T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAGNETİK ÖZELLİK KAZANDIRILAN DENDRİMERİK YAPILARIN (PAMAM G2 VE PAMAM-OH) YENİ BİR DAĞITICI KATI FAZ ÖZÜTLEME SORBENTİ OLARAK METAL İYONLARININ TAYİNİNDE KULLANIMI

Özge YILMAZ

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. İkbal KOYUNCU

Ocak, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAGNETİK ÖZELLİK KAZANDIRILAN DENDRİMERİK YAPILARIN (PAMAM G2 VE PAMAM-OH) YENİ BİR DAĞITICI KATI FAZ ÖZÜTLEME SORBENTİ OLARAK METAL İYONLARININ TAYİNİNDE KULLANIMI

Özge YILMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 25.01.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İkbal KOYUNCU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. İkbal KOYUNCU, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Abdurrezzak BOZDOĞAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ece Kök YETİMOĞLU, Üye
Marmara Üniversitesi _____

Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üye. Melih Beşir ARVAS, Üye
İstanbul Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. İkbal KOYUNCU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Magnetik Özellik Kazandırılan Dendrimerik Yapıların (Pamam G2 ve Pamam-OH) Yeni Bir Dağıtıcı Katı Faz Özütleme Sorbenti Olarak Metal İyonlarının Tayininde Kullanımı başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Özge YILMAZ

İmza

Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün 3926 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme, Arkadaşlarıma ve Hocalarıma...

TEŞEKKÜR

Doktora sürecimin her aşamasında desteğini, bilgisini benden esirgemeyen, motivasyonumun düştüğü zamanlarda, beni olumsuz yönde etkileyen tüm durumlar karşısında yanımda olan ve destekleyici, yol gösterici ve sağlam duruşu ile her zaman örnek alacağım Saygıdeğer hocam Prof. Dr. İkbal KOYUNCU´ya

Sayın hocam Prof. Dr. Tarık EREN'e çalışmaların çoğu aşamasında sunmuş olduğu imkanlar, çalışmalarım boyunca her zaman erişilebilir olması, akademik bakış açısı ve bilgi birikimi ile şahsıma katmış olduğu bilgiler ve doktora çalışmama kattığı desteklerden dolayı derin saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Değerli çalışma arkadaşım hem candan dostluğu hem de tez çalışmamın her aşamasında yanımda olan motivasyonumun düştüğü noktalarda desteğini esirgemeyen, tezin biçimsel düzenlemesinde ve deneysel aşamaların her aşamasında sürekli yanımda olan bilgisini, tecrübesini ve yardımını esirgemeyen değerli arkadaşım Dilgeş BASKIN'a dostluğu ve yardımları için teşekkür ederim.

Doktora öğrenimi boyunca ayırmam gereken zamanı ve özveriyi sınırlamak durumunda kaldığım, beni koşulsuz seven anneme ve babama sabırları ve her zaman yanımda olmalarından dolayı minnettarlığımı sunarım.

Özge YILMAZ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR v
SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xi
ÖZET xii
ABSTRACT xiv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
2 GİRİŞ 3
2.1 PAMAM Dendrimerlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri 3
2.2 Metal İyon Analitler için PAMAM Dendrimer Sorbentler 4
2.3 PAMAM Sorbentlerin Adsorpsiyon Mekanizmaları 9
2.4 Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) 12
2.4.1 Spe Uygulama ve Cihazlardan Bazıları 14
2.4.2 Spe Prosedürlerinde Manyetik Sorbentler 18
2.4.3 Manyetik Malzemelerin Hazırlanması ve Tanımlanması 19
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 22
3.1 Malzemeler ve Yöntemler 22
3.2 Enstrümantasyon 22
3.3 Fosfonat Ester Fonksiyonel Jeffamine® Çekirdekli 2.0 Nesil (G2) PAMAM Dendrimerinin Sentezi 23
3.3.1 Dendrimer Kapsüllü Manyetit Nanopartiküllerinin Hazırlanması (Jef-MNP-POET-MNP 23
3.3.2 DSPE Parametrelerinin Optimizasyonu 29
3.3.3Ekstraksiyon Prosedürü 35
3.3.4 Gerçek Numunelerin Hazırlanması 38
3.4 Demir PAMAM-G2-OH Kapsülü Manyetik Nanopartikülün (Fe-MNP-G2-OH) Sentezi 40
3.4.1 Malzemeler ve Yöntemler 40
3.4.2 Enstrümantasyon 40
3.4.3 Demir PAMAM-G2-OH Kapsülü Manyetik Nanopartikülün (Fe-MNP-G2-OH) Hazırlanması 41
3.4.4 Bare Demir (II,III) oksit nanopartiküllerinin (Bare MNP) hazırlanması 41

3.4.5 Ekstraksiyon Prosedürü.....41
3.4.6 Gerçek Numunelerin Hazırlanması.....42
3.4.7 Fe-MNP-G2-OH Sorbentinin Karakterizasyonu 42
3.4.8 SPE Parametrelerinin Optimizasyonu.....45
3.4.9 Fe- MNP-G2-OH-SPE-FAAS Yöntemi için Analitik Değer Rakamları 50
3.4.10 Geri Kazanım Testleri.....52
4. SONUÇ **55**
KAYNAKÇA **57**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **71**

SİMGE LİSTESİ

min	Dakika
rpm	Dakikadaki dönüş sayısı
L	Litre
µg	Mikrogram
mg	Miligram
mL	Mililitre
M	mol/Litre
ng	Nanogram
s	Saniye

KISALTMA LİSTESİ

BAAm	N',N' Metilenbisakrilamid
DDTC-Na	Dietilditiokarbamat
D-SPE	Dağıtıcı-Katı Faz Ekstraksiyon
EDA	Etilendiamin
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
HPLC-VWD	Yüksek Performanslı Sıvı Faz Kromatografisi - Ultraviyole Değişken Boyu Dalga Detektörü
MGO	Manyetik Grafen Oksitin
MNP	Manyetik Nanopartiküller
MSPE	Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PAMAM	Poliamidoamin
PEGDA	Poli (Etilen Glikol) Diakrilat
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
FI-SPE-FAAS	Akış enjeksiyonlu katı faz ekstraksiyon alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi
DES-HLLME-FAAS	Derin ötektik solvent bazlı homojen sıvı-sıvı mikroekstraksiyon-alev atomik absorpsiyon spektrofotometrisi
DLLME-FAAS	Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon-alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi.
DMSPE-RP-FAAS	Dispersif özelliğine dayalı dağıtıcı mikro-katı faz ekstraksiyonu - alevli atomik absorpsiyon spektrofotometris
SPE-FAAS	Manyetik dağıtıcı katı faz ekstraksiyon-alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi
UA-DMSPE-FAAS	Ultrasonik destekli-dağıtıcı mikrokatı faz ekstraksiyonu-alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 PAMAM G2 Sentez Şeması **3**

Şekil2.2 Biyolojik, Gıda ve Çevre Örneklerinden Çevresel Kirleticilerin Ekstraksiyonunda Uygulanan Farklı Tipte Katı Bazlı Mikro Ekstraksiyon Teknikleri **15**

Şekil 3.1 Jeff-PAMAM G2 sentezinin şematik gösterimi **25**

Şekil 3.2 POEt-PAMAM G2 sentezinin şematik gösterimi **26**

Şekil3.3 Jeff-PAMAM G2, POEt-PAMAM G2 ve POEt-MNP'nin ^{1}H NMR spektrumları **27**

Şekil3.4 Dietil klorofosfat (DCP), POEt-PAMAM G2 ve POEt-MNP'nin ^{31}P NMR spektrumları **28**

Şekil3.5 POEt-PAMAM G2 ve POEt-MNP için TGA grafiğinin karşılaştırılması **28**

Şekil 3.6 POEt-MNP'nin SEM görüntüsü **29**

Şekil 3.7 Co (II) Tampon çözelti pH ve MNP türü optimizasyonu **31**

Şekil 3.8 Cr (III) Tampon çözelti pH ve MNP türü optimizasyonu **32**

Şekil 3.9 Mn (II) Tampon çözelti pH ve MNP türü optimizasyonu **32**

Şekil 3.10 Ni (II) Tampon çözelti pH ve MNP türü optimizasyonu **32**

Şekil 3.11 Cu (II) Tampon çözelti pH ve MNP türü optimizasyonu **33**

Şekil 3.12 Katı faz ekstraksiyonu şematik gösterimi **36**

Şekil3.13 Fe-MNP-G2-OH ve PAMAM-G2-OH FTIR spektrumlarının karşılaştırılması **43**

Şekil 3.14 Fe-MNP-G2-OH sorbentin SEM görüntüsü **44**

Şekil 3.15 Bakır için pH değerinin optimizasyonu **45**

Şekil 3.16 Kobalt için pH değerinin optimizasyonu **46**

Şekil 3.17 Tampon çözelti hacminin optimizasyonu **46**

Şekil 3.18 Bakır için adsorban miktarının optimizasyonu **47**

Şekil 3.19 Kobalt için adsorbanın optimizasyonu **48**

Şekil 3.20 Çözücü tipinin optimizasyonu **49**

Şekil 3.21 Çözücü hacminin optimizasyonu **49**

Şekil 3.22 Karıştırma tipinin optimizasyonu **50**

Şekil 3.23 Karıştırma süresinin optimizasyonu **50**

Şekil 3.24 Bakır için elde edilen matris eşleştirme kalibrasyon grafiği **53**

Şekil 3.25 Kobalt için elde edilen matris eşleştirme kalibrasyon grafiği **54**

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 POEt-MNP-DSPE-FAAS yönteminin optimize edilmiş koşulları……**35**

Tablo 3.2 Analitler için elde edilen analitik yöntem performans değerleri **37**

Tablo 3.3 Yüzde Geri Kazanım Değerleri **39**

Tablo 3.4 Fe-MNP-G2-OH-SPE-FAAS yöntemi için optimum koşullar.....**51**

Tablo 3.5 Bu çalışmadaki analitik sistem performanslarının karşılaştırılması **51**

Tablo 3.6 Yeşil çay ve siyah çaya eklenen kobalt ve bakır için matris eşleştirme yoluyla elde edilen yüzde iyileşme sonuçları **54**

ÖZET

MAGNETİK ÖZELLİK KAZANDIRILAN DENDRİMERİK YAPILARIN (PAMAM G2 VE PAMAM-OH) YENİ BİR DAĞITICI KATI FAZ ÖZÜTLEME SORBENTİ OLARAK METAL İYONLARININ TAYİNİNDE KULLANIMI

Özge YILMAZ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İkbal KOYUNCU

Hızlı sanayileşme günümüzde ciddi ağır metal kirliliğine neden olmaktadır. Çevre güvenliği ve insan sağlığı için ağır metal iyonlarının çözeltilerden uzaklaştırılması çok önemlidir. PAMAM dendrimerleri, bol miktarda amid bağları ve amino fonksiyonel grupları nedeniyle farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan sentetik büyük moleküllerdir. Bu özellikler onları ağır metal iyonları için oldukça çekici kılmaktadır. Burada, ultra eser miktarlarda kobalt (II), mangan (II), nikel (II), bakır (II) ve krom (III) analizi alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılarak yapıldı. Fosfonat esterle modifiye edilmiş Jeffamin özlü PAMAM G2 kapsüllenmiş manyetit nanoparçacıkları (POEt-MNP), yeni bir dağıtıcı katı faz özütleme (DSPE) sorbent olarak kullanıldı. POEt-MNP karakterizasyonu için ^{1}H-NMR, ^{31}P-NMR, SEM ve FT-IR yöntemleri kullanıldı. Farklı fonksiyonel grupların adsorpsiyon etkinliğini daha iyi anlamak için farklı manyetik nanopartiküller

üretildi ve dağıtıcı katı faz ekstrakiyonu (DSPE) yönteminin ön konsantrasyon faktörünü iyileştirmek için MNP türleri optimize edildi. Kabul edilebilir RSD değerleri ile doğrusal çalışma aralığı, Cr (III) için 5,0-1000 g L^{-1} ve Co (II), Cu (II), Ni (II), Mn (II) için 2,5-500 µg L^{-1} idi. Yöntem saptama limitleri ise Co (II), Cu (II), Ni (II), Mn (II) ve Cr (III) için sırasıyla 0,8, 0,9, 0,5, 0,3 ve 1,9 µg L^{-1} olarak bulundu. POEt-MNP'nin bir DSPE adsorbanı olarak kullanılması, Co (II), Cu (II), Ni (II), Mn (II) ve Cr (III) için FAAS duyarlılığını sırasıyla 110,133, 65, 107 ve 204 kat artırdı. POEt-MNP-DSPE-FAAS yöntemi kullanılarak, musluk suyu numuneleri için geri kazanım oranları yüzde 94 ile 113 arasındadır.

Buna ek olarak çalışmanın ikinci kısmında ağır metallerin neden olduğu çevre kirliliği önemli bir küresel sorun olmasından kaynaklı, çay örneklerinden bakır ve kobaltın zenginleştirilmesinde sorbent olarak demir PAMAM-OH kapsüllü manyetik nanopartiküllerin (Fe-MNP-G2-OH) etkinliği araştırıldı. Poliamidoetanol nesil-2 (PAMAM-G2-OH) olarak bilinen, yüksek metal şelatlama özelliğine sahip bir sorbent sentezlendi. Etkinliğini arttırmak için demir oksit (Fe_3O_4) ile kapsüllenmiştir. Geliştirilen Fe-MNP-G2-OH -SPE-FAAS yöntemiyle ekstrakte edilen ve tespit edilen bakır ve kobalt için tespit sınırı (LOD) değerleri sırasıyla 0,52 ve 1,1 µg L^{-1} idi. Doğrudan FAAS ölçümüyle karşılaştırıldığında bakır ve kobalt için tespit limitlerinde sırasıyla 230 ve 101 kat iyileşme vardı. Hem yeşil çay hem de siyah çay numunelerindeki analitler için yüzde geri kazanım sonuçları, düşük bağıl standart sapma (%RSD) değerleri ile %93 ila %107 aralığında bir aralık sergiledi. Nanopartiküller sentezlendikten sonra, SEM, FTIR ve TGA yöntemleriyle karakterize edildi. Analitik sonuçlar, çay örneklerinden bakır ve kobaltın zenginleştirilmesinde Fe-MNP-G2-OH nanopartiküllerinin etkinliğini ve uygulanabilirliğini gösterdi ve geliştirilen yöntem, FAAS yöntemi aracılığıyla ağır metallerin eser miktarda tespiti için çok uygundur. Bildiğimiz kadarıyla bu çalışma, yeşil ve siyah çay numunelerindeki bakır ve kobaltın Fe-MNP-G2-OH adsorbanı ile ekstrakte edildiği ve adsorbanın sentezi sırasında çöktürülmesinin sulu ortam yerine aseton ortamında gerçekleştirildiği ilk çalışmadır.

Anahtar Kelimeler: Fosfonat ester, Fe_3O_4 manyetik nanoparçacık, Jeffamine çekirdekli PAMAM G2 dendrimer, Hidroksil PAMAM dendrimer, SPE.

ABSTRACT

USE OF DENDRIMERIC STRUCTURES (PAMAM G2 AND PAMAM-OH) WITH MAGNETIC PROPERTIES AS A NEW DISPERSIVE SOLID PHASE EXTRACTION SORBENT IN THE DETERMINATION OF METAL IONS

Özge Yılmaz

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. İkbal KOYUNCU

The pace of industrialization resulted in a rapid increase in heavy metal pollution. Heavy metal analysis and extraction from various environments has become very important regarding environmental safety and human health. Artificially synthesized macromolecules known as Polyamidoamine (PAMAM) dendrimers possess highly advantageous physical and chemical properties. The amide bonds and amino functional groups it contains enable them to adsorb heavy metal ions. Here, ultra-trace analysis of cobalt (II), manganese (II), Nickel (II), Copper (II), and chromium (III) was performed using flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Phosphonate ester-modified PAMAM G2 encapsulated magnetite nanoparticles (POEt-MNP) with Jeffamin extract were used as a novel dispersive solid phase leaching (DSPE) sorbent. ^{1}H-NMR, ^{31}P-NMR, SEM, and FT-IR methods were used for POEt-MNP characterization. To better understand the adsorption efficiency of different functional groups, different magnetic nanoparticles were fabricated, and MNP species were optimized to improve the pre-concentration factor of the dispersive solid phase extraction (DSPE) method. The linear operating range with acceptable RSD values is 5.0-1000 g L^{-1} for Cr (III) and

2.5-500 µg for Co (II), Cu (II), Ni (II), and Mn (II). It was L^{-1}. Method detection limits are 0.8, 0.9, 0.5, 0.3, and 1.9 µg for Co (II), Cu (II), Ni (II), Mn (II) and Cr (III), respectively. Found as L^{-1}. Using POEt-MNP as a DSPE adsorbent increased the FAAS sensitivity for Co (II), Cu (II), Ni (II), Mn (II), and Cr (III) by 110,133, 65, 107, and 204-fold, respectively. Using the POEt-MNP-DSPE-FAAS method, recovery rates for tap water samples range from 94 to 113 percent.

In addition, in the second part of the study, the effectiveness of iron PAMAM-OH encapsulated magnetic nanoparticles (Fe-MNP-G2-OH) as sorbents in the enrichment of copper and cobalt from tea samples was investigated, since environmental pollution caused by heavy metals is an important global problem. Encapsulation with iron oxide (Fe_3O_4) was used to create a high metal chelating sorbent known as ethylenediamine core polyamidoethanol generation-2 (PAMAM-G2-OH). Limit of detection (LOD) values for copper and cobalt extracted and detected by the developed Fe-MNP-G2-OH -SPE-FAAS method were 0.52 and 1.1 µg L^{-1}, respectively. There were 230 and 101 fold improvement in detection limits for copper and cobalt, respectively, when compared to direct FAAS measurement. The percentage recovery of analytes in both green and black tea samples fell within the range of 93% to 107%, with low relative standard deviation (%RSD) values. The synthesis of nanoparticles was achieved by TGA, FTIR, SEM methods. The analytical results demonstrated the applicability and effectiveness of Fe-MNP-G2-OH nanoparticles on the preconcentration of copper and cobalt from tea samples and the developed method is suitable for the trace detection of heavy metals by FAAS method. To the best our knowledge, this is the first study where copper and cobalt in green and black tea samples were extracted by Fe-MNP-G2-OH adsorbent and precipitation of the adsorbent during its synthesis was carried out in acetone medium rather than aqueous one.

Keywords: Jeffamine core PAMAM dendrimer, Phosphonate ester, Fe_3O_4, MNP FAAS, metal sorption, SPE.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Sanayileşmenin fazlalaşması ile neden olduğu çevre kirliliği insan popülasyonunun artması ile bilim dünyasının ilgi odağı haline gelmiştir.[1]. Ağır metal iyonu kirliliğinin ana kaynağı, pil üretimi, galvanik kaplama, boyama, metalurji ve kauçuk üretimi gibi endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıklardır. 35'ten fazla element ağır metal olarak kabul edilebilir ve bunların çoğu toksiktir. Endüstriyel atık sularla bu ağır metaller toprağa, nehirlere ve çevreye atılır sonunda da besin zinciri yolu ile insan vücuduna ulaşarak birikir. Ağır metal iyonları diğer kirletici türlerinden farklı olarak metabolize edilemez ve insan sağlığı açısından önemli bir risk oluşturur.Yaygın olara ağır metal kirleticilerin arasında Co, Ni, Cd, As, Mn, Cu, Pb, Zn ve Hg bulunur[2]. Bu ağır metal iyonları, canlıların hayati bileşenlerine bağlanarak hücresel fonksiyonlarına müdahale eder. Kurşun iyonlarına güvenli seviyelerin ötesinde maruz kalmak, merkezi sinir sistemi, karaciğer, gastrointestinal sistem ve böbreklerde hasara neden olabilir [3, 4]. Bakır iyonlarına aşırı miktarda maruz kalmak baş ağrısı, depresyon ve öğrenme bozukluğu gibi semptomlara yol açabilir [5, 6]. Cıvaya maruz kalma, kronik hastalıklara, solunum yetmezliğine, merkezi sinir sistemi bozukluklarına, beyin hasarına ve böbrek hasarına neden olabilir. Bu nedenle ağır metal iyonlarının ortamdan uzaklaştırılması insan sağlığının korunması açısından büyük önem taşımaktadır. [7]

Ağır metal iyonlarının verdiği zarar göz önünde bulundurularak ortamdan uzaklaştırmak için oksidasyon [8], biyolojik arıtmalar [9], iyon değişimi [10], elektrokimyasal arıtmalar [11], adsorpsiyon [12] gibi çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Tüm bu yöntemler endüstride başarılı şekilde uygulanmıştır ancak hala bazı dezavantajlara sahiplerdir [13]. Örnek vermek gerekirse biyolojik arıtmalar için yüksek düzeyde teknik beceri gerekmektedir, iyon değiştirici reçineler rejenerasyonu zordur ve termostabilite açısından zayıftır, oksidasyon yöntemlerinde büyük miktarda yan ürün oluşur ve yüksek enerji maliyetlerine sahiptir. Elektrokimyasal işlemler çok fazla elektrik enerjisi tüketir ve ikincil atık üretir. Adsorpsiyon yöntemi mevcut literatürlere göre yüksek adsorpsiyon

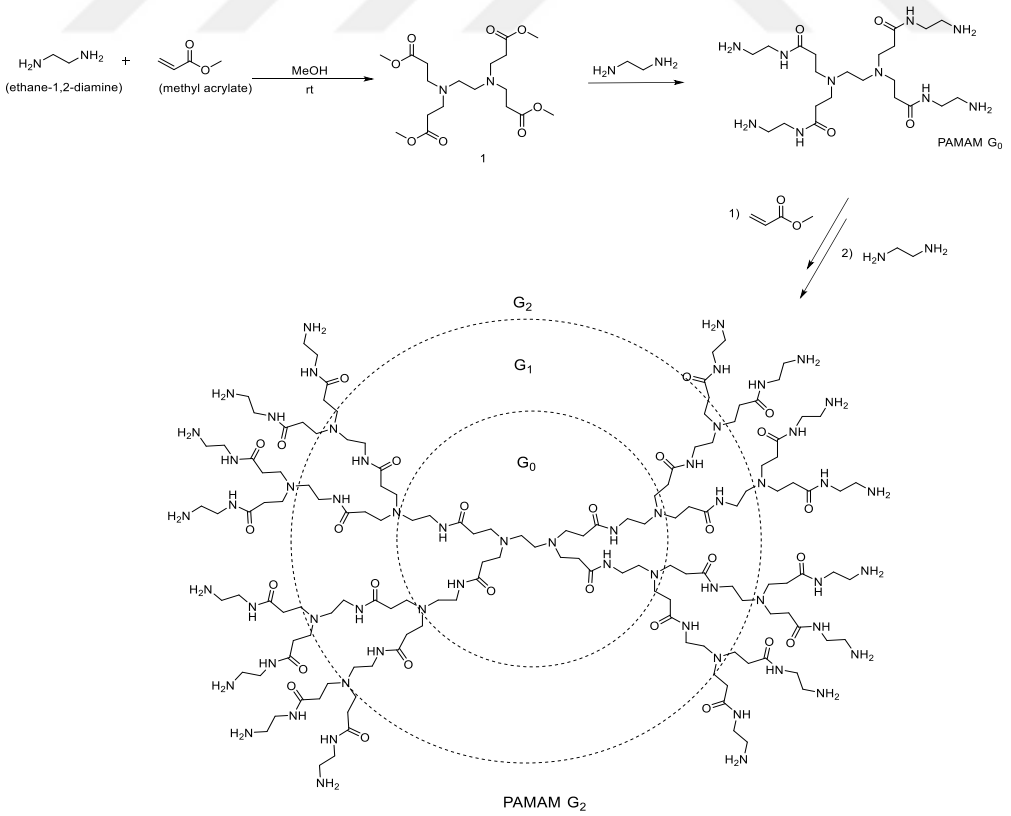
verimliliği, çevre dostu oluşu, sürecinin basitliği nedeni ile göze çarpmaktadır ve bu sebeplerden dolayı ağır metal adsorbe edebilen çok sayıda malzeme geliştirilmiştir. Son on yılda, nanomalzeme adsorbanları, nano boyutları, gelişmiş gözeneklilik, geniş spesifik yüzey alanı, yüksek reaktivite, güçlü mekanik özellikler, hidrofiliklik ve dağılabilirlik gibi benzersiz özelliklerinden dolayı ağır metal iyon giderimi için oldukça elverişli olmuştur [14, 15]. Tipik olarak adsorpsiyon malzemeleri, substratlardan ve yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplardan oluşan nano ölçekli parçacıklardan oluşur. Nanomateryal substratlar, genellikle geniş bir spesifik yüzey alanına, iyi stabiliteye ve yüksek dağılabilirliğe sahipken değiştirilmesi kolay olan inorganik matrislere ve organik matrislere ayrılabilir. Yaygın fonksiyonel gruplar arasında sülfhidril grupları, amid bağları, amino grupları ve karboksil grupları bulunur ve bu yüzey fonksiyonel grupları genellikle substratların daha fazla fonksiyonelleştirilmesiyle ortaya çıkar ve ağır metal adsorpsiyonu için iyi bir afiniteye sahiptir [16-18].

PAMAM dendrimerler, düzgün ve organize insan yapımı polimer malzemelerdir. Bol fonksiyonel gruplara, kontrol edilebilir molekül zincirlerine ve geniş iç boşluklara sahiptirler [19]. PAMAM dendrimerleri, yüksek dağılma, yüksek hidrofiliklik, yüksek biyoafinite ve modifikasyon kolaylığına sahiptir ve bu daha seçici olmasını daha benzersiz özelliklere sahip olmasını sağlar ve çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılabilmesine olanak tanır[20, 21]. Pamam dendrimerleri nanomateryal substratların modifikasyonunda çok önemli rol oynayarak ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılır [22].

2
GİRİŞ

2.1 PAMAM Dendrimerlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

PAMAM dendrimerleri, ilk çekirdek olarak etilendiamin ile hazırlanır ve bu, değişen bir Michael ilavesi ve metil akrilat ve etilendiamin [23, 24] ile bir amidasyon reaksiyonu ile modifiye edilir. Zincir uzunluğunu, moleküler boyutu ve reaksiyon döngüsü sayısını değiştirerek PAMAM dendrimerlerinin terminal grupları, modifikasyon işlemi sırasında doğru bir şekilde kontrol edilebilir. Reaksiyonun her adımı sonucundaki esterik son uç oluşturulan yapı, yarım nesil (0,5 G) olarak adlandırılır. Yarı jenerasyon (0.5.1.5, 2.5 gibi) PAMAM dendrimerlerin terminal olarak tam jenerasyonlarında (1,0 G, 2,0 G, 3,0 G, vb.) amino grupları vardır (Şekil 2.1.-PAMAM G2 sentez şeması). Tipik olarak, daha düşük nesillere (≤ 3,0 G) sahip PAMAM dendrimerleri düzlemsel bir yapı sergilerken, daha yüksek nesiller (> 4,0 G) uzaysal bir yapı gösterir. Nesil arttıkça zincir büyür, boşlukluklar kompleksleşir ve fonksiyonel grup sayısı artar.



Şekil 2.1 PAMAM G2 Sentez Şeması [25]

2.2 Metal İyon Analitler için PAMAM Dendrimer Sorbentler

Diğer geleneksel malzemelerle karşılaştırıldığında, PAMAM dendrimerleri ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda önemli avantajlara sahiptir: İlk olarak, PAMAM dendrimerleri nesilleriyle orantılı olarak çok sayıda fonksiyonel gruba sahiptir. Daha yüksek nesillere ve artan sayıda fonksiyonel gruba sahip PAMAM dendrimerleri, ağır metal iyonları için daha fazla bağlanma alanı sağlayabilir. Ek olarak PAMAM dendrimerleri kontrol edilebilen ve düzenlenebilen moleküler zincirlere sahiptir. Reaksiyon döngülerini, moleküler zincirlerin uzunluğunu ve PAMAM aşılı adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini değiştirerek adsorpsiyon verimliliği etkili bir şekilde kontrol edilebilir. PAMAM dendrimerleri, ağır metal iyon adsorbanlarının dispersiyonunu artırabilen ve adsorpsiyon verimliliğini artırabilen yüksek çözünürlüğe sahiptir. Ayrıca PAMAM dendrimerleri değiştirilebilir ve bu da daha fazla türevlendirme yoluyla ağır metal iyon adsorbanlarının seçiciliğini artırabilir.

PAMAM dendrimerleri çok sayıda iç boşluğa ve ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için kullanılabilen amino fonksiyonel gruplara sahiptir. Ancak suda çözünürlükleri onları çözeltilerden ayırmayı zorlaştırır.

Araştırmacılar, farklı nanomalzeme yüzeylerinde PAMAM dendrimerlerini kullanarak olumlu sonuçlar elde ettiler ve sonuç olarak, potansiyel bir çözüm yolu önermiş oldular. Bununla birlikte, PAMAM adsorbanlarının yüksek maliyeti ve karmaşık çok adımlı sentezi, filtreleme, santrifüjleme veya manyetik alanlar gibi yöntemlerle geri kazanılsalarda, çeşitli uygulamalar için dezantajlı olmaktadırlar. Bu nedenle, ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için daha verimli ve ekonomik PAMAM ile işlevselleştirilmiş adsorpsiyon nanomateryallerine ihtiyaç vardır.

