

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
KOORDİNASYON BİRİMİ**

**Tiyol Türevli Çeşitli Ligandlarla Fonksiyonlaştırılmış  
Manyetik Grafen Oksit ile Çeşitli Çevre Örneklerindeki  
Arsenikin Zeta Potansiyel Tekniği ile Tayini**

**FBA-2016-6135**

**Normal Araştırma Projesi**

**SONUÇ RAPORU**

**Proje Yürütücüsü:  
Doç.Dr.Şerife SAÇMACI  
Fen Fakültesi/Kimya Bölümü**

**Araştırmacının Adı Soyadı  
Doç.Dr.Şerife SAÇMACI  
Fen Fakültesi/Kimya Bölümü**



## **BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK**

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Doç.Dr. şerife SAÇMACI

## **ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR**

Bu çalışmada maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FBA-2016-6135) teşekkür ederim.

Doç.Dr.Şerife SAÇMACI

Kayseri, Ekim 2017

**“Tiyol Türevli Çeşitli Ligandlarla Fonksiyonlaştırılmış Manyetik Grafen Oksit ile Çeşitli Çevre Örneklerindeki Arsenikin Zeta Potansiyel Tekniği ile Tayini”**

**Doç.Dr.Şerife SAÇMACI**

**Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü  
Normal Araştırma Projesi, Ekim 2017  
Doç. Dr. Şerife SAÇMACI**

**ÖZET**

Çevre örneklerindeki ağır metal kirliliği halk sağlığı ve ekosistem için çok ciddi bir tehlike olup, bakterilerle biyokimyasal reaksiyon sonucu yeni bileşiklere doğru madde aktarımı (biodegration), potansiyel toksiklik ve özellikle kanserleşme üzerinde de çok etkilidir. Nanopartikül (NPs) ve grafen etkileşmesi ile nanokompozit oluşumu son zamanlarda oldukça önemli araştırma konusu olmuş, özellikle fonksiyonel grupların bağlanması ile daha da etkin hale getirilmiş nanokompozitler, biyomedikal alanlarda, yüzey geliştirilmiş Raman, elektronik materyal, kataliz vb. alanlarda geniş uygulama alanı bulmuştur. Özellikle bunlar arasında manyetik nanokompozitlerin (MNPs) ve grafen oksit (GO)-(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO) etkileşimi, optik malzemedeki uygulamalar, ilaç sentezi ve verimi ve sulardan kirliliklerin uzaklaştırılması için oldukça önemli uygulama alanları bulmuştur.

Bu çalışmada tiyol türevli ligand olan Glutatyon (GSH) ve Ditiyotreitol (DTT) ile bağlanmış manyetik grafen ile nanokompozit sentezlenerek çeşitli çevre örneklerinde bulunan Arsenik(III) ve As(V) tayininde kullanıldı. Bunun için belirli miktarda alınan nanokompozit ile metallerin ayrılması için santrifüjlemeye gerek kalmadan mıknatıs yardımı ile ayırma yapıldı. Tayin basamağında ise zeta potansiyel tekniği kullanılarak analizler gerçekleştirildi.

**Anahtar Kelimeler:** Arsenik, Zeta potansiyometri, Manyetik grafen oksit, Gıda örnekleri

**“Thiol Derivative Magnetic Grafen Oxide Functionalized with Various Ligands  
Determination of Arsenic Potency in Various Environmental Samples”**

**Assoc. Prof. Dr. Şerife SAÇMACI**

**Erciyes University, Faculty of Sciences  
Department of Chemistry**

**ABSTRACT**

Heavy metal pollution in environmental samples is a serious threat to public health and the ecosystem, and biochemical reaction to new biochemical reactions to bacteria is very effective on biodegradation, potential toxicity and especially on cancer. The formation of nanocomposites by nanoparticles (NPs) and graphene interaction has been a major research topic in recent years, especially in nanocomposites activated by binding of functional groups, surface enhanced rhamnos, electronic materials, catalysis etc. in biomedical fields. has found wide application in the fields. In particular, they have found considerable application areas for the interaction of magnetic nanocomposites (MNPs) and graphene oxide (GO) - (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO), applications in optical materials, drug synthesis and removal of water and water pollution.

