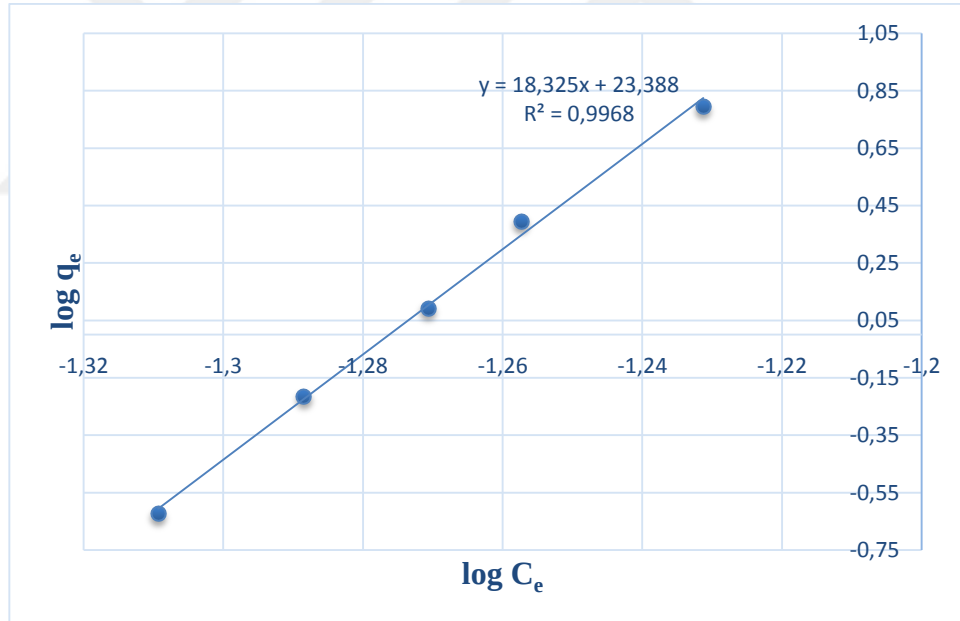
Şekil 5.15.  $As^{3+}$  adsorpsiyonu langmuir izoterm grafiği (pH=2, adsorban miktarı=10 mg,  $As^{3+}$  derişimi=1000 - 50000  $\mu g.L^{-1}$ , sıcaklık=24°C, temas süresi=30 dk)



Şekil 5.16.  $Mo^{6+}$  adsorpsiyonu langmuir izoterm grafiği (pH=2, adsorban miktarı=10 mg,  $Mo^{6+}$  derişimi=1000 - 50000  $\mu g.L^{-1}$ , sıcaklık=24°C, temas süresi=30 dk)



Şekil 5.17.  $\text{As}^{3+}$  adsorpsiyonu freundlich izoterm grafiği (pH=2, adsorban miktarı=10 mg,  $\text{As}^{3+}$  derişimi=1000 - 50000  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , sıcaklık=24°C, temas süresi=30 dk)



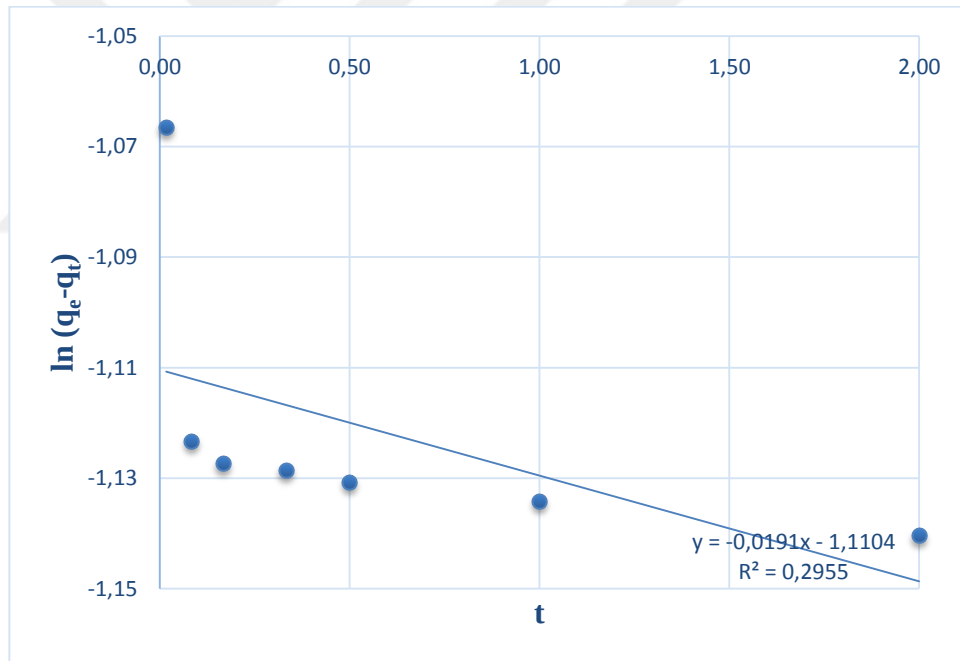
Şekil 5.18.  $\text{Mo}^{6+}$  adsorpsiyonu freundlich izoterm grafiği (pH=2, adsorban miktarı=10 mg,  $\text{Mo}^{6+}$  derişimi=1000 - 50000  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , sıcaklık=24°C, temas süresi=30 dk)

Tablo 5.1.  $\text{As}^{3+}$  ve  $\text{Mo}^{6+}$  adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

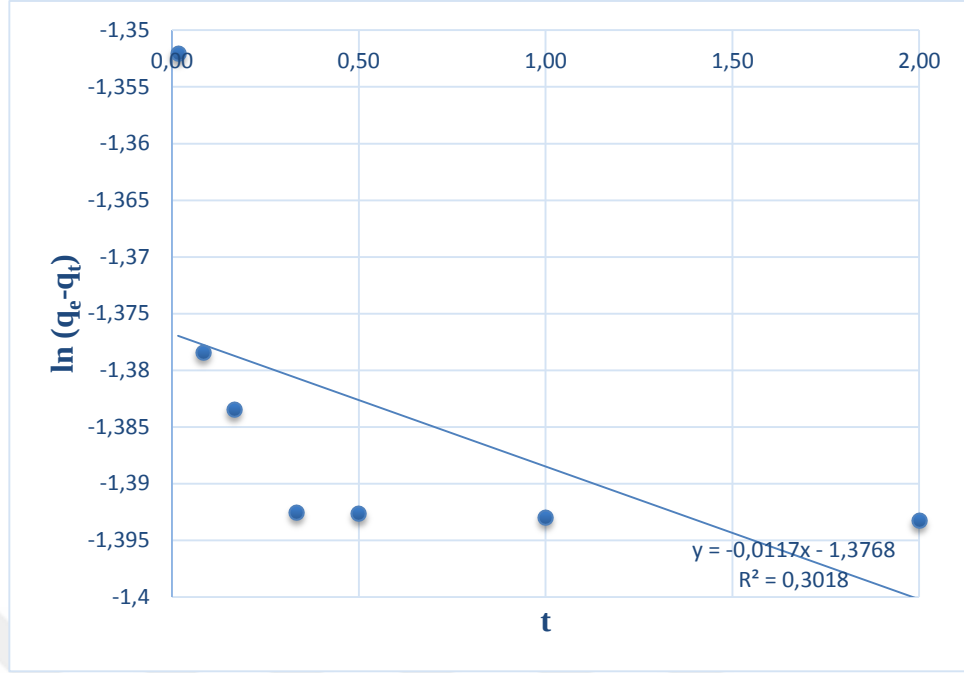
|    | Langmuir           |                    |        | Freundlich         |        |        |
|----|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------|--------|
|    | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{L/mg})$ | $R^2$  | $K_F(\text{L/mg})$ | $1/n$  | $R^2$  |
| As | 9,09               | 0,432              | 0,9945 | 2,16               | 0,5082 | 0,9123 |
| Mo | 24,8               | 1,002              | 0,9933 | 23,38              | 18,325 | 0,9968 |