Ağır metal iyon adsorpsiyonları için PAMAM ve substrat olarak silika jel polimerleri literatürde önerildi [26]. Silika jel, yüksek yüzey alanı, değiştirilebilirliği, üstün mekanik direnci ve yüksek termal stabilitesi nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir adsorban matris malzemesidir [27-29]. Titanyum (IV) oksit (titanya) ve atapulgit (ATP) sorbentler gibi diğer substratlar, PAMAM aşılı adsorbanlar için test edilmiştir. Biyopolimerler gibi düşük maliyetli adsorbanlar da umut verici materyaller olarak dikkat çekmektedir. Biyolojik olarak parçalanabilen

ve yenilenebilir bir adsorpsiyon matrisi olan polisakkaritler, ağır metal iyonlarına yüksek afinite sağlayan çok sayıda yüzey fonksiyonel grubuna sahiptir. Bununla birlikte, asit çözeltilerinde zayıf stabiliteye sahiptirler, sulu çözeltilerde jel oluştururlar ve agregatlaşırlar ve düşük bağlanma bölgesi yoğunluklarına sahiptirler. Bu nedenle PAMAM dendrimerleri ile kimyasal modifikasyon, polisakkaritlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirerek ağır metal iyonu adsorpsiyonunun seçiciliğini ve verimliliğini artırabilir. Selüloz ve kitosan, ağır metal iyonlarının PAMAM aşılı adsorbanlarının geliştirilmesinde kullanılan en bol polisakkaritlerden ikisi olmuştur.

Çeşitli çalışmalarda farklı sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak PAMAM dendrimerleri kullanılmıştır. PAMAM dendrimerleri çok sayıda iç boşluğa ve ağır metal iyon adsorpsiyonu için kullanılabilen amino fonksiyonel gruplara sahiptir. Araştırmacılar PAMAM aşılı adsorbanlar için çeşitli substratlar kullandılar ve umut verici sonuçlar gözlemlediler [30]. Silika jel, titanyum (IV) oksit (titanya) ve atapulgit (ATP) sorbentler, PAMAM aşılı adsorbanlar için substrat olarak test edilmiştir. PAMAM yüklemesi/aşılanması bu dezavantajların üstesinden gelebilir ve ağır metal iyonlarının çeşitli ortamlardan verimli seçici gerikazanımını sağlayabilir [31].

Biyopolimerler gibi düşük maliyetli adsorbanlar, ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında umut verici malzemeler olarak dikkat çekmektedir [32-34].

Polisakkaritler, amin, karboksil ve hidroksil grupları dahil olmak üzere çeşitli yüzey fonksiyonel gruplarını içerir. Yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilen yapıdadırlar ve bu adsorpsiyona katkı sağlar. Bu özellikler ağır metal iyonlarına karşı güçlü bir çekime neden olur. Toksik olmama, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve yüksek hidrofiliklik açısından avantajlı olmalarına rağmen, polisakkaritlerin adsorban olarak doğrudan kullanımlarını engelleyen çeşitli sorunları vardır. Sulu çözeltilerde jel oluşturma ve toplanma eğilimi gösterirler ve zayıf mekanik dayanıma sahiptirler [35]. Ek olarak, asit çözeltilerinde zayıf stabilite sergilerler, bu da uygulanabilirliklerini sınırlar ve ağır metal iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri, düşük bağlanma bölgesi yoğunluklarından dolayı yetersizdir. Bu nedenle PAMAM dendrimerleri, polisakkaritlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini geliştirmek ve ağır metal iyonu adsorpsiyonunun seçiciliğini

ve verimliliğini geliştirmek için kimyasal olarak modifiye edilebilmektedirler. Selüloz ve kitosan en bol bulunan polisakkaritlerden ikisidir ve ağır metal iyonları için PAMAM aşılı adsorbanların geliştirilmesinde dikkat çekmişlerdir [36-38].

Wang ve ark. Cu^{2+} giderimi için PAMAM işlevli nanokristal selüloz (NCC) önerdi [38] ve NCC yi amino işlevli NCC (NCC NH2) halinde tekrar dekore etti. Daha sonra, PAMAM dendrimerleri iki alternatif reaksiyonla NCC-NH_2'nin yüzeyine aşılandı: (1) NCC-NH_2'nin amin gruplarının metil akrilat çift bağına Michael eklenmesi ve (2) elde edilen metil esterin etandiamin ile amidlenmesi. Cu^{2+}'nın su çözeltilerinden uzaklaştırılmasında adsorban olarak elde edilen malzemeler kullanılmıştır. Ham NCC malzemeleriyle karşılaştırıldığında, PAMAM işlevli NCC'ler önemli ölçüde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği bildirilmiştir. Zarghami ve ark. ağır metalleri uzaklaştırmak için kitosan ve PAMAM dendrimerlerini kullanarak bir biyosorbent oluşturdu. Biyosorbentin adsorpsiyon kinetiğini ve termodinamiğini araştırdılar [39]. Adsorpsiyon deneyleri, 3.0G PAMAM ile hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin, sadece kitosan içeren materyallerden 18 kat daha yüksek olduğunu göstermiştir. Polisakkaritlere ek olarak, biochar, ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılması için artan ilgiyi toplayan başka bir yeni biyopolimerdir. Bununla birlikte, biyokömür, oksijen az bulunduğu şartlarda biyokütlenin termokimyasal ayrışma işlemi ile elde edilebilir. Elde edilen malzemenin düşük maliyeti, yüksek katyon değişim kapasitesi ve kolay hazırlanma süreci gibi önemli avantajları vardır. Ancak bunlarla birlikte düşük spesifik yüzey alanı, bu malzemelerin giderme etkinliğini sınırlar. Bu sorunun üstesinden gelmek için Yin ve ark. PAMAM dendrimerleri ile değiştirilmiş manyetik biyokömür [40] tasarlamışlardır. Yüzeyde bol miktarda NH_2 grubu bulunan biyokömür malzemeler, Cu^{2+} adsorpsiyonunda olağanüstü performanslar göstermiştir.

Karbon nanomalzemeler, yüksek yüzey alanı, iyi kimyasal stabilite, elektriksel iletkenlik ve esneklik gibi benzersiz özelliklerinden dolayı malzeme ve kimya alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [41]. Bu özellikler karbon nanomalzemelerini çeşitli alanlarda önemli bir bileşen haline getirmiştir. Analitik kimyada, karbon nanomalzeme adsorbanları numune ön işleminde olağanüstü performans göstermiştir [42]. Bununla birlikte, bu adsorbanların sınırlı yüzey fonksiyonel grupları vardır; bu da bunların substrat olarak ham karbon

nanomateryalleri ile sentezlenmesi ve çeşitli fonksiyonel moleküllerle modifiye edilmesi gerektiği anlamına gelir.

Bu adsorbanlar arasında PAMAM aşılı karbon nanomalzemeler, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için iyi adaylardı. 2016 yılında Hayati ve ark. atık sudan ağır metal iyonları için süper kapasiteli bir adsorban olarak bir PAMAM/CNT nanokompozit önerdi [42]. Ni^{2+}, Zn^{2+}, As^{3+} ve Co^{2+} için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip PAMAM/CNT nanokompozitleri oluşturmak için araştırmacılar ilk olarak konsantre bir H_2SO_4 ve HNO_3 karışımı kullanarak karbon nanotüpleri (CNT'ler) karboksilik asit fonksiyonel gruplarına (CNT-COOH) oksitlediler. Daha sonra karboksil gruplarıyla reaksiyona girerek PAMAM dendrimerlerini CNT yüzeyine aşıladılar. Son olarak, elde edilen PAMAM/CNT nanokompozitlerinin adsorpsiyon kapasitesini maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği pH 8'de değerlendirdiler.

Karbon nanotüplere benzer grafen veya grafen oksit de önemli nanomalzemeler arasında yerini almıştır. Peer ve ark. PAMAM aşılanmış manyetik grafen oksit nano tabakaları sentezledi ve sulu bir çözeltiden Cd^{2+}, Pb^{2+} ve Cu^{2+}'yı etkili bir şekilde adsorpsiyon etkinliklerini araştırdı ve umut vaadecici sonuıçlar elde ettiler [43]. Kommu ve ark. PAMAM aşılanmış grafenlerin ve grafen oksidin ağır metal iyonlarının adsorpsiyon özellikleri üzerindeki etkisini anlamak için moleküler dinamik simülasyonları gerçekleştirdi [44]. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyon kapasitesinin Grafen oksit PAMAM-COO-'dan başlayıp Grafen ile biten belirli bir sırayla azaldığı gözlendi.

Biyobilim ve ilaç endüstrisi alanında hızlı bir büyüme görüldü ve bu da membran ayırmanın önemli bir saflaştırma teknolojisi olarak yaygın şekilde kullanılmasına yol açtı [45, 46]. Membran ayırma, biyomakromolekülleri saflaştırmak için giderek daha fazla kullanılmaktadır [47, 48] Ayrıca yüksek adsorpsiyon verimliliği, kullanım kolaylığı ve tekrar kullanılabilirliği nedeniyle membran ayırma teknolojisi su arıtımında hayati öneme sahiptir [49, 50]. Genel olarak PDVF, sıklıkla kullanılan membran malzemesidir. [51]. Bununla birlikte, PDVF membran malzemelerinin yüzeylerinde, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için elverişsiz olan birkaç fonksiyonel grup vardır ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmak/geliştirmek için ileri modifikasyonlara ihtiyaç vardır. Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için membran malzemeleri, ağır metal iyonlarına karşı güçlü afiniteleri nedeniyle PAMAM

dendrimerleri ile modifiye edildi [52, 53]. Kotte ve meslektaşları, hammadde olarak PDVF'yi kullanarak karışık matris PVDF membranları oluşturmak için yeni bir yaklaşım geliştirdiler. Süreçte PAMAM dendrimerleri yerinde sentezlendi ve sonuçta yeni bir membran ailesi ortaya çıktı [54]. Üretilen malzemeler hem nötr hem de hidrofilik yüzey katmanlarının yanı sıra yüksek PAMAM dendrimer yüklemesine ve iyi mekanik dayanıklılığa sahiptir. Deneyler, PAMAM ile işlevselleştirilen PVDF membranlarının Cu^{2+} için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösterdi. Son zamanlarda Sun ve meslektaşları, PAMAM dendrimerlerinin çeşitli nesillerinin PVDF-g-PAA membranlarına aşılanmasıyla oluşturulan PVDF-g-PAA-PAM adı verilen yeni bir membran tipini tanıttı. [53]. Membran malzemelerini değiştirmek için yüzeye birçok karboksil grubu eklemek üzere akrilik asit kullanıldı. Daha sonra, yüzey karboksil gruplarını kullanarak PAMAM dendrimerlerini membran malzemelerine aşılamak için bir dehidrasyon reaksiyonu kullanıldı. PAMAM dendrimerlerinin aşılanması, su akışını ve ağır metal iyonlarına olan eğilimi büyük ölçüde artırabildiğinden, elde edilen PVDF-g-PAA-PAMAM membranlarının Cu^{2+} için adsorpsiyon kapasitesi 2,6 mg/g'den 100,98 mg/g'ye yükseldi [53].

Ekibimizde gerçekleştirdiğimiz çalışmada, metakril, amin, hidroksil ve fosfonat gruplarına sahip çok fonksiyonlu PAMAM G2 (poliamidoamin) sentezi gerçekleştirilmiştir. Farlı fonksiyonel gruplara sahip farklı türdeki jellerin metal adsorplama kapasiteleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak asidik grupların ve dendrimer yapının adsorpsiyonu desteklediği gözlenmiştir [25]. Zhou ve ark. PAMAM ve epiklorohidrin arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonuna dayalı olarak tek adımda amin açısından zengin bir PAMAM jeli hazırladı [25]. Üretimden sonra PAMAM jelinin amin grublarına, pozitif yüklü yüzeye ve BET ve şişme deneyleri neticesinde gözenekli bir mikro yapıya ve yüksek şişme oranına sahip olduğu bulundu. Bu özellikler tasarlanmış çapraz bağlı yapının su çözeltilerinden Cr (VI) iyonlarını adsorbe etmede etkili kıldığını gösterdi. PAMAM jelin, beş desorpsiyon-adsorpsiyon döngüsünden sonra olumlu yeniden kullanılabilirlik sunduğu bildirilmiştir. Daha yakın zamanlarda araştırmacılar, PAMAM dendrimerlerini bağlamak için çapraz bağlama maddeleri olarak i-karragenan ve jelatini kullanarak i-karragenan/PAMAM aerojelleri ve jelatin/PAMAM aerojelleri geliştirdiler [55, 56]. Elde edilen aerojeller, Cr^{4+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} için yüksek adsorpsiyon

verimliliği gösterdi. Bu araştırmanın önemi, ağır metal adsorpsiyonu için uygun maliyetli ve oldukça verimli olan PAMAM aşılanmış materyallerin yaratılmasının önünü açma yeteneğinde yatmaktadır.

2.3 PAMAM Sorbentlerin Adsorpsiyon Mekanizmaları

PAMAM dendrimerleri, değişen Michael ilaveleri ve amidasyon reaksiyonları ile modifiye edilen başlangıç çekirdeği olarak etilendiamin ile sentezlenir. PAMAM dendrimerlerinde her tekrar birimi, Şekil 2.1'de gösterildiği gibi nesil (G) olarak bilinir. Ester grupları her yarım nesil PAMAM dendrimerini sonlandırırken, amino grupları tam nesil PAMAM dendrimerlerini sonlandırır. Ek olarak, PAMAM nesillerinin artmasıyla birlikte terminal fonksiyonel grupların sayısı da katlanarak artıyor. Bu varsayımı doğrulamak için Fu ve ark. farklı nesillerde (SiO_2-G0~SiO_2-G4.0) silika jel aşılı PAMAM dendrimerleri tarafından sulu çözeltilerden Mn^{2+} adsorpsiyonunu araştırdı [57]. Adsorpsiyon çalışmaları, amino son uçlu moleküllerin ester sonlu uçlulardan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olabileceğini göstermektedir. Ester sonlu PAMAM dendrimerleri ile aşılanmış adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin 3.5 jenerasyondan 0.5 jenerasyona doğru azaldığı gözlenmiştir. PAMAM dendrimerlerinin nesillerinin genişletilmesiyle SiO_2 yüzeyine daha fazla fonksiyonel grup bağlandı ve bu da adsorpsiyon verimliliğinin artmasına neden oldu. Bununla birlikte, amino uçlu PAMAM dendrimerleri ile aşılanmış adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi ise 1.0G ile 3.0G arasında değişen PAMAM nesillerinde, PAMAM nesilleri ile birlikte adsorpsiyon etkinliği artmıştır. 4.0 nesil SiO_2'ın adsorpsiyon kapasitesi, 2.0 nesil SiO_2 ve 3.0 nesil SiO_2'ınkinden daha düşüktür; bu, SiO_2 yüzeyine aşılanmış yüksek nesil PAMAM'ın yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi anlamına gelmediğini gösterir. Daha yüksek nesillerin PAMAM'ındaki yüksek derecede çapraz bağlanma ve sterik engel, ağır metal iyonları ve PAMAM dendrimerleri arasındaki etkileşimi engelleyerek adsorpsiyon etkinliğini azaltabilir [58, 59].

Adsorpsiyonu kapasitesini sadece PAMAM yapısı değil ayrıca, ortam çözücüleri de etkiler. Örneğin, Cu^{2+} için etanolde SiO_2-1.0 2.0 ve 3.0 için nesiller arttıkça kapasite artmış; sulu bir çözeltide ise 2.0 > 3.0 > 1.0 şeklinde gözlenmiştir [27]. Benzer şekilde, bir Hg^{2+} sulu çözeltisi için adsorpsiyon kapasitesinin sırası, etanol çözeltisinde (SiO_2-G2.0 > SiO_2-G1.0 > SiO_2-G3.0) [60] olarak bulunmuştur. Ağır

metal iyonlarının solvatlanmış yapısının çözelti ile etkileşimi bu etkiyi açıklıyor olabilir.

Çözeltinin pH seviyesi, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kritik bir parametredir. pH düzeyi, metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesini etkileyerek önemli bir rol oynar. Adsorbanların yüzey fonksiyonel gruplarının hangi forma gireceğini veya ağır metal iyonlarının iyonik durumlarını ortamdaki hidronyum iyonları direk olarak etkiler. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, ağır metal iyonlarının PAMAM adsorbanları ile tutulmasının üzerinde pH etkisi incelenmiştir. Çeşitli ağır metal iyonlarının adsorpsiyon sonuçlarına dayanarak, PAMAM aşılanmış adsorbanların nötr ila zayıf asidik koşullar altında (pH = 5-7) en yüksek adsorpsiyon verimliliğini gösterdiği bulunmuştur. PAMAM birincil amin grupları pKa değeri 6,85 iken ikincil aminlerde bu değer 3,86 dır [71,92–94]. Daha düşük pH değerlerinde çoğu amino grubu protonlanır, bu da ağır metal iyonları ile güçlü elektriksel itmeye yol açar ve bu da adsorpsiyon etkileşimlerini engeller. Ayrıca, asidik bir çözeltideki çok fazla miktarda H_3O^+ bulunur bu durumda metal iyonlarla hidronyum iyonları rekabet haline girer. pH arttıkça metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi artar [61].

Bununla birlikte, adsorpsiyon verimini etkileyen adsorban dozu, adsorpsiyon süresi, termodinamik ve iyonik kuvvet gibi diğer parametreler de tartışılmaya değerdir. Adsorpsiyon dozajının etkisini araştırmak için Peer ve ark. [43] sırasıyla Cd^{2+}, Pb^{2+} ve Cu^{2+} adsorpsiyonu için 2–10 mg/100 mL PAMAM aşılı manyetik grafen oksit nano tabakaları (mGO2nd-PAMAM) adsorpsiyon deneyine uygulamıştır. Çalışma, adsorban dozajı arttıkça ağır metal iyonları için adsorpsiyon verimliliğinin arttığını buldu. Daha yüksek miktarda adsorban daha aktif alanlar sağladı ve bu da adsorban bölgelerde daha fazla ağır metal iyonunun tutulmasına yardımcı oldu. Ancak belirli miktarda adsorban kullanıldığında birim adsorban başına adsorpsiyon miktarının azaldığı görülmüştür. Bu, adsorbanın birikmesine ve muhtemelen aktif bölgelerin kullanılabilirliğinin azalmasına yol açabilir.

PAMAM dendrimerlerindeki ağır metal iyonları için olası bağlanma bölgeleri, çekirdek üçüncül amin, dahili amidler ve terminal birincil aminler dahil olmak üzere yapılarına göre tanımlandı. Potansiyel adsorpsiyon mekanizmalarını incelemek için XPS [62, 63] ve DFT hesaplamaları [64, 65] yapıldı. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada Ji ve ark. Pb^{2+}'nın seçici olarak uzaklaştırılması için

PAMAM@UiO-66-NH_2 nanokompozitlerini önerdi. Pb^{2+}'nın adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla XPS analizi yapıldı. Bu çalışma, Pb^{2+}'nın yüzey etkileşimlerini ve adsorpsiyon mekanizmasını incelemeyi amaçlamaktadır [66]. PAMAM@UiO-66-NH_2 adsorbanlar, Pb^{2+} adsorpsiyonundan önce ve sonra XPS ile karakterize edildi. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası PAMAM@UiO-66-NH_2 karşılaştırıldığında, kullanılan adsorbanlarda Pb^{2+} adsorpsiyonunu doğrulayan sinyaller XPS analizinde gözlemlendi. Adsorpsiyondan önceki ve sonraki O 1s ve N 1s spektrumları kıyaslandığında, sırasıyla, C=O, C-O, -NH_2 ve -NH- için 531.22 eV, 533.48 eV, 398.98 eV ve 399.18 eV'nin bağlanma enerjisi zirveleri sırasıyla 531.44, 533.18, 399.08 ve 399.20 eV'ye kaydı. Sonuç olarak, O gruplarının ve N gruplarının Pb^{2+} ile kompleks oluşturduğu anlaşıldı. Ağır metal türleri ve PAMAM dendrimerleri arasındaki optimum konfigürasyonları bulmak için XPS'ye ek olarak, adsorpsiyon mekanizmalarının daha fazla çalışılmasını kolaylaştırmaya yardımcı olan DFT hesaplamaları uygulandı. Wu ve diğerleri. 1.0G PAMAM aşılanmış silika jel (G1.0-SG) üzerinde Zn(II)'nin adsorpsiyon mekanizmasını inceledi [60]. Farklı koordinasyon modlarının Zn için bağlanma enerjilerinin (BE, mutlak değer), birincil ve ikincil amino grupları arasındaki şelasyonun adsorpsiyona ve oluşumuna hakim olduğunu gösterir.

Çalışmalar, PAMAM aşılanmış adsorbanların farklı nanomateryallere dayanarak ağır metal iyonlarını etkili bir şekilde adsorplama yeteneği gösterdiğini, ancak selektivitenin artırılması gerektiğini ortaya koymaktadır. Bu sorunu çözmek için PAMAM aşılı adsorbanlar, adsorpsiyon verimliliğini ve selektivitesini artırmak amacıyla belirli fonksiyonel gruplarla daha da işlevselleştirilmiştir, özellikle kükürt içeren ligandlar Hg^{2+}'ya karşı güçlü bir afinite ve seçicilik sergilemektedir [67]. Örneğin, Niu ve ark. metil izotiyosiyanat ile PAMAM aşılanmış SiO_2 adsorpsiyon bükümlerini reaksiyona sokarak silika jel destekli kükürt başlıklı PAMAM dendrimerlerini sentezledi [68]. Ghodsi ve ark. 2-tiofen karbonil klorür reaktifi [69] ile uç PAMAM dendrimerlerinde bir dendrimer işlevli manyetik nano-sorbent ve daha fazla değiştirilmiş kükürt içeren gruplar önerdi. Sülfür içeren ligandlarla modifiye edilmiş işlevselleştirilmiş adsorbanlar, sülfür içeren ligandlar ve Hg^{2+} arasındaki dikkate değer bağlanma kabiliyeti nedeniyle Hg^{2+} için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi ve seçicilik gösterdi. PAMAM aşılı adsorbanlar, kükürt içeren ligandların yanı sıra EDTA[70], P,P-diklorofenilfosfin oksit[71], kloroasetik

asit[72, 73], diglikolamik asit ve Schiff bazı [74] gibi diğer çeşitli bileşiklerle de işlevselleştirildi., P,P-diklorofenilfosfin oksid, kloroasetik asit diglikolamik asit [75] ve Schiff bazı ile işlevselleştirildi. PAMAM aşılı adsorbanlar, yüzey modifikasyonu, şelatlayıcı grup sayısının artışı ve negatif yüzey yükü ile öne çıktı. Bu özellikler, ağır metal iyonlarıyla etkileşim ve adsorpsiyon kapasitesini arttırdı.

2.4 Katı Faz Ekstraksiyon (SPE)

İnsan nüfusunun sürekli büyümesi ve uygarlığın sürekli ilerlemesi, doğal çevreyi önemli ölçüde etkileyerek toprak, su ve havadaki kimyasal kirliliğin artmasına neden oldu. Potansiyel kirleticilerin ve kirleticilerin bolluğunu hesaba katarak, doğal kaynakların kirlenme derecesinin güvenilir teşhisi ve sürekli izlenmesi, özel araştırma araçlarının geliştirilmesini gerektirir. Çevresel analiz, çağdaş enstrümantal analizin çok önemli ve sürekli gelişen bir alanıdır [76]. Çeşitli standartlar ve yasal düzenlemeler, insanlara ve doğal çevreye en zararlı olan kimyasal bileşiklerin kabul edilebilir en yüksek konsantrasyonlarını ayrıntılı olarak açıklamaktadır. Bununla birlikte, önemli bir sorun, doğal ortamda bulunması beklenen ağır metal içerikli kimyasal bileşiklerin analizidir. Tatmin edici doğruluğa, kesinliğe, duyarlılığa ve yeterince düşük bir saptama ve nicelik belirleme sınırına (LOD ve LOQ) sahip olması gereken uygun bir analitik yöntemin seçilmesi hiç şüphesiz çok önemlidir. Çevreye salınan ksenobiyotikler ve metabolitleri gibi pek çok madde halihazırda çok düşük bir konsantrasyon seviyesinde elde edilmektedir [76]. Yöntemin teknik özellikleri yanında analiz maliyeti, süresi, kullanım kolaylığı gibi pratik faktörlerin yanı sıra, yeşil kimya ilkelerine uyumlu olmalı; az atık üretmeli, düşük toksisiteli reaktifler kullanmalı, düşük enerji tüketimine sahip olmalı ve analizci için güvenli olmalıdır [77]. Nitekim çevrenin doğallığını sağlamaya yönelik bir araç olması gereken bir analitik yöntemin, başlı başına iyi bir örnek oluşturması, çevreye duyarlı olması ve dolayısıyla sürdürülebilir kalkınma fikrinin ve doğallığın peşinde koşmanın en iyi reklamı olması gerekir. Numunelerin analiz için doğru şekilde toplanması, aktarılması ve hazırlanması için genellikle %80 civarında önemli bir sürenin harcandığına inanılmaktadır. Bu adımlar, tüm analitik süreci başlattıkları ve niteliksel ve niceliksel analiz sonuçlarının kalitesini doğrudan etkiledikleri için çok önemlidir. Ek olarak, bu adımlar sıklıkla büyük miktarda reaktifin, özellikle de

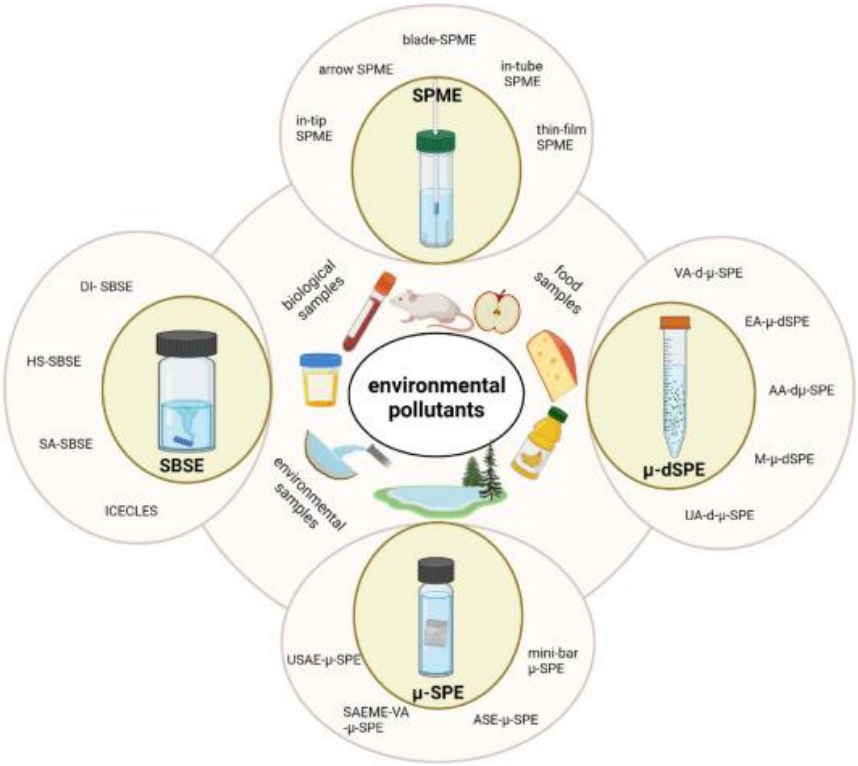
tehlikeli solventlerin kullanılmasını gerektirir. Çevresel analiz oldukça karmaşık bir matris formu içerir ve analitlerin düşük veya hatta minimum konsantrasyon seviyelerinde varlığı sıklıkla gözlemlenir [78]. Numune hazırlama süreci, analitin konsantrasyonu, matristen izolasyonu ve müdahaleleri önlemek için çeşitli işlemleri içerir. Modern ekstraksiyon teknikleri genellikle Sıvı Faz Ekstraksiyonu (LPE) ve Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) olarak iki temel türe ayrılır. Bu teknikler, çeşitli analitik uygulamalarda kullanılmaktadır. SPE, daha az solvent tüketimi, kısa süreli, düşük maliyetli ve otomatik bir prosedür avantajlarına sahiptir. Son yıllarda, hem LPE hem de SPE'de hızlı bir gelişme olmuştur ve ana eğilimlerden biri, gerekli numune miktarlarının yanı sıra kullanılan reaktif ve malzeme miktarları açısından daha da fazla minyatürleştirme çabasıdır. Günümüzde mikroekstraksiyon teknikleri, fizikokimyasal temelleri, uygulama yöntemleri ve kullanılan cihaz ve malzeme türleri açısından farklılık gösteren çeşitli varyantlarla birlikte büyük bir popülerlik kazanmaktadır. Ancak uygun seçeneğin seçilmesi her zaman kolay değildir [78]. Bu bir yandan mevcut teknolojilerin yüksek düzeyde ilerlediğini kanıtladığı için arzu edilen bir durum olsa da, diğer yandan daha az deneyimli araştırmacılar için en uygun değişkenin seçilmesini engelleyebilir. Birincil amaç, analitik ve çevre kimyagerlerine, amaçlanan uygulamaya göre en uygun SPE varyantını seçmelerine yardımcı olacak güvenilir ve değerli bir bilgi kaynağı sağlamaktır. Tartışmada çeşitli SPE formatları, cihazları ve yakalama ortamları değerlendirilerek bunların güçlü ve zayıf yönleri vurgulanıyor. Makale, yakın gelecekte SPE teknolojisinin geliştirilmesi için umut verici alanları ve aşılması gereken temel zorlukları özetlemekte olup, yerinde ekstraksiyon tekniklerinin minyatürleştirilmiş, taşınabilir, kullanımı kolay, enerji ve reaktif gereksinimleri düşük, hızlı ve tekrar üretilebilir olma gibi iki temel zorlukla karşı karşıya olduğunu vurgulamaktadır. [79].

Yeşil Analitik Kimyanın (GAC) 12 ilkesinin uygulamaya konması, şüphesiz, elde edilen sonuçların kalitesini artırırken aynı zamanda çevresel etkilerini de iyileştirecek çeşitli yeni metodolojik ve teknolojik çözümlerin geliştirilmesini hızlandırmıştır. SPE aynı zamanda birincil konseptinin minyatürleştirilmesi, basitleştirilmesi ve otomasyonu açısından da önemli ilerlemeler kaydetmiştir. 1,2-1,5 kg ağırlığa kadar demir bir silindirin içine yerleştirilen granüler aktif karbondan oluşan orijinal SPE formatlarının 1951 yılında tanıtıldığını belirtmekte fayda var

[80]. Sadece bu tür formatların boyutu değiştirilmemiş, aynı zamanda adsorpsiyon işlemi için kullanılan yeni malzeme sınıfları da tanıtılmıştır. Temel amaç, SPE'nin farklı matrislerden çeşitli türdeki analitlerin ekstraksiyonunda uygulanabilirliğini arttırmak ve aynı zamanda emici malzeme miktarını ve solvent kullanımını önemli ölçüde azaltarak analitik performansı arttırmaktır.