In this study, nanocomposite was synthesized with magnetic graphene bound with thiol-derivatized ligands Glutathione (GSH) and Dithiotreitol (DTT) and used in Arsenic (III) and As (V) determination in various environmental samples. To do this, the nanocomposite was used to separate the metals from the nanocomposite by means of a magnet without the necessity of centrifuging. Analyzes were carried out using the zeta potential technique in the determination step.

**Keywords:** Arsenic, Zeta potentiometry, Magnetic graphene oxide, Food samples

## İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK .....	3
ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR .....	i4
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	7
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xiii
TABLOLAR LİSTESİ.....	xv
GİRİŞ .....	12

### 1. BÖLÜM

#### GENEL BİLGİLER

1.1. Arsenik ve Zararları .....	12
1.2. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi.....	3
1.3. Zenginleştirme Yöntemleri .....	8

### 2. BÖLÜM

#### DOĞRUDAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

2.1. Grafen oksit ve özellikleri.....	12
2.2. Zeta Potansiyometre.....	15

### 3. BÖLÜM

#### MATERYAL VE METOT

3.1. Deneyde Kullanılan Aletler .....	18
3.1.1. Ölçüm Cihazı .....	18

3.1.2. Mikropipet .....	18
3.1.3. Santrifüj.....	18
3.1.4. pH metre.....	18
3.1.5. Tüp.....	18
3.1.6. Süzgeç Kâğıdı.....	19
3.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı.....	19
3.2.1. Ortam Bileşenlerinin Etkisinin İncelenmesinde Kullanılan Çözeltiler .....	19
3.3.Yöntemin uygulanması.....	20
3.4. pH Etkisi .....	20
3.5. Nanokompozit Miktarının Etkisi.....	22
3.6. Karıştırma zamanı etkisi .....	22
3.7. Santrifüj Hızının Ayarlanması.....	23
3.8. Ortam Matriks Bileşenlerinin Etkisinin İncelenmesi .....	25
3.9. Yöntemin Gözlenebilme Sınırı .....	25
3.10. Gerçek Örnek Analizi .....	26
3.11. Yöntemin Doğruluğunun İncelenmesi .....	27
3.12.1. Standart Referans Madde (SRM) Analizi.....	27

## BÖLÜM 4

### TARTIŞMA VE SONUÇ

KAYNAKLAR .....	28
-----------------	----



## KISALTMALAR VE SİMGELER

<b>Sembol</b>	<b>Anlamı</b>
<b>A</b>	: Absorbans
<b>As(III)</b>	: Arsenik iyonu
<b>C</b>	: Derişim
<b>GFAAS</b>	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon
<b>GSA</b>	: Gözlenebilme Sınırı Altında

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Grafen ve grafen oksitin açık yapısı. ....	20
Şekil 2. Lineer yapılı olan Glutasyon'un açık yapısı.....	21
Şekil 3. Ditiyotreitöl açık yapısı .....	22
Şekil 4. IR spectra of (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> , (b) GO and (c) GO-CO-NH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	23
Şekil 5. IR spectra of (a) GSH and (b) GO-GSH-MNp. ....	23

## TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Bazı yabancı iyon türlerinin geri kazanma verimi üzerine etkisi.....	25
Tablo 3.2. Gerçek örnek analizi.....	26
Tablo 3.3. CRM analizi .....	27

## GİRİŞ

Yeni ve çevreci bir yöntem olan manyetik grafen oksit ile santrifülemeye gerek kalmadan basit bir mıknatısla çeşitli gıda örneklerindeki Arsenik tayini oldukça basit ve hızlı bir yöntem olup, ultra eser miktardaki elementlerin tayini için de oldukça elverişlidir. Bu çalışma kapsamında sentezlediğimiz Glutasyon (GSH) ve Ditiyotritol (DTT) ile manyetik grafen oksit ( $Fe_3O_4$ -GO-GSH) ve ( $Fe_3O_4$ -GO-DTT) (MNP's) kullanılarak As(III) ve As(V) tayin edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla sentezlenen MNP's için FTIR, SEM, Raman ile gerekli karakterizasyon yapıldıktan sonra; nanokompozit miktarı etkisi, pH etkisi, santrifüj süresi ve hızı, örnek hacmi ve çeşitli optimizasyon parametreleri açısından çalışma değerlendirilmiştir.