### 5.6.5. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları

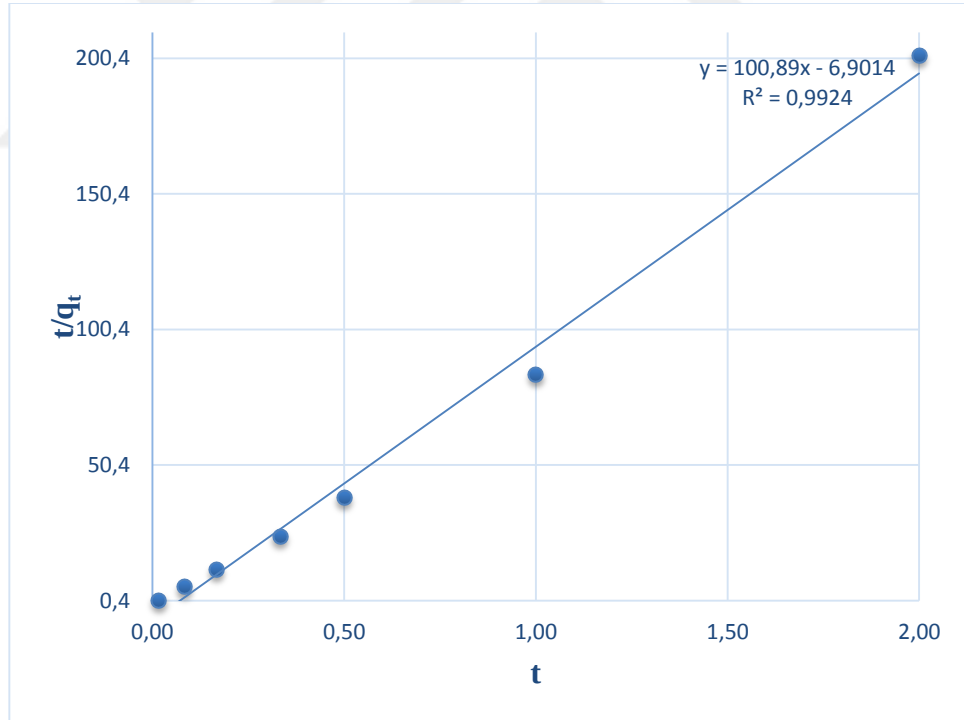
Adsorpsiyon kinetik modelleri yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden denklemlerle çalışılarak değerlendirilmiştir. Bu denklemlerde  $k_1$  ( $s^{-1}$ ) ve  $k_2$  ( $g/mg.s$ ) kinetiğin denge hız sabitlerini ifade eder. Kinetik çalışmalarının gerçekleştirilebilmesi için  $mg.L^{-1}$  As ve Mo içeren çözeltilere 1 ile 120 dakika arasında değişen sürelerde adsorpsiyon uygulanmıştır. Buradan elde edilen veriler ışığında yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellemeleri yapılmıştır. Şekillere bakılarak yalancı ikinci dereceden denklemlerin modelleme için sözde birinci dereceden denklemlerden daha uyumlu olduğu  $R^2$  değerlerine bakıldığında görülebilmektedir. Hız sabiti  $k_2$  değeri As için 1475 ve Mo için 10016  $g/h.mg$  olarak hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 5.2.'de verilmiştir.



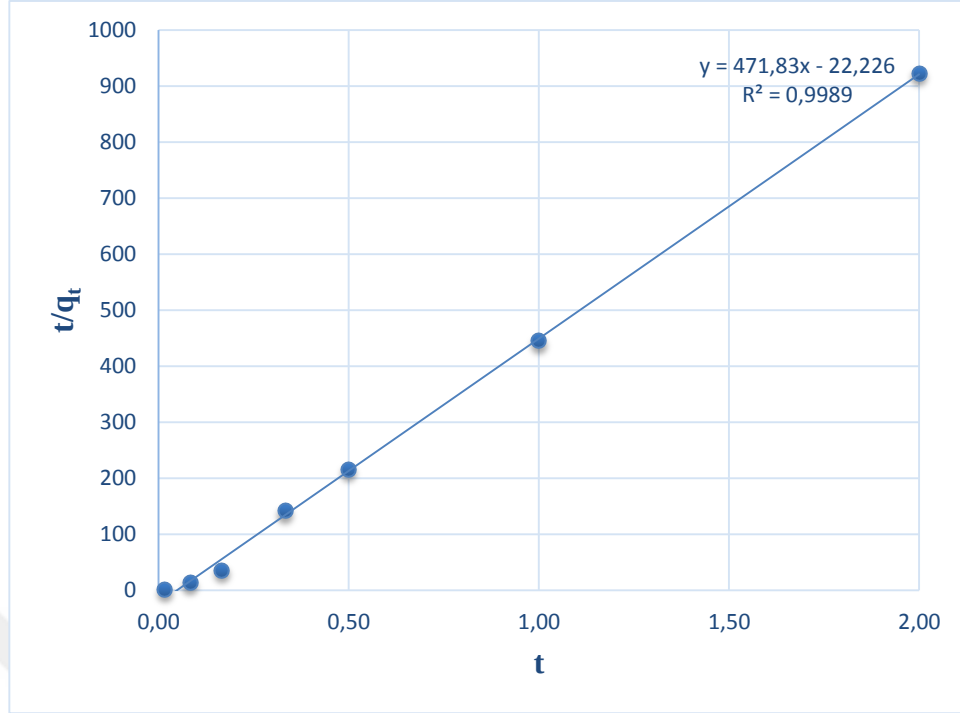
Şekil 5.19. As<sup>3+</sup> adsorpsiyonu yalancı birinci dereceden hız denklemleri grafiği (pH=2, adsorban miktarı=10 mg, As<sup>3+</sup> derişimi=1000  $\mu g.L^{-1}$ , sıcaklık=24°C, temas süresi=120 dk)



Şekil 5.20.  $\text{Mo}^{6+}$  adsorpsiyonu yalancı birinci dereceden hız denklemleri grafiği (pH=2, adsorban miktarı=10 mg,  $\text{Mo}^{6+}$  derişimi:  $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ , sıcaklık=24°C, temas süresi=120 dk)



Şekil 5.21.  $\text{As}^{3+}$  adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden hız denklemleri grafiği (pH=2, adsorban miktarı=10 mg,  $\text{As}^{3+}$  derişimi:  $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ , sıcaklık=24°C, temas süresi=120 dk)



Şekil 5.22. Mo<sup>6+</sup> adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden hız denklemleri grafiği (pH=2, adsorban miktarı=10 mg, Mo<sup>6+</sup> derişimi: 1000 µg.L<sup>-1</sup>, sıcaklık=24°C, temas süresi=120 dk)

Tablo 5.2. Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden denklemlerin kinetik modelleme parametreleri

|    | Birinci derece denklem |                                   |                | İkinci derece denklem |                         |                |
|----|------------------------|-----------------------------------|----------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
|    | q <sub>e</sub> (mg/g)  | k <sub>1</sub> (h <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | q <sub>e</sub> (mg/g) | k <sub>2</sub> (g/h.mg) | R <sup>2</sup> |
| As | 0,329                  | 0,0191                            | 0,2955         | 9,91                  | 1475                    | 0,9924         |
| Mo | 0,252                  | 0,0117                            | 0,3018         | 2,12                  | 10016                   | 0,9989         |

#### 5.6.6. Analitik değerler

Çalışmada bağıl standart sapma (RSD), gözlenebilme limiti (LOD), ölçülebilme limiti (LOQ) ve zenginleştirme faktörü (EF) gibi analitik parametreler hesaplanarak sonuçlar Tablo 3.'te verilmiştir. Bağıl standart sapma hesaplanması için 1000 µg.L<sup>-1</sup> As ve Mo metal çözeltileri içeren 8 adet analit çözeltiye adsorpsiyon gerçekleştirilmiş ve bu ölçülen 8 adet çözelti yardımı ile bağıl standart sapma hesaplanmıştır. Çalışmada hesaplanan RSD değeri sırasıyla As için %0,81 ve Mo için %1,36 olarak bulunmuştur. Gözlenebilme limiti metal çözeltisi içermeyen 8 adet analit çözeltisine adsorpsiyon gerçekleştirilerek hesaplanan standart sapma değerinin

3 katının önderiştirme yapılmış kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmesiyle bulunur. Çalışmada gözlenebilme limiti As için 1,58 ve Mo için 3,43  $\mu\text{g.L}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Ölçülebilme limiti metal çözeltisi içermeyen 8 adet analit çözeltisine adsorpsiyon gerçekleştirilerek hesaplanan standart sapma değerinin 10 katının önderiştirme yapılmış kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmesiyle bulunur. Çalışmada ölçülebilme limiti As için 5,29 ve Mo için 11,4  $\mu\text{g.L}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü önderiştirme yapılarak hesaplanan kalibrasyon doğrusunun eğiminin önderiştirme yapılmadan hesaplanan kalibrasyon doğrusunun eğimine oranlanmasıyla bulunur. Çalışmada zenginleştirme faktörü As için 35 ve Mo için 32 olarak bulunmuştur.