2.4.1 Spe Uygulama ve Cihazlardan Bazıları

Sorbent bazlı ekstraksiyon yöntemleri kavramının geliştirilmesinden bu yana, yalnızca formatlarında değil, aynı zamanda orijinal konseptin basitleştirilmesi, otomasyonu ve minyatürleştirilmesi dahil olmak üzere metodolojide de önemli ilerleme kaydedilmiştir. Bu anlamda, analiz adımlarının en aza indirilmesi (zamanı ve kontaminasyon veya analitleri kaybetme olasılığını azaltmak için), artan ve çevresel endişeler olarak sınıflandırılan organik çözücüleri azaltma/eleme, reaktiflerin kullanımının azaltılması veya bunların toksik olmayanlarla değiştirilmesi, atık üretiminin azaltılması ve daha az numune hacimlerinin/miktarlarının kullanılması gibi gelişmelere atıfta bulunan birçok teknik bildirilmiştir [81, 82]. Bu nedenle, katı fazlı mikro ekstraksiyon (SPME), mikro karıştırma çubuğu sorptif ekstraksiyonu (μ-SBSE), mikro katı faz ekstraksiyonu (μ -SPE), paketlenmiş bir şırıngada mikro ekstraksiyon gibi farklı minyatürleştirilmiş daha yeşil sorbent bazlı mikro ekstraksiyon formatları (MEPS), minyatür matris katı faz dağılımı (μ-MSPD), μ-QuEChERS (“mikro-Hızlı, Kolay, Ucuz, Etkili Sağlam ve Güvenli”), pipet ucu katı faz ekstraksiyonu (PT-SPE), dağıtıcı mikro-katı faz ekstraksiyonu (μ-dSPE), analitik uygulamaya girmiştir [81-83]. Literatürde bu yeni mikroekstraksiyon yaklaşımlarının çok sayıda yeni, genellikle çok karmaşık isimleri bulunmaktadır [83, 84]. Sonuç olarak, araştırmacılar tarafından kullanılan prosedürü deşifre etmek çok daha zor olabilir. Genel olarak, ekstraksiyon cihazındaki sorbent geometrisi ve işlem adımlarının sayısı dikkate alındığında, bu yaklaşımlar mikro-katı faz ekstraksiyonu (μ-SPE) ve katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME) olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Şekil 2.2, son yıllarda çevresel analizlerde en yaygın olarak kullanılan seçilmiş yeni mikro ekstraksiyon yaklaşımlarının sınıflandırmasını göstermektedir.



Şekil 2.2 Biyolojik, Gıda ve Çevre Örneklerinden Çevresel Kirleticilerin Ekstraksiyonunda Uygulanan Farklı Tipte Katı Bazlı Mikro Ekstraksiyon Teknikleri [85]

Yakın zamanda yayımlanan bilimsel makalelere dayanarak, μ-SPE'nin analitik yeşil kimyaya uygun hale getirilmesi ve etkili izolasyon ile analitlerin zenginleştirilmesi için şu ana stratejiler belirlenmiştir: (i) ekstraksiyon cihazının boyutunu küçültme, (ii) yardımcı faktörlerin entegrasyonu, (iii) diğer ekstraksiyon teknikleri ile birleştirme, (iv) otomasyonun arttırılması ve (v) akış enjeksiyon tekniklerinin uygulanması [86, 87]. Bu değiştirilmiş formların tümü, çevresel kirleticileri farklı numune türlerinden izole etmek ve zenginleştirmek için etkili bir şekilde kullanılmıştır.

μ-SPE: Minyatürleştirilmiş SPE (μ-SPE) ile ilgili olarak, 2006 yılında analitik uygulamaya girmesinden bu yana çeşitli değiştirilmiş formlar geliştirilmiştir. Ek olarak, etkinliğini arttırmak için diğer tekniklerle birleştirilmiştir [88]. Modifikasyon sistemi, uygulamaların basit ve uygun kullanımı, yüksek ekstraksiyon verimliliği ve sorbent koruması, karışan türlerin emilimini önleme ve böylece matris kesintisi, bu teknik özellikle harcama, kan, dokular, süt, çamur ve gıda numuneleri gibi karmaşık numunelerin analizi için oldukça popüler

kılmaktadır. Yüksek ekstraksiyon verimliliği, girişim yapan türlerin adsorpsiyonunu engelleme ve matris etkisinin azaltma, bu tekniği karmaşık numunelerin analizi için tercih edilen bir yöntem haline getirir. Ek olarak, modifikasyon kolaylığı, basitlik ve uygulamanın maliyet etkinliği, popülerliğine katkıda bulunmaktadır. [89-91]. Bu tekniğin tam uygulama kapsamını belirlemek genellikle zordur. Silika ve modifiye silika, polimerik ve karbon bazlı malzemeler gibi geleneksel ve modern seçenekler de dahil olmak üzere mevcut emici maddelerin geniş yelpazesi, çevresel, gıda ve biyolojik numunelerden çeşitli türdeki bileşiklerin ekstraksiyonuna olanak tanıyarak onu çok yönlü bir teknik haline getirir [88]. Örneğin, balık yeminde aflatoksinlerin geri kazanımı için bu yapıdaki MIP'ler tercih edillmiştir [92].

Gözenekli membran korumalı mikro katı faz ekstraksiyonu: Numune türü açısından çok yönlüdür. Sıvı numunelerde (içecekler, çevresel su, biyoakışkanlar, sıvı gıdalar vb.) ekstraksiyon cihazı doğrudan numuneye yerleştirilebilirken, katı ve yarı katı numunelerde (örn. çökelti, biyolojik sıvılar), yiyecek vb.) numunenin su veya başka bir çözücü içinde çözünmesi gereklidir [92]. Gözenekli membran korumalı SPE'nin temel konseptinde, cihazı oluşturmak için, gözenekli bir polimer membran tabakasının içine az miktarda sorbent paketlenir. Polipropilen (PP), mükemmel termal ve kimyasal stabilitesi ve kolay ısıl yapışması nedeniyle bu amaç için en yaygın kullanılan malzemedir [88]. Gözenek boyutu ve ıslanabilirlik sınırlamalarını aşmak amacıyla, polipropilen yerine selülozik çay poşeti filtre kağıdı kullanılarak μ-SPE cihazı geliştirilmiştir; bu cihaz, tarım, kuyu ve yağmur suyu örneklerinden BTEX'in ayrılması ve yeniden yoğunlaştırılması için kullanılmıştır [93]. Ayrıca su örneklerinde parabenlerin ve sıçan plazmasında bitkisel bir ilacın aktif maddelerinin belirlenmesini amaçlayan bir çalışmada sırasıyla poliamid organik membran ve polieter sülfon membran kullanılmıştır [94, 95]. Önderiştirme katsayısını arttırmak için bir prosedür diğer ekstraksiyon teknikleriyle birleştirilir. Ekstraksiyon verimliliğinin artışını etkileyen faktörleri tartışırken, döner elemanın kullanımına dayalı modifikasyonu göz ardı etmek mümkün değildir. Cihazın sürekli hareketi ve dönüşü, numune çözeltisiyle temas eden sorbentin etkin yüzey alanını geliştirerek cihazın tam olarak batırılmaması nedeniyle geleneksel μ-SPE sorununu çözer.

SPME: SPME, 1989'dan beri yaygın olarak kullanılan bir mikro ekstraksiyon tekniğidir ve çevresel, gıda, farmasötik ve biyolojik numunelerin analizinde sıkça tercih edilmektedir. Yapılan araştırmalara göre, 32 yıl içinde SPME ile ilgili 17.000'den fazla makale yayınlanmıştır. Bu uygulamalar, organik ve inorganik bileşiklerin analizini kapsar ve ekstraksiyon verimliliğini artırmak için çeşitli modifikasyonlar içerir. SPME'nin çekiciliği, (i) basitlik, (ii) hızlılık, (iii) yüksek verimlilik, (iv) farklı ayırma (gaz ve sıvı kromatografisi ve kılcal elektroforez) ve farklı dedektörlere uyumu (MS, DAD, UV, FLD) (v) otomasyon imkanı, (vi), solvente gerek olmaması veya diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre daha küçük solvent alikuotlarına ihtiyaç duyulmaması ve (vii) düşük maliyet [96] gibi benzersiz avantajlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca SPME, numune alma, ekstraksiyon, ön konsantrasyon ve numunenin cihaza yerleştirilmesi dahil çeşitli analitik iş akışı adımlarının entegrasyonunu kolaylaştırarak hızlı, doğru ve zahmetsiz analize olanak sağlar [63]. SPME alanındaki mevcut eğilimler öncelikle yeni emici kaplamaların, geometrik konfigürasyonların, çalışma modlarının, otomasyonun geliştirilmesine ve bunların çeşitli analitik araçlarla birleştirilmesine odaklanmaktadır [36]. Bir yöntemin özelliklerini özel uygulamaya ve ilgili gereksinimlere göre ayarlamak için, tüp içi SPME, blade-SPME, ince film SPME, ok SPME, uç içi SPME, elektromembranla çevrelenmiş SPME ve diğerleri dahil olmak üzere farklı SPME ekstraksiyon konfigürasyonları tasarlanmıştır. Bahsedilen yöntemler literatürde ayrıntılı olarak yerini almıştır [33,64,65]. Fiber SPME, bugüne kadar en yaygın kullanılan konfigürasyondur; DI-SPME ve HS-SPME yöntemleriyle gerçekleştirilen örneklemelerde fiber kaplaması, analitleri termal olarak desorbe eder. Ekstraksiyon performansı, uygun fiber kaplamasının hedef analiteye afinitesine ve seçiciliğine bağlıdır, bu nedenle fiber seçimi kritik öneme sahiptir [66]. Uygun bir soğurma malzemesinin seçilmesine ek olarak, lifin geometrisi de ekstraksiyon verimliliğini etkiler. Cihaz çapının azaltılmasının radyal difüzyon nedeniyle ekstraksiyon oranını arttırdığı öne sürülmüştür [33]. Bu nedenle araştırmacıların faaliyetleri mikro ölçekli cihazların geliştirilmesine yönelikti. 2016 yılında Piri-Moghadam ve ark. biyouyumlu N-vinilpirolidon-ko-divinilbenzen (HLB) ile elektrokimyasal olarak kaplanmış akupunktur iğnelerinden (150 ila 500 mm uzunluk) oluşan, kaplı uçlu SPME veya mini uçlar olarak adlandırılan minyatürleştirilmiş bir SPME fiberi tanıttı. Konik şekilli bir ucun kullanılması, cihazın stabilitesi ve kullanımı üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir ve numune alma

sırasında bükülmesini önler [64]. 1 mL'lik bir kan örneğinden diazepam, nordiazepam, oksazepam ve lorazepam'ı geri kazanmak amacıyla mini uçlar kullanıldı. Başka bir çalışmada, biyolojik örneklerden spesifik ilaçları ve tek bir soğan hücresinden kersetini çıkarmak için biyouyumlu nanoyapılı iletken polimer polipirol (PPy) içeren mini uçlar kullanıldı [67].

2.4.2 Spe prosedürlerinde manyetik sorbentler

Adsorban olarak manyetik parçacıklarla (MP'ler) manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE), son yıllarda analitik toplulukta büyük ilgi uyandırdı. Robinson ve ark. 1973 yılında biyoteknolojik amaçlarla manyetik ayırmayı tanıttı [97] Wikstrom ve ark. 1987'de manyetik olarak duyarlı katkı maddelerinin ve harici bir manyetik alanın kullanılmasının, sıvı-sıvı ekstraksiyon prosedürlerinde diğer geleneksel yöntemlere göre daha hızlı faz ayrımlarına yol açtığını bildirdi [98] Towler ve ark. 1996 yılında deniz suyu numunelerinden belirli elementlerin geri kazanımı için manganez dioksit kaplı manyetiti emici malzeme olarak kullandı [99]. Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) terimi ilk kez 1999 yılında Safarikõv' ve Safarik tarafından analitik amaçlarla kullanıldı. Bu teknik, numune çözeltisine hedef analiti yüzeylerinde adsorbe eden manyetik parçacıkların eklenmesini içerir. Daha sonra bu manyetik boncukları sulu çözeltiden ayırmak için harici bir manyetik kuvvet kullanılır ve daha sonra hedef analit daha ileri analiz için desorbe edilir. [100] Geleneksel SPE ile karşılaştırıldığında, MSPE'nin kullanılmasıyla numune ön işlemi büyük ölçüde basitleştirilir; Parti modunda sorbent, çünkü faz ayrımı harici bir manyetik alan uygulanarak hızlı ve kolay bir şekilde gerçekleştirilebilir [101]. Manyetik sorbentler, biyoteknolojide ve tıpta hücre ayırma işlemleri ile protein, enzim veya peptid izolasyonu için yaygın bir şekilde kullanılır. Ancak son yıllarda manyetik parçacıklar (MP'ler) eser metal analizlerinde giderek daha fazla kullanılmaya başlandı. Mikro veya nano manyetik parçacıklar kullanılarak metal iyonlarının belirlenmesi ve zenginleştirilmesi için çeşitli ilginç yöntemler önerilmiştir. Bu yöntemler, farklı numune türlerinde etkili analitik uygulamalara olanak tanımaktadır. Literatürde örnekleri verilen manyetik katı faz ekstraksiyonunun neredeyse otomatik deneylerine çok dikkat edilmektedir.

İyon değiştiriciler, oktadesil (C18), polimerler, karbon nanotüpler, aktif karbon ve son zamanlarda manyetik parçacıklar gibi çeşitli emici malzemeler katı faz

ekstraksiyonunda başarıyla kullanılmaktadır. Genel olarak MP'ler demir, nikel, kobalt gibi manyetik elementlerden veya bunların ferromanyetik veya süperparamanyetik özelliklere sahip oksitleri ve alaşımlarından oluşur. Mıknatıslandığında, bu parçacıklar kalıcı mıknatıslar gibi davranarak manyetik etkileşim nedeniyle kafesler veya kümeler oluştururlar. Ferromanyetik parçacıklar kalıcı manyetizmaya sahiptir ve manyetik alan kaldırıldığında kafesler oluşturur. Öte yandan süperparamanyetik parçacıklar bir manyetik alana çekilir ancak alan kaldırıldığında artık manyetizmayı korumazlar. Manyetik parçacıklar nano parçacıklardan mikro parçacıklara kadar çeşitli boyutlarda mevcuttur. Özellikle, nanometre boyutlu MP'ler (1-100 nm), süperparamanyetik yapıları ve yüksek dağılabilirlik, göreceli geniş yüzey alanı ve yüksek yüzey oranı gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle bilim camiasında özel ilgi çekmiştir [102, 103]. Manyetik nanoparçacıkların (MNP'ler) büyük miktarlarda kolaylıkla üretilebilmesi ve yüzey modifikasyonunun kolaylığı, bunların çevresel, biyolojik ve gıda analizlerinde potansiyel uygulamalara sahip olmalarını sağlar. MNP'ler ayrıca yeniden kullanılabilir veya geri dönüştürülebilir. Manyetik parçacıklar arasında manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($-Fe_2O_3$) gibi demir oksitler, katı faz ekstraksiyonunda yeni bir adsorban türü olarak büyük ilgi görmüştür. Bunun nedeni, daha iyi kinetik ve analitler için daha büyük ekstraksiyon kapasitesi sağlayan küçük boyutları ve yüksek yüzey alanıdır [104]. Ek olarak, süperparamanyetik özellikleri, harici bir manyetik alanın etkisi altında kolayca manipüle edilmelerine izin verir [105]. Manyetik malzemenin çekirdeğini oluşturan Fe_3O_4 veya $-Fe_2O_3$ gibi inorganik manyetik parçacıklar, manyetik özelliklerini etkileyebilecek önemli kümeler oluşturma eğilimindedir. Ayrıca seçiciliklerinin olmayışı onları karmaşık matrisli numuneler için uygunsuz kılmaktadır. Bu nedenle, manyetik çekirdeğin kaplama olarak da bilinen spesifik aktif gruplarla değiştirilmesi, yukarıda belirtilen sınırlamaların üstesinden gelmek için sıklıkla gereklidir.

2.4.3 Manyetik Malzemelerin Hazırlanması ve Tanımlanması

Manyetik malzemelerin sentezi genellikle üç aşamada gerçekleştirilir. Bunlar; (i) manyetit veya maghemit sentezi, (ii) kaplanması ve (iii) son kabuğun modifikasyonu. Fe(II) ve Fe(III) tuzlarının karışımdan oluşan çözeltide indirgenme

metoduyla kimyasal çöktürme sıklıkla kullanılmaktadır [106]. Yöntem, bir $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ çözeltisi karışımının deiyonize su içinde azot atmosferinde ve 80 C'de civarında kuvvetlice karıştırılarak çözülmesini ve baz ile indirgenmesini kapsar. Manyetit alternatif olarak işlem sırasında etilen glikol, oleik asit ve trioktilfosfin oksit veya heksadesilaminin mevcut olduğu solvotermal yöntemlerle sentezlenebilir [107]. Bu durumda tek dağılımlı nanometre boyutunda Fe_3O_4 tanecikleri oluşur. Maghemit ise manyetitin asidik ortamda çözünmesi ve Fe_3O_4 partiküllerinin tamamen oksitlenmesi için 90–100 ◦C'de 0,5 saat ısıtılmasından sonra elde edilir [108]. Fe_3O_4 partiküllerinin oksidasyonu için alternatif bir yol, katyon difüzyonu yoluyla -Fe_2O_3 partiküllerinin oluşmasıyla sonuçlanan uzun süreli havaya maruz kalmalarıdır [109]. Manyetik çekirdek, silika, alümina, diğer metal oksitleri veya organik polimerlerle kaplanarak modifiye edilebilir. Silika kaplı MP'ler genellikle, azot altında asidik veya bazik ortamda bir alkoksi silan (esas olarak tetraetoksisilan, TEOS) ile bir sol-jel reaksiyonu oluşturulmasıyla Stôber senteziyle hazırlanır. Silika kaplı manyetik parçacıklar demir oksitle güçlü bir etkileşime sahiptir ve bu da astar ihtiyacını ortadan kaldırır. Fonksiyonel gruplar tipik olarak bu parçacıkların yüzeyine amin, tiyol, karboksilik ve C18 gibi silan birleştirme maddelerinin kullanıldığı silanlama yoluyla eklenir. Williams ve ark. [108] yinelemeli bir hidroksilamin fonksiyonlu sentez prosedürü kullanılarak MP'lerin yüzeylerine Au (III)'ün indirgenmesi yoluyla suda çözünür Au kaplı manyetik demir oksit NP'lerin sentezini bildirdi. Prosedür, alümina kaplı MP'lerin sentezi ile ilgili olarak, alüminyum izoproksit'in Fe_3O_4 MP'ler etanol çözeltisinde ultrasonik yardımıyla çözünmesine ve ardından kuvvetli karıştırma ile MP'lerin süspansiyonuna bir su ve etanol karışımının damla damla eklenmesine dayanır [110]. TEM, SEM, XRD karakterizasyon için kullanılan analizlerdir [111]. TEM, elektron yoğunluğundaki farklılıkla ile manyetik parçacıkların boyut ve şeklinin analizini sağlarken, SEM, MP'lerin morfolojik karakteristiğinde gereklidir. Kristal yapıların belirlenmesi için seçilen alan elektron kırınımı (SAED) tekniği yaygın olarak kullanılır [112]. Bileşik yapının karakterizasyonu ise (manyetit yada maghemit) X-ışını kırınımı (XRD) ile sağlanır. Manyetik parçacıkların yüzey alanı ve gözenek çapı, değiştirilmiş olsun ya da olmasın, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon porozimetrisi ile belirlenebilir. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), katıların yüzey fonksiyonel gruplarını tespit

etmek ve metal soğurma mekanizmasını ortaya çıkarmak için yaygın olarak kullanılan tekniklerdir [106]. Yan ve ark. [114], maksimum manyetik alanda çalışan titreşimli bir numune manyetometresi (VSP) kullanarak parçacıkların manyetik özelliklerini inceledi. Yukarıda belirtilen tekniklerin kullanılmasıyla manyetik malzemelerin kapsamlı karakterizasyonu için gerekli tüm önemli bilgilerin elde edilmesi mümkündür. Bununla birlikte, sırasıyla termal kararlılığın değerlendirilmesi ve manyetik parçacıkların adsorbanlar olarak davranışlarının açıklanması için kullanılan termo gravimetrik analiz ve Mossbauer spektrometrisi gibi diğerleri de vardır [115].

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Malzemeler ve Yöntemler

Metanol, trietilamin, $FeSO_4.7H_2O$, $FeCl_3$, aseton, sodyum hidroksit, tampon çözeltiler (pH 3,4; sitrik asit/sodyum hidroksit/hidrojen klorür, pH 5,6; sitrik asit/sodyum hidroksit, pH 7; di-sodyum hidrojen fosfat/potasyum dihidrojen fosfat, pH 8; borik asit/sodyum hidroksit/hidrojen klorür, pH 9-12; borik asit/potasyum klorür/sodyum hidroksit, pH 12; di-sodyum hidrojen fosfat/sodyum hidroksit), nitrik asit, hidroklorik asit, dietil klorofosfat (DCP), benzoillenmiş diyaliz tüpü (MWCO 1 kDa), DMF, Merck'ten (Darmstadt, Almanya) satın alındı. Avrupa Farmakopesi (Reag.Ph Eur) ve Uluslararası Standardizasyon Örgütü'nün spesifikasyonlarını karşılayan ISO sınıfı Merck solventleri kullanıldı. Charleston, SC, ABD'deki Yüksek Saflık Standartları, deneyler için kullanılmak üzere hazırlanan standart çözeltiler için yaklaşık 1000 mg/L metal iyon analitleri içeren stok çözeltilerin seyreltilmesiyle oluşturulmuştur. Charleston, SC, ABD'deki Yüksek Saflık Standartları, deneyler için kullanılmak üzere hazırlanan standart çözeltiler için yaklaşık 1000 mg/L metal iyon analitleri içeren stok çözeltilerin seyreltilmesiyle oluşturulmuştur.

3.2 Enstrümantasyon

Yapısal karakterizasyon, Bruker Avance III 500 MHz spektrometresi ile yapıldı. FTIR spektrumları ise Thermo Scientific Inc.'den Nicolet IS10 spektrofotometre kullanılarak elde edildi. Numunenin absorbansı, metal iyon konsantrasyonlarını değerlendirmek için Shimadzu AA-7000 alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile ölçüldü. FAAS'ta ışık kaynağı olarak Co, Cr, Mn, Ni, Cu, ve Fe 'den oluşan çok delikli bir katot lambası (HCL) kullanıldı. En yüksek hassasiyet, Co, Cu, Mn, Ni ve Cr için dalga boylarının sırasıyla 240.7 nm, 324.8 nm, 279.5 nm ,232.0 nm ve 357.9 nm'ye ayarlanmasıyla elde edildi. MNP'ler, matristen neodimyum mıknatısı kullanılarak ayrıldı. Ultra saf su, Merck Millipore Direct-Q3 UV su filtresi kullanılarak elde edildi. MNP'lerin SEM analizleri ZEISS Sigma 300 kullanılarak kullanıldı.

3.3 Fosfonat Ester Fonksiyonel Jeffamine® Çekirdekli 2.0 Nesil (G2) PAMAM Dendrimerinin Sentezi

JEFFAMINE® D-230 polieteramin çekirdekli 2.0 nesil (G2) PAMAM dendrimer, ilgili literatüre göre oda sıcaklığında metil akrilat (MA) ve etilendiaminin (EDA) art arda eklenmesiyle farklı teknikle sentezlenmiştir [116].

Fosfonat ester fonksiyonel Jeffamine® çekirdekli 2.0 nesil (G2) PAMAM dendrimerinin sentezi için bazı değişikliklerle birlikte referans [117]'de açıklanan yaklaşım uygulandı. 20 mL DMF içerisinde çözülmüş Jef-PAMAM G2'ye (0,082 g, 0,023 mmol) 0 °C'de Trietilamin (0,046 g, 0,45 mmol) ilave edildikten sonra 10 dakika içinde damla damla dietilklorofosfat (0,077 g, 0,45 mmol) ilave edildi. Karışın azot gazı atmosferinde 250 rpm'de oda sıcaklığında 24 saat boyunca sürekli karıştırıldı. POEt-PAMAM G2, reaksiyon karışımının diyaliz membranı (1.0 kDa) ve damıtılmış su kullanılarak saflaştırıldı. POEt-PAMAM G2, diyaliz torbası çözeltisinin liyofilize edilmesinden sonra izole edildi.

POEt-PAMAM G2- ^{1}H NMR (500 MHz, *d* DMSO, δ; ppm): 3.90 (m, $CH_3C\underline{H}_2OP(OEt)_2$-), 3.33 (br, $C\underline{H}_2NHCO$), 3.19 – 3.04 (br, -$C\underline{H}_2CONH$; terminal, -$C\underline{H}_2CH_2CO$- branch -$C\underline{H}_2$-, -$C\underline{H}_2$-NH), 2.88 - 2.37 (br, -$C\underline{H}_2N(CH_2)_2$ -$C\underline{H}_2NHCO$- terminal, -$C\underline{H}_2CONH$; branch), 1.22 (t, $C\underline{H}_3CH_2$ $PO(OEt)_2$).

31P NMR spektrumu (202 MHz, DMSO, δ; ppm) 9.76 olarak belirlendi. FT-IR spektrumu (ATR, cm-1) ise şu karakteristik pikleri içerir: 3250 (m, br), 3068 (m, br), 2930 (m, br), 1707 (w, s), 1644 (s, s), 1548 (s, s), 1440 (m, m), 1368 (m, m), 1212 (m, s), 1098 (w, m), 1023 (s, m), 966 (m, s), 793 (w, s).

3.3.1 Dendrimer Kapsüllü Manyetit Nanopartiküllerinin Hazırlanması (Jef-MNP-POET-MNP)

Jef-PAMAM G2 veya POEt-PAMAM G2'nin MNP ile kapsüllenmesi aşağıdaki yöntem kullanılarak gerçekleştirildi. $FeCl_3$ (800 mol-eq.) ve $FeSO_4$'ün (400 mol-eq.) sulu karışımı, 10 mL distile su içerisinde çözülen PAMAM G2 molekülü (1 mol-eq.) ile birleştirildi ve 60 ^{o}C'de 1 saat karıştırıldı. N_2 ortamı altında. İndirgeme için pH 7'ye ulaşana kadar reaksiyon karışımına 0.75 M'lik bir NaOH çözeltisi ilave edildi. 60°C'de bir saat daha karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı, oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve siyah çökeltiyi ayırmak için santrifüjlendi. Geriye kalan süzüntü, Fe_3O_4 kapsüllü dendrimer nanoparçacıklarını çöktürmek amacıyla

fazla asetona (500 mL) eklenerek işleme devam edildi [118, 119]. Çöken MNP'ler, oda sıcaklığında vakumlu bir fırında kurutuldu ve ön konsantrasyon için hazırlandı. "Jef-MNP" kısaltması, Jef-PAMAM G2 kapsüllü MNP'yi temsil eder. POEt-PAMAM G2 kapsüllü manyetik nanopartiküller için "POEt-MNP" kısaltması için kullanılır.

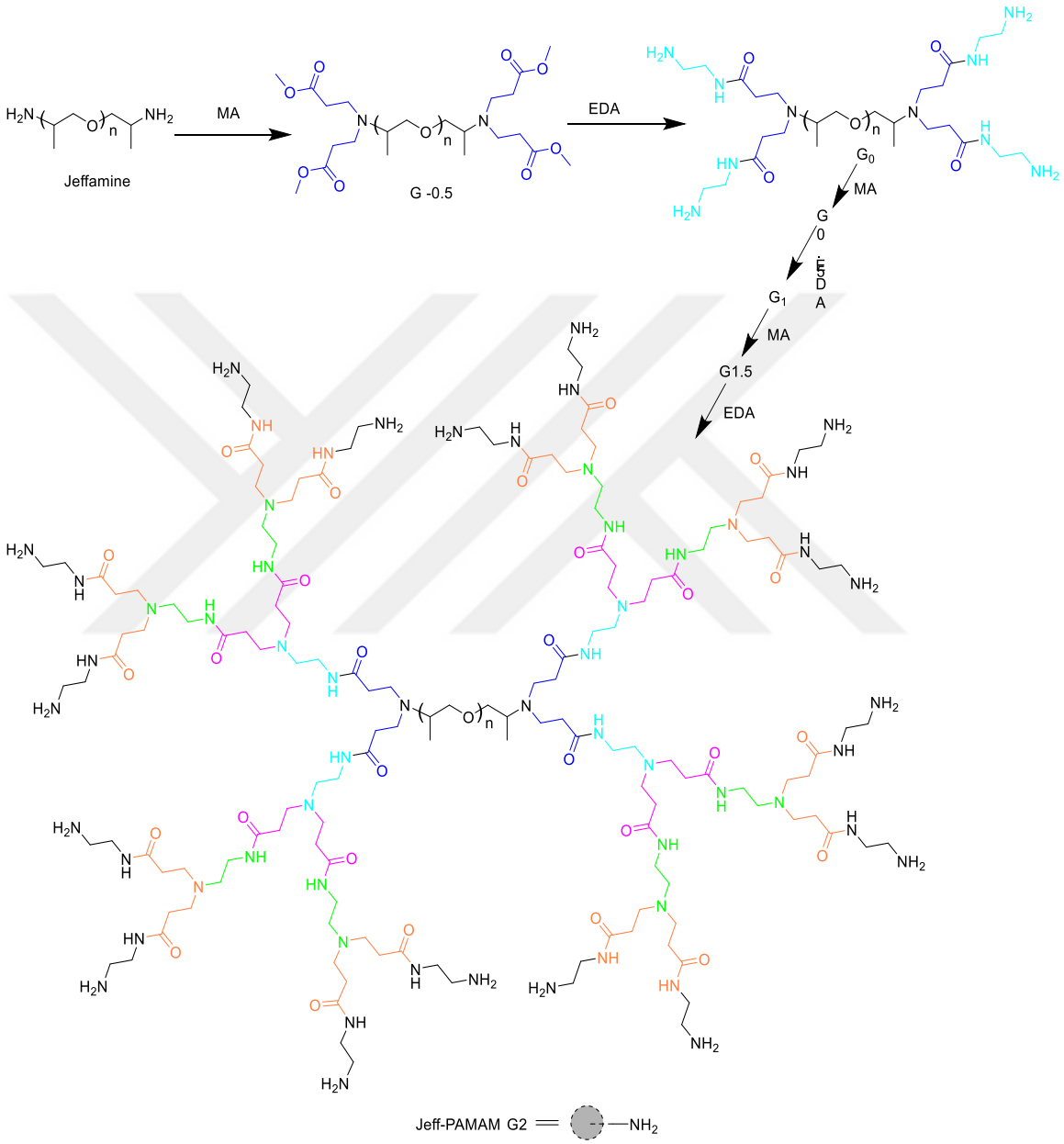
Jeff-MNP'nin 1H NMR spektrumu (500 MHz, D2O, δ; ppm) şu karakteristik özelliklere sahiptir: 3.26 (br, -CH2NHCO-), 2.90 (br, -CH2NHCO- terminal), 2.61 (br, -CH2CH2CO- branch, -CH2N(CH2)2, -CH2CONH; terminal). Ayrıca, FT-IR spektrumu (ATR, cm^{-1}) 3259 (m, br), 3067 (m, br), 1651 (m, s), 1552 (m, s), 1456 (w, br), 1365 (w, br), 1101 (s, s), 995 (m, s), 635 (m, s) karakteristik pikleri içermektedir.