Kalibrasyon doğrusunun lineer aralığı için  $0.1-3 \text{ mg L}^{-1}$  gözlenebilirlik sınırı  $1.00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  bulundu. Yöntemin yüzde bağıl standart sapması (%BSS) %1,0 veya daha iyidir. Yöntemin doğruluğu sertifikalı standart referans madde ile çalışıldı. Sonuç olarak çalışılan yöntem çevresel örneklerdeki As(III) ve As(V)'in tayininde başarıyla uygulandı. Sonuçlar gösterdi ki geliştirilen yöntem arsenik ayrılması ve zenginleştirilmesi için duyarlı, hızlı, basit ve güvenli bir yöntemdir.

# 1. BÖLÜM

## GENEL BİLGİLER

### 1.1. Arsenik ve zararları

Periyodik cetvelde bulunan VA grubunda yer alan yarı metal bir elementtir. Arsenik tüm evrende olduğunu düşünülmektedir. Dünya’da arsenik büyük bir bölümü bakır ve kurşun metallarında bulunur. Dünyamızda bu kadar fazla bulunan bir maddenin insan üzerinde de büyük bir etkisi vardır. Hatta arsenik maddesi yediğimiz yemek ve içeceklerin içinde de bulunduğu söylemek doğru bir karardır [1-3].

EPA arsenik miktarını, elma sularında ve içme sularında resmi tutarının üst limitinin 10 ppb üstünde arsenik bulmuştur. FDA, yaptığı açıklamalar neticesinde, organik arsenik olduğunu ve sağlık için tehdit oluşturmadığı, ancak tavukların organik arsenik maddesini zararlı bir inorganik arseniğe çevrilebileceğini ifade etmiştir [4]. ABD yapılan araştırmayı dikkate almış ve organik arsenik tavuk satışını engelleyen ilk ülke olmuştur. İnorganik arsenik kanser dışında, birçok hastalığa yol açmıştır. Sadece tavuklarda değil, diğer hayvanlarda organik arseniğin inorganik arseniğe çevirebilme ihtimali üzerinde durulmaktadır. Ülkemizde şebeke sularında bulunan arseniğin düşürülmesi için arıtma tesislerinde kurulmayı hedeflemişlerdir [5-8].

Arsenik miktarının doğada düzenli bir şekilde dağılmasına karşın, bilinçsiz kullanılması korkutucu bir durumdur.

\*Mürekkep

\*Tekstil boyaları

\*Böcek öldürücü ilaçlar

\*Sigara

\*Penisilin buluşuna kadar frengi hastalıklarının tedavisinde arsenik kullanılmıştır.

Günümüzde artık arsenik boyalar içeren pestisitler yasaklanmış ancak Çin başta olmak üzere Uzak Doğu ülkeleri birçok yerde kaçak olarak kullanmaktadır. 1800-1900 yıllarda

böcek öldürücü ilaçların içinde bulunan bu zararlı madde o dönemlerde sedef hastalığına, astıma ve 1970'li yıllarda lösemi hastalığı için kullanılmıştır. Tarımda bilinçleşen çiftçiler, 1995 yılında arsenik kullanımını %4'e gerilemiştir. Ortalama bir insan 40 mikrogram arsenik bileşiklerini vücuduna alır. Arsenik maddesi, birçok üründe bulunmakla birlikte, özellikle de önemli olarak gıda ürünleri karşımıza çıkmaktadır. Bu gıda ürünleri incelendiği takdirde ise, deniz ürünleri, kümes hayvanları ve mantarda bulunulduğu anlaşılmıştır. Günlük tavuk tüketilmesi durumunda 21-30 mikrogram arsenik alınmaktadır [9].