Tablo 5.3. Analitik performans parametreleri

|                             | As                        | Mo                        |
|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Bağıl standart sapma (RSD)  | %0,81                     | %1,36                     |
| Gözlenebilme limiti(LOD)    | 1,58 $\mu\text{g.L}^{-1}$ | 3,43 $\mu\text{g.L}^{-1}$ |
| Ölçülebilme limiti (LOQ)    | 5,29 $\mu\text{g.L}^{-1}$ | 11,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ |
| Zenginleştirme faktörü (EF) | 35                        | 32                        |

#### 5.6.7. Ortak iyon etkisi

Adsorbanın seçiciliğini test etmek için 1  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  derişimdeki As ve Mo içeren çözeltiye değişen derişimlerde farklı yabancı iyonlar eklenmiş ve optimum koşullarda adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Buna göre bir iyonun girişim yaptığını düşünmek için analitin geri kazanım yüzdesini  $\pm\%5$  ten daha fazla etkileyecek şekilde hata oluşturması gerekir. Bu hesaba göre tabloda ortak iyonların tolare edilebilecekleri maksimum değer ve bu maksimum derişimdeki As ve Mo geri kazanım yüzdeleri verilmiştir. Tablo 5.4.'te verilen sonuçlara göre yüksek miktarlardaki girişim yapan iyonların varlığına rağmen yöntem yüksek geri kazanımlarla uygulanabilmektedir.

Tablo 5.4 1  $\mu\text{g.mL}^{-1}$   $\text{As}^{3+}$  ve  $\text{Mo}^{6+}$  iyonları ekstraksiyonuna farklı ortak iyonların etkisi

| Ortak İyon                | Eklenen                             | Derişim<br>( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) | $\text{As}^{3+}$ Geri<br>Kazanım<br>(%) | $\text{Mo}^{6+}$ Geri<br>Kazanım (%) |
|---------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{Na}^+$             | $\text{NaCl}$                       | 750                                  | 95,4                                    | 98,9                                 |
| $\text{K}^+$              | $\text{KNO}_3$                      | 500                                  | 97,8                                    | 97,3                                 |
| $\text{Ca}^{2+}$          | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$          | 100                                  | 98,6                                    | 97,8                                 |
| $\text{Mg}^{2+}$          | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$          | 250                                  | 95                                      | 98,2                                 |
| $\text{Fe}^{3+}$          | $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ | 50                                   | 96,1                                    | 98,4                                 |
| $\text{Cu}^{2+}$          | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$          | 50                                   | 96,6                                    | 98,4                                 |
| $\text{Ni}^{2+}$          | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$          | 20                                   | 97,3                                    | 98,9                                 |
| $\text{Zn}^{2+}$          | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$          | 20                                   | 98,8                                    | 98,7                                 |
| $\text{Al}^{3+}$          | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$          | 50                                   | 95,7                                    | 98,5                                 |
| $\text{Pb}^{2+}$          | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$          | 50                                   | 98,9                                    | 99,1                                 |
| $\text{NH}_4^+$           | $\text{NH}_4\text{Cl}$              | 250                                  | 96,6                                    | 98,7                                 |
| $\text{NO}_3^-$           | $\text{NaNO}_3$                     | 1500                                 | 95,5                                    | 98,6                                 |
| $\text{SO}_4^{2-}$        | $\text{K}_2\text{SO}_4$             | 1000                                 | 97,3                                    | 97,4                                 |
| $\text{CH}_3\text{COO}^-$ | $\text{CH}_3\text{COONa}$           | 250                                  | 98,4                                    | 98,7                                 |

## BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan tez çalışması kapsamında 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol ve Tween 80 ile kaplanmış  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  manyetik nanoparçacıklar farklı ağır metallerin zenginleştirilmesi ve ortamdaki uzaklaştırılmasında etkili ligandlar olarak kullanılmışlardır. Buna göre 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol ile kaplı nanoparçacık Sb türleştirmesinde, Tween 80 kaplı nanoparçacık ise As ve Mo zenginleştirmesinde kullanılmışlardır. Her iki çalışmada da pH, adsorban miktarı ve temas süresi gibi önemli parametreler optimize edilmiş, sonrasında ise optimize edilen parametreler ışığında adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Burada izoterm modelleri olarak Langmuir ve Freundlich, kinetik modelleri olarak ise yalancı birinci ve ikinci hız denklemleri kullanılmış, ortaya çıkarılan veriler ve grafikler ışığında adsorpsiyonun hangi türde olduğu açıklanmaya çalışılmıştır. Bunlara ek olarak, bağıl standart sapma, gözlenebilme limiti, ölçülebilme limiti ve zenginleştirme faktörü gibi analitik performans parametreleri hesaplanarak çalışma ile ilgili ileri bilgiler elde edilmiştir. Zenginleştirilen iyonun ya da iyonların farklı matriks ortamlarındaki davranışını incelemek için ise farklı derişimlerde ortamda bulunan farklı iyonlar denenmiş, bunların kantitatif şekilde ölçümü nasıl etkilediği hesaplanmıştır. Son olarak ise adsorban olarak kullanılan manyetik nanoparçacık doğal numunelere uygulanarak zenginleştirilmek istenilen ağır metal iyonlarının geri kazanımı gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca, sentezlenen nanoparçacıklar FESEM, XRD, FT-IR vb gibi değişik cihazlar ile karakterize edilerek uygulanan ligandların  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  manyetik nanoparçacıklara başarılı bir şekilde kaplandığını ispatlamış ve nanoparçacıkların boyutu ve şekli ile ilgili ileri bilgilerin elde edilmesi sağlanmıştır. Ölçümlerde kullanılan USN bağlı ICP-OES cihazı ise analitlerin başarılı bir şekilde ve düşük tolerans limitleri ile ölçümüne olanak vermiştir.

Elde edilen sonuçlar 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol ve Tween 80 ile kaplanmış  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  manyetik nanoparçacıkların başarılı bir şekilde sentezlenerek ağır metallerin geri kazanımında etkili olarak kullanıldığını göstermektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] Yang, N., Sun, H., Application of Arsenic, Antimony and Bismuth in Medicine, Progress in Chemistry. 21(5): 856-865, 2009.
- [2] Shyam, S., Jaya, C., Antimony Toxicity. Int. J. Environ. Res. Public Health, 7(12): 4267-4277, 2010.
- [3] Montserrat, F., Nelson, B., Yu-Wei, C., Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. Earth-Science Reviews, 57(1-2): 125-176, 2002.
- [4] Dundar, M. S., Kaptan. F., Caner, C., Altundag, H., Speciation of Antimony Using Dithizone Ligand via Cloud Point Extraction and Determination by USN-ICP-OES. Atomic Spectroscopy, 39(3): 100-105, 2018.
- [5] Dünya Sağlık Örgütü, [https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/water-quality/guidelines/chemicals/arsenic.pdf?ua=1](https://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/arsenic.pdf?ua=1), Erişim Tarihi: 06.03.2012.
- [6] Dünya Sağlık Örgütü, [https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/arsenic/en/](https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/arsenic/en/), Erişim Tarihi: 17.06.2011.
- [7] Dünya Sağlık Örgütü, <https://apps.who.int/iris/handle/10665/75372>, Erişim Tarihi: 17.09.2012.
- [8] Lopez-Molinero, A., Calatayud, P., Sipiera, D., Falcon, R., Linan. D., Castillo, J. R., Determination of antimony in poly(ethylene terephthalate) by volatile bromide generation flame atomic absorption spectrometry. Microchimica Acta, 158(3-4): 247-253, 2007.
- [9] Lopez-Garcia, I., Rengevicova, S., Munoz-Sandoval, M. J., Hernandez-Cordoba, M., Speciation of very low amounts of antimony in waters using magnetic core-modified silver nanoparticles and electrothermal atomic absorption spectrometry. Talanta, 162(1): 309-315, 2017.
- [10] Zhang, Y., Mei, M., Ouyang, T., Huang, X., Preparation of a new polymeric ionic liquid-based sorbent for stir cake sorptive extraction of trace antimony in environmental water samples. Talanta, 161(1): 377-383, 2016.