POEt-MNP'nin 1H NMR spektrumu (500 MHz, D2O, δ; ppm) şu karakteristik özelliklere sahiptir: 3.97 (m, CH3CH2PO(OEt)2), 3.44 - 2.65 (br, -CH2NHCO- terminal and branch, -CH2N(CH2)2, -CH2CONH; terminal), 1.21 (br, CH3CH2 PO(OEt)2). Ayrıca, 31P NMR spektrumu (202 MHz, D2O, δ; ppm) δ 11.35 ve FT-IR spektrumu (ATR, cm-1) 3250 (m, br), 1709 (w, s), 1651 (s, s), 1563 (m, s), 1443 (w, br), 1100 (s, s), 995 (m, s) karakteristik pikleri içermektedir.

Dendrimerlerin sentezi için iki ana yöntem bulunmaktadır. İlk olarak, ıraksak teknik çekirdekte başlar ve nesiller boyunca ilerleyerek sentezi adım adım tamamlar (Şekil 3.1). Yakınsak yaklaşım, dendrimerin dış dallarını son adımda çekirdekte birbirine bağlayarak sentezi gerçekleştirir. Bu çalışmada ıraksak sentez yöntemi [23, 120] kullanıldı.

JEFFAMINE D-230 polieteramin, ana polimer omurgasında oksipropilen tekrarlayan birimlere sahiptir. JEFFAMINE D-230'un yapısı, her iki tarafta da G-0.5 PAMAM dendrimerini elde etmek için metil akrilat ile reaksiyona giren birincil terminal aminine sahiptir. FT-IR spektrumlarında, 3200 cm^{-1}'deki $-NH_2$ pikinin ortadan kaldırılması ve 1739 cm^{-1}'de esterin yeni ortaya çıkan karbonil keskin, güçlü piki (C=O), ürünün başarılı dönüşümünü doğrulamaktadır [121]. G0 PAMAM dendrimerinde, esterin C=O pikleri (1739 cm^{-1} deki), amidasyon reaksiyonu sonucunda kayboldu ve O=C-NH için 1642 cm^{-1} ve 1553 cm^{-1}'deki iki amid piki gözlendi [122]. Karbonil (C=O) ester piki yine G0.5 ve G1.5'te ortaya çıkarken, amid pikleri G1 ve G2'de ortaya çıktı. Üretimin artmasıyla yüzey

fonksiyonel grup sayısı arttıkça karakteristik pik şiddeti de artar. Başarılı dönüşüm aynı zamanda ^{1}H NMR spektroskopisi ile de izlendi. Terminal metoksi grubu için G-0.5 PAMAM'da 3.62 ppm ve G0 PAMAM'da NH için 8.09 ppm'lik karakteristik pikler belirlendi. Aynı bölgedeki daha büyük genişlik ve yoğunluğa sahip daha şiddetli pikler, terminal yüzey grubunun sayısı için proton sayısını temsil eder.



Şekil 3.1 Jeff-PAMAM G2 sentezinin şematik gösterimi

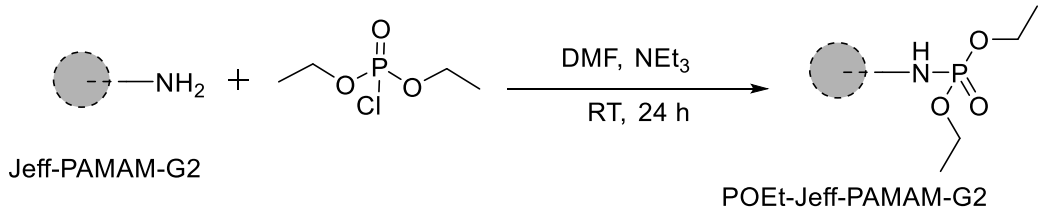
MNP sentezi deneyleri, tuzların 300, 600, 900, 1200 ve 1500 toplam molar eşdeğerinde gerçekleştirildi. Tuzların toplam molar eşdeğerlerinin arttırılması, dendrimer kapsüllü MNP'nin verimini ve MNP'deki demir miktarını arttırdı. Jeff-MNP'deki metal içeriği doygunluk seviyesine ulaşıncaya kadar demir tuzlarının

molar eşdeğeri arttırıldı. Optimum değer 1200 toplam tuz molar eşdeğeri olarak seçilmiştir. Molar tuz eşdeğeri arttıkça MNP'nin mıknatıslanma oranı da önemli ölçüde arttı. Ek olarak Jeff-MNP'nin Fe içeriği belirlenmek üzere FAAS analizi gerçekleştirildi. Böylelikle MNP, konsantre nitrik asit içinde çözüldü, ardından damıtılmış su ile seyreltildi. Jeff-MNP çözeltisinin konsantrasyonu, ICP-OES ve FAAS ile ölçüldü. Son olarak toplam demir miktarı hesaplandı; buna göre, 900 molar tuz eşdeğeri için üretilen dendrimer-MNP'lerdeki demir içeriği %3,41 mg/mg idi. Jeff-MNP'nin toplam demir miktarı 1200 molar tuz eşdeğerine doygunluğa ulaştı ve demir içeriği %3,58 mg/mg oldu. 1500 molar tuz eşdeğerinin demir içeriği %3,64 mg/mg idi.

Jeff-MNP, 1H-NMR, FTIR, SEM ve TGA teknikleri kullanılarak karakterize edildi. ^{1}H-NMR spektrumunda aşağı alan kayması ve pik genişleme etkisi, Jeff-MNP veya POEt-MNP'nin başarılı sentezini onaylar [123-127]. Ek olarak FTIR spektrumu, 1651 cm^{-1} ve 1548 cm^{-1}'deki amid gruplarının N-H titreşim zirvelerini ve 610 cm^{-1}'deki Fe-O titreşim zirvesini göstermektedir [128, 129]. Ayrıca TGA spektrumları, Jeff-MNP'nin 700 ^{o}C'de %46 kömür kalıntısı verdiğini, Jeff-PAMAM G2'nin ise %5 kömür kalıntısı verdiğini göstermektedir.

Jeff-PAMAM G2'nin yüzeyi 16 amin fonksiyonel grubu ve DMF içindeki 16 molar eşdeğer dietil klorofosfat ile kaplanır ve POEt-PAMAM G2 molekülü oluşur (Şekil 3.2). POEt-MNP, yukarıda açıklanan Jeff-PAMAM G2 ile aynı yöntemle üretilir.

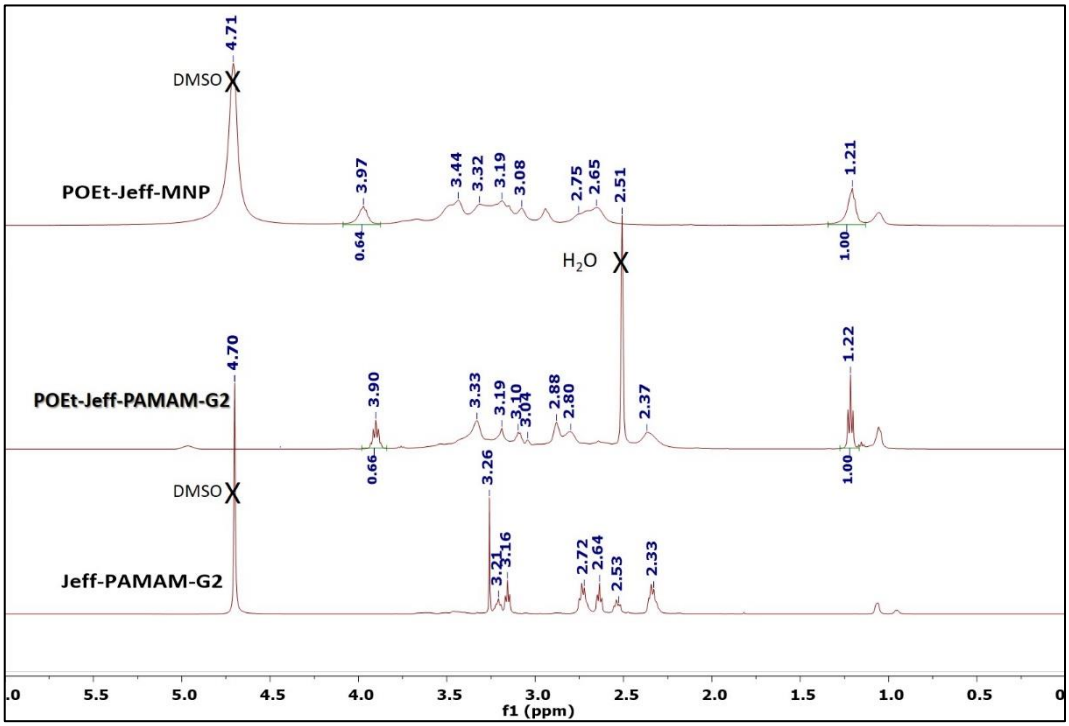
POEt-PAMAM G2 ve POEt-MNP'nin yapısal karakterizasyonları için ^{1}H-NMR, ^{31}P-NMR, FTIR ve TGA spektrumları kullanıldı.



Şekil 3.2 POEt-PAMAM G2 sentezinin şematik gösterimi

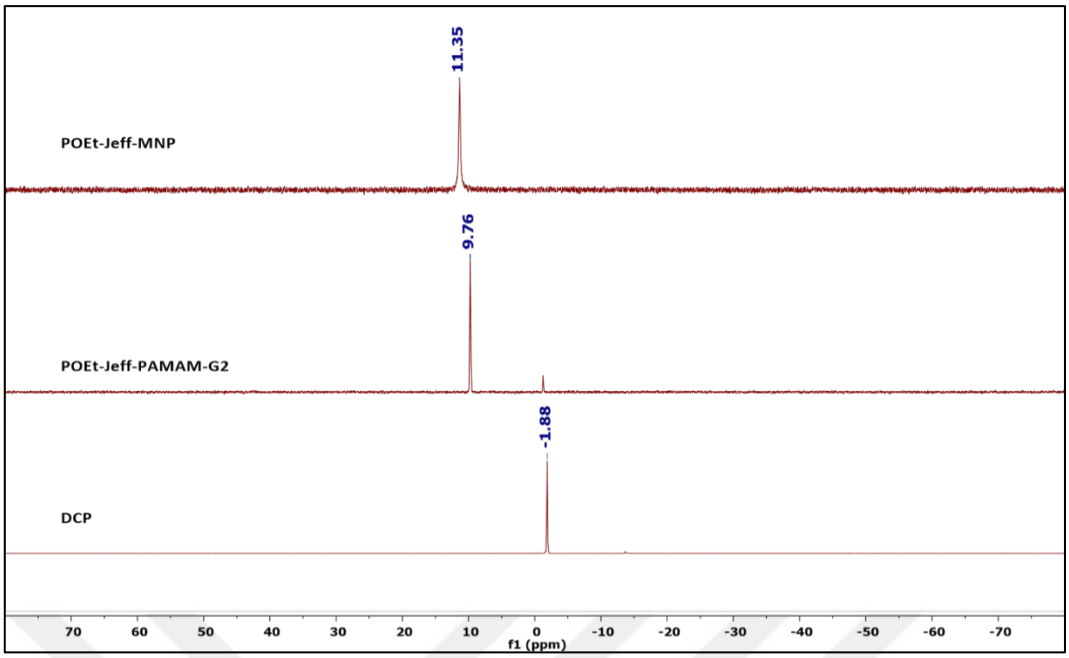
Şekil 3.3 Jeff-PAMAM G2, POEt-PAMAM G2 ve POEt-MNP'nin spektrumlarını karşılaştırmaktadır. Böylelikle, fosfonat esterin -CH_3 ve -CH_2 protonları, Jeff-PAMAM G2 spektrumundan farklı olarak POEt-PAMAM G2 ve POEt-MNP spektrumlarında sırasıyla 1.21 ve 3.90 ppm'de rezonansa sahiptir. Bu proton sinyallerinin integrasyonu -CH_3 ve CH_2 protonlarının 3:2 oranını doğrular.

POEt-MNP ve POEt-PAMAM G2'nin spektrumları, MNP'nin pik genişlemesi ve aşağı alan kayması etkisi dışında oldukça benzerdir. Kapsülleme sonrasında dendrimerin iç ve yüzey gruplarında metal ile etkileşimlerin sağlanması gerekir. Sonuç olarak, ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektrumlarındaki kimyasal kaymalar ve pik genişlemesi, elektriksel yoğunluk değişimine verilen yanıttır [123-127].



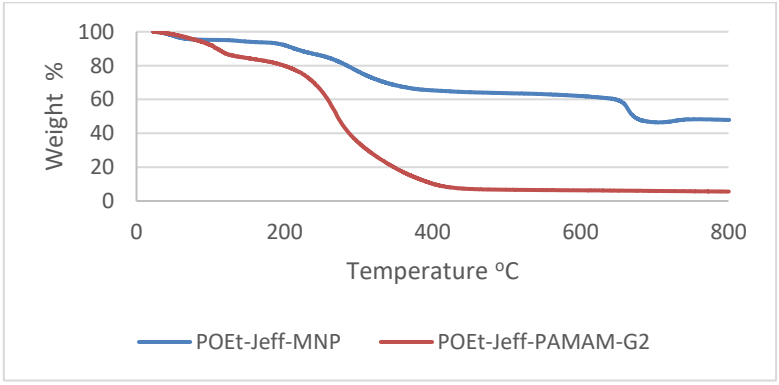
Şekil 3.3 Jeff-PAMAM G2, POEt-PAMAM G2 ve POEt-MNP'nin ^{1}H NMR spektrumları

P elementinin ^{31}P-NMR spektrumu, molekülde fosfor elementinin mevcut olduğunu gösterir. DCP, POEt-PAMAM G2 ve POEt-MNP'nin ^{31}P NMR spektrumlarının karşılaştırılması, Şekil 3.4'de gösterildiği gibi kimyasal kaymanın her yapı için farklı olduğunu ortaya çıkardı. Dietil klorofosfat -1,88 ppm'de tespit edilirken, POEt-PAMAM'daki fosfor atomu tespit edildi. G2 yapısı 9,76 ppm'de gözlenir. Ayrıca POEt-MNP'deki fosfor atomunun kimyasal kayması 11,35 ppm'dir. Her yapıdaki kimyasal kayma, fosforu çevreleyen elektrostatik etkideki farklılıklar nedeniyle değişiklik gösterir. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin eklenmesi, yukarıda ^{1}H NMR spektrumunda gözlemlenenle aynı gözlemin olduğu gibi bir aşağı alan kayma etkisine neden olur.

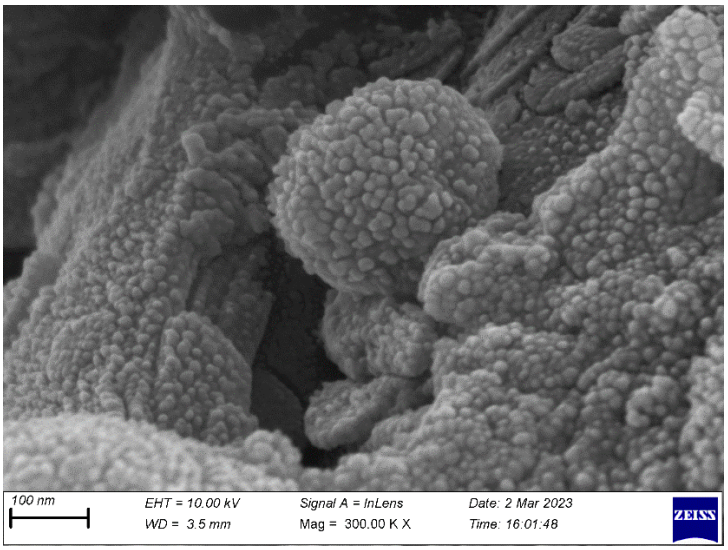


Şekil 3.4 Dietil klorofosfat (DCP), POEt-PAMAM G2 ve POEt-MNP'nin ^{31}P NMR spektrumları

TGA spektrumları, POEt-PAMAM G2 ve POEt-MNP'nin sıcaklıkta bozulma özelliklerini göstermektedir. Şekil 3.5'de POEt-PAMAM G2 ve POEt-MNP'ye yönelik TGA eğrileri, yapıların organik ve inorganik içeriklerine ilişkin bilgi sunmaktadır. POEt-PAMAM G2'nin nitrojen atmosferi altında 800 °C'de herhangi bir kalıntı getirmediği gözlendi. Ancak Fe_3O_4 nanopartiküllerini içeren POEt-MNP'nin eklenmesi aynı koşullar altında yüksek bir kömür verimi (%50) vermiştir. Fe_3O_4 ve fosfonat grubunun sinerjistik etkisi ile kömür kalıntısı miktarında önemli bir artış olacağı öngörülmektedir. Ayrıca POEt-MNP'nin parçacık boyutu dağılımını incelemek için yapılan SEM analizinde Şekil 3.6'de nanopartikül boyutunda Fe_3O_4 kürecikleri görülmektedir.



Şekil 3.5 POEt-PAMAM G2 ve POEt-MNP için TGA grafiğinin karşılaştırılması



Şekil 3.6 POEt-MNP'nin SEM görüntüsü

3.3.2 DSPE Parametrelerinin Optimizasyonu

3.3.2.1 Tampon Çözeltinin pH'sının ve MNP Tipinin 0ptimizasyonu

Grubumuzun önceki çalışmasında [122], fosfonik esterle sonlanan dendrimer içeren jeller, metal iyonlarını aminle sonlananlardan daha etkili bir şekilde şelatlamıştı. Numunenin veya çözeltinin pH'ı, adsorbanın fonksiyonel gruplarının metal iyonlarıyla etkileşiminde kritik bir faktördür. Bu nedenle, MNP tipinin optimize edilmesi ve tampon çözeltisinin pH'ının eş zamanlı olarak araştırılması gerçekleştirildi.

Jef-MNP'nin yüzey grupları aminle sonlanmıştır. POEt-MNP aynı zamanda fosfonat ester fonksiyonel grubuna da sahiptir. Analitlerin farklı fonksiyonel gruplara karşı değişen afiniteye sahip olması kaçınılmazdır. Bu nedenle, farklı fonksiyonel grupların (amin veya fosfonat ester) Jef-MNP ve POEt-MNP'ye yönelik yapı-özellik afinitesini araştırmak için pH dışındaki diğer tüm parametreler sabit tutuldu. Dolayısıyla POEt-MNP, Cr^{3+} ve Co^{2+} için Jeff-MNP'ye göre önemli ölçüde daha yüksek ekstraksiyon verimliliğine sahipti. Metal iyon bağlama yeteneği açısından fosfonat ester gruplarının amin gruplarından daha etkili şelatörler olduğu ortaya çıktı. POEt-MNP, Jeff-MNP'ye kıyasla Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} ve Cr^{3+}'nın absorbans sinyalini pH 10'da sırasıyla 1,38, 1,73, 1,75 ve 1,82 ve 1,66 kat arttırdı.

Literatürde genellikle Cr^{3+} türlerinin fosfonat grupları ile güçlü etkileşimler gösterdiği öne sürülmektedir [130]. Metal ve adsorban arasındaki etkileşim

kompleksleşme, iyon değişimi veya bunların kombinasyonu ile açıklanabilir [131]. Böylece katyon soğurulması elektrostatik olarak veya adsorbanla şelasyon yoluyla meydana gelebilir. Fosfonat ester, metal iyonu ile ayrışmadan bir koordinasyon bağlantısı kurabilir.

Öte yandan katyon, Jeff-MNP'nin yüzey amin gruplarındaki donör nitrojen atomlarıyla iyonik değişim veya koordinasyon yoluyla etkileşime girebilir [131]. Koordinasyon bağları geri dönüşümlü olsa da, iyon değişim etkileşiminden önemli ölçüde daha güçlüdürler [131]. Bu özellik, fosfonat esterin amin gruplarından daha etkili bir şelatlayıcı ajan olmasına katkıda bulunabilir.

Dendrimer yapılarının iç boşlukları adsorpsiyona katkıda bulunduğundan, analitin iyon çapı ile tuzaklanma arasındaki bağlantı incelenmiştir. Cr^{3+} (62 pm) ve Co^{2+}'nın (70 pm) iyonik çaplarının yakınlığına rağmen, Cr^{3+} için bildirilen daha önemli zenginleştirme katsayısı, Cr^{3+}'nın boşluklara daha zahmetsiz nüfuz etmesine bağlanabilir. Ayrıca Coulomb yasasına göre katyon değerlik elektronlarının sayısı ile elektrostatik etkileşim arasında doğrudan bir korelasyon olduğundan, Cr^{3+}'nın manyetit parçacıkları tarafından daha etkili bir şekilde çekilmesi nüfuzu hızlandırmış olabilir.

Sonuç olarak, her iki MNP tipi de değişken pH değerlerinde test edildiğinde, DSPE-FAAS yönteminde her iki metal iyonu için en uygun ve daha iyi katı faz adsorban olarak POEt-MNP seçilmiştir.

Çevrenin pH'ı aynı zamanda dendrimerik molekülün iç boşluklarındaki ve yüzey gruplarındaki fonksiyonel grupların analit ve manyetit yüzeyi ile etkileşimini de etkiler. Ekstraksiyon, pH değiştirilip değişik pH değerlerinde diğer tüm parametreler sabit tutularak optimize edildi ve bu değişken pH'lara göre absorbans değerleri çizildi. Asidik bölgelerde düşük veya mevcut olmayan absorbans değerleri gözlemlendi bunun sebeplerinden ilki, asidik bölgede adsorpsiyon inhibe edilebilir olmasından kaynaklı olabilir çünkü analit türleri, MNP'lerin yüzey veya iç fonksiyonel grupları ile etkileşimler için hidronyum ve diğer katyonik türlerle rekabet ederler [132]. Bu sebeple, analit adsorpsiyonunu önlemek için fonksiyonel grupların protonlanması önerilebilmektedir.

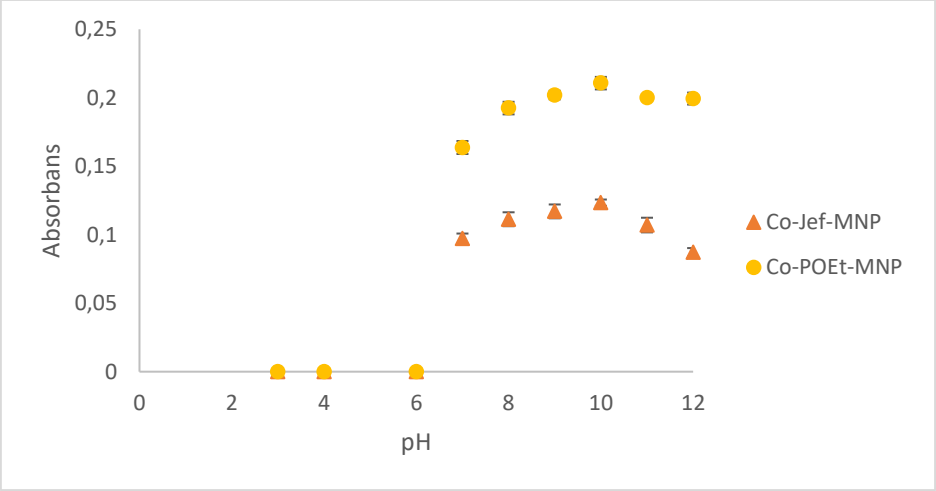
Dendrimerin fonksiyonel grupları, çözeltinin pH'ı daha yüksek olduğunda katyonik metal türlerini adsorbe etmek ve bunlarla reaksiyona girmek için uygundur [133].

Metal iyonları, dendrimerik yapı ile etkileşime girerek yüksek pH koşullarında absorbansı önemli ölçüde artırdı. Sonuç olarak tüm metal iyonlar için optimum pH değerinin 10 olduğu belirlendi.

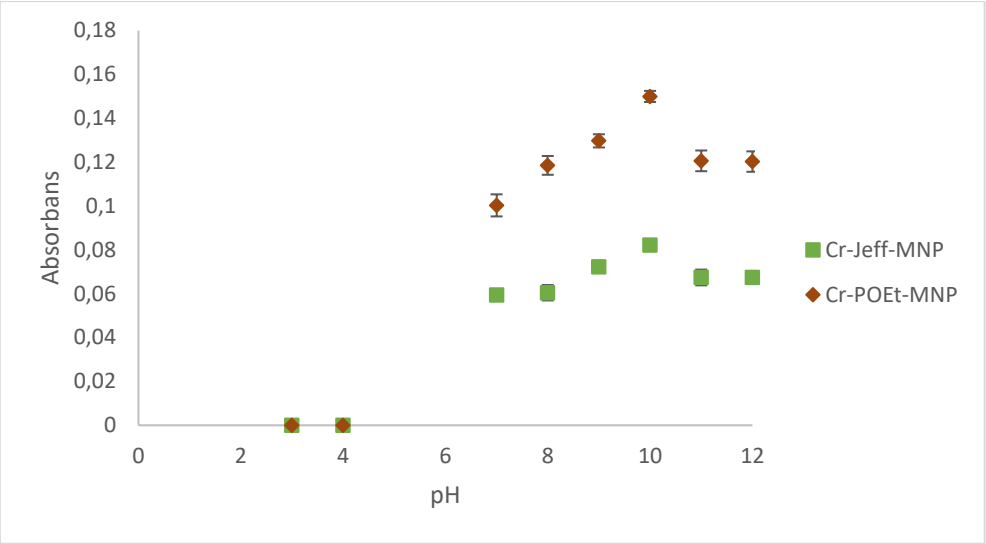
pH 10'da santrifüj sonrası alınan çökeltinin metal-hidroksit türü olabileceği düşünüldü. Böylece ekstraksiyon işlemi 1 ppm ve 10 ppm metal iyonu çözeltilerinde herhangi bir MNP eklenmeden gerçekleştirildi. Ancak santrifüjden sonra herhangi bir çökelti gözlenmedi. Ayrıca pH 9'un üzerinde çözünebilir bir metal iyon kompleksi oluşturabilir. Örneğin, OH^- konsantrasyonu arttığında $Cr(OH)_3$'ün $Cr(OH)_4^-$ kompleksine dönüştüğü rapor edilmiştir [134]. Öte yandan, çökelmiş formlar sorbentin yüzeyine adsorbe olma eğiliminde olabilir [135].

Fe_3O_4 MNP'nin adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkisini araştırmak için optimum parametrelerde Fe_3O_4-MNP-FAAS (dendrimersiz) yöntem kullanıldı. Negatif yüklü yüzeylerin pozitif yüklü metal iyonlarıyla etkileşimi adsorpsiyonu artırır. pH arttıkça manyetitler -FeOH gruplarıyla kaplanır ve pozitif yüzey zeta potansiyeline dönüşür [136]. Dolayısıyla POEt-MNP-FAAS, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+} ve Co^{2+} için Fe_3O_4-MNP-FAAS'tan sırasıyla yaklaşık 3,2, 2,4, 4,3, 5,0 ve 1,8 kat daha hassastır.

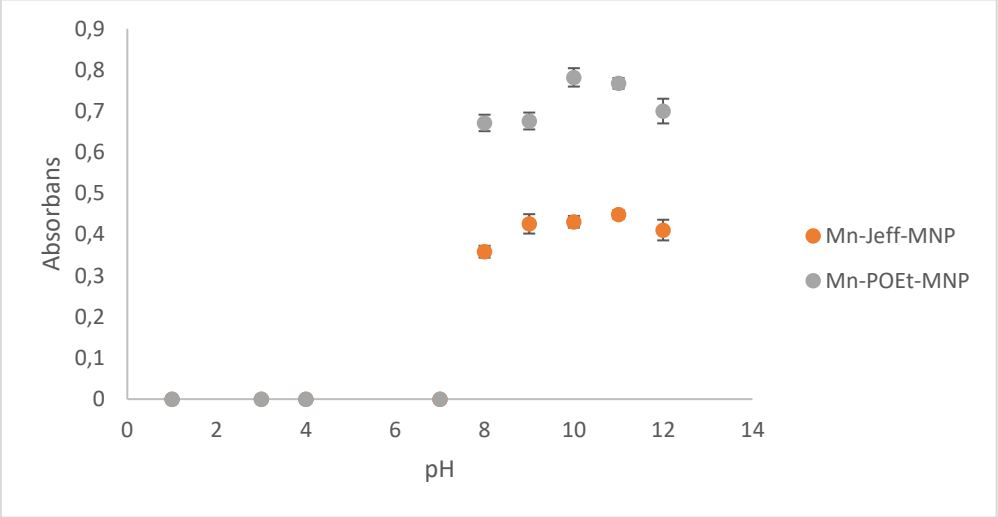
Ek olarak, tampon çözeltisinin optimal hacmini belirlemek için 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 ve 4,0 mL değerlerine sahip üç tekrarlı deney yapıldı. Her iki analit için de 1,0 mL tampon çözeltisi kullanıldığından ve diğer hacimlere göre daha yüksek bir absorbans değerine ulaşıldığından, optimal hacim olarak 1,0 mL tampon çözeltisi test edildi.