Kalitesiz ve denetimi olmayan makyaj ve boya malzemelerinden mümkün olduğunca uzak durulmalıdır. Çin'de üretilen çoğu oyuncaklarda bulunduğu bilinmektedir. Vücutta olması gereken miktardan fazla alınan arsenik; karın ağrısı, kusma, bulantı ve boğazda yanma hissi gibi hastalıklar ortaya çıkar. Yüksek miktarda alınan arsenik kalp yetmezliğine, dolaşım bozukluğuna ve sonunda ölüme neden olmaktadır. Kronik zehirlenme, ciltte kansere benzeyen oluşumlar, sinir sisteminin işlevinin bozulması, ilerleyici halsizlik ve yorgunluk, bilinçte bozulma, dışkılama ve işeme sorunları, tırnak çizgilenmeleri ve hatta ardından ölümlerle sonuçlanabilir. Bu yüzden yukarıda belirtilen hastalık yapan malzemeleri kullanmaktan kaçınılmalıdır [10].

Ağır metaller, çevre örneklerinde toksite oluşturabilen türler kategorisinde yer almaktadır ve Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ba ve Ag, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb ve Se gibi elementlerin tayini özellikle önemli olan elementler olarak sınıflandırılmıştır [9-10]. Bu ağır metaller oldukça toksik olup insan vücudunda toplanıp kronik zarar vermektedir. Bunların doğal sularındaki miktarı, toprak yapısı, jeolojik yapısı, suyun asitliği ve onun humus içeriği ile partikül maddeye de bağlı olarak değişim göstermektedir [11].

Arsenik, hem organik hem inorganik formlarda doğal olarak bulunan bir elementtir. İnorganik arsenik bu elementin en toksik formudur ve yer altı sularında ve yüzey sularında olduğu kadar birçok gıdada da bulunur [12-13]. Arsenik, As (V) termodinamik olarak tercih edilmesine rağmen, arsenik, doğal sudaki arsenik (III) ve As (V) iki farklı oksidasyon durumunda mevcut olabilir. As (III), bazı ko-enzimlerle kompleks oluşturabilme kabiliyeti nedeniyle, As (V) 'e oranla hayvan ve bitkiler için daha toksiktir [14-16]. Bu nedenle, arsenik türlemesi bu elementin biyolojik ve

jeokimyasal davranışlarını anlamak için önemlidir. Cilt ve iç kanserler veya kardiyovasküler ve nörolojik etkiler gibi bazı olumsuz sağlık etkileri öncelikle içme suyundan kaynaklanan kronik arsenik maruziyete atfedilmiştir [17-18]. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) içme suyundaki arsenik için maksimum kirletici seviyesi (MCL) 50 µg / l'dir. Ocak 2001'de arsenik içme suyu standardını revize etmek için 1996 Güvenli İçme Suyu Yasası Değişiklikleri (SDWA) uyarınca EPA'ya ihtiyaç duyulmuştur. 2-20 µg / l yeni MCL düzeyleri, sağlık etkileri verilerini yeniden yorumlamaya dayalı olarak göz önüne alınmaktadır [19]. Bu değişiklik meydana gelirse, kamu hizmetleri şirketleri, MCL'ye uygunluğu gösterebilmek için 1 µg / l veya daha düşük konsantrasyonlarda arsenik güvenilir ölçümleri için bir teknik bulunması önemlidir. Şu ana kadar eser miktarda arsenik tespiti için kullanılan yöntemlerin bazı spektroskopik [16-20] ve radyoaktivite tabanlı [21] yöntemleri; ancak son zamanlarda elektrokimyasal teknikler, özellikle de sıyırma voltametri de kullanılmıştır.

## 1.2. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi

Modern teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, öte yandan hava, su ve toprağın kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple, çevre kirliliği, elektronik sanayi gibi birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir [11]. Eser elementin örnekteki dağılımı kadar, kimyasal formları hakkındaki bilgide sıkça gerekmektedir. Örneğin doğal sulardaki eser ağır metallerin kimyasal formlarının tayini çevre problemleri, jeokimya, eser elementlerin biyolojik etkileri ve sudaki davranışı hakkında bize yararlı bilgi vermektedir [11].