- [11] Shizhong, C., Shengping, Z., Dengbo, L., Dispersive micro-solid phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction for speciation analysis of antimony by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 139: 70-74, 2018.
- [12] Suleiman, J. S., Hu, B., Peng, H., Huang, C., Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. *Talanta*, 77(5): 1579-1583, 2009.
- [13] Mashhadizadeh, M. H., Karami, Z., Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanol and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP-OES. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 1023-1029, 2011.
- [14] Yousefi, S. R., Zolfonoun, E., On-line determination of ultra-trace of antimony species via hydride generation technique using ultrasonic nebulization system coupled to ICP-OES. *Journal of The Iranian Chemical Society*, 16(5): 979-984, 2019.
- [15] Yıldız, E., Saçmacı, Ş., Kartal, Ş., Saçmacı, M., A new chelating reagent and application for coprecipitation of some metals in food samples by FAAS. *Food Chemistry*, 194: 143-148, 2016.
- [16] Urucu, O. A., Aydın, A., Coprecipitation for the Determination of Copper(II), Zinc(II), and Lead(II) in Seawater by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, 48(11): 1767-1776, 2015.
- [17] Garcia, A. M., Rodriguez, M.C.P., Uria, J., Sanzmedel, A., Sb(III) and Sb(V) Separation and analytical speciation by a continuous tandem online separation device in connection with inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 353(2): 128-132, 1995.
- [18] Shizhong, C., Shengping, Z., Dengbo, L., Dispersive Micro-solid Phase Extraction Coupled With Dispersive Liquid-liquid Microextraction for Speciation of Antimony in Environmental Water Samples by Electrothermal Vaporization ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 39(2): 55-61, 2018.

- [19] Han, Z., Jiajia, H., Xingling, L., Shan, L., Meixia, W., Bingyi, Y., Mei, W., Combination of sequential cloud point extraction and hydride generation atomic fluorescence spectrometry for preconcentration and determination of inorganic and methyl mercury in water samples. *Microchemical Journal*, 145: 806-812, 2019.
- [20] de Andrade, J. K., de Andrade, C. K., Felsner, M. L., Quinaia, S. P., dos Anjos, V. E., Pre-concentration and speciation of inorganic antimony in bottled water and natural water by cloud point extraction with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Microchemical Journal*, 133: 222-230, 2017.
- [21] Sivrikaya, S., Imamoglu, M., Online Solid-Phase Extraction of Cd(II), Cu(II), and Co(II) Using Covalently Attached Bis(salicylaldimine) to Silica Gel for Determination in Food and Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, 51(5), 773-791, 2018.
- [22] Kecheng, Z., Yanyan, D., Fu, W., Pin, G., Hanzhong, J., Chengyu, M., Chuanyi, W., Silane-modified halloysite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites: Simultaneous removal of Cr(VI) and Sb(V) and positive effects of Cr(VI) on Sb(V) adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 311: 236-246, 2017.
- [23] Wondracek, M. H. P., Jorgetto, A. O., Silva, A. C. P., Ivasschen J. R., Schneider, J. F., Saeki, M. J., Pedrosa, V. A., Yoshito, W. K., Colauto, F., Ortiz, W. A., Castro, G. R., Synthesis of mesoporous silica-coated magnetic nanoparticles modified with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole and its application as Cu(II) adsorbent from aqueous samples. *Applied Surface Science*, 367: 533-541, 2016.
- [24] Mirabi, A., Dalirandeh, Z., Rad, A. S., Preparation of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for the preconcentration and determination of cadmium ions in food and environmental water samples prior to flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381: 138-144, 2015.
- [25] Ozmen, M., Can, K., Arslan, G., Tor, A., Cengeloglu, Y., Ersoz, M., Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles, *Desalination*. 254(1-3): 162-169, 2010.
- [26] Bagheri, H., Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., Khoshshafar, H., Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 97: 87-95, 2012.

- [27] Pallavi, S., Sanjay, J., Shailaja, P., Suman, N., Rapid extraction of uranium from sea water using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and humic acid coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 335: 152-161, 2017.
- [28] Bao-Dong, C., Jiu-Xia, Z., Qiang, G., Dan, L., Bi-Feng, Y., Yu-Qi, F., Rapid and high-throughput determination of endogenous cytokinins in *Oryza sativa* by bare  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles-based magnetic solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 1340: 146-150, 2014
- [29] Ghorbani-Kalhor, E., Hosseinzadeh-Khanmiri, R., Abolhasani, J., Babazadeh, M., Hassanpour, A., Determination of mercury(II) ions in seafood samples after extraction and preconcentration by a novel functionalized magnetic metal-organic framework nanocomposite. *Journal of Separation Science*, 38(7): 1179-1186, 2015.
- [30] Chaozhang, H., Bin, H. Speciation of inorganic tellurium from seawater by ICP-MS following magnetic SPE separation and preconcentration. *Journal of Separation Science*, 31(4): 760-767, 2008.
- [31] Guihong, C., Man, H., Hanyong, P., Bin, H., Dithizone modified magnetic nanoparticles for fast and selective solid phase extraction of trace elements in environmental and biological samples prior to their determination by ICP-OES. *Talanta*, 88: 507-515, 2012.
- [32] Faraji, M., Yamini, Y., Saleh, A., Rezaee, M., Ghambarian, M., Hassani, R., A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 659(1-2), 172-177, 2010.
- [33] Huang, Y., Keller, A. A., EDTA functionalized magnetic nanoparticle sorbents for cadmium and lead contaminated water treatment. *Water Research*, 80: 159-168, 2015.
- [34] Somayeh, M., Gholamreza, K., Bahareh, A., Amin, R., Synthesis and Application of Magnetic Nanoparticle Supported Ephedrine as a New Sorbent for Preconcentration of Trace Amounts of Pb and Cu in Water Samples. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25(11): 2039-2047, 2014.
- [35] LaConte, L., Nitin, N., Bao, G., Magnetic nanoparticle probes. *Materials Today*, 8(5): 32-38, 2005.
- [36] Shabestari, K. S., Farshbaf, M., Akbarzadeh, A., Davaran, S., Magnetic nanoparticles: Preparation methods, applications in cancer diagnosis and cancer therapy. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.*, 45(1): 6-17, 2017.

- [37] Samanta, A., Ravoo, B. J., Magnetic separation of proteins by a self assembled supramolecular ternary complex. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 53(47):12946-12950, 2014.
- [38] Xu, L., Kim, M. J., Kim, K. D., Choa, Y.H., Kim, H.T., Surface modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as a protein delivery vehicle. *Colloid Surface A.*, 350(1-3): 8-12, 2009.
- [39] Liu, S., Chen, H., Lu, X., Deng, C., Zhang, X., Yang, P., Facile synthesis of copper(II) immobilized on magnetic mesoporous silicamicrospheres for selective enrichment of peptides for mass spectrometry analysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 49(41): 7557-7561, 2010.
- [40] Lee, Y. C., Kang, I. J., Optimal fabrication conditions of chitosan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -gold nanoshells as an anticancer drug delivery carriers. *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 38(3): 313-319, 2017.
- [41] Guo, Z. Q., Li, Y., Pan, S. H., Xu, J. Z., Fabrication of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @cyclodextrin magnetic composite for the high-efficient removal of Eu(III). *J. Mol. Liquids*, 206: 272-277, 2015.
- [42] Shen, L., Li, B., Qiao, Y.,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in targeted drug/gene delivery systems. *Materials (Basel)*, 11(2): 324, 2018.
- [43] Wang, L., Zhang, Y. Y., Cheng, C. S., Liu, X. L., Jiang, H., Wang, X. M., Highly sensitive electrochemical biosensor for evaluation of oxidative stress based on the nanointerface of graphene nanocomposites blended with gold,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and platinum nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 7(33): 18441-18449, 2015.
- [44] Van Roosbroeck, R., Van Roy, W., Stakenborg, T., Trekker, J., D'Hollander, A., Dresselaers, T., Synthetic antiferromagnetic nanoparticles as potential contrast agents in MRI. *ACS Nano*, 8(3): 2269-2278, 2014.
- [45] Huang, J., Wang, L. Y., Lin, R., Wang, A. Y., Yang, L., Kuang, M., Casein-coated iron oxide nanoparticles for high MRI contrast enhancement and efficient cell targeting. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 5(11): 4632-4639, 2013.
- [46] Cristofolini, L., Szczepanowicz, K., Orsi, D., Rimoldi, T., Albertini, F., Warszynski, P., Hybrid polyelectrolyte/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocapsules for hyperthermia applications. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 8(38): 25043-25050, 2016.