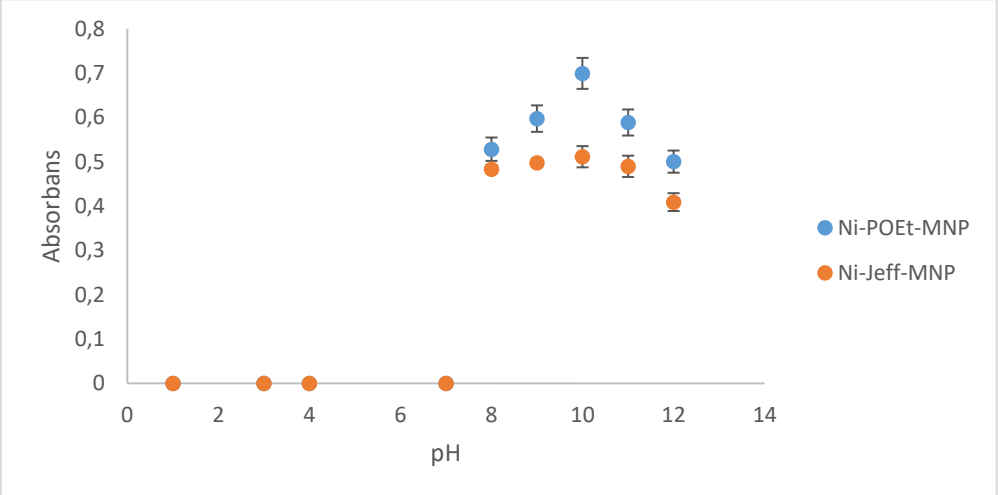
Şekil 3.7 Co (II) Tampon çözelti pH ve MNP türü optimizasyonu



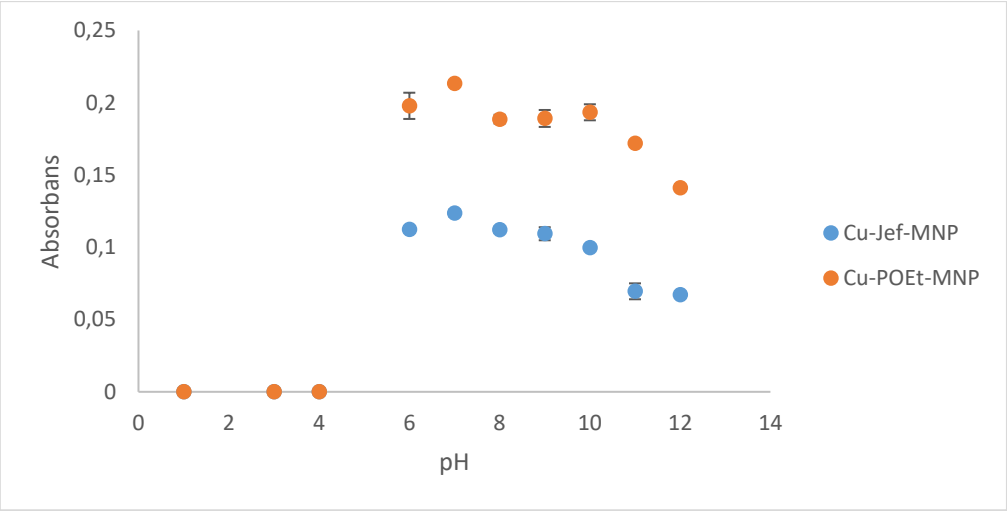
Şekil 3.8 Cr (III) Tampon çözelti pH ve MNP türü optimizasyonu



Şekil 3.9 Mn (II) Tampon çözelti pH ve MNP türü optimizasyonu



Şekil 3.10 Ni (II) Tampon çözelti pH ve MNP türü optimizasyonu



Şekil 3.11 Cu (II) Tampon çözelti pH ve MNP türü optimizasyonu

3.3.2.2 POEt-MNP Miktar Optimizasyonu

Deneyde kullanılan adsorban miktarı, adsorpsiyon etkinliğini etkileyen en kritik faktörlerden biridir. Optimum adsorban yüzey alanı, iyi bir analit bağlanması sağlamanın yanı sıra, solvent ihtiyacını en aza indirir ve böylece ön konsantrasyon faktörünü geliştirir. POEt-MNP yapısının yüzey alanı veya iç grupları, donör atomlarının varlığı nedeniyle analitle etkileşime girebilir. Ayrıca, manyetik nanopartiküller, dendrimer yapısıyla, molekülleri absorbe etme yeteneklerini olumlu yönde etkileyen bir etkileşim sinerjisine sahiptir. POEt-MNP'nin aktif bölgesi analit bağlanması için yeterliyse, geliştirilmiş ön konsantrasyon yöntemi potansiyelini sürdürecektir. Adsorbanın miktarı optimum değeri aşarsa, POEt-MNP'yi çözmek için gereken çözücünün hacmi artacaktır. Bu etki, ön konsantrasyon faktörünün düşürülmesi yönünde doğrudan etkiye sahiptir. Optimum adsorban miktarını belirlemek için 5,0, 10, 20, 40, 60 ve 80 mg POEt-MNP ile optimum pH'ta (10 pH) deneyler yapıldı. Tüm analitler için POEt-MNP'nin optimal konsantrasyon miktarı 20 mg olarak belirlendi. 20 mg'dan sonra absorbansta hafif bir düşüş gözlendi; bu, adsorbanı çözmek için kullanılan solvent hacminin (0,3 mL HNO_3) yetersiz olmasıyla açıklanabilir.

3.3.2.3 Çözücü Türü ve Hacmi

Ön-konsantrasyon faktörünün arttırılmasına katkıda bulunan bir diğer önemli bileşen, proseste kullanılan solventin türüdür. Çözücü, dendrimerik adsorbanı mümkün olan en küçük hacimlerde çözmelidir. Buna göre işlem boyunca başlangıç

ve son hacimler arasındaki fark arttıkça, zenginleştirme faktörü de artar. Ayrıca, Solvent, FAAS'ın alevinde girişimlere neden olabilecek ve sinyal gürültüsüne yol açabilecek türler üretmemelidir. Organik asitler, organik bozunma ürünleri yoluyla sinyalleri bozar ve zenginleştirme faktörünü doğrudan etkiler.

Bununla ilgili olarak HNO_3, HCl ve asetik asit elüsyonları ekstraksiyon prosedürü için test edildi (20 mg MNP, 0,5 ppm ilgili standart metal çözeltisi). Asetik asit yaklaşımı tüm metal iyonları için en düşük ortalama absorbans değerleri ile sonuçlandı. Öte yandan nitrik asidin ortalama absorbans değeri, tüm metaller için hidroklorik asitten 1,2 ile 1,5 kat arasında daha yüksek sonuçlar verdi. Sonuç olarak, maksimum absorbansı veya ön konsantrasyon faktörünü elde etmek için HNO_3 kullanıldı. Ayrıca, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 ve 0.6 mL solvent miktarlarıyla yapılan optimizasyon testleri sonucunda en uygun solvent hacminin 0.3 mL HNO_3 olduğu belirlenmiştir.

3.3.2.4 Karıştırma Türü ve Çözünme Süresi

MNP ile analit arasındaki etkileşim, karıştırma türü ve süresine göre optimize edilirse zenginleştirme faktörü artar. Bu nedenle manuel, mekanik, vorteks, sonikasyon karıştırma türleri ve karıştırılmamış olan her analit için 60 saniye boyunca üç tekrarlı olarak test edildi. Sonuç olarak, en yüksek ortalama absorbansa vorteks karıştırmayla ulaşıldı; karıştırma olmadan absorbansa kıyasla metal iyonları absorbansı yaklaşık olarak 4,5-5,5 arttı. Optimum girdap karıştırma süresi 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 saniyelik aralıklarla belirlendi. Sonuç olarak maksimum ve doymuş absorbans ortalamasına 60 saniyede ulaşıldı.

3.3.2.5 POEt-MNP-DSPE-FAAS Yöntemi için Analitik Yöntem Performansı

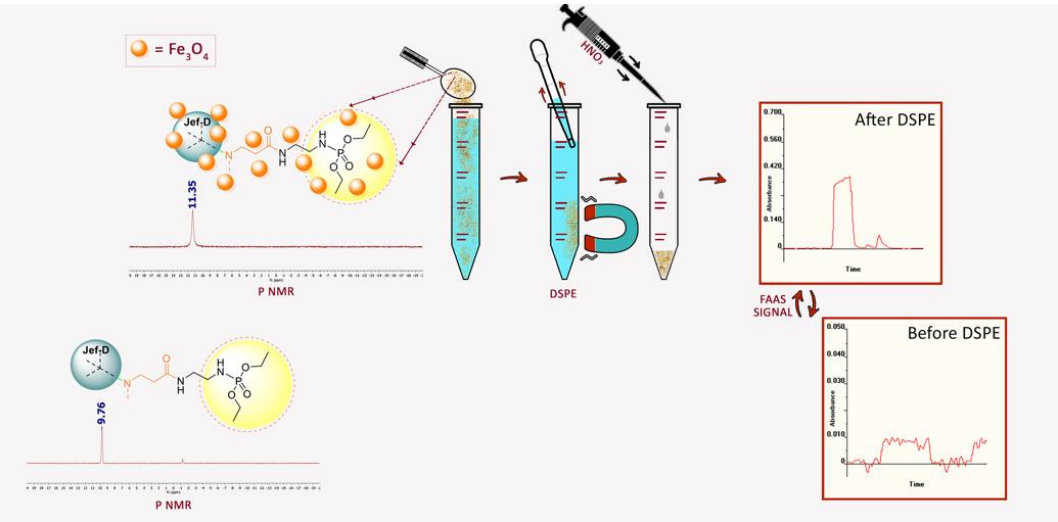
POEt-MNP-FAAS'ın analitik performansı, Tablo 3.1'de listelenen optimize edilmiş parametreler kullanılarak her iki analit için değerlendirildi. Yöntem optimizasyonunun yanı sıra cihaza özgü optimizasyonlar da yapıldı. Bu kapsamda optimal nebülizasyon hızı 7,42 mL/dak ve optimal asetilen akış hızı ise 40 L/sa olarak belirlendi.

Tablo 3.1 POEt-MNP-DSPE-FAAS yönteminin optimize edilmiş koşulları

Parametreler	Co^{2+} ve Cr^{3+}
pH	10
Tampon çözelti miktarı	1 mL
MNP miktarı	20 mg
Asit türü – Asit miktarı	HNO_3 - 0.3 mL
Karıştırma türü	Vorteks
Karıştırma süresi	60 saniye
FAAS Asetilen akış hızı	40 $L.h^{-1}$
FAAS Örnek akış hızı	7.42 $mL.dk^{-1}$

3.3.3 Ekstraksiyon Prosedürü

Ekstraksiyon veya kalibrasyon deneyleri için stok 1000 ppm'lik bir çözeltinin seyreltilmesiyle farklı konsantrasyonlarda standart metal iyon çözeltileri hazırlandı (her metal iyonu için ayrı ayrı). Ekstraksiyon prosedürünü başlatmak için 15 mL standart veya gerçek numune çözeltisi, 1 mL tampon çözeltisi ile birleştirildi. Tampon çözeltisinin optimum pH'ı ve hacmi, pH 10 ve 1 mL idi. Tamponlu analit çözeltisine MNP eklendikten sonra vorteksleme ile etkileşimin arttırılması hedeflendi. Santrifüj sonrasında filtrat dikkatlice uzaklaştırıldı ve MNP'yi tüpün altında tutmak için bir neodimyum mıknatıs kullanıldı. MNP'yi çözmek için konsantre nitrik asit (0,3 mL) eklendi ve 15 saniye vorteksleme yapıldı. Absorbans, önceden optimize edilmiş FAAS koşulları kullanılarak ölçüldü. Her bir analit türü için tüm parametrelere (optimum pH noktası, MNP türü ve miktarı, asit türü ve miktarı, karıştırma türü ve süresi) ilişkin optimal değerler belirlenmiş ve Tablo 3.1'de paylaşılmıştır.



Şekil 3.12 Katı faz ekstraksiyonu şematik gösterimi

Yöntemin doğrulanması için tespit sınırı (LOD), nicelik sınırı (LOQ), belirleme katsayısı (R^2), bağıl standart sapma yüzdesi (%RSD) kullanıldı. Kalibrasyon çizgisinin eğimi (S), kalibrasyon eğrisinin doğrusal aralığı için hesaplandı. Yöntemde test edilen en düşük konsantrasyonun 7 tekrarlı ölçümünün standart sapması (SD) doğrusal bölgede belirlendi. SD ve S kullanılarak LOD ve LOQ değerleri aşağıdaki denklemlerde ifade edildiği şekilde hesaplandı:

$$LOD = 3 \times \frac{SD}{S} \quad (1)$$

$$LOQ = 10 \times \frac{LOD}{3} \quad (2)$$

Tüm metal iyon analitler için POEt-MNP-DSPE-FAAS analitik sistem performansı Tablo 3.2'de değerlendirilmiştir. Co^{2+} için 2,5-500 µgL-1 konsantrasyon aralığında 0,9946 performans korelasyon katsayısı, önerilen yöntemin sisteminin doğrusal olduğunu ve sistemin doğrusal olduğunu göstermektedir. Ek olarak Co^{2+} için saptama sınırı (LOD) ve nicelik sınırı (LOQ) sırasıyla 0,8 µg L^{-1} ve 2,9 µgL^{-1} olarak belirlendi. POEt-MNP'nin bir DSPE adsorbanı olarak kullanılması FAAS'ın Co^{2+} duyarlılığını 110 kat artırır. Öte yandan Cr^{3+} için 5,0-1000 µgL^{-1} konsantrasyon aralığında 0,9968 korelasyon değeriyle doğrusal bir kalibrasyon gözlendi. Cr^{3+}'nın LOD'si 1,9 µg L^{-1} ve LOQ'su 6,3 µg L^{-1}'dir. Ayrıca ilgili literatürde Cr^{3+} için LOD aralığı 0,69–7,1 µgL^{-1} iken Co^{2+} için 0,78–2,4 µgL^{-1}'dir. Özellikle, FAAS ile karşılaştırıldığında, MNP içeren fosfonat ester ile tasarlanan yeni DSPE yaklaşımı, Cr^{3+} duyarlılığını 204 kat arttırdı. Bu nedenle Cr^{3+}' nın fosfonat ester ile şelatlanma

eğilimi Co^{2+}'ya göre daha güçlüydü. POEt-MNP'nin FAAS tekniği için bir DSPE adsorbanı olarak kullanılması, Cr^{3+} için Co^{2+}'ya göre neredeyse iki kat daha hassastır.

Farklı zenginleştirme faktörlerine sahip metal iyonlarının sonucu, metal iyonlarının potansiyel hidratlı formlarının etkin yükü, elektronik yapısı ve çapı ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca sorbentin fonksiyonel gruplarının analitlerle spesifik etkileşimi de yöntemin performansını etkiler. Cr^{3+} iyonlarının hidratlanmış formunun etkin yükü diğer metal iyonlarına göre daha düşüktür. Bu nedenle $Cr(OH)_2^+$ diğer metallerin hidratlanmış iyonlarından daha küçüktür. Sonuç olarak, hidratlanmış yarıçap, diğer metal iyonlarına göre Cr^{3+}'nın fosfat içeren adsorbanlara difüzyonunu destekleyen bir faktör olarak tanımlanmıştır [133].

Yeni yöntemin gelişimi, diğer çalışmalarda bulunanlarla karşılaştırıldı. Elde edilen mükemmel sonuçlar, daha önce yayınlanmış ilgili yöntemlerle rekabet edebilir düzeydedir. Bu araştırmanın sonuçları karşılaştırıldığında, bu DSPE-FAAS yönteminin metal iyonlarının tespit limitleri açısından daha iyi veya rekabetçi performans gösterdiği ortaya çıktı [134-137].

Tablo 3.2 Analitler için elde edilen analitik yöntem performans değerleri

Method	LOD, µg.L^{-1}		LOQ, µg.L^{-1}		% RSD	Zenginleştirme Katsayısı
	FAAS	POEt-MNP-DSPE-FAAS	FAAS	POEt-MNP-DSPE-FAAS	POEt-MNP-DSPE-FAAS	
Mn^{2+}	32	0.3	106.8	1.1	8.5	107
Ni^{2+}	32.3	0.5	107.6	1.6	8.2	65
Cr^{3+}	387.6	1.9	1292	6.3	7.5	204
Co^{2+}	88.2	0.8	368.2	2.9	6.2	110
Cu^{2+}	120	0.9	399	3.0	7.1	133

3.3.4 Gerçek Numunelerin Hazırlanması

Gerçek numunelerin hazırlanması ve ön konsantrasyon işleminin uygulanması analitik kimyada hayati bir rol oynamaktadır. Çevresel numuneler, biyolojik sıvılar, yiyecek ve içecek numuneleri ve endüstriyel atıklar gibi gerçek numuneler genellikle analize müdahale edebilecek ve hatalı sonuçlara yol açabilecek karmaşık bir matris içerir. Ön konsantrasyon işlemi, analizden önce numune matrisinden analitlerin ekstraksiyonunu ve konsantrasyonunu içerir. Bu işlem matris etkisini azaltır ve analizin hassasiyetini artırır.

Analit konsantrasyonunun düşük ve matriks etkisinin yüksek olduğu iz analizi için gerçek numunelerden analitlerin ön konsantrasyonu önemlidir. Ön konsantrasyon ayrıca analizin tespit limitini azaltabilir ve sonuçların doğruluğunu ve kesinliğini artırabilir. Özetle, ön konsantrasyon süreci analitik kimyada kritik bir adımdır; analitlerin karmaşık numune matrislerinden ekstraksiyonuna ve konsantrasyonuna olanak tanır ve analizin duyarlılığını ve seçiciliğini arttırır.

Yöntemin uygulanabilirliğini ve geçerliliğini belirlemek için geri kazanım deneyleri yapıldı. Gerçek numune ekstraksiyon işlemi, İstanbul'un üç farklı bölgesinden alınan analit katkılı musluk suyu numuneleri (doğrudan kullanılan) (Esenler, Bahçelievler ve Bahçeşehir) alınan örnekler ile gerçekleştirildi.

Analite yakın kimyasal türlerin veya matrikste girişime neden olacak diğer yapıların yöntemin güvenilirliğine ve uygulanabilirliğine etkisinin araştırılması için gerçek örneklerle geri kazanım çalışmalarının yapılması esastır. Gerçek numunelerden geri kazanım çalışmasının yapılabilmesi için üç farklı musluk suyu numunesi seçilmiştir. Gerçek numune olarak İstanbul'un üç farklı semtinden (Esenler, Bahçelievler ve Bahçeşehir) musluk suyu alınmıştır. Gerçek boş numunelerde analit tespit edilmediğinden, 50, 75 ve 200 μg L^{-1} nihai analit konsantrasyonlarında çözeltiler elde etmek için gerçek numunelere metal iyon standart çözeltisi eklendi. Burada, gerçek boş numuneler kullanılarak, 25 – 250 μg L^{-1}'de 6 noktalı matris uyumlu standart analit eklenmiş çözeltiler hazırlandı ve elde edilen kalibrasyon doğrusu, nicelik belirleme için kullanıldı. Optimum POEt-MNP-DSPE-FAAS yöntemi, eklenen gerçek numunelere uygulandı. Hesaplanan geri kazanım sonuçları Co^{2+} ve Cr^{3+} için sırasıyla yüzde 94-113 ve yüzde 95-114 idi. Tablo 3.3'teki oldukça tatmin edici ve kabul edilebilir sonuçlar, yöntemin

pestisitler, toksik metal iyonları ve musluk suyundaki organik kirleticiler gibi birden fazla türün varlığından etkilenmediğini göstermektedir.

Tablo 3.3 Yüzde Geri Kazanım Değerleri

Analit	***Spike Konsantrasyon***	***Yüzde Geri Kazanım***		
		Esenler Musluk suyu	***Bahcesehir Musluk suyu***	***Bahcelievler Musluk suyu***
Kobalt (II)	50 µg L^{-1}	95.4 ± %2.1	95.6 ± 0.9%	98.2 ± 0.7%
	75 µg L^{-1}	101.2 ± 0.5%	101.3 ± 0.5%	102.4 ± 0.3%
	200 µg L^{-1}	94.8 ± 0.4%	96.3 ± 2.3%	95.6 ± 2.1%
Krom (III)	50 µg L^{-1}	101.5 ± 3.2%	102.8 ± 2.6%	103.1 ± 1.2%
	75 µg L^{-1}	95.7 ± 0.4%	95.0 ± 0.1%	95.4 ± 0.8%
	200 µg L^{-1}	113.2 ± 1.3%	112.3 ± 0.3%	113.0 ± 1.7%
Mangan (II)	50 µg L^{-1}	98.1 ± %3.2	101.5 ± %2.8	102.3 ± %0.9
	75 µg L^{-1}	101.3 ± % 3.1	96.5 ± % 3.3	99.0 ± % 4.2
	200 µg L^{-1}	97.9 ± % 2.1	99.4 ± %2.2	98.9 ± % 2.9
Nikel (II)	50 µg L^{-1}	99.2 ± %3.2	103.4 ± %2.9	101.4 ± % 2.8
	75 µg L^{-1}	101.1 ± % 4.1	99.2 ± % 2.1	101.2 ± % 2.6
	200 µg L^{-1}	99.7 ± % 2.1	97.2 ± %3.1	101.6 ± % 3.1

Bakır (II)	50 µg L^{-1}	102.3 ± % 3.1	103.1 ± % 2.7	97.8 ± % 3.8
	75 µg L^{-1}	99.5 ± % 2.1	98.9 ± % 3.3	102.3 ± % 2.1
	200 µg L^{-1}	101.2 ± % 3.1	103.2 ± % 3.3	101.2 ± % 3.3

3.4 Demir PAMAM-G2-OH Kapsülü Manyetik Nanopartikülün (Fe-MNP-G2-OH) Sentezi

3.4.1 Malzemeler ve yöntemler

Analitik olarak derecelendirilmiş kimyasallar ve reaktifler (PAMAM-OH G2, metanolde %10, demir (II) sülfat heptahidrat, demir (III) klorür, aseton, sodyum hidroksit, nitrik asit, hidroklorik asit, pH 2–10 tampon çözeltileri) yeni bir analitik yöntem geliştirerek nanopartiküllerin sentezi için saflıktaydı ve Almanya-Darmstadt'den (Sigma Aldrich) satın alındı. Yaklaşık 1000 mg/L konsantrasyonlu standart kobalt ve bakır stok çözeltileri, High-Purity Standards'tan (Charleston, SC – ABD) satın alındı, analitik yöntem geliştirme için çalışma ve kalibrasyon standart çözeltileri hazırlamak üzere seyreltildi.

3.4.2 Enstrümantasyon

Absorbans değerlerinin ölçümü için Shimadzu AA-7000 model (Kyoto, Japonya) FAAS sistemi kullanıldı. Bir ışık kaynağı olarak bir Photron çoklu oyuk katot lambası (Cr-Cu-Co-Fe-Ni-Mn) (Victoria, Avustralya) kullanıldı ve 240.7 analitik dalga boylarında kobalt ve bakırı belirlemek için 10 mA ve 20 mA'da çalıştırıldı. Sırasıyla 324,8 nm. Sorbenti matristen ayırmak için bir neodimyum mıknatıs kullanıldı. Ultra saf deiyonize su, Merck Millipore Direct-Q3 UV su arıtma sisteminden (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya) elde edildi. FTIR spektrumları, Thermo Scientific Nicolet IS10 FTIR spektrofotometresi kullanılarak elde edildi. Nanopartiküllerin morfolojik karakterizasyonu için ZEISS Sigma 300 (Oberkochen, Almanya) kullanılarak SEM analizleri kullanıldı. TGA analizi Seiko Exstar 6000 (Chiba, Japonya) kullanılarak uygulandı.

3.4.3 Demir PAMAM-G2-OH Kapsülü Manyetik Nanopartikülün (Fe-MNP-G2-OH) Hazırlanması

PAMAM-G2-OH, Sigma Aldrich'ten alındı, içeriğinden metanol çıkarıldıktan sonra denemelerde kullanıldı. PAMAM-G2-OH (0.25 g, 0.07 mmol), 15 mL ultra saf su ve 1000 eşdeger kat demir (III) klorür (12.5 g, 17 mmol) ve 500 eşdeğer kat PAMAM-G2-OH çözeltisine demir (II) sülfat heptahidrat (9,47 g, 0,85 mmol) tuzları ilave edildi. Çözelti, bir nitrojen atmosferi altında, 250 rpm'de sürekli karıştırılarak 60°C'de bir saat süreyle ısıtıldı. İndirgemenin başlayabilmesi için pH 7,0'a sabitlenene kadar ortama sodyum hidroksit çözeltisi (0,75 M) eklendi. Çözeltinin pH sı 7,0'de sabit tutularak yaklaşık olarak bir saat karıştırılmasının ardından siyah renkli dendrimersiz sade nanopartiküller oluştu. Nanopartiküller, santrifüjleme ve süpernatan sıvının boşaltılması yoluyla çözeltiden uzaklaştırıldı. +4,0 ^{o}C'de aseton çözeltisinin fazlası (1000 mL) süpernatant eklendi ve demir kapsüllü PAMAM-G2-OH (Fe-MNP-G2-OH) çökeltileri oluştu [138-139]. Çöken Fe-MNP-G2-OH nanopartiküllere santrifüjleme işlemi yapıldıktan sonra dekantasyon işlemi yapıldı ve ardından çözeltiden uzaklaştırıldı. Sentezlenen bu yeni nanopartiküller vakumlu bir yüksek sıcaklık fırınına konuldu ve yaklaşık 70 – 80 °C'de 5,0 saat kadar kurutuldu.

3.4.4 Bare Demir (II,III) oksit nanopartiküllerinin (Bare MNP) hazırlanması

Demir (II, III) oksit nanopartikülü (bare MNP), PAMAM-G2-OH kullanılmadan sadece demir tuzlarının reaksiyonuyla hazırlandı. Burada, 2.0 eşdeğeri. demir (III) klorür (0,56 g, 3,4 mmol) ve 1,0 eşd. demir (II) sülfat heptahidrat (0,47 g, 1,7 mmol), 50 mL saf su içerisinde karıştırıldıktan sonra yaklaşık olarak 1 saat 60 °C'ye kadar ısıtıldı, ısıtma işleminden sonra reaksiyon karışımına, pH değeri yaklaşık 8.0 olana kadar sodyum hidroksit (0.75 M) eklenildi. Baz çözeltisi eklendiğinde siyah renkli çökeltiler meydana geldi. 30 dakika karıştırıldı, sonrasında oluşan çökelti bir magnet ile çözeltiden ayrıldı, yıkandı ve vakumlu sıcaklık fırınında kurutulularak kullanıma hazır hale getirildi [140].

3.4.5 Ekstraksiyon Prosedürü

Numuneler, standart çözeltiler (15 mL), santrifüj tüplerine (50 mL) eklendi ve analitlerin her biri için pH 9,0 tamponundan 1,0 eklendi. Çözelti 30 saniye vortex

işlemi gördükten sonra 20 mg Fe-MNP-G2-OH nanopartikülleri eklendi daha sonra sorbent ile çözeltide mevcut bulunan analitlerin arasındaki etkileşimi arttırabilmek için tekrar vortex ile karıştırma yapıldı (kobalt için 45 saniye ve bakır için 60 saniye). Fe-MNP-G2-OH sorbenti üzerine adsorbe edilen analit, bir neodimyum mıknatıs kullanılarak santrifüj tüpünün tabanında toplandı ve sulu süpernatan dikkatlice atıldı. Daha sonra Fe-MNP-G2-OH sorbentine 0,40 mL konsantre nitrik asit (%65, a/h) ilave edildi ve 15 saniye boyunca vortekslendi. Sorbent konsantre nitrik asit içerisinde tamamen çözüldü. Daha sonra asidik çözelti, absorbans ölçümleri için FAAS sistemine aspire edildi.