“Eser Derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde derişim göstermiştir. 1940'lerden önce, % 10<sup>-1</sup>-10<sup>-2</sup>, seyrek olarak % 10<sup>-3</sup> eser derişim olarak kabul edilirken, 1950'lerde % 10<sup>-3</sup>-10<sup>-5</sup>, 1965'lerde ise % 10<sup>-6</sup>-10<sup>-8</sup> eser derişim olarak belirtilmiştir. Bu planda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarını

vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım ise %  $10^{-2}$ - $10^{-6}$  derişim aralığı eser, %  $10^{-6}$ 'nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir [12]. Eser analizde, eser elementler matriks olarak adlandırılan örneğin majör bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilebilirler. Bu ortamlar ise metallere, madenlere, minerallere, bileşiklere, su, sulu çözeltilere, organik ve biyolojik maddelere olarak sıralanabilir. Matriks adı verilen ortam eser element analizlerinde olumsuz etki yapabilirler. Böyle ortamlarda yeterli duyarlılık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınmaz. Hatta bazı hallerde tayin yapmak imkânsızdır. Çünkü eser element derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır [11].

Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analiti ortamdan ayrılır ve küçük bir hacimde toplanır.

### **1.3. Zenginleştirme Yöntemleri**

Zenginleştirme yöntemleriyle, eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak, daha küçük hacim içerisine alınıp, deriştirilir. Ayırma işlemi ile her bir bileşen ayrılırken, deriştirme işlemi ile bileşenin derişimi artar. Ayırma-deriştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır [12].

- 1- Büyük örnek miktarıyla çalışılabildiği için örneğin homojen olmamasından kaynaklanacak hatalar önlenir.
- 2- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- 3- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
- 4- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır.
- 5- Seçimlilik artar.

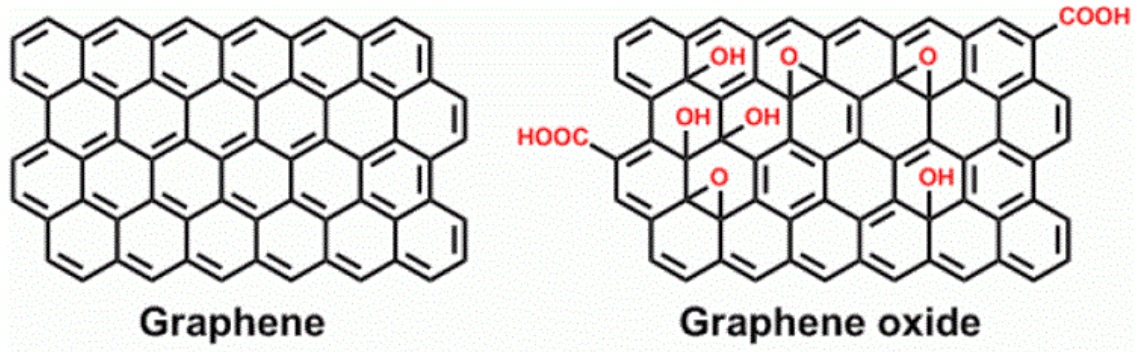
Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi (R), ikinci kriter ise ayırma faktörüdür.



## 2. BÖLÜM

### 2.1. Grafen oksit ve özellikleri

Grafen, tek veya birkaç atomik katmanlı grafitler, iki boyutlu karbon nano yapısının büyüleyici yeni bir sınıfıdır ve mükemmel mekanik, termal ve elektriksel özelliklere sahiptir [1]. Elektronik cihazlar, güneş pilleri, sensörler, piller, supercapacitors, hidrojen depolama ve çevre kirliliği iyileştirme uygulamalarında büyük umutlar gösterdi [2]. Grafen, hesaplanan  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  değerinde büyük bir yüzey alanı, iyi kimyasal stabilite ve temel düzlem yapısı sergiler ve böylece elektronca zengin birçok fonksiyonel bileşiklerle güçlü  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri sağlayıp, kararlı kimyasal bağlar oluşturur [3]. Bununla birlikte, grafenin kendisi hidrofobik bir malzemedir ve sulu çözültiden metal kirliticilerini doğrudan uzaklaştırmak için bir adsorban olarak kullanımını önler [4]. Grafen oksit (GO), hidroksil, epoksit, karboksil ve karbonil işlevsel grupları içeren grafenin oksidasyon ürünüdür, hidrofiliktir, negatif yüklüdür ve kararlı bir süspansiyon oluşturmak için sulu çözültide kolayca dağılır [5]. Böylece, yüksek ayırma kolaylığı nedeniyle, manyetik nanopartiküller gerçek örneklerdeki ağır metal tayininde kullanılmaktadır [6]. Yüksek emme ve kolay ayırma özelliklerine sahip olan manyetik grafen oksidin (MGO) özellikle su arıtımında daha iyi performans göstereceği düşünülmektedir.