- [47] Voronin, D. V., Sindeeva, O. A., Kurochkin, M. A., Mayorova, O., Fedosov, I. V., Semyachkina-Glushkovskaya, O., In vitro and in vivo visualization and trapping of fluorescent magnetic microcapsules in a bloodstream. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 9(8), 6885-6893, 2017.
- [48] Shen, J. W., Li, K. Y., Cheng, L., Liu, Z., Lee, S. T., Liu, J., Specific detection and simultaneously localized photothermal treatment of cancer cells using layer-by-layer assembled multifunctional nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 6(9): 6443-6452, 2014.
- [49] Wang, L., Chen, S. J., Zhu, Y., Zhang, M. X., Tang, S. X., Li, J. Y., Triple-modal imaging-guided chemo-photothermal synergistic therapy for breast cancer with magnetically targeted phase-shifted nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 10(49): 42102-42114, 2018.
- [50] Gil, S., Correia, C. R., Mano, J. F., Magnetically labeled cells with surface-modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  spherical and rod-shaped magnetic nanoparticles for tissue engineering applications. *Adv. Healthc. Mater.*, 4(6): 883-891, 2015.
- [51] Anbarasu, M., Anandan, M., Chinnasamy, E., Gopinath, V., Balamurugan, K., Synthesis and characterization of polyethylene glycol (PEG) coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles by chemical co-precipitation method for biomedical applications. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 135: 536-539, 2015.
- [52] Periyasamy, S., Gopalakannan, V., Viswanathan, N., Enhanced chromium sorption and quick separation of magnetic hydrotalcite anchored biopolymeric composites using the hydrothermal method. *J. Chem. Eng. Data*, 63(5): 1286-1299, 2018.
- [53] An, B., Cheng, K., Wang, C., Wang, Y., Lin, W., Pyrolysis of metal-organic frameworks to  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Fe}_5\text{C}_2$  core-shell nanoparticles for Fischer-Tropsch synthesis. *ACS Catal.*, 6(6): 3610-3618, 2016.
- [54] Challagulla, S., Nagarjuna, R., Ganesan, R., Roy, S., Acrylate-based polymerizable sol-gel synthesis of magnetically recoverable  $\text{TiO}_2$  Supported  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  for Cr(VI) photoreduction in aerobic atmosphere. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4(3): 974-82, 2016.
- [55] Sun, L., Zhan, L., Shi, Y., Chu, L., Ge, G., He, Z., Microemulsion synthesis and electromagnetic wave absorption properties of monodispersed  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /polyaniline core-shell nanocomposites. *Synth. Metals*, 187: 102-107, 2014.

- [56] Neto, D. M. A., Freire, R. M., Gallo, J., Freire, T. M., Queiroz, D. C., Ricardo, N. M. P. S., Rapid sonochemical approach produces functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with excellent magnetic, colloidal, and relaxivity properties for MRI application. *J. Phys. Chem. C*, 121(43): 24206–24222, 2017.
- [57] Guo, B., Sun, J., Hu, X., Wang, Y., Sun, Y., Hu, R.,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CoPx nanoflowers vertically grown on TiN nanoarrays as efficient and stable electrocatalysts for overall water splitting. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2(1): 40–47, 2019.
- [58] Tratnyek, P. G., Johnson, R. L., Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today*, 1(2): 44-48, 2006.
- [59] Yean, S., Cong, L., Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Kan, A. T., Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *J. Mater. Res.*, 20(12): 3255-3264, 2005.
- [60] Huber, D. L., Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small* 1(5): 482-501, 2005.
- [61] Binns, C., Magnetism in nanoclusters and cluster-assembled thin films. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 1(3): 243-262, 2001.
- [62] Crane, R. A., Scott, T.B., Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *J. Hazard. Technol.*, 211-212: 112-125, 2012.
- [63] Cheong, S., Ferguson, P., Feindel, K. W., Hermans, I. F., Callaghan, P. T., Meyer, C., Simple synthesis and functionalization of iron nanoparticles for magnetic resonance imaging. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50(18): 4206-4209, 2011.
- [64] Lu, A. H., Salabas, E. L., Schuth, F., Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48(8): 1222-1224, 2007.
- [65] Park, S. J., Kim, S., Lee, S., Khim, Z., Char, K., Hyeon, T., Synthesis and magnetic studies of uniform iron nanorods and nanospheres. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(35): 8581-8582, 2000.
- [66] Puentes, V. F., Krishan, K. M., Alivisatos, A. P., Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt. *Science*, 291(5511): 2115-2117, 2001.

- [67] Sun, X., Gutierrez, A., Yacaman, M. J., Dong, X., Jin, S., Investigations on magnetic properties and structure for carbon encapsulated nanoparticles of Fe, Co, Ni. *Mater. Sci. Eng. A*, 286(1): 157-160, 2000.
- [68] Neveu, S., Bee, A., Robineau, M., Talbot, D., Size-Selective Chemical Synthesis of Tartrate Stabilized Cobalt Ferrite Ionic Magnetic Fluid. *J. Colloid Interface Sci.*, 255(2): 293-298, 2002.
- [69] Grasset, F., Labhsetwar, N., Li, D., Park, D. C., Saito, N., Haneda, H., Cador, O., Roisnel, T., Mornet, S., Duguet, E., Portier, J., Etourneau, J., Synthesis and magnetic characterization of zinc ferrite nanoparticles with different environments: powder, colloidal solution, and zinc ferrite-silica core-shell nanoparticles. *Langmuir*, 18(21): 8209-8216, 2002.
- [70] Sun, S., Zeng, H., Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(28): 8204-8205, 2002.
- [71] Hu, J., Lo, I. M. C., Chen, G., Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. *Sep. Purif. Technol.*, 56(3): 249-256, 2007.
- [72] Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J. G., Noh, H. J., Kim, J. Y., Park, J. H., Hwang, N. M., Hyeon, T., Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nat. Mater.*, 3: 891-895, 2004.
- [73] Sun, S., Murray, C. B., Weller, D., Folks, L., Moser, A., Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science*, 287(5460): 1989-1992, 2000.
- [74] Shevchenko, E. V., Talapin, D. V., Rogach, A. L., Kornowski, A., Haase, M., Weller, H., Colloidal synthesis and self-assembly of CoPt<sub>3</sub> nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(38): 11480-11485, 2002.
- [75] Spanhel, L., Haase, M., Weller, H., Henglein, A., Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles. *J. Am. Chem. Soc.*, 109(19): 5649-5655, 1987.
- [76] Iida, H., Takayanagi, K., Nakanishi, T., Osaka, T., Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *J. Colloid Interface Sci.*, 314(1): 274-280, 2007.
- [77] Hyeon, T., Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chem. Commun.*, 8: 927-934, 2003.

- [78] Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L. V., Muller, R. N., Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.*, 108(6): 2064-2110, 2008.
- [79] Zhang, L., Papaefthymiou, G. C., Ying, J. Y. J., Size quantization and interfacial effects on a novel  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> magnetic nanocomposite via sol-gel matrix-mediated synthesis. *Appl. Phys.*, 81(10): 6892-6900 1997.
- [80] Hu, C. Q., Gao, Z. H., Yang, X. R., Fabrication and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> octahedra. *Chem. Phys. Lett.*, 429(4-6): 513-517, 2006.
- [81] Gupta, A. K., Wells, S., Surface-modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: preparation, characterization, and cytotoxicity studies. *IEEE Trans. Nanobiosci.*, 3(1): 66-73, 2004.
- [82] Liu, Z. L., Wang, H. B., Lu, Q. H., Du, G. H., Peng, L., Du, Y. Q., Zhang, S. M., Yao, K. L., Synthesis and characterization of ultrafine well-dispersed magnetic nanoparticles. *J. Magn. Mater.*, 283(2-3): 258-262, 2004.
- [83] Santra, S., Tapecc, R., Theodoropoulou, N., Dobson, J., Hebard, A., Tan, W., Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: the effect of nonionic surfactants. *Langmuir*, 17(10): 2900-2906, 2001.
- [84] Chen, Y., Peng, D. L., Lin, D., Luo, X., Preparation and magnetic properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel organometallic precursor in alkylamines. *Nanotechnology*, 18(50): 1-6, 2007.
- [85] Wang, J., Ren, F., Yi, R., Yan, A., Qiu, G., Liu, X., Solvothermal synthesis and magnetic properties of size-controlled nickel ferrite nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, 479(1-2): 791-796, 2009.
- [86] Wang, J., Sun, J., Sun, Q., Chen, Q., One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with improved magnetic properties. *Mater. Res. Bull.*, 38(7): 1113-1118, 2003.
- [87] Komarneni, S., Katsuki, H., Nanophase materials by a novel microwavehydrothermal process. *Pure Appl. Chem.*, 74(9): 1537-1543, 2002.
- [88] Hou Y., Gao, S., Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties. *J. Mater. Chem.*, 13: 1510-1512, 2003.