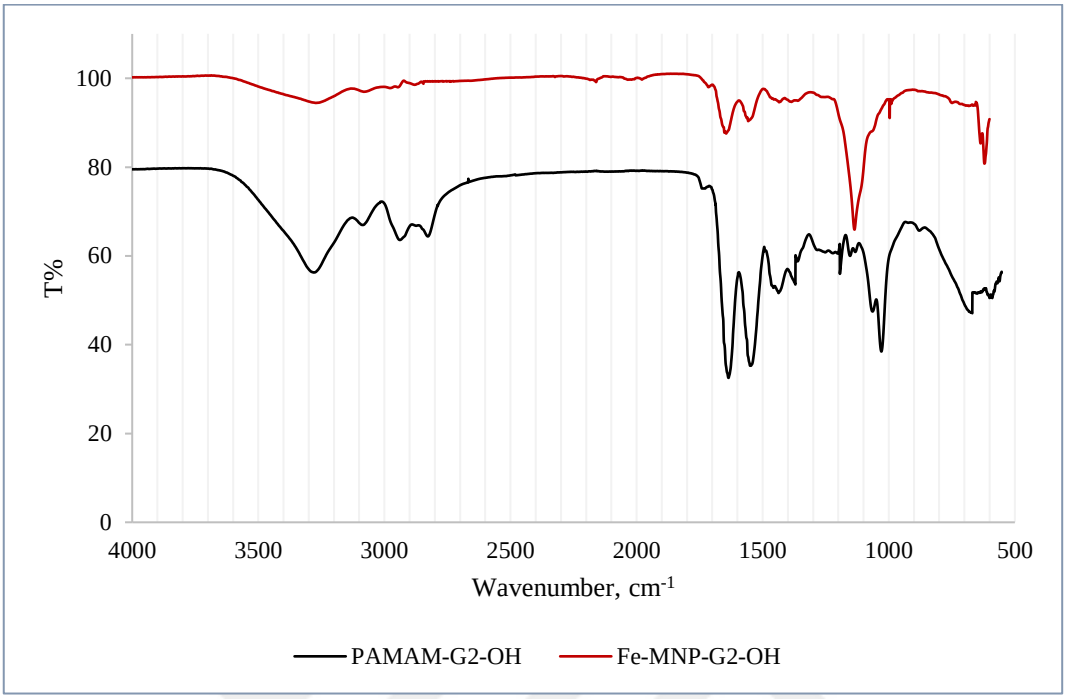
3.4.6 Gerçek Numunelerin Hazırlanması

Geri kazanımlar için yeşil çay ve siyah çay numuneleri üzerinde deneyler yapılmış ve yeni geliştirilen yöntemin kullanılabilir, uygulanılabilir ve güvenilebilir olduğu belirlenmiştir. Farklı çay numuneleri yerel pazarlardan (İstanbul, Türkiye) temin edildi. 100°C'deki içme suyunda çay numuneleri kaynatılarak örnekler hazırlandı. Spesifik olarak, bir çaydanlıktaki 100 mL içme suyuna ayrı ayrı 10 gram yeşil ve siyah çay ilave edildi ve 2,0 saat demlenmeye bırakıldı [141]. Demleme süresi sonunda örnekler 125 mm filtre kağıtlarından süzüldü. Filtrelenen numune çözeltilerine istenen konsantrasyon değerleri eklendi ve sonrasında damıtılmış su ile seyreltildi. Bu işlemden sonra her iki örnek için de 100 kat seyreltme yapıldı.

3.4.7 Fe-MNP-G2-OH Sorbentinin Karakterizasyonu

Yüzeyinde 16 adet terminal-OH fonksiyonel grup içeren PAMAM-G2-OH, manyetik özellik kazanabilmesi için demir tuzlarıyla reaksiyona sokuldu ve indirgeme reaksiyonu için bazik bir ortam sağlandı. İndirgenme işleminden sonra süzüntü ayrı bir behere alındı ve asetonun fazlası muamele edilerek çöktürülmesinin ardından Fe-MNP-G2-OH nanoparçacığı sentezlendi. Sentezlenen manyetik özellik kazandırılmış dendrimerin karakterizasyonunda TGA, SEM ve FTIR teknikleri kullanıldı. Fe-MNP-G2-OH sentezinin son adımındaki süzüntünün asetonun fazlası ile çökelti oluşturması manyetik nanopartikülün elde edildiğinin bir belirtisidir [138-139]. PAMAM-G2-OH metanolde, asetonda veya su gibi solventlerde çözülebilir ancak çökelti oluşturmaz, bu çalışmada ise aseton

kullanılarak çökelti oluşturulmuştur. Şekil 3.13 yapıların karşılaştırmalı FTIR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 3.13 Fe-MNP-G2-OH ve PAMAM-G2-OH'nin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

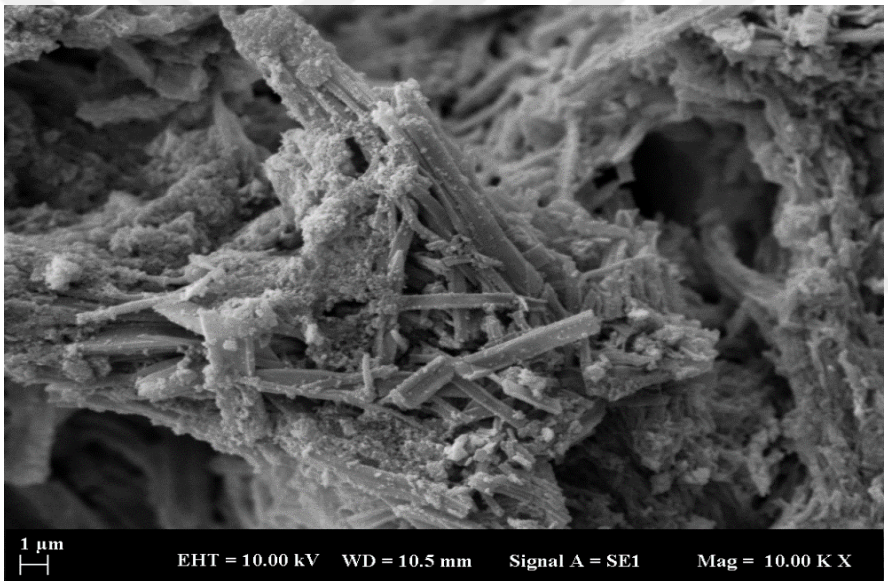
((PAMAM-G2-OH- IR (ATR, cm^{-1}): 3279, 3088, 2938, 2828, 1635, 1549, 1437, 1371, 1064, 1028, 680, 592.

Fe-MNP-G2-OH- IR (ATR, cm^{-1}):3265, 1645, 1558, 1136, 636, 620

PAMAM-G2-OH molekülünün belirli titreşim tepe noktalarının Fe-MNP-G2-OH spektrumuyla örtüştüğü gözlendi. 1635 cm^{-1}, 1549 cm^{-1}'deki karakteristik absorpsiyon bandı, amid gruplarının C=O gerilme ve N-H bükülme titreşimleridir ve PAMAM-G2-OH [142-143]. ve Fe-MNP-G2-OH 'nin spektrumlarında örtüşmektedir. Ayrıca PAMAM-G2-OH ve Fe-MNP-G2-OH'nin spektrumlarında O-H grubu gerilmesi 3279 cm^{-1} ve 3265 cm^{-1}'de geniş bir pik olarak gözlemlenmiştir. Ek olarak 620 cm^{-1} ve 1136 cm^{-1} civarındaki yoğun piklerin -CO-O-Fe gerilmesinin titreşiminden dolayı olduğu sonucuna varılmıştır ayrıca Fe-O bağına karşılık gelen 636 cm^{-1}'deki titreşim bantlarıdır [142-143]. Bu sonuçlar Fe-MNP-G2-OH sentezinin başarısını kanıtlamıştır.

PAMAM-G2-OH ve Fe-MNP-G2-OH'nin sıcaklıkla bozunma özelliklerini araştırmak için TGA analizleri yapıldı. TGA eğrileri bu yapıların organik ve inorganik içerikleri hakkında değerli bilgiler sağladı. PAMAM-G2-OH'nin nitrojen atmosferi altında 800°C gibi yüksek sıcaklıkta bile kalıntı bırakmadığı gözlendi. Ancak Fe_3O_4 nanopartiküllerini içeren Fe-MNP-G2-OH'nin eklenmesi, aynı koşullar altında %57'lik yüksek bir karbonlaşma verimiyle sonuçlandı. Bu sonuçlar, Fe_3O_4 nanopartiküllerinin eklenmesinin Fe-MNP-G2-OH yapısının termal bozunma özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir.

Fe-MNP-G2-OH'nin parçacık boyutu dağılımını incelemek için yapılan SEM analizinde Şekil 3.14, Fe_3O_4 nanopartiküllerinden oluşan küresellerin varlığını göstermiştir. Bu nanopartikül boyutundaki küreseller gözlemlendi ve Fe-MNP-G2-OH nanopartiküllerinin morfolojisi ve yapısı hakkında ayrıntılı bir fikir verdi.



Şekil 3.14 Fe-MNP-G2-OH sorbentin SEM görüntüsü.

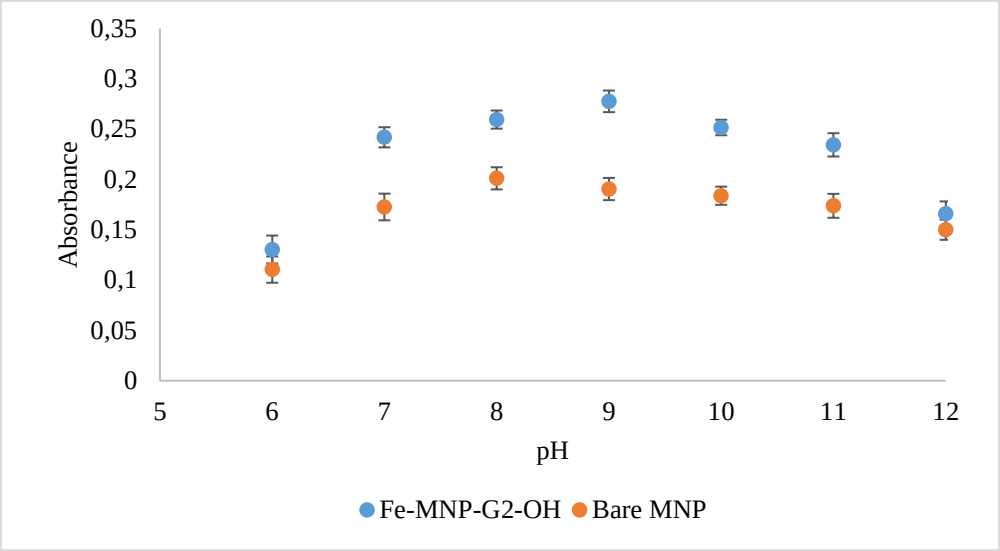
Literatürde dendrimerik nanopartikül sentezini içeren birçok çalışma rapor edilmiş olsa da [144]. Bu çalışmada manyetik nanopartikülün çöktürme işemi asetonun fazlasında gerçekleşti. Bunun için dendrimer molar eşdeğeri, demir tuzlarının toplamının molar oranı 3000 idi. Tuz miktarı arttıkça sentezlenen MNP'lerde verimin, mıknatıslanma oranının ve demir miktarının arttığı görülmüştür. Bu literatür bulgularına göre, toplam tuz/dendrimer molar oranları, 30, 100, 500, 1500, 3000 ve 4500 oranlarının test edilmesiyle optimize edilmiştir. Deneyler, molar toplam tuz/dendrimer oranıyla birlikte Fe içeriğinin arttığını göstermektedir.

Elde edilen manyetik nanopartiküllerdeki Fe miktarını bulmak için 40 mg manyetik nanopartikül derişik nitric asitte (600 µL) çözülerek FAAS sistemine gönderildi ve absorbans değerleri ölçüldü. MNP'lerdeki toplam demir içeriğinin doygunluğa ulaşması 3000 kat sonra olduğu görüldüğünden optimal toplam tuz/dendrimer oranı 3000 olarak seçilmiştir.

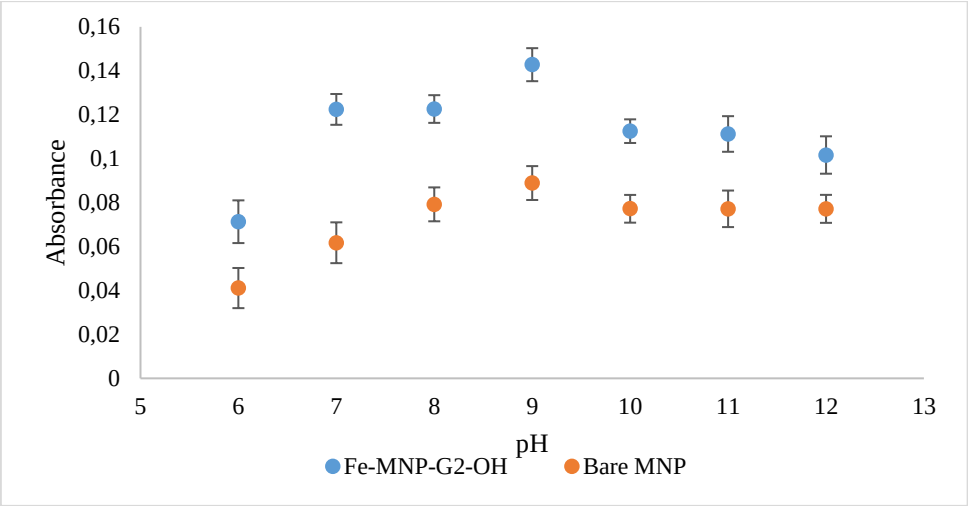
3.4.8 SPE Parametrelerinin Optimizasyonu

3.4.8.1 Tampon Çözeltinin pH ve Hacminin Etkisi

pH değerleri ekstraksiyon işlemleri sırasında analit ile Fe-MNP-G2-OH'nin terminal -OH grupları, iç fonksiyonel grupları arasındaki etkileşimleri etkilediğinden dolayı geliştirilen SPE yöntemi için pH değeri önemli bir parametredir. Şekil 3.15 ve Şekil 3.16, 1,0 – 12 pH aralığında ekstrakte edilen bakır ve kobalt standart çözeltileri için kaydedilen absorbans değerlerini göstermektedir.

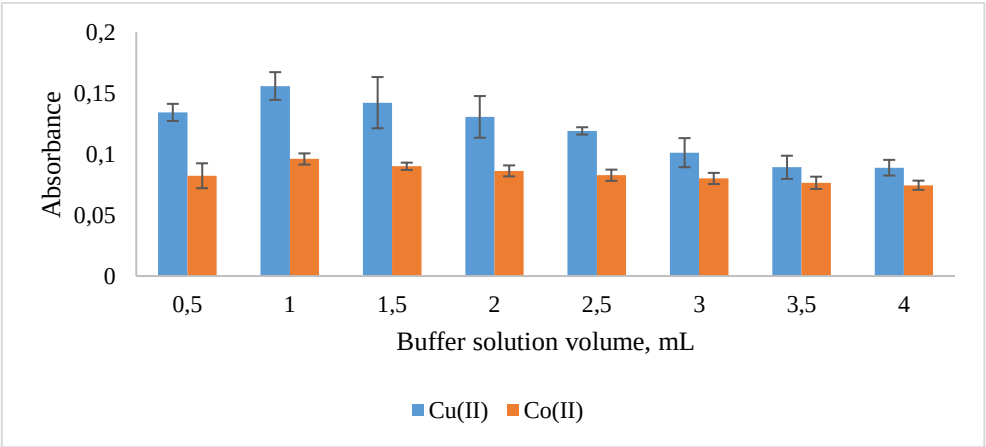


Şekil 3.15 Bakır için pH değerinin optimizasyonu (n=3).



Şekil 3.16 Kobalt için pH değerinin optimizasyonu (n=3).

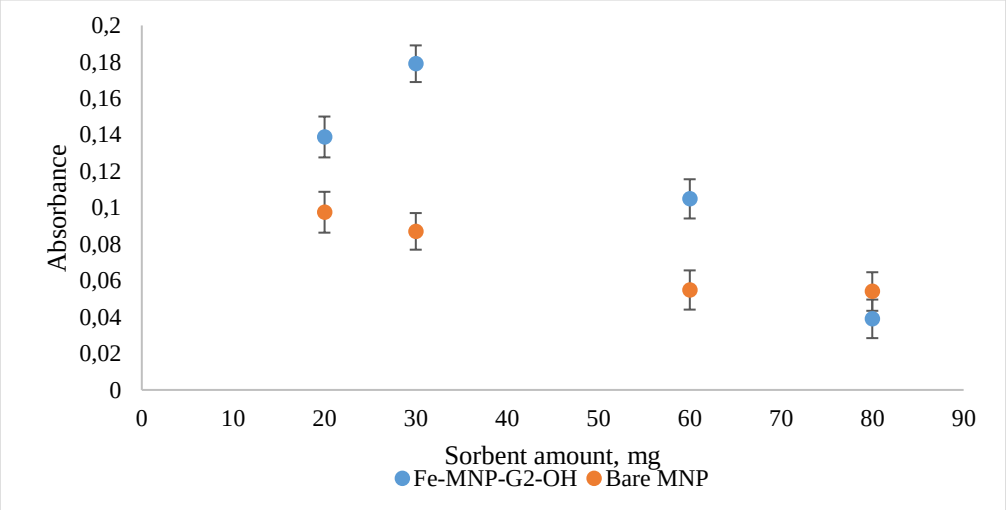
pH 6.0'a kadar olan asidik bölgede hiç-çok düşük absorbans değerleri kaydedilmemiştir bu durum nanopartiküllerde bulunan fonksiyonel grupların protonlanmasından dolayı olmuş olabilir. Ayrıca, asidik bölgedeki yüksek miktardaki iyonik türler, nanopartiküller üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri için bakır ve kobalt ile rekabet edebilir ve bu da düşük absorbans değerlerine neden olabilir. Deney sonuçlarına göre bakır ve kobalt için optimum pH ortamı her iki MNP için de pH 9,0 olarak seçilmiştir. Ayrıca yüksek pH içeren bölgelerde metallerin organometalik kompleksler oluşturma eğilimi, bunların Manyetik nanopatikülün yüzeyine bağlanmasını/adsorpsiyonunu artırabilir [145]. En uygun tampon çözelti hacmini bulmak için 0,5 er ml arttırılarak (0,5 - 4,0 mL) hacimlerde tampon çözelti ile denemeler yapıldı. Şekil 3.17'de görülebileceği gibi, her iki analit için de yüksek absorbans değerlerinden dolayı iki analit için de uygun değer 1,0 mL olarak bulundu.



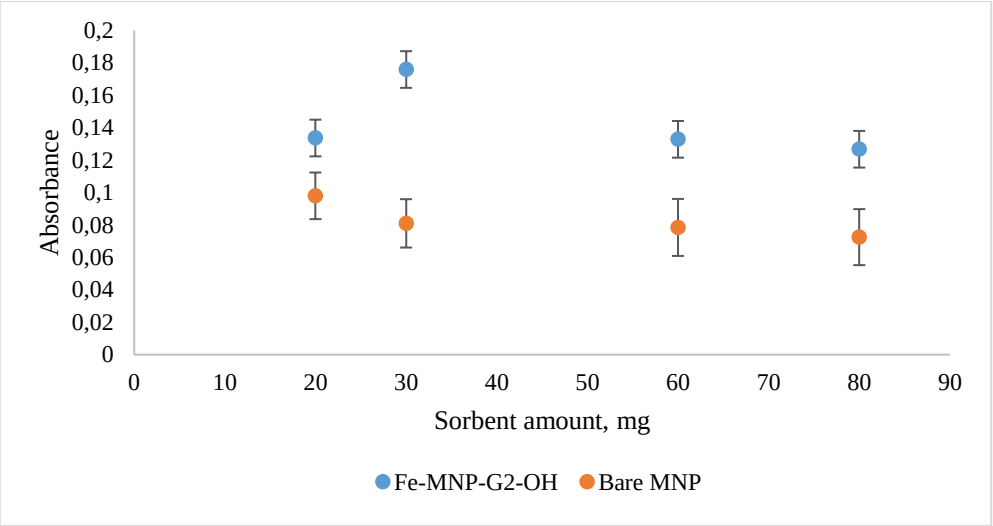
Şekil 3.17. Tampon çözelti hacminin optimizasyonu.

3.4.8.2 Sorbent Miktarının Etkisi

SPE prosesinde optimum nanopartikül miktarının belirlenmesi, analit adsorpsiyonu için aktif yüzey bölgelerinin kullanılabilirliğini doğrudan etkilediği için çok önemlidir. Eluent hacmi ile manyetik nanopartikül miktarı arasındaki ilişki dikkate alınırsa en uygun MNP miktarından fazlası kullanıldığında elüsyon etkinliğinin azaldığı görülmektedir. Optimum değerinden daha az MNP miktarları da analitik performansın düşmesine neden olur. İyi ve yüksek bir zenginleştirme faktörü sağlamak için eluent hacmini düşük tutmak gerekmektedir ve bu sebeple farklı MNP miktarları test edilmiş (20, 30, 60 ve 80 mg) optimum değer Fe-MNP-G2-OH için en yüksek absorbans veren 30 mg miktarı seçilmiştir. Dendrimersiz manyetik nanopartikül için ise 20 mg seçilmiştir. Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'da verilmiştir. Her iki analit için de 20 mg'ın altındaki çıplak MNP miktarı için absorbans sinyali kaydedilmedi. Sade dendrimersiz MNP için absorbans değerlerinde doğrusal bir azalma 20 mg'dan sonra kaydedildi ve bu, adsorbe edilmiş analitleri nispeten büyük miktarlardaki yüzeyden elüsyon için yeterli olmayan elüent hacmine (0,40 mL konsantre HNO_3) atfedilebilir.



Şekil 3.18 Bakır için adsorban miktarının optimizasyonu.

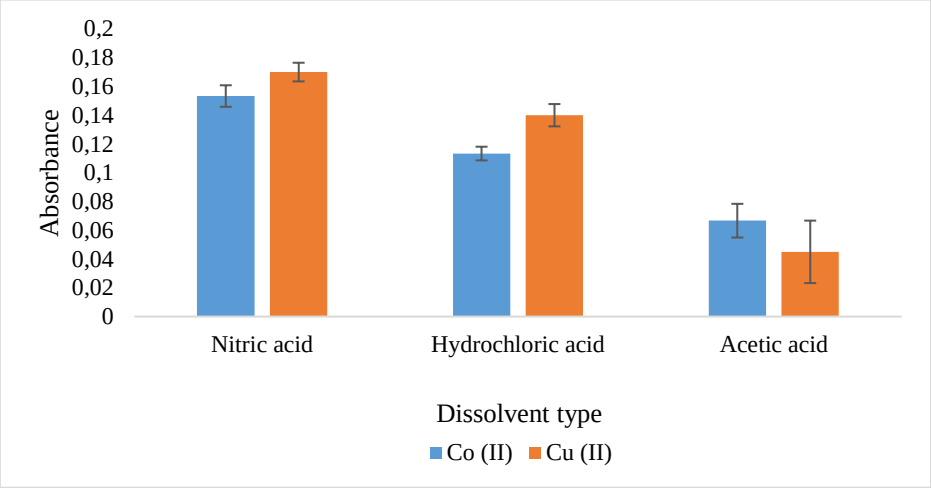


Şekil 3.19 Kobalt için adsorbanın optimizasyonu.

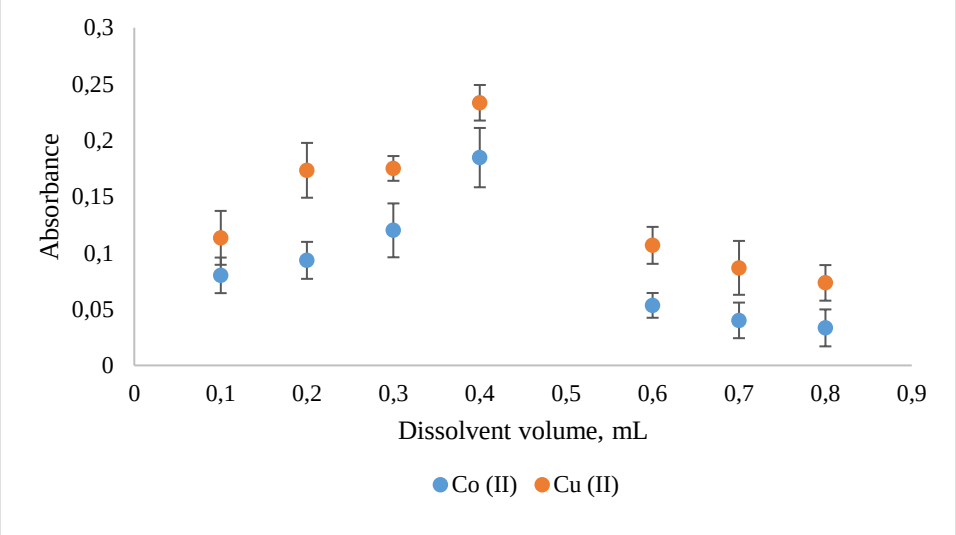
3.4.8.3 Çözücü Tipinin ve Hacminin Etkisi

Katı faz ekstraksiyon yöntemlerinde adsorbe olan analitler uygun çözücüler ile sorbent malzemeden desorbe edilir. Bazı durumlarda sorbent materyallerin seçilen çözücü içerisinde tamamen çözünme eğiliminde olduğu ve bu çalışmada da gözlemlendiği görülmüştür. Yüksek bir zenginleştirme/önderiştirme faktörü elde etmek için başlangıç ve son hacimler arasındaki farkın yüksek olması gerekir. Bu amaçla kullanılan çözücünün, düşük hacimlerde bile analiti çözme kapasitesinin yüksek olması gerekir. Analitin absorbans sinyalinde önemli bir gürültüye neden olmadan analitin desorpsiyonu için uygun bir çözücü tipinin bulunması çok önemlidir. Bu amaçla konsantre nitrik asit, hidroklorik asit ve asetik asitin her iki analit için de çözünme yetenekleri test edildi. Şekil 3.20'de görülebileceği gibi, her iki sorbent tipi için de optimum çözücü olarak konsantre nitrik asit seçilmiştir. Konsantre nitrik asit için kaydedilen ortalama absorbans değerleri, hidroklorik asitten Cu^{2+} için 1,2 kat ve Co^{2+} için 1,3 kat daha yüksekti. En düşük absorbans değerleri asetik asitte çözünen sorbentlerde kaydedildi. Asetik asitteki olası organik türler ışın hattına müdahale ederek absorbans değerlerinin düşmesine neden olabilir. Ek olarak, seçilen çözücünün 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70 ve 0.80 mL hacimleri test edildi ve optimum değerler her iki anait için de Şekil 3.21'de verilen 0.40 mL konsantre nitrik asitti. En düşük iki (0,10 ve 0,20 mL) hacim ile yüksek iki (0,70 ve 0,80 mL) hacim için en düşük absorbans değerleri gözlemlendi ve bu

durumlar en yüksek ve en düşük hacimler için fazla seyreltmeye ve yetersiz çözünmeye bağlanılabilir.



Şekil 3.20 Çözücü tipinin optimizasyonu.

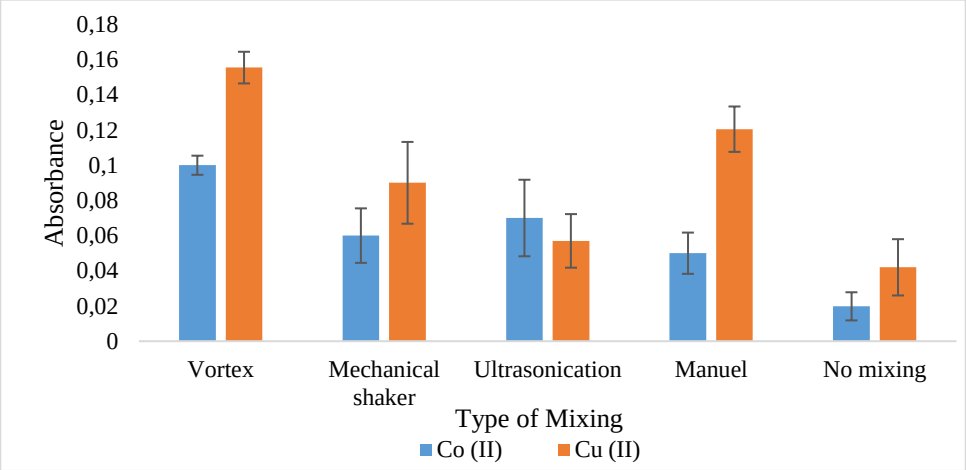


Şekil 3.21 Çözücü hacminin optimizasyonu.

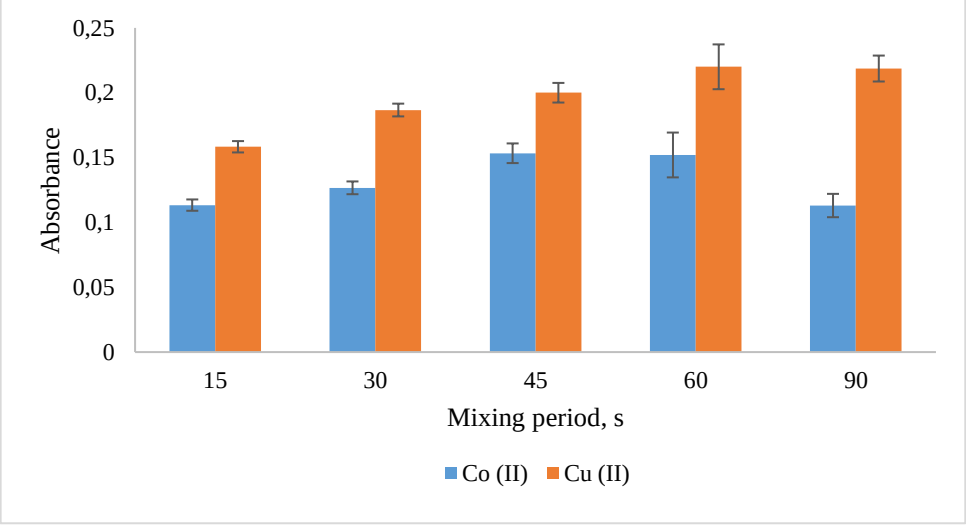
3.4.8.4 Karışım Türü ve Süresinin Etkisi

Çözelti içerisindeki analitler ve sorbentler arasındaki etkileşim belirli bir süre boyunca en uygun karıştırma yönteminin kullanılmasıyla arttırılabilir. Manuel karıştırma, mekanik çalkalayıcı, ultrasonikasyon ve vorteks karıştırma türleri, iki analitin üç tekrarlı numunesi için test edildi. Tüm karıştırma türleri 30 saniyelik bir süre boyunca uygulanmıştır. Elde edilen absorbans değerleri, hiç karıştırma işlemi olmadan yapılan ekstraksiyon ile çeşitli karıştırma türleri ile yapılan absorbansla karşılaştırılarak etkisi belirlenebilir. Şekil 3.22'de verilen sonuçlara göre, en yüksek

absorbans değeri vorteks karışımı için bulundu; bu, bakır ve kobalt için karıştırma yapılmamasından sırasıyla yaklaşık 3,7 ve 5,1 kat fazlaydı. Sonrasında 15, 30, 45, 60 ve 90 saniyeyi kapsayan karıştırma süreleri test edildi. Şekil 3.23'de görüldüğü gibi belirlenen en uygun karıştırma süreleri bakır için 60 saniye, kobalt için 45 saniye olarak bulundu. Vorteks işleminde farklı periyotlar denendikten sonra tekrarlanabilir absorbans değerleri elde edildiğinden dolayı 30 saniye en uygun karıştırma süresi olduğu ortaya çıktı.