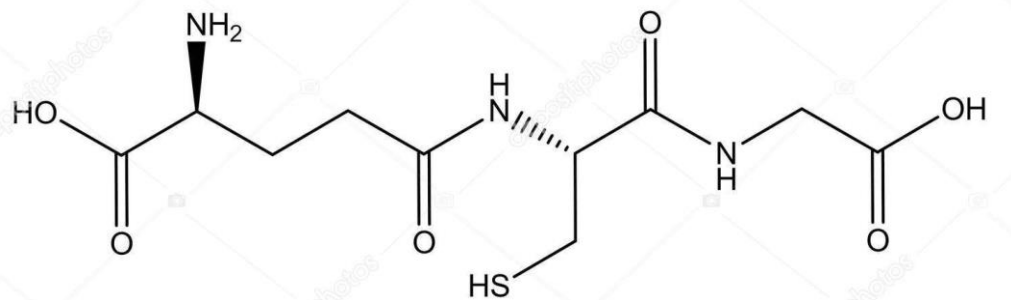


Şekil 1. Grafen ve grafen oksitin açık yapısı

Manyetik nanokompozitler arasında (MNPs) özellikle demir oksit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  veya  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ve grafen oksit ( $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ ), atık sulardan kirliliğin uzaklaştırılması, enerji depolama, ilaç sentezi, optik sınırlamalarda iyileştirici özelliğinden dolayı önemlidir [7-11]. bağlanmış  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -GO manyetik nanokompozitin oluşumu özellikle karbon nanotüplerine benzer şekilde GO yüzeyinde MNPs'nin bağlanması ya da demir tuzlarının

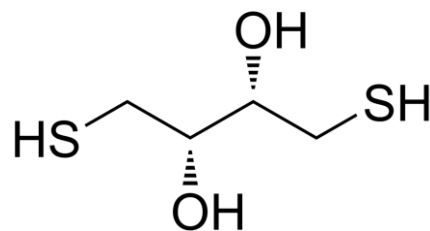
indirgenmesi ile yapılabilmektedir. Şuana dek birçok araştırmacı çeşitli alanlarda uygulama bulan manyetik grafen hazırlanması için method önermesine rağmen, özellikle GSH (Glutatyon) ve DDT (Ditiyotreitol) gibi bir fonksiyonel grup bağlayarak daha da etkin hale getirip, zeta potansiyel tekniği ile ölçüm de uygulamamıştır.

GSH (GSH), ((2S) -2-amino-4 - {[ (1 R)-1- [(karboksimetil) karbamoil]-2-sülfaniletıl] karbamoil} butanoik asit: ağır metal, lipid peroksit, peroksidaz ve serbest radikaller gibi reaktif oksijen türleri ile önemli hücre komponentlerine zarar vermeyi önleyen tek hücreli canlılar ve bazı bakterilerle, fungi, hayvanlar ve bitkilerde önemli bir antioksidan olan maddedir [14].