- [89] Mason, T. J., Lorimal, J. P., Applied sonochemistry – the uses of power ultrasound in chemistry and processing. J. Of Chem. Tech. And Biotech., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002.
- [90] Kima, E. H., Lee, H. S., Kwak, B. K., Kim, B. K., Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent, J. Magn. Magn. Mater., 289: 328-330, 2005.
- [91] Komarneni, S., Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods. Curr. Sci., 85(12): 1730-1734, 2003.
- [92] Wang, W. W., Zhu, Y.J., Ruan, M. L., Microwave-assisted synthesis and magnetic property of magnetite and hematite nanoparticles. J. Nanopart. Res., 9: 419-426, 2007.
- [93] Tavakoli, A., Sohrabi, M., Kargari, A., A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds. Chem. Pap., 61: 151-170, 2007.
- [94] Tokoro, H., Fujii, S., Oku, T., Segi, T., Nasu S., Preparation of iron fine particles coated with boron nitride layers. Materials Transaction, 45(9): 2941-2944, 2004.
- [95] Alexandrescu, R., Morjan, I., Voicu, I., Dumitrache, F., Albu, L., Soare, I., Prodan, G., Combining resonant/non-resonant processes: Nanometer-scale iron-based material preparation via CO<sub>2</sub> laser pyrolysis. Appl. Surf. Sci., 248(1-4): 138-146, 2005.
- [96] Martirosyan, K. S., Chang, L., Rantschler, J., Khizroev, S., Luss, D., Litvinov, D., Carbon combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles, IEEE Trans. Magn., 43(6): 3118-3120, 2007.
- [97] Wang, C. F., Wang, J. N., Sheng, Z. M., Solid-phase synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. J. Phys. Chem. C, 111(17): 6303-6307, 2007.
- [98] Shen, L., Laibinis, P. E., Hatton, T. A., Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: synthesis and interactions at interfaces. Langmuir, 15 (2): 447-453, 1999.
- [99] Sun, S., Murray, C. B., Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices. J. Appl. Phys., 85(8): 4325-4330, 1999.

- [100] Lu, Y. , Lu, X., Mayers, B. T., Herricks, T., Xia, Y., Synthesis and characterization of magnetic Co nanoparticles: A comparison study of three different capping surfactants. *J. Solid State Chem.*, 181(7): 1530-1538, 2008.
- [101] El Harrak, A., Carrot, G., Oberdisse, J., Eychenne-Baron, C., Boué, F., Surface-atom transfer radical polymerization from silica nanoparticles with controlled colloidal stability. *Macromolecules*, 37(17): 6376-6384, 2004.
- [102] Farrell, D., Majetich, S. A., Wilcoxon, J. P., Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 107(40): 11022-11030, 2003.
- [103] Sun, Y. P., Li, X. Q., Cao, J., Zhang, W. X., Wang, H. P., Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 120(1-3): 47-56, 2006.
- [104] Chen, C. T., Chen, Y. C., Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles as affinity probes for the analysis of phosphopeptides using TiO<sub>2</sub> surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 77: 5912-5919, 2005.
- [105] Lo, C. Y., Chen, W. Y., Chen, C. T., Chen, Y. C., Rapid enrichment of phosphopeptides from tryptic digests of proteins using iron oxide nanocomposites of magnetic particles coated with zirconia as the concentrating probes. *J. Proteome Res.*, 6(2): 887-893, 2007.
- [106] Chen, C. T., Chen, W. Y., Tsai, P. J., Chien, K.Y., Yu, J. S., Chen, Y. C., Rapid enrichment of phosphopeptides and phosphoproteins from complex samples using magnetic particles coated with alumina as the concentrating probes for MALDI-MS analysis. *J. Proteome Res.*, 6(1): 316-325, 2007.
- [107] Liu, J. C., Tsai, P. J., Lee, Y. C., Chen, Y. C., Affinity capture of uropathogenic *Escherichia coli* using pigeon ovalbumin-bound Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticles *Anal. Chem.* 80(14): 5425-5432, 2008.
- [108] Carpenter, E. E., Sangregorio, C., O'Connor, C. J., Effects of shell thickness on blocking temperature of nanocomposites of metal particles with gold shells. *IEEE Trans. Magn.*, 35(5): 3496-3498, 1999.
- [109] Ban, Z., Barnakov, Y. A., Li, F., Golub, V. O., O'Connor, C. J., The synthesis of core-shell iron@gold nanoparticles and their characterization. *J. Mater. Chem.*, 15(43): 4660-4662, 2005.

- [110] Wu, W., He, Q., Chen, H., Tang, J., Nie, L., Sonochemical synthesis, structure and magnetic properties of air-stable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au nanoparticles. *Nanotechnology* 18(14): 145609-145617, 2007.
- [111] Vroman, L., Surface Charge, Protein Adsorption, and Thrombosis. *Science*, 184(4136): 585-586, 1974.
- [112] Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.*, 26: 62-69, 1968.
- [113] Chang, S. Y., Liu, L., Asher, S. A., Preparation and properties of tailored morphology, monodisperse colloidal silica-cadmium sulfide nanocomposites. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(15): 6739-6744, 1994.
- [114] Sen, T., Sebastianelli, A., Bruce, I. J., Mesoporous silica-magnetite nanocomposite: fabrication and applications in magnetic bioseparations. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(22): 7130-7131, 2006.
- [115] Deng, Y., Qi, D., Deng, C., Zhang, X., Zhao, D., Superparamagnetic High-Magnetization Microspheres with an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Core and Perpendicularly Aligned Mesoporous SiO<sub>2</sub> Shell for Removal of Microcystins. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(1): 28-29, 2007.
- [116] Scott, J. H., Majetich, S. A., Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc. *Phys. Rev. B*, 52(17): 12564-12571, 1995.
- [117] Park, J. B., Jeong, S. H., Jeong, M. S., Kim, J. Y., Cho, B. K., Synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles by pulsed laser irradiation of solution. *Carbon*, 46(11): 1369-1377, 2008.
- [118] Michalet, X., Pinaud, F. F., Bentolila, L. A., Tsay, J. M., Doose, S., Li, J. J., Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science* 307(5709): 538-544, 2005.
- [119] Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R., Mattoussi, H., Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nat. Mater.*, 4(6): 435-446, 2005.
- [120] Wu, J. J., Zhou, L. L., Zhang, H. J., Guo, J., Mei, X., Zhang, C., Yuan, J. Y., Xing, X. H., Direct affinity immobilization of recombinant heparinase I fused to maltose binding protein on maltose-coated magnetic nanoparticles. *Biochem. Eng. J.*, 90: 170-177, 2014.

- [121] Long, J., Jiao, A., Wei, B., Wu, Z., Zhang, Y., Xu, X., Jin, Z., A novel method for pullulanase immobilized onto magnetic chitosan/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanoparticles by in situ preparation and evaluation of the enzyme stability. *J. Mol. Catal. B Enzym.*, 109: 53-61, 2014.
- [122] Bahrami, A., Hejazi, P., Electrostatic immobilization of pectinase on negatively charged AOT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J. Mol. Catal. B Enzym.*, 93: 1-7, 2013.
- [123] Wang, J.Z., Zhao, G. H., Li, Y. F., Liu, X., Hou, P. P. Reversible immobilization of glucoamylase onto magnetic chitosan nanocarriers. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 97:681-692, 2013.
- [124] Liu, H. L., Sonn, C. H., Wu, J. H., Lee, K. M., Kim, Y. K., Synthesis of streptavidin-FITC-conjugated core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au nanocrystals and their application for the purification of CD4<sup>+</sup> lymphocytes. *Biomaterials*, 29(19): 4003-4011, 2008.
- [125] Huang, J., Zhao, R., Wang, H., Zhao, W., Ding, L. Immobilization of glucose oxidase on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> magnetic nanoparticles. *Biotechnol. Lett.*, 32: 817-821, 2010.
- [126] Hong, J., Gong, P.J., Xu, D. M., Dong, L., Yao, S. D., Stabilization of  $\alpha$ -chymotrypsin by covalent immobilization on amine-functionalized superparamagnetic nanogel. *J. Biotechnol.*, 128(3): 597-605, 2007.
- [127] He, H., Yuan, D. H., Gao, Z. Q., Xiao, D. L., He, H., Dai, H., Peng, J., Li, N., Mixed hemimicelles solid-phase extraction based on ionic liquid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles for the determination of flavonoids in bio-matrix samples coupled with high performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1324: 78-85, 2014.
- [128] Ma, W. F., Zhang, Y., Li, L. L., You, L. J., Zhang, P., Zhang, Y. T., Li, J. M., Yu, M., Guo, J., Lu, H. J., Tailor-made magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@mTiO<sub>2</sub> microspheres with a tunable mesoporous anatase shell for highly selective and effective enrichment of phosphopeptides. *ACS Nano*, 6(4): 3179-3188, 2012.
- [129] Song, M. M., Nie, H. L., Zhou, Y. T., Zhu, L. M., Bao, J. Y., Affinity adsorption of bromelain on reactive red 120 immobilized magnetic composite particles. *Sep. Sci. Technol.*, 46(3): 473-482, 2011.
- [130] Jiang, H., Chen, P., Luo, S., Luo, X., Tu, X., Cao, Q., Zhou, Y., Zhang, W., Synthesis of novel biocompatible composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/chitosan and its application for dye removal. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 23: 393-400, 2013.