Şekil 3.22 Karıştırma tipinin optimizasyonu.



Şekil 3.23 Karıştırma süresinin optimizasyonu.

3.4.9 Fe- MNP-G2-OH-SPE-FAAS Yöntemi için Analitik Değer Rakamları

Sulu standart çözeltilerin (Co^{2+} için 5,0 – 250 µg L^{-1} , Cu^{2+} için 2,5 – 250 µg L^{-1}), Fe-MNP-G2-OH-SPE-FAAS yönteminin analitik performansı için optimum SPE koşulları altında analiz edilmesiyle gerçekleştirildi. Tablo 3.4'de verilmiştir.

Dendrimerik yapının MNP'ye katkısı, Fe-MNP-G2-OH'nin çıplak MNP'lerle karşılaştırılması yoluyla değerlendirildi. Tablo 3.5'de verilen sonuçlara göre çıplak MNP-SPE-FAAS yöntemi, geleneksel FAAS sisteminin tespit hassasiyetini bakır ve kobalt için sırasıyla yaklaşık 31 ve 14 kat arttırmıştır.

Tablo 3.4. Fe-MNP-G2-OH-SPE-FAAS yöntemi için optimum koşullar.

Parametreler	**Optimum Değerler**
Örnek hacmi	15 mL
Optimum pH ve hacmi	pH 9.0 ve 1.0 mL
MNP türü ve miktarı	Fe-MNP-G2-OH, 20 mg
Karıştırma türü ve süresi	Vorteks, 45 sn kobalt için ve 60 sn bakır için
Asit türü ve hacmi	Derişik nitric asit (%65, a/h), 0.40 mL

Tablo 3.5. Bu çalışmadaki analitik sistem performanslarının karşılaştırılması.

Metod	**LOD, µg L^{-1}**		**LOQ, µg L^{-1}**		**% RSD**		**Referans**
	Bakır	Kobalt	Bakır	Kobalt	Bakır	Kobalt	
FAAS	120	112	400	368	4.1	2.7	This study
Bare-SPE -FAAS	4.7	6.8	15.5	22.5	3.4	3.7	
Fe-MNP-G2-OH - SPE-FAAS	0.52	1.1	1.7	3.7	8.5	8.1	
FI-SPE-FAAS[1]	0.45	-	-	-	5.9%	-	[146]
DES-HLLME-FAAS[2]	0.13	-	5.0	-	2.1%	-	[147]
DLLME-FAAS[3]	-	-	4.83	-	6.6%	-	[148]

DMSPE-RP-FAAS[4]	1.5	1.2	-	-	1.8%	1.7%	[149]
SPE-FAAS[5]	-	0.2	-	-	-	3.8%	[150]
UA-DMSPE-FAAS[6]	-	0.3	-	-	-	1.3%	[151]

Fe-MNP-G2-OH-SPE-FAAS yönteminde bakır için 2,5 ile 250 µg L^{-1} arasında 0,9995 korelasyon katsayısı ve tespit (LOD) ve nicelik belirleme (LOQ) limitleri ile doğrusal bir aralık belirlendi. sırasıyla 0,52 ve 1,7 µg L^{-1} olarak bulunmuştur. Bu nedenle Fe-MNP-G2-OH-SPE-FAAS yöntemi bakır için FAAS yönteminden yaklaşık 230 kat daha duyarlıydı. Yüzde bağıl standart sapma değerleri (%RSD), her iki analit için kalibrasyon grafiğindeki en düşük konsantrasyon kullanılarak hesaplandı. Kobalta gelince, Fe-MNP-G2-OH-SPE-FAAS yöntemi 5,0 ile 250 µg L-1 arasında doğrusal olup, korelasyon katsayısı 0,9991 ve LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 1,1 ve 3,7 µg L^{-1}'dir. Böylece Fe-MNP-G2-OH-SPE-FAAS yöntemiyle FAAS'ın kobalt için tespit limiti yaklaşık 101 kat azaltıldı. Fe-MNP-G2-OH'nin sonuçları, Tablo 3.5'de görülebileceği gibi çıplak manyetik nanopartikülden 4,6 kat (kobalt), 4,4 kat (bakır) ve daha yüksekti.

Literatürdeki LOD değerlerine bakılarak benzer çalışmalarla bu çalışmadaki yöntemin analitik performansı karşılaştırılmıştır.

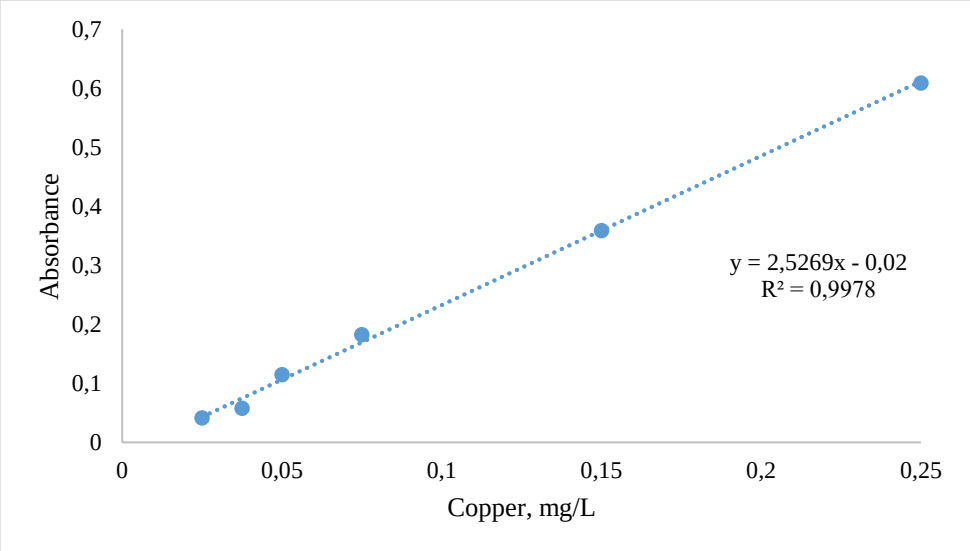
İlgili literatürde kobalt ve bakır için bildirilen LOD'ler sırasıyla 1,2 – 2,4 µg L^{-1} ve 1,5 – 220 µg L^{-1} aralığına düşmektedir. Buna göre önerdiğimiz çalışmanın performansının bakır için nispeten daha iyi olduğu söylenebilir [152-155] ve kobalt [156-158]. Ayrıca bakır ve kobalt tayini için rapor edilen diğer yayınlanmış çalışmalar Tablo 3.5'de verilmiştir. Bu sonuçlar, geliştirilen yöntemin LOD, LOQ ve %RSD değerlerinin literatürde bildirilen yöntemlere göre daha düşük veya nispeten yakın olduğunu göstermiştir.

3.4.10 Geri Kazanım Testleri

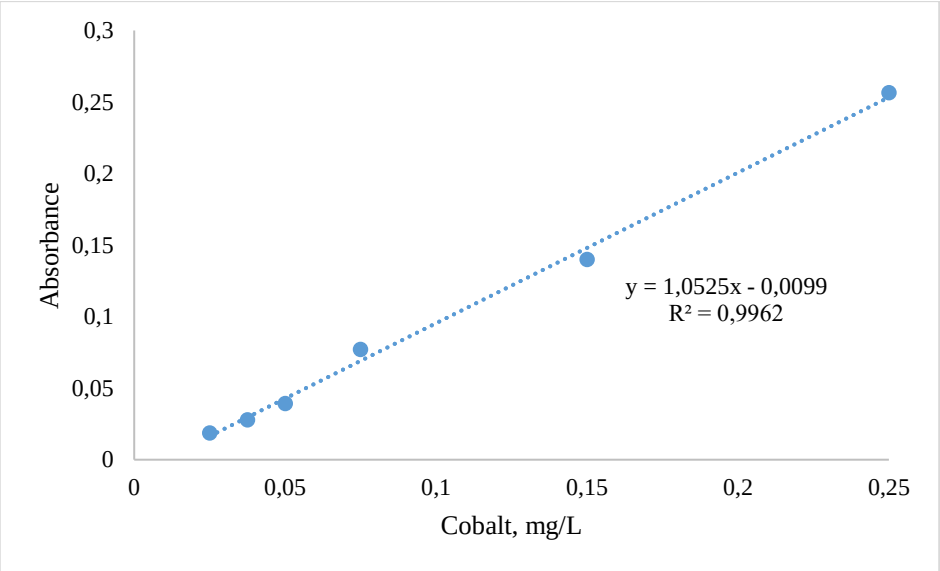
Geri kazanım deneyleri analitik yöntem geliştirmede son derece önemlidir çünkü bu deneyler önerilen analitik yöntemin çeşitli örnek matrislere uygulanabilirliğini

ve güvenilirliğini sağlar. Siyah çay ve yeşil çay içme suyuyla demlenerek hazırlandı.

Sade çay numunelerinde herhangibir analit tespit edilmedi. Analitler nihai konsantrasyonlarda (50, 75 ve 200 µg L^{-1}) eklendi ve eklenerek elde edilen numune çözeltilerine uygun Fe-MNP-G2-OH-SPE-FAAS yöntemi gerçekleştirildi. Çay örneklerinin kafein, vitaminler, polifenoller, amino asitler gibi bileşenleri ihtiva ettiği bilindiği için kalibrasyonlar katkılı çay örnekleri kullanılarak hazırlanmıştır. İlk olarak araştırılan analitleri içerisinde barındırmayan siyah çay ve yeşil çay ekstratları matris uyumlu 6 noktalı kalibrasyon standartlarını (25 – 250 µg L^{-1}) ve Şekil 3.24 ve Şekil 3.25'de verilen kalibrasyon grafiklerini hazırlamak için kullanıldı. Kobalt ve bakır için hesaplanan geri kazanım yüzdesi sonuçları sırasıyla %93 – %107 ve %97 – %101 aralığındaydı. Geri kazanım sonuçları Tablo 3.6'da özetlenmiştir ve geri kazanım yüzdesi sonuçlarnın uygun olduğu görülmektedir; Bu sonuçlar elde edilen analitik yöntemin, siyah çay ve yeşil çay örneklerinde bakır ve kobalt miktarının doğru şekilde belirlenebilmesi adına kullanılabileceği anlamına geliyor.



Şekil 3.24. Bakır için elde edilen matris eşleştirme kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.25 Kobalt için elde edilen matris eşleştirme kalibrasyon grafiği.

Tablo 3.6 Yeşil çaya ve siyah çaya eklenen bakır ve kobalt için matris eşleştirme yoluyla elde edilen yüzde iyileşme sonuçları.

Analit	**Ekleme konsantrasyonu, µg L^{-1}**	**%Geri Kazanım ± %RSD**	
		Green Tea	Black Tea
Kobalt	50	97.2 ± 1.1%	97.9 ± 7.7%
	75	101.9 ± 0.3%	101.1 ± 4.5%
	200	97.3 ± 0.6%	98.2 ± 5.9%
Bakır	50	101.2 ± 8.1%	102.4 ± 1.2%
	75	93.8 ± 0.4%	94.2 ± 1.1%
	200	107.8 ± 1.1%	93.0 ± 0.9%

Belirsizlikler: n = 3 için standart sapma.

4
SONUÇ

Dendrimer yapılarının metal adsorpsiyon etkisi DSPE-FAAS yöntemi ile analitik olarak incelenmiştir. Bu bağlamda Jeffamine çekirdeği amin sonlu veya fosfonat ester sonlu PAMAM G2 yapıları sentezlendi ve karakterize edildi. Dendrimerik yapıları manyetit ile kapsüllemek için yeni bir prosedür kullanıldı ve fosfonat ester veya amin gruplarına sahip MNP'ler üretilip karakterize edildi. Fosfonat ester fonksiyonel gruplu POEt-MNP'nin ve Jef-MNP içeren amin gruplu MNP'nin DSPE-FAAS yöntemiyle ekstraksiyon etkinliği çeşitli pH değerlerinde araştırıldı. Sonuç olarak Co^{2+} veya Cr^{3+} için fosfonat ester gruplarının amin gruplarına göre daha fazla adsorbe ettiği ve daha yüksek zenginleştirme faktörleri gösterdiği kaydedildi. DSPE-FAAS yöntemi ve cihaza bağlı parametreler POEt-MNP kullanılarak optimize edildi. Yöntemin her iki analite yönelik analitik performansı, ultra eser seviyelerde 2,0 ppb'den daha düşük tespit limitleri sağladı. FAAS yaklaşımıyla karşılaştırıldığında, bildirilen optimum yöntemin Cr^{3+} ve Co^{2+}'ya karşı sırasıyla 204 ve 110 kat daha duyarlı olduğu görüldü. Yöntemin uygulanabilirliği ve güvenilirliği İstanbul'un çeşitli yerlerinden toplanan musluk suyu örnekleri kullanılarak değerlendirildi. Tablo 3.3'te özetlenen geri kazanım sonuçları tamamen kabul edilebilir niteliktedir ve geliştirilen analitik yöntemin musluk suyundaki Cr^{3+} ve Co^{2+}'yi doğru bir şekilde ölçmek için kullanılabileceğini göstermektedir. Sonuç olarak geliştirilen POEt-MNP, FAAS'ın zayıf hassasiyetini önemli ölçüde artırdı ve gerçek numunelerden kaynaklanan girişim etkilerini ortadan kaldırabildiğini gösterdi. Açıklanan yöntem, analitik yöntemlerin basit, hızlı, uygun maliyetli, verimli ve çevre dostu olması gereken gereksinimlerini karşılamaktadır.

Sunulan çalışmada, PAMAM-G2-OH, Fe-MNP-G2-OH sorbenti elde edecek şekilde spesifik sentez prosedürü yoluyla kapsüllendi. Kapsülleme işlem ardından yapısal karakterizasyonu TGA, FTIR ve SEM kullanılarak elde edildi. Ayrıca Fe-MNP-G2-OH sorbentinin etkili şekilde sentezlenmesi ve karakterize edilmesi için toplam demir ve dendrimer molar oranları ile alakalı çeşitli optimizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen manyetik nanoparçacık sorbent olarak Fe-MNP-G2-OH-SPE yöntemi için kullanıldı. Ekstraksiyon verimliliğini ve absorbans

sinyallerini arttırmak amacıyla SPE yöntem parametreleri iki analit için de optimize edildi. Fe-MNP-G2-OH-SPE-FAAS yönteminin, FAAS yöntemiyle karşılaştırıldığında Cu^{2+} ve Co^{2+} için sırasıyla 230 ve 101 kat daha duyarlı olduğu bulundu. Ayrıca yöntemin uygulanabilirliği ve güvenilirliği, farklı konsantrasyonlara eklenen farklı çay örnekleri kullanılarak test edilmiş ve %100'e kabul edilebilirliği iyi sonuçlar elde edilmiştir. Sonuç olarak, geliştirilen Fe-MNP-G2-OH-SPE-FAAS yöntemi, FAAS yönteminin hassasiyetini arttırdı ve farklı çay örneklerinin bileşenlerinden kaynaklanan girişim etkilerinin üstesinden gelebildi. Bu çalışmada sunulan yöntem, eser seviyelerde bakır ve kobaltın belirlenmesi için hızlı, ucuz, verimli, basit ve yeşil bir analitik yaklaşımdır. Geliştirilen yöntem çay numunelerindeki diğer ağır metalleri de kapsayacak şekilde genişletilebilir. Ek olarak, sentezlenen sorbent, hedef analit(ler)in eser miktarda belirlenmesini sağlamak amacıyla diğer organik ve inorganik türlerin ekstraksiyonunda kullanılabilir.

KAYNAKÇA

[1] Y. Wu, H. Pang, Y. Liu, X. Wang, S. Yu, D. Fu, *et al.*, "Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review," *Environmental Pollution,* vol. 246, pp. 608-620, 2019/03/01/ 2019.

[2] R. Chakraborty, A. Asthana, A. K. Singh, B. Jain, and A. B. H. Susan, "Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry,* vol. 102, pp. 342-379, 2022/01/26 2022.

[3] B. Y. Z. Hiew, L. Y. Lee, X. J. Lee, S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Gan, S. S. Lim, *et al.*, "Review on synthesis of 3D graphene-based configurations and their adsorption performance for hazardous water pollutants," *Process Safety and Environmental Protection,* vol. 116, pp. 262-286, 2018/05/01/ 2018.

[4] R. Hasanzadeh, P. N. Moghadam, N. Bahri-Laleh, and M. Sillanpää, "Effective removal of toxic metal ions from aqueous solutions: 2-Bifunctional magnetic nanocomposite base on novel reactive PGMA-MAn copolymer@Fe3O4 nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 490, pp. 727-746, 2017/03/15/ 2017.

[5] G. V. S. R. Pavan Kumar, K. A. Malla, B. Yerra, and K. Srinivasa Rao, "Removal of Cu(II) using three low-cost adsorbents and prediction of adsorption using artificial neural networks," *Applied Water Science,* vol. 9, p. 44, 2019/03/16 2019.

[6] A. Razzaz, S. Ghorban, L. Hosayni, M. Irani, and M. Aliabadi, "Chitosan nanofibers functionalized by TiO2 nanoparticles for the removal of heavy metal ions," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* vol. 58, pp. 333-343, 2016/01/01/ 2016.

[7] M. R. Awual, M. M. Hasan, G. E. Eldesoky, M. A. Khaleque, M. M. Rahman, and M. Naushad, "Facile mercury detection and removal from aqueous media involving ligand impregnated conjugate nanomaterials," *Chemical Engineering Journal,* vol. 290, pp. 243-251, 2016/04/15/ 2016.

[8] Y. Shiying, X. Yichao, and W. Manqian, "Complexed heavy metal wastewater treatment: Decomplexation mechanisms based on advanced oxidation processes," *Progress in Chemistry,* vol. 31, p. 1187, 2019.

[9] H. Shi, J. Li, D. Shi, H. Shi, B. Feng, W. Li, *et al.*, "Combined reduction/precipitation, chemical oxidation, and biological aerated filter processes for treatment of electroplating wastewater," *Separation Science and Technology,* vol. 50, pp. 2303-2310, 2015.

[10] A. Bashir, L. A. Malik, S. Ahad, T. Manzoor, M. A. Bhat, G. Dar, *et al.*, "Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods," *Environmental Chemistry Letters,* vol. 17, pp. 729-754, 2019.

[11] C. Liu, T. Wu, P.-C. Hsu, J. Xie, J. Zhao, K. Liu, *et al.*, "Direct/alternating current electrochemical method for removing and recovering heavy metal

from water using graphene oxide electrode," *ACS nano*, vol. 13, pp. 6431-6437, 2019.

[12] W. S. Chai, J. Y. Cheun, P. S. Kumar, M. Mubashir, Z. Majeed, F. Banat, *et al.*, "A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application," *Journal of Cleaner Production*, vol. 296, p. 126589, 2021.

[13] X. Gao, C. Guo, J. Hao, Z. Zhao, H. Long, and M. Li, "Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives," *International journal of biological macromolecules*, vol. 164, pp. 4423-4434, 2020.

[14] S. S. Kolluru, S. Agarwal, S. Sireesha, I. Sreedhar, and S. R. Kale, "Heavy metal removal from wastewater using nanomaterials-process and engineering aspects," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 150, pp. 323-355, 2021.

[15] D. H. Chen, "Special issue on nanomaterials for adsorptive removal of contaminants from aqueous solutions (Nano-adsorbents)," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 112, pp. 1-3, 2020.

[16] Z. Chu, P. Zheng, Y. Yang, C. Wang, and Z. Yang, "Compressible nanowood/polymer composite adsorbents for wastewater purification applications," *Composites Science and Technology*, vol. 198, p. 108320, 2020.

[17] H. Zhou, H. Zhu, F. Xue, H. He, and S. Wang, "Cellulose-based amphoteric adsorbent for the complete removal of low-level heavy metal ions via a specialization and cooperation mechanism," *Chemical Engineering Journal*, vol. 385, p. 123879, 2020.

[18] C. L. Vieira, F. O. S. Neto, V. H. Carvalho-Silva, and R. Signini, "Design of apolar chitosan-type adsorbent for removal of Cu (II) and Pb (II): An experimental and DFT viewpoint of the complexation process," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, p. 103070, 2019.

[19] E. Abbasi, S. F. Aval, A. Akbarzadeh, M. Milani, H. T. Nasrabadi, S. W. Joo, *et al.*, "Dendrimers: synthesis, applications, and properties," *Nanoscale research letters*, vol. 9, pp. 1-10, 2014.

[20] M. A. Mintzer and M. W. Grinstaff, "Biomedical applications of dendrimers: a tutorial," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, pp. 173-190, 2011.

[21] D. Astruc, E. Boisselier, and C. Ornelas, "Dendrimers designed for functions: from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, photonics, and nanomedicine," *Chemical reviews*, vol. 110, pp. 1857-1959, 2010.

[22] N. Priyadarshini and P. Ilaiyaraja, "Adsorption of U (VI) and Th (IV) from simulated nuclear waste using PAMAM and DGA functionalized PAMAM dendron grafted styrene divinylbenzene chelating resins," *Chemical Papers*, vol. 73, pp. 2879-2884, 2019.

[23] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, *et al.*, "A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules," *Polymer journal,* vol. 17, pp. 117-132, 1985.

[24] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, and W. A. Goddard III, "Starburst dendrimers: molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter," *Angewandte Chemie International Edition in English,* vol. 29, pp. 138-175, 1990.

[25] D. Baskın, Ö. Yılmaz, M. N. Islam, M. Tülü, İ. Koyuncu, and T. Eren, "Metal adsorption properties of multi-functional PAMAM dendrimer based gels," *Journal of Polymer Science,* vol. 59, pp. 1540-1555, 2021.

[26] R. Qu, Y. Niu, C. Sun, C. Ji, C. Wang, and G. Cheng, "Syntheses, characterization, and adsorption properties for metal ions of silica-gel functionalized by ester-and amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymer," *Microporous and mesoporous materials,* vol. 97, pp. 58-65, 2006.

[27] Y. I. Aristov, "Challenging offers of material science for adsorption heat transformation: A review," *Applied Thermal Engineering,* vol. 50, pp. 1610-1618, 2013.

[28] T. D. Pham, V. P. Bui, T. N. Pham, T. M. D. Le, K. T. Nguyen, V. H. Bui, *et al.*, "Adsorptive removal of anionic azo dye new coccine using silica and silica-gel with surface modification by polycation," *Polymers,* vol. 13, p. 1536, 2021.

[29] Y. Zhang, R. Qu, T. Xu, Y. Zhang, C. Sun, C. Ji, *et al.*, "Fabrication of triethylenetetramine terminal hyperbranched dendrimer-like polymer modified silica gel and its prominent recovery toward Au (III)," *Frontiers in Chemistry,* vol. 7, p. 577, 2019.

[30] M. Barakat, M. Ramadan, J. Kuhn, and H. Woodcock, "Equilibrium and kinetics of Pb2+ adsorption from aqueous solution by dendrimer/titania composites," *Desalination and Water Treatment,* vol. 52, pp. 5869-5875, 2014.

[31] W. Qin, G. Qian, H. Tao, J. Wang, J. Sun, X. Cui, *et al.*, "Adsorption of Hg (II) ions by PAMAM dendrimers modified attapulgite composites," *Reactive and Functional Polymers,* vol. 136, pp. 75-85, 2019.

[32] I. J. Joye and D. J. McClements, "Biopolymer-based nanoparticles and microparticles: Fabrication, characterization, and application," *Current opinion in colloid & interface science,* vol. 19, pp. 417-427, 2014.

[33] C. Wang, T. Yokota, and T. Someya, "Natural biopolymer-based biocompatible conductors for stretchable bioelectronics," *Chemical Reviews,* vol. 121, pp. 2109-2146, 2021.

[34] G. A. Martău, M. Mihai, and D. C. Vodnar, "The use of chitosan, alginate, and pectin in the biomedical and food sector—biocompatibility, bioadhesiveness, and biodegradability," *Polymers,* vol. 11, p. 1837, 2019.

[35] H. Musarurwa and N. T. Tavengwa, "Application of carboxymethyl polysaccharides as bio-sorbents for the sequestration of heavy metals in aquatic environments," *Carbohydrate polymers,* vol. 237, p. 116142, 2020.

[36] J. Zhao, X. Zhang, X. He, M. Xiao, W. Zhang, and C. Lu, "A super biosorbent from dendrimer poly (amidoamine)-grafted cellulose nanofibril aerogels for effective removal of Cr (VI)," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 14703-14711, 2015.

[37] R. Qu, C. Sun, C. Ji, C. Wang, H. Chen, Y. Niu, *et al.*, "Preparation and metal-binding behaviour of chitosan functionalized by ester-and amino-terminated hyperbranched polyamidoamine polymers," *Carbohydrate research*, vol. 343, pp. 267-273, 2008.

[38] Y. Wang and Q. Lu, "Dendrimer functionalized nanocrystalline cellulose for Cu (II) removal," *Cellulose*, vol. 27, pp. 2173-2187, 2020.

[39] Z. Zarghami, A. Akbari, A. M. Latifi, and M. A. Amani, "Design of a new integrated chitosan-PAMAM dendrimer biosorbent for heavy metals removing and study of its adsorption kinetics and thermodynamics," *Bioresource technology*, vol. 205, pp. 230-238, 2016.

[40] Z. Yin, L. Zhu, F. Mo, S. Li, D. Hu, R. Chu, *et al.*, "Preparation of biochar grafted with amino-riched dendrimer by carbonization, magnetization and functional modification for enhanced copper removal," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 121, pp. 349-359, 2021.

[41] M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, S. Iravani, and R. S. Varma, "Carbon-based sustainable nanomaterials for water treatment: state-of-art and future perspectives," *Chemosphere*, vol. 263, p. 128005, 2021.

[42] C.-S. Jon, L.-Y. Meng, and D. Li, "Recent review on carbon nanomaterials functionalized with ionic liquids in sample pretreatment application," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 120, p. 115641, 2019.

[43] F. E. Peer, N. Bahramifar, and H. Younesi, "Removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solution by polyamidoamine dendrimer grafted magnetic graphene oxide nanosheets," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 87, pp. 225-240, 2018.

[44] A. Kommu, V. Velachi, M. N. l. D. Cordeiro, and J. K. Singh, "Removal of Pb (II) ion using PAMAM dendrimer grafted graphene and graphene oxide surfaces: a molecular dynamics study," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 121, pp. 9320-9329, 2017.

[45] M. Tao, L. Xue, F. Liu, and L. Jiang, "An intelligent superwetting PVDF membrane showing switchable transport performance for oil/water separation," *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 2943-2948, 2014.

[46] W. F. Yong and H. Zhang, "Recent advances in polymer blend membranes for gas separation and pervaporation," *Progress in Materials Science*, vol. 116, p. 100713, 2021.

[47] C. Wang, J. Shen, J. Zhu, C. Bo, and Y. Wei, "Tetrazole-functionalized cation-exchange membrane adsorbers with high binding capacity and unique separation feature for protein," *Journal of Chromatography B*, vol. 1097, pp. 18-26, 2018.

[48] R. I. Boysen, L. J. Schwarz, D. V. Nicolau, and M. T. Hearn, "Molecularly imprinted polymer membranes and thin films for the separation and sensing

of biomacromolecules," *Journal of separation science,* vol. 40, pp. 314-335, 2017.

[49] L.-F. Ren, M. Adeel, J. Li, C. Xu, Z. Xu, X. Zhang, *et al.*, "Phenol separation from phenol-laden saline wastewater by membrane aromatic recovery system-like membrane contactor using superhydrophobic/organophilic electrospun PDMS/PMMA membrane," *Water research,* vol. 135, pp. 31-43, 2018.

[50] X. Wang, Y. Li, X. Lu, W. Xu, W. Zhao, and L. Wang, "Fabrication and characterization of novel polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes for separation of Cr (VI) from wastewater," *Adsorption Science & Technology,* vol. 34, pp. 526-537, 2016.

[51] J. Zhang, Z. Xu, W. Mai, C. Min, B. Zhou, M. Shan, *et al.*, "Improved hydrophilicity, permeability, antifouling and mechanical performance of PVDF composite ultrafiltration membranes tailored by oxidized low-dimensional carbon nanomaterials," *Journal of Materials Chemistry A,* vol. 1, pp. 3101-3111, 2013.

[52] X. Zhang, Y. Qin, G. Zhang, Y. Zhao, C. Lv, X. Liu, *et al.*, "Preparation of PVDF/hyperbranched-nano-palygorskite composite membrane for efficient removal of heavy metal ions," *Polymers,* vol. 11, p. 156, 2019.

[53] H. Sun, X. Zhang, Y. He, D. Zhang, X. Feng, Y. Zhao, *et al.*, "Preparation of PVDF-g-PAA-PAMAM membrane for efficient removal of copper ions," *Chemical Engineering Science,* vol. 209, p. 115186, 2019.

[54] M. R. Kotte, A. T. Kuvarega, M. Cho, B. B. Mamba, and M. S. Diallo, "Mixed matrix PVDF membranes with in situ synthesized PAMAM dendrimer-like particles: a new class of sorbents for Cu (II) recovery from aqueous solutions by ultrafiltration," *Environmental Science & Technology,* vol. 49, pp. 9431-9442, 2015.

[55] F. H. H. Abdellatif and M. M. Abdellatif, "Bio-based i-carrageenan aerogels as efficient adsorbents for heavy metal ions and acid dye from aqueous solution," *Cellulose,* vol. 27, pp. 441-453, 2020.

[56] M. M. Abdellatif, F. H. H. Abdellatif, and S. Ibrahim, "The utilization of cross-linked gelatin/PAMAM aerogels as heavy metal ions bio-adsorbents from aqueous solutions," *Polymer Bulletin,* pp. 1-18, 2022.

[57] T. Fu, Y. Niu, Y. Zhou, K. Wang, Q. Mu, R. Qu, *et al.*, "Adsorption of Mn (II) from aqueous solution by silica-gel supported polyamidoamine dendrimers: Experimental and DFT study," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* vol. 97, pp. 189-199, 2019.

[58] K. Wu, L. Luan, J. Xing, S. Ma, Z. Xue, W. Xu, *et al.*, "Removal of Zn (II) and Co (II) from N, N-dimethylformamide by polyamidoamine dendrimers decorated silica: Performance and mechanism," *Journal of Molecular Liquids,* vol. 308, p. 113073, 2020.

[59] B. Ren, K. Wang, B. Zhang, H. Li, Y. Niu, H. Chen, *et al.*, "Adsorption behavior of PAMAM dendrimers functionalized silica for Cd (II) from aqueous solution: Experimental and theoretical calculation," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* vol. 101, pp. 80-91, 2019.

[60] C. Sun, F. Ma, G. Zhang, R. Qu, and Y. Zhang, "Removal of mercury ions from ethanol solution using silica gel functionalized with amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers: kinetics and equilibrium studies," *Journal of Chemical & Engineering Data,* vol. 56, pp. 4407-4415, 2011.

[61] Y. Niu, R. Qu, C. Sun, C. Wang, H. Chen, C. Ji, *et al.*, "Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by silica-gel supported hyperbranched polyamidoamine dendrimers," *Journal of Hazardous Materials,* vol. 244, pp. 276-286, 2013.

[62] N. He, H. Li, C. Cheng, H. Dong, X. Lu, J. Wen, *et al.*, "Enhanced marine applicability of adsorbent for uranium via synergy of hyperbranched poly (amido amine) and amidoxime groups," *Chemical Engineering Journal,* vol. 395, p. 125162, 2020.

[63] L. Luan, B. Tang, Y. Liu, W. Xu, Y. Liu, A. Wang, *et al.*, "Direct synthesis of sulfur-decorating PAMAM dendrimer/mesoporous silica for enhanced Hg (II) and Cd (II) adsorption," *Langmuir,* vol. 38, pp. 698-710, 2022.

[64] W. Qiao, P. Zhang, L. Sun, S. Ma, W. Xu, S. Xu, *et al.*, "Adsorption performance and mechanism of Schiff base functionalized polyamidoamine dendrimer/silica for aqueous Mn (II) and Co (II)," *Chinese Chemical Letters,* vol. 31, pp. 2742-2746, 2020.

[65] H.-R. Kim, D. W. Boukhvalov, S.-J. Lee, and J.-W. Park, "Computational calculation identified optimal binding sites in nano-sized magnetic-cored dendrimer," *Chemosphere,* vol. 210, pp. 287-295, 2018.

[66] Z. Ji, H. Sun, Y. Zhu, D. Zhang, L. Wang, F. Dai, *et al.*, "Enhanced selective removal of lead ions using a functionalized PAMAM@ UiO-66-NH2 nanocomposite: Experiment and mechanism," *Microporous and Mesoporous Materials,* vol. 328, p. 111433, 2021.

[67] S. Pan, H. Shen, Q. Xu, J. Luo, and M. Hu, "Surface mercapto engineered magnetic Fe3O4 nanoadsorbent for the removal of mercury from aqueous solutions," *Journal of colloid and interface science,* vol. 365, pp. 204-212, 2012.

[68] Y. Niu, J. Yang, R. Qu, Y. Gao, N. Du, H. Chen, *et al.*, "Synthesis of silica-gel-supported sulfur-capped PAMAM dendrimers for efficient Hg (II) adsorption: experimental and DFT study," *Industrial & Engineering Chemistry Research,* vol. 55, pp. 3679-3688, 2016.

[69] S. Ghodsi, M. Behbahani, M. Y. Badi, M. Ghambarian, H. R. Sobhi, and A. Esrafili, "A new dendrimer-functionalized magnetic nanosorbent for the efficient adsorption and subsequent trace measurement of Hg (II) ions in wastewater samples," *Journal of Molecular Liquids,* vol. 323, p. 114472, 2021.

[70] Y. Jiang, Q. Gao, H. Yu, Y. Chen, and F. Deng, "Intensively competitive adsorption for heavy metal ions by PAMAM-SBA-15 and EDTA-PAMAM-SBA-15 inorganic–organic hybrid materials," *Microporous and Mesoporous Materials,* vol. 103, pp. 316-324, 2007.

[71] Q. Cao, Y. Liu, C. Wang, and J. Cheng, "Phosphorus-modified poly (styrene-co-divinylbenzene)–PAMAM chelating resin for the adsorption of uranium (VI) in aqueous," *Journal of hazardous materials,* vol. 263, pp. 311-321, 2013.

[72] Y.-c. Liu, X.-n. Li, C.-z. Wang, X. Kong, and L.-z. Zhoug, "Poly (styrene-co-divinylbenzene)-PAMAM-IDA chelating resin: Synthesis, characterization and application for Ni (II) removal in aqueous," *Journal of Central South University,* vol. 21, pp. 3479-3484, 2014.

[73] A. Zarei, S. Saedi, and F. Seidi, "Synthesis and application of Fe3O4@ SiO2@ carboxyl-terminated PAMAM dendrimer nanocomposite for heavy metal removal," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,* vol. 28, pp. 2835-2843, 2018.

[74] P. Ilaiyaraja, A. S. Deb, D. Ponraju, S. M. Ali, and B. Venkatraman, "Surface engineering of PAMAM-SDB chelating resin with diglycolamic acid (DGA) functional group for efficient sorption of U (VI) and Th (IV) from aqueous medium," *Journal of hazardous materials,* vol. 328, pp. 1-11, 2017.

[75] L. Luan, B. Tang, S. Ma, L. Sun, W. Xu, A. Wang, *et al.,* "Removal of aqueous Zn (II) and Ni (II) by Schiff base functionalized PAMAM dendrimer/silica hybrid materials," *Journal of Molecular Liquids,* vol. 330, p. 115634, 2021.

[76] H. Braus, F. Middleton, and G. Walton, "Orangic chemical compounds in raw and filtered surface waters," *Analytical Chemistry,* vol. 23, pp. 1160-1164, 1951.

[77] A. Żwir-Ferenc and M. Biziuk, "Solid Phase Extraction Technique--Trends, Opportunities and Applications," *Polish Journal of Environmental Studies,* vol. 15, 2006.

[78] T. Nema, E. Chan, and P. Ho, "Application of silica-based monolith as solid phase extraction cartridge for extracting polar compounds from urine," *Talanta,* vol. 82, pp. 488-494, 2010.

[79] J. Płotka-Wasylka, N. Szczepańska, M. de La Guardia, and J. Namieśnik, "Modern trends in solid phase extraction: new sorbent media," *TrAC Trends in Analytical Chemistry,* vol. 77, pp. 23-43, 2016.

[80] N. Abd-Talib, S. Mohd-Setapar, and A. Khamis, "The benefits and limitations of methods development in solid phase extraction: Mini review," *Jurnal Teknologi (Sciences and Engineering),* vol. 69, pp. 69-72, 2014.

[81] J. Soares da Silva Burato, D. A. Vargas Medina, A. L. de Toffoli, E. Vasconcelos Soares Maciel, and F. Mauro Lanças, "Recent advances and trends in miniaturized sample preparation techniques," *Journal of Separation Science,* vol. 43, pp. 202-225, 2020/01/01 2020.

[82] S. A. Khatibi, S. Hamidi, and M. R. Siahi-Shadbad, "Current trends in sample preparation by solid-phase extraction techniques for the determination of antibiotic residues in foodstuffs: a review," *Critical Reviews in Food Science and Nutrition,* vol. 61, pp. 3361-3382, 2021/11/13 2021.

[83] M. J. Trujillo-Rodríguez, I. Pacheco-Fernández, I. Taima-Mancera, J. H. A. Díaz, and V. Pino, "Evolution and current advances in sorbent-based microextraction configurations," *Journal of Chromatography A,* vol. 1634, p. 461670, 2020/12/20/ 2020.

[84] N. Reyes-Garcés, E. Gionfriddo, G. A. Gómez-Ríos, M. N. Alam, E. Boyacı, B. Bojko, *et al.*, "Advances in Solid Phase Microextraction and Perspective on Future Directions," *Analytical Chemistry,* vol. 90, pp. 302-360, 2018/01/02 2018.

[85] J. Płotka-Wasylka, N. Jatkowska, M. Paszkiewicz, M. Caban, M. Y. Fares, A. Dogan, *et al.*, "Miniaturized Solid Phase Extraction techniques for different kind of pollutants analysis: State of the art and future perspectives – PART 1," *TrAC Trends in Analytical Chemistry,* vol. 162, p. 117034, 2023/05/01/ 2023.

[86] F. Pena-Pereira, I. Lavilla, and C. Bendicho, "Greening sample preparation: An overview of cutting-edge contributions," *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry,* vol. 30, p. 100481, 2021/08/01/ 2021.

[87] J. Sánchez-González, S. Odoardi, A. M. Bermejo, P. Bermejo-Barrera, F. S. Romolo, A. Moreda-Piñeiro, *et al.*, "Development of a micro-solid-phase extraction molecularly imprinted polymer technique for synthetic cannabinoids assessment in urine followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry," *Journal of Chromatography A,* vol. 1550, pp. 8-20, 2018/05/18/ 2018.

[88] P. Forbes, "Green sample preparation methods in the environmental monitoring of aquatic organic pollutants," *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry,* vol. 31, p. 100500, 2021/10/01/ 2021.

[89] J. Sánchez-González, S. García-Carballal, P. Cabarcos, M. J. Tabernero, P. Bermejo-Barrera, and A. Moreda-Piñeiro, "Determination of cocaine and its metabolites in plasma by porous membrane-protected molecularly imprinted polymer micro-solid-phase extraction and liquid chromatography—tandem mass spectrometry," *Journal of Chromatography A,* vol. 1451, pp. 15-22, 2016/06/17/ 2016.

[90] M. Lashgari and H. K. Lee, "Micro-solid phase extraction of perfluorinated carboxylic acids from human plasma," *Journal of Chromatography A,* vol. 1432, pp. 7-16, 2016/02/05/ 2016.

[91] M. Sajid, C. Basheer, K. Narasimhan, M. Choolani, and H. K. Lee, "Application of microwave-assisted micro-solid-phase extraction for determination of parabens in human ovarian cancer tissues," *Journal of Chromatography B,* vol. 1000, pp. 192-198, 2015/09/01/ 2015.

[92] G. Gao, Y. Xing, T. Liu, J. Wang, and X. Hou, "UiO-66(Zr) as sorbent for porous membrane protected micro-solid-phase extraction androgens and progestogens in environmental water samples coupled with LC-MS/MS analysis: The application of experimental and molecular simulation method," *Microchemical Journal,* vol. 146, pp. 126-133, 2019/05/01/ 2019.

[93] L. Wang, X. Zang, C. Wang, and Z. Wang, "Graphene oxide as a micro-solid-phase extraction sorbent for the enrichment of parabens from water

and vinegar samples," *Journal of Separation Science*, vol. 37, pp. 1656-1662, 2014.

[94] X.-Y. Yin, Y.-M. Luo, J.-J. Fu, Y.-Q. Zhong, and Q.-S. Liu, "Determination of hyperoside and isoquercitrin in rat plasma by membrane-protected micro-solid-phase extraction with high-performance liquid chromatography," *Journal of Separation Science*, vol. 35, pp. 384-391, 2012.

[95] M. N. H. Rozaini, N. Yahaya, B. Saad, S. Kamaruzaman, and N. S. M. Hanapi, "Rapid ultrasound assisted emulsification micro-solid phase extraction based on molecularly imprinted polymer for HPLC-DAD determination of bisphenol A in aqueous matrices," *Talanta*, vol. 171, pp. 242-249, 2017/08/15/ 2017.

[96] A. Chisvert, S. Cárdenas, and R. Lucena, "Dispersive micro-solid phase extraction," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 112, pp. 226-233, 2019/03/01/ 2019.

[97] P. J. Robinson, P. Dunnill, and M. D. Lilly, "The properties of magnetic supports in relation to immobilized enzyme reactors," *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 15, pp. 603-606, 1973/05/01 1973.

[98] P. Wikström, S. Flygare, A. Gröndalen, and P.-O. Larsson, "Magnetic aqueous two-phase separation: A new technique to increase rate of phase-separation, using dextran-ferrofluid or larger iron oxide particles," *Analytical Biochemistry*, vol. 167, pp. 331-339, 1987/12/01/ 1987.

[99] P. H. Towler, J. D. Smith, and D. R. Dixon, "Magnetic recovery of radium, lead and polonium from seawater samples after preconcentration on a magnetic adsorbent of manganese dioxide coated magnetite," *Analytica Chimica Acta*, vol. 328, pp. 53-59, 1996/07/22/ 1996.

[100] M. Šafaříková and I. Šafařík, "Magnetic solid-phase extraction," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 194, pp. 108-112, 1999.

[101] K. Aguilar-Arteaga, J. A. Rodriguez, and E. Barrado, "Magnetic solids in analytical chemistry: A review," *Analytica Chimica Acta*, vol. 674, pp. 157-165, 2010/08/03/ 2010.

[102] H. Bagheri, A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, and H. Khoshsafar, "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*, vol. 97, pp. 87-95, 2012/08/15/ 2012.

[103] A. Henglein, "Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles," *Chemical Reviews*, vol. 89, pp. 1861-1873, 1989/12/01 1989.

[104] Y. Zhai, S. e. Duan, Q. He, X. Yang, and Q. Han, "Solid phase extraction and preconcentration of trace mercury(II) from aqueous solution using magnetic nanoparticles doped with 1,5-diphenylcarbazide," *Microchimica Acta*, vol. 169, pp. 353-360, 2010/06/01 2010.

[105] L. Chen and B. Li, "Application of magnetic molecularly imprinted polymers in analytical chemistry," *Analytical Methods*, vol. 4, pp. 2613-2621, 2012.

[106] H.-m. Jiang, Z.-p. Yan, Y. Zhao, X. Hu, and H.-z. Lian, "Zincon-immobilized silica-coated magnetic Fe3O4 nanoparticles for solid-phase extraction and determination of trace lead in natural and drinking waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry," *Talanta,* vol. 94, pp. 251-256, 2012/05/30/ 2012.

[107] Y. Hou, J. Yu, and S. Gao, "Solvothermal reduction synthesis and characterization of superparamagnetic magnetite nanoparticles," *Journal of Materials Chemistry,* vol. 13, pp. 1983-1987, 2003.

[108] J. L. Lyon, D. A. Fleming, M. B. Stone, P. Schiffer, and M. E. Williams, "Synthesis of Fe oxide core/Au shell nanoparticles by iterative hydroxylamine seeding," *Nano letters,* vol. 4, pp. 719-723, 2004.

[109] J.-P. Jolivet and E. Tronc, "Interfacial electron transfer in colloidal spinel iron oxide. Conversion of Fe3O4-γFe2O3 in aqueous medium," *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 125, pp. 688-701, 1988/10/01/ 1988.

[110] Y. Wang, X. Luo, J. Tang, X. Hu, Q. Xu, and C. Yang, "Extraction and preconcentration of trace levels of cobalt using functionalized magnetic nanoparticles in a sequential injection lab-on-valve system with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry," *Analytica Chimica Acta,* vol. 713, pp. 92-96, 2012/02/03/ 2012.

[111] G. Cheng, M. He, H. Peng, and B. Hu, "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,* vol. 88, pp. 507-515, 2012/01/15/ 2012.

[112] P.-L. Lee, Y.-C. Sun, and Y.-C. Ling, "Magnetic nano-adsorbent integrated with lab-on-valve system for trace analysis of multiple heavy metals," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry,* vol. 24, pp. 320-327, 2009.

[113] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 60, pp. 309-319, 1938/02/01 1938.

[114] Y. Li, Y.-F. Huang, Y. Jiang, B.-l. Tian, F. Han, and X.-P. Yan, "Displacement solid-phase extraction on mercapto-functionalized magnetite microspheres for inductively coupled plasma mass spectrometric determination of trace noble metals," *Analytica Chimica Acta,* vol. 692, pp. 42-49, 2011/04/29/ 2011.

[115] G. C. Silva, F. S. Almeida, A. M. Ferreira, and V. S. T. Ciminelli, "Preparation and application of a magnetic composite (Mn3O4/Fe3O4) for removal of As (III) from aqueous solutions," *Materials Research,* vol. 15, pp. 403-408, 2012.

[116] A. S. Ertürk, M. Gürbüz, and M. Tülü, "New-generation Jeffamine® D230 core amine, TRIS and carboxylterminated PAMAM dendrimers: Synthesis, characterization and the solubility application for a model NSAID drug Ibuprofen," *Marmara Pharmaceutical Journal,* vol. 21, pp. 385-385, 04/01 2017.

[117] D. Avci and L. J. Mathias, "Synthesis and photopolymerizations of phosphate-containing acrylate/(di)methacrylate monomers from 3-

(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate," *Polymer Bulletin,* vol. 54, pp. 11-19, 2005/05/01 2005.

[118] S. Ahsan and C. Rao, "The role of surface charge in the desolvation process of gelatin: Implications in nanoparticle synthesis and modulation of drug release," *International Journal of Nanomedicine,* vol. Volume 12, pp. 795-808, 01/24 2017.

[119] G. López-Téllez, P. Balderas-Hernández, C. E. Barrera-Díaz, A. R. Vilchis-Nestor, G. Roa-Morales, and B. Bilyeu, "Green method to form iron oxide nanorods in orange peels for chromium(VI) reduction," *J Nanosci Nanotechnol,* vol. 13, pp. 2354-61, Mar 2013.

[120] D. A. Tomalia and J. M. J. Fréchet, "Discovery of dendrimers and dendritic polymers: A brief historical perspective*," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,* vol. 40, pp. 2719-2728, 2002/08/15 2002.

[121] M. N. Islam, B. Aksu, M. Güncü, M. Gallei, M. Tulu, and T. Eren, "Amphiphilic water soluble cationic ring opening metathesis copolymer as an antibacterial agent," *Journal of Polymer Science,* vol. 58, pp. 872-884, 2020/03/15 2020.

[122] D. Baskın, Ö. Yılmaz, M. N. Islam, M. Tülü, İ. Koyuncu, and T. Eren, "Metal adsorption properties of multi-functional PAMAM dendrimer based gels," *Journal of Polymer Science,* vol. 59, pp. 1540-1555, 2021/07/15 2021.

[123] M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, "Dendritic Nanoreactors Encapsulating Pd Particles for Substrate-Specific Hydrogenation of Olefins," *Nano Letters,* vol. 2, pp. 999-1002, 2002/09/01 2002.

[124] K. R. Gopidas, J. K. Whitesell, and M. A. Fox, "Nanoparticle-Cored Dendrimers: Synthesis and Characterization," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 125, pp. 6491-6502, 2003/05/01 2003.

[125] P. J. Pellechia, J. Gao, Y. Gu, H. J. Ploehn, and C. J. Murphy, "Platinum Ion Uptake by Dendrimers: An NMR and AFM Study," *Inorganic Chemistry,* vol. 43, pp. 1421-1428, 2004/02/01 2004.

[126] C. Ornelas, L. Salmon, J. Ruiz Aranzaes, and D. Astruc, "Catalytically efficient palladium nanoparticles stabilized by “click” ferrocenyl dendrimers," *Chemical Communications,* pp. 4946-4948, 2007.

[127] M. V. Gomez, J. Guerra, A. H. Velders, and R. M. Crooks, "NMR Characterization of Fourth-Generation PAMAM Dendrimers in the Presence and Absence of Palladium Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 131, pp. 341-350, 2009/01/14 2009.

[128] Y. Harinath, D. H. K. Reddy, L. S. Sharma, and K. Seshaiah, "Development of hyperbranched polymer encapsulated magnetic adsorbent (Fe3O4@SiO2–NH2-PAA) and its application for decontamination of heavy metal ions," *Journal of Environmental Chemical Engineering,* vol. 5, pp. 4994-5001, 2017/10/01/ 2017.

[129] H. Akbari, M. Gholami, H. Akbari, A. Adibzadeh, L. Taghavi, B. Hayati, *et al.*, "Poly (amidoamine) generation 6 functionalized Fe3O4@SiO2/GPTMS core–shell magnetic NPs as a new adsorbent for Arsenite adsorption: kinetic, isotherm and thermodynamic studies," *Journal of Environmental Health Science and Engineering,* vol. 18, 03/18 2020.

[130] S. Zhu, M. A. Khan, T. Kameda, H. Xu, F. Wang, M. Xia, *et al.*, "New insights into the capture performance and mechanism of hazardous metals Cr3+ and Cd2+ onto an effective layered double hydroxide based material," *Journal of Hazardous Materials,* vol. 426, p. 128062, 2022/03/15/ 2022.

[131] V. Beaugeard, J. Muller, A. Graillot, X. Ding, J.-J. Robin, and S. Monge, "Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review," *Reactive and Functional Polymers,* vol. 152, p. 104599, 04/01 2020.

[132] E. Ugwu, O. Tursunov, D. Kodirov, L. Shaker, A. Al-Amiery, I. Yangibaeva, *et al.*, "Adsorption mechanisms for heavy metal removal using low cost adsorbents: A review," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, p. 012166.

[133] M. Maslova, V. Ivanenko, P. Evstropova, N. Mudruk, and L. Gerasimova, "Investigation on Purification of Saturated LiNO3 Solution Using Titanium Phosphate Ion Exchanger: Kinetics Study," *International Journal of Molecular Sciences,* vol. 23, p. 13416, 11/02 2022.

[134] G. Karimipour, M. Ghaedi, R. Sahraei, A. Daneshfar, and M. N. Biyareh, "Modification of Gold Nanoparticle Loaded on Activated Carbon with Bis(4-methoxysalicylaldehyde)-1,2-Phenylenediamine as New Sorbent for Enrichment of Some Metal Ions," *Biological Trace Element Research,* vol. 145, pp. 109-117, 2012/01/01 2012.

[135] M. Khajeh and E. Sanchooli, "Synthesis and evaluation of silver nanoparticles material for solid phase extraction of cobalt from water samples," *Applied Nanoscience,* vol. 1, pp. 205-209, 2011/12/01 2011.

[136] V. Dos Santos Azevedo Leite, B. G. L. de Jesus, V. G. de Oliveira Duarte, V. R. L. Constantino, C. M. S. Izumi, J. Tronto, *et al.*, "Determination of chromium (VI) by dispersive solid-phase extraction using dissolvable Zn-Al layered double hydroxide intercalated with l-Alanine as adsorbent," *Microchemical Journal,* vol. 146, pp. 650-657, 2019/05/01/ 2019.

[137] Y.-W. Wu, J. Zhang, J.-F. Liu, L. Chen, Z.-L. Deng, M.-X. Han, *et al.*, "Fe3O4@ZrO2 nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples," *Applied Surface Science,* vol. 258, pp. 6772-6776, 2012/07/01/ 2012.

[138] Ahsan, S., & Rao, C. (2017). The role of surface charge in the desolvation process of gelatin: Implications in nanoparticle synthesis and modulation of drug release. *Int J Nanomedicine, Volume 12*, 795-808.

[139] López-Téllez, G., Balderas-Hernández, P., Barrera-Díaz, C. E., Vilchis-Nestor, A. R., Roa-Morales, G., & Bilyeu, B. (2013). Green method to form iron oxide nanorods in orange peels for chromium(VI) reduction. *J Nanosci Nanotechnol, 13*(3), 2354-2361.

[140] Gopidas, K. R., Whitesell, J. K., & Fox, M. A. (2003). Nanoparticle-Cored Dendrimers: Synthesis and Characterization. *Journal of the American Chemical Society*, *125*(21), 6491-6502.

[141] Alnaimat, A. S., Barciela-Alonso, M. C., Herbello-Hermelo, P., Domínguez-González, R., & Bermejo-Barrera, P. (2021). In vitro assessment of major and trace element bioaccessibility in tea samples. *Talanta*, 225, 122083.

[142] Akbari, H., Gholami, M., Akbari, H., Adibzadeh, A., Taghavi, L., Hayati, B., & Nazari, S. (2020). Poly (amidoamine) generation 6 functionalized Fe3O4@SiO2/GPTMS core–shell magnetic NPs as a new adsorbent for Arsenite adsorption: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, *18*.

[143] Harinath, Y., Reddy, D. H. K., Sharma, L. S., & Seshaiah, K. (2017). Development of hyperbranched polymer encapsulated magnetic adsorbent (Fe3O4@SiO2–NH2-PAA) and its application for decontamination of heavy metal ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *5*(5), 4994-5001.

[144] Afshar, E. A., & Taher, M. A. (2022). New fabrication of CuFe2O4/PAMAM nanocomposites by an efficient removal performance for organic dyes: Kinetic study. *Environmental Research*, *204*, 112048.

[145] Zhang, Y., Zhang, H., Zhang, Z., Liu, C., Sun, C., Zhang, W., & Marhaba, T. (2018). pH Effect on Heavy Metal Release from a Polluted Sediment. *Journal of Chemistry*, *2018*, 7597640.

[146] Imamoglu, M. (2023). Novel determination of copper (II) in natural waters by solid-phase extraction (SPE) flow-injection (FI) flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Analytical Letters*, 56(3), 517-529.

[147] Seidi, S., & Alavi, L. (2019). Novel and rapid deep eutectic solvent (DES) homogeneous liquid–liquid microextraction (HLLME) with flame atomic absorption spectrometry (FAAS) detection for the determination of copper in vegetables. *Analytical Letters*, 52(13), 2092-2106.

[148] Trindade, J. S., Lemos, V. A., Mata Cerqueira, U. M. F., Novaes, C. G., Araujo, S. A., & Bezerra, M. A. (2021). Multivariate optimization of a dispersive liquid-liquid microextraction method for determination of copper and manganese in coconut water by FAAS. *Food Chemistry*, *365*, 130473.

[149] Salimi, F., Shamsipur, M., Koosha, E., & Ramezani, M. (2022). A new dispersive micro-solid phase extraction based on rejection property method combined with FAAS for the simultaneous determination of cobalt and copper after optimisation by Box-Behnken design. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(4), 872-884.

[150] Sohrabi-Gilani, N., Ghayournezhad, A., & Rostamzadeh Mansour, S. (2022). Determination of Ultratrace Levels of Cobalt (II) and Chromium (III) by Magnetic Dispersive Solid-Phase Extraction (SPE) Using Urea-Formaldehyde Polymer/Magnetite Nanoparticles with Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). *Analytical Letters*, 55(16), 2650-2667.

[151] Gouda, A. A., El Sheikh, R., El Sayed, H. M., Khedr, A. M., Al Ezz, S. A., Gamil, W., & Hamdy, M. (2022). Ultrasound-Assisted Dispersive

Microsolid-Phase Extraction for Preconcentration of Trace Cobalt and Nickel in Environmental Samples Prior to their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Applied Spectroscopy*, 89(3), 567-578.

[152] Meng, D., Ju, S., Hu, Q., & Li, X. (2015). Flame atomic absorption spectrometric determination of Cu and Ni in tobacco samples after Preconcentration using ammonium pyrrolidine dithiocarbamate modified magnetic nanoparticles. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 95*(15), 1435-1449.

[153] Samadi, A., & Amjadi, M. (2015). Magnetic Fe3O4@C nanoparticles modified with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol as a novel solid-phase extraction sorbent for preconcentration of copper (II). *Microchimica Acta, 182*(1), 257-264.

[154] Yavuz, E., Tokalıoğlu, Ş., & Patat, Ş. (2018). Core-shell Fe(3)O(4) polydopamine nanoparticles as sorbent for magnetic dispersive solid-phase extraction of copper from food samples. *Food Chemistry, 263*, 232-239.

[155] Yavuz, E., Tokalıoğlu, Ş., Şahan, H., & Patat, Ş. (2016). Nanosized spongelike Mn3O4 as an adsorbent for preconcentration by vortex assisted solid phase extraction of copper and lead in various food and herb samples. *Food Chemistry, 194*, 463-469.

[156] Sadıqov, E., Elyas Sodan, N., Siyal, A. N., Elçi, A., & Elçi, L. (2021). Determination of cobalt and copper in water, plant, and soil samples by magnetite nanoparticle-based solid-phase microextraction (SPME) coupled with microsample injection system-flame atomic absorption spectrometry (MIS-FAAS). *Instrumentation Science & Technology*, 1-19.

[157] Karimipour, G., Ghaedi, M., Sahraei, R., Daneshfar, A., & Biyareh, M. N. (2012). Modification of Gold Nanoparticle Loaded on Activated Carbon with Bis(4-methoxysalicylaldehyde)-1,2-Phenylenediamine as New Sorbent for Enrichment of Some Metal Ions. *Biological Trace Element Research, 145*(1), 109-117.

[158] Khajeh, M., & Sanchooli, E. (2011). Synthesis and evaluation of silver nanoparticles material for solid phase extraction of cobalt from water samples. *Applied Nanoscience, 1*(4), 205-209.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1.5 th INTERNATIONAL YOUNG RESEARCHERS STUDENT CONGRESS 01-03 JUNE 2023 ANTALYA/TURKEY

Makaleler

1.Determination of copper and cobalt in different tea samples at trace levels by FAAS after preconcentration with a novel iron PAMAM-OH-encapsulated magnetic nanoparticle as SPE sorbent Authors: Ozge YILMAZ; İkbal Koyuncu

Analytical Sciences ANSC-D-23-00504R1

Projeler

1.Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün 3926 nolu projesi