- [131] Hakami, O., Zhang, Y., Banks, C. J., Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water. *Water Res.*, 46(12): 3913-3922, 2012.
- [132] Luo, Z., Cai, K. Y., Hu, Y., Li, J. H., Ding, X. W., Zhang, B. L., Xu, D. W., Yang, W. H., Liu, P., Redox-responsive molecular nanoreservoirs for controlled intracellular anticancer drug delivery based on magnetic nanoparticles. *Adv. Mater.*, 24(3): 431-435, 2012.
- [133] Chen, F. H., Gao, Q., Ni, J. Z., The grafting and release behavior of doxorubicin from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell structure nanoparticles via an acid cleaving amide bond: the potential for magnetic targeting drug delivery. *Nanotechnology*, 19(16): 165103, 2008.
- [134] Yang, L., Ren, X., Tang, F., Zhang, L., A practical glucose biosensor based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and chitosan/nafion composite film. *Biosens. Bioelectron.*, 25(4): 889-895, 2009.
- [135] Liu, C. H., Tseng, W. L., Oxidase-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for fluorescence sensing of specific substrate. *Anal. Chim. Acta*, 703(1): 87-93, 2011.
- [136] Hong, R. Y., Feng, B., Chen, L. L., Liu, G. H., Li, H. Z., Zheng, Y., Wei, D. G., Synthesis, characterization and MRI application of dextran-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Biochem. Eng. J.*, 42(3): 290-300, 2008.
- [137] Fan, Q. L., Neoh, K. G., Kang, E. T., Shuter, B., Wang, S. C., Solvent-free atom transfer radical polymerization for the preparation of poly(poly(ethyleneglycol) monomethacrylate)-grafted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Synthesis, characterization and cellular uptake. *Biomaterials*, 28(36): 5426-5436, 2007.
- [138] Chan, D. C. F., Kirpotin, D. B., Bunn, P. A. Jr., Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron oxides for the site specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer. *J. Magn. Magn. Mater.*, 122(1-3): 374-378, 1993.
- [139] Ghosh, R., Pradhan, L., Devi, Y. P., Meena, S. S., Tewari, R., Kumar, A., Sharma, S., Gajbhiye, N. S., Vatsa, R. K., Pandey, B. N., Induction heating studies of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles capped with oleic acid and polyethylene glycol for hyperthermia. *J. Mater. Chem.*, 21: 13388-13398, 2011.
- [140] Santo, V. E., Rodrigues, M. T., Gomes, M. E., Contributions and future perspectives on the use of magnetic nanoparticles as diagnostic and therapeutic tools in the field of regenerative medicine. *Expert Rev. Mol. Diagn.*, 13(6): 553-566, 2013.

- [141] Yamamoto, Y., Ito, A., Fujita, H., Nagamori, E., Kawabe, Y., Kamihira, M., Functional evaluation of artificial skeletal muscle tissue constructs fabricated by a magnetic force-based tissue engineering technique. *Tissue Eng. Part A*, 17(1-2): 107-114, 2011.
- [142] Sapir, Y., Cohen, S., Friedman, G., Polyak, B., The promotion of in vitro vessel-like organization of endothelial cells in magnetically responsive alginate scaffolds. *Biomaterials*, 33(16): 4100-4109, 2012.
- [143] Reddy, L. H., Arias, J. L., Nicolas, J., Couvreur, P., Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. *Chem. Rev.*, 112(11): 5818–5878, 2012.
- [144] Ino, K., Kawasumi, T., Ito, A., Honda, H., Plasmid DNA transfection using magnetite cationic liposomes for construction of multilayered gene-engineered cell sheet. *Biotechnol. Bioeng.*, 100(1): 168–176, 2008.
- [145] Cao, M., Li, Z., Wang, J., Ge, W., Yue, T., Li, R., Food related applications of magnetic iron oxide nanoparticles: Enzyme immobilization, protein purification, and food analysis. *Trends Food, Sci. Technol.*, 27(1): 47–56, 2012.
- [146] Liu, X., Zhang, L., Zeng, J., Gao, Y., Tang, Z., Superparamagnetic nano-immunobeads toward food safety insurance. *J. Nanoparticle Res.*, 15: 1796, 2013.
- [147] Hu, J., Chen, G., Lo, I. M. C., Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Res.* 39(18): 4528-4536, 2005.
- [148] De Jaeger, N., Demeye, H., Findy, R., Sneyer, R., Vanderdeelen, J., Van der Meeren, P., Laethem, M., Particle sizing by photon correlation spectroscopy part 1: monodisperse latices: Influence of scattering angle and concentration of dispersed material. *Part. Part. Syst. Charact.*, 8(1-4): 179-186, 1991.
- [149] Ney, A., Pouloupoulos, P., Farle, M., Baberschke, K., Absolute determination of Co magnetic moments: Ultrahigh-vacuum high- $T_c$  SQUID magnetometry. *Phys. Rev. B*, 62(11): 11336, 2000.
- [150] Foner, S., Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 30(7): 548, 1959.

- [151] Grass, R. N., Athanassiou, E. K., Stark, W. J., Covalently functionalized cobalt nanoparticles as a platform for magnetic separations in organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46(26): 4909-4912, 2007.
- [152] Vickrey, T. M., Garcia-Ramirez, J. A., Magnetic field-flow fractionation: Theoretical basis. *Sep. Sci. Technol.* 15(6): 1297-1304, 1980.
- [153] Hawkes, S. J., What is a “heavy metal?”. *J. Chem. Educ.* 74(11): 1374, 1997.
- [154] Ma, Y., Egodawatta, P., McGree, J., Liu, A., Goonetilleke, A., Human health risk assessment of heavy metals in urban stormwater. *Sci. Total Environ.*, 557-558: 764-772, 2016.
- [155] Dünya Sağlık Örgütü, Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed. Geneva, Switzerland, 315-442, 2011.
- [156] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; Some Drinking-Water Disinfectants and Contaminants, Including Arsenic; IARC (International Agency for Research on Cancer). Lyon, France, 2004.
- [157] Mohan, D., Gupta, V. K., Srivastava, S. K., Chander, S., Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. *Colloids Surf. A*, 177(2-3): 169-181, 2001.
- [158] Jowitt, S. M., Werner, T. T., Weng, Z., Mudd, G. M., Recycling of the rare earth elements. *Curr. Opin. Green. Sustain. Chem.*, 13: 1-7, 2018.
- [159] Puja, P., Kumar, P., A perspective on biogenic synthesis of platinum nanoparticles and their biomedical applications. *Spectrochim. Acta A*, 211:94-99, 2019.
- [160] An, J., Trujillo-Rodríguez, M. J., Pino, V., Anderson, J. L., Non-conventional solvents in liquid phase microextraction and aqueous biphasic systems. *J. Chromatogr. A*, 1500: 1-23, 2017.
- [161] Sunder, G. S. S., Adhikari, S., Rohanifar, A., Poudel, A., Kirchhoff J. R., Evolution of environmentally friendly strategies for metal extraction. *Separations*, 7(4): 1-27, 2020.
- [162] Yang, X., Fane, A., Soldenhoff, K., Comparison of liquid membrane processes for metal separations: Permeability, stability, and selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(2): 392-403, 2003.

- [163] Nourbakhsh, M., Sag, Y., Özer, D., Aksu, Z., Kutsal, T., Çağlar, A. A., comparative study of various biosorbents for removal of chromium(VI) ions from industrial waste waters. *Process Biochem.*, 29(1): 1-5, 1994.
- [164] Kratochvil, D., Volesky, B., Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends Biotechnol.*, 16(7): 291-300, 1998.
- [165] Ayyıldız, M. F., Findikoglu, D. S., Selali Chormey, S., Bakırdere, A., Simple and Efficient Preconcentration Method Based on Vortex Assisted Reduced Graphene Oxide Magnetic Nanoparticles for the Sensitive Determination of Endocrine Disrupting Compounds in Different Water and Baby Food Samples by GC-FID. *J. Food Compos. Anal.*, 88: 109431, 2020.
- [166] Heub, S., Tscharner, N., Kehl, F., Dittrich, P. S., Follonier, S., Barbe, L., A Simple Method for Automated Solid Phase Extraction of Water Samples for Immunological Analysis of Small Pollutants. *J. Vis. Exp.*, 107: 53438, 2016.
- [167] Safarikova, M., Safarik, I., Magnetic Solid-Phase Extraction. *J. Magn. Magn. Mater.*, 194(1-3): 108-112, 1999.
- [168] Baile, P., Vidal, L., Aguirre, M. A., Canals, A., A Modified ZSM-5 Zeolite/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Composite as a Sorbent for Magnetic Dispersive Solid-Phase Microextraction of Cadmium, Mercury and Lead from Urine Samples Prior to Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 33(5): 856–866, 2018.
- [169] Li, X. S., Zhu, G. T., Luo, Y. B., Yuan, B. F., Feng, Y. Q., Synthesis and Applications of Functionalized Magnetic Materials in Sample Preparation. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 45: 233-247, 2013.
- [170] Qi, X., Gao, S., Ding G., Tang A., Synthesis of surface Cr (VI)-imprinted magnetic nanoparticles for selective dispersive solid-phase extraction and determination of Cr (VI) in water samples. *Talanta*, 162(1): 345-353, 2017.
- [171] Roto, R., Yusran, Y., Kuncaka, A., Magnetic adsorbent of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  core-shell nanoparticles modified with thiol group for chlorauric ion adsorption. *Appl. Surf. Sci.*, 377: 30–36, 2016.
- [172] Zhou, L., Xu, J., Liang, X., Liu, Z., Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine. *J. Hazard. Mater.*, 182(1-3): 518-524, 2010.

- [173] Tahmasebi, E., Yamini, Y., Polythiophene-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a selective adsorbent for magnetic solid-phase extraction of silver(I), gold(III), copper(II) and palladium(II). *Microchim. Acta*, 181: 543-551, 2014.
- [174] Bagheri, A., Behbahani, M., Amini, M. M., Sadeghi, O., Tootoonchi, A., Dahaghin, Z., Preconcentration and separation of ultra-trace palladium ion using pyridine-functionalized magnetic nanoparticles. *Microchim. Acta*, 178:261-268, 2012.
- [175] Yen, C. H., Lien, H. L., Chung, J. S., Yeh, H. D., Adsorption of precious metals in water by dendrimer modified magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 322(A): 215-222, 2017.
- [176] Jainae, K., Sanuwong, K., Nuangjamnong, J., Sukpirom, N., Unob, F., Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine. *Chem. Eng. J.*, 160(2): 586-593, 2010.
- [177] Roto, R., Yusran, Y., Kuncaka, A., Magnetic adsorbent of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles modified with thiol group for chlorauric ion adsorption. *Appl. Surf. Sci.*, 377: 30-36, 2016.
- [178] Zhang, X., Zhang, Y., Zhang, X., Li, S., Huang, Y., Nitrogen rich core-shell magnetic mesoporous silica as an effective adsorbent for removal of silver nanoparticles from water. *J. Hazard. Mater.*, 337: 1-9, 2017.
- [179] Ghanei-Motlagh, M., Fayazi, M., Taher, M. A., Jalalinejad, A., Application of magnetic nanocomposite modified with a thiourea based ligand for the preconcentration and trace detection of silver(I) ions by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Chem. Eng. J.*, 290: 53-62, 2016.
- [180] Tolessa, T., Zhou, X. X., Amde, M., Liu, J. F., Development of reusable magnetic chitosan microspheres adsorbent for selective extraction of trace level silver nanoparticles in environmental waters prior to ICP-MS analysis. *Talanta*, 169: 91-97, 2017.
- [181] Gómez-Pastora, J., Bringas, E., Ortiz, I., Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chem. Eng. J.*, 256: 187-204, 2014.
- [182] Oberteuffer, J. O., Magnetic separation: A review of principles, devices and applications. *IEEE Trans. Magn.*, 10(2): 223-238, 1974.

- [183] Limousin, G., Gaudet J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.*, 38(44): 44-267, 2007.
- [184] Fuks, L., Herdzik-Koniecko I., Metal-selective sorbents. *Solid Phase Extraction, Handbooks in Separation Science*, 185-213, 2020.
- [185] Pearson, R. G., Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: fundamental principles. *J. Chem. Educ.*, 45: 581-587, 1968.
- [186] Karagunduz, A., Unal, D., New method for evaluation of heavy metal binding to alginate beads using pH and conductivity data. *Adsorption*, 12(3): 175-184, 2006.
- [187] Rhazi, M., Desbrieres, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P., Alagui, A., Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan. Application to the treatment of liquid waste. *Eur. Polym. J.*, 38(8): 1523-1530, 2002.
- [188] Wang, L., Tian, C., Mu, G., Sun, L., Zhang, H., Fu, H., Magnetic nanoparticles/graphitic carbon nanostructures composites: Excellent magnetic separable adsorbents for precious metals from aqueous solutions. *Mater. Res. Bull.*, 47(3): 646-654, 2012.
- [189] Chang, Y. C., Chen, D. H., Recovery of gold(III) Ions by a chitosan coated magnetic nano-adsorbent. *Gold Bull.*, 39: 98-102, 2006.
- [190] Zhang, Y., Xu, Q., Zhang, S., Liu, J., Zhou, J., Xu, H., Xiao, H., Li, J., Preparation of thiol-modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles and their application for gold recovery from dilute solution. *Sep. Purif. Technol.*, 116: 391-397, 2013.
- [191] Foo, K. Y., Hameed, B. H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, 156(1): 2-10, 2010.
- [192] Langmuir, I., The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids, *Journal of American Chemical Society*, 38, 2221-2295, 1916.
- [193] Freundlich, H. M. F., Über Die Absorption in Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470, 1906.
- [194] Peng, X., Zhang, W., Gai, L., Jiang, H., Tian, Y., Thiol-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  Microspheres with Superparamagnetism and Their Adsorption Properties for Au(III) Ion Separation. *Russ. J. Phys. Chem.*, 90: 1656-1664, 2016.

- [195] Michalke, B., The coupling of LC to ICP-MS in element speciation: I. General aspects. *Trends Anal. Chem.*, 21(2): 142-153, 2002.
- [196] Zheng, F., Qian, S., Li, S., Huang X., and Lin, L., Speciation of antimony by preconcentration of Sb(III) and Sb(V) in water samples onto nanometer-size titanium dioxide and selective determination by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry. *Anal. Sci.*, 22(10): 1319-1322, 2006.
- [197] Wang, X., Li, X., Zhang X., Qian, S., Speciation analysis of antimony in water samples via combined nano-sized TiO<sub>2</sub> colloid preconcentration and AFS analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 29(10): 1944-1948, 2014.
- [198] Caruso, F., Mantellato, S., Palacios M., Flatt, R. J., ICP-OES method for the characterization of cement pore solutions and their modification by polycarboxylate-based superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 91: 52-60, 2017.
- [199] Lara, R., Cerutti, S., Salonia, J. A., Olsina, R. A., Martinez, L. D., Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES. *Food Chem. Toxicol.*, 43(2): 293-297, 2005.
- [200] Ziola-Frankowska, A., Frankowski, M., Determination of metals and metalloids in wine using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and minitorch. *Food Anal. Methods*, 10: 180–190, 2017.
- [201] de Andrade, M. F., da Silva, I. J. S., Pimentel M. F., Paim, A. P. S., Cervera, M. L., de la Guardia M., Ultrasonic nebulization inductively coupled plasma optical emission spectrometry method for wine analysis. *Spect. Acta B At. Spect.*, 17: 105924, 2020.

## ÖZGEÇMİŞ

Celal CANER, ilk, orta ve lise eğitimini İstanbul Sarıyer’de tamamladı. 2007 yılında Behçet Kemal Çağlar Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında başladığı Fatih Üniversitesi Kimya Bölümü’nü 2012 yılında bitirdi. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olmaya hak kazandı, bu üniversitede yüksek lisans öğrenimini 2015 yılında tamamladı ve aynı yıl içerisinde doktora öğrenimine başladı.