Şekil 2. Lineer yapılı olan Glutatyon'un açık yapısı

Ditiyotreitol (DTT), Cleland's reaktifi olarak bilinen aynı zamanda redox reaktifi küçük bir moleküldür [16]. DDT'nin formülü  $C_4H_{10}O_2S_2$  şeklinde olup, indirgenmiş formunda enantiyomerlerinden birinin kimyasal yapısı aşağıda ki gibidir:



Şekil 3. Ditiyotreitol açık yapısı

## 2.2. Zeta Potansiyometre

Zeta potansiyel tekniği herhangi bir örnekteki analitin katı partikül yüzeyinin elektriksel potansiyelini belirleyen fiziksel parametredir [22]. Kolloidal parçacıkların üzerindeki yükler, asidik fonksiyonel grupların iyonizasyonundan kaynaklanır. Genellikle negatif yüklü olan bu parçacıkların yüzey yüklerinin ölçülmesi zordur. Çünkü çözelti içerisinde bulunan zıt yükler parçacığın etrafını zamanla sararlar ve sabit tabaka bu karşıt yüklü iyonlarla kaplanır ve yüzeyin nötralleşmesine neden olurlar. Çözeltide ise katı yüzey yüküne göre ters işaretli yüklerden daha fazla bulunan bir tabaka oluşur [23-24]. Parçacıkların zıt iyonlarının hızı potansiyel farklılıkların ölçümüne dayanan mikro elektroforez gibi çeşitli tekniklerle ölçülebilir. Bununla beraber bu sadece parçacık ile yığın (bulk) çözeltisi arasındaki net gücün kayma düzlemindeki yükünü verir ve parçacıkların bağımsız bir şekilde hareket edebilmesi için oldukça küçüktür [24].

Diğer önemli dengeleyici güç ise hidrofilik kolloidlerin hidrasyonudur. Suyun hidrasyonu parçacığın dış yüzeyini modifiye ederek içinde bulunduğu çözeltinin özelliklerine yaklaştırır. Katı parçacık ile çözelti temas sınırındaki elektriksel çift tabakanın yapısı, Helmholtz teorisi (1829) ve Chapman-Gouy'un diffüz tabaka modelinin birleşmesinden doğan Stern modeli (1924) kullanılır [24]. Yüzey potansiyelinin büyüklüğü, çift tabakanın kalınlığına ve yüzey yüküne bağlıdır. Yüzeyden uzaklaştığında potansiyelde de düşme gözlenir. Zeta potansiyeli de çift tabakanın sabit ve serbestçe hareket eden kısımları arasındaki potansiyeldir.

Son zamanlarda multikomponent çözeltilerden arsenik(III)/(V) iyonlarının seçici bir şekilde uzaklaştırılması için büyük çaba harcanmaktadır. Çünkü arsenik tayini zor işlem basamakları ve pahalı enstrümantasyonlara ihtiyaç duymaktadır. Bu çalışma ile N-asetil sistein ile fonksiyonel hale getirilmiş manyetik grafen oksit nanokompoziti kullanılarak As(III) ve As(V) türleri için tayin basamağında zeta potansiyel tekniği ile birleştirilerek kullanılmasına literatürde rastlanılmamıştır.

### **3. BÖLÜM**

#### **DENEYSEL KISIM**

Bu çalışmada çeşitli çevre ve gıda örneklerde bulunan arseniğin GSH ve DDT-manyetik grafen oksit nanokompoziti ile ayrılarak zeta potansiyometrisinden yararlanarak tayini yapıldı. Bu yöntemin geliştirilmesinde başlangıç aşaması ayırma ve zenginleştirme adımı olarak katı faz adsorbanı olarak sentezlenen nanokompozit kullanılmış, sonrasında zenginleştirilen örnekler zeta potansiyometresi ile analiz edilmiştir. Kullanılan yöntemde analitin bulunduğu örnek çözeltiye nanokompozit madde eklendi ve uygun pH'ya getirildi, santrifüje gerek kalmadan direkt bir mıknatıs kullanılarak ayrıldı ve daha sonra katı faza saf su eklenerek çözüldü. Yaklaşık 1 mL kadar örnek zeta potansiyometresinde okunarak tayinler yapıldı.

#### **3.1. Deneyde Kullanılan Aletler**

### 3.1.1. Cihazlar

Erciyes Üniversitesi Nano teknoloji merkezinde bulunan Zeta Potansiyel Ölçümü (Zetaziser) çalışmalar süresince kullanıldı.

### 3.1.2. Mikropipet

Nichipet marka 20-200, 100-1000, 1000-10000  $\mu\text{L}$ 'lik mikro pipet örnek alımları ve çözelti hazırlama adımlarında kullanıldı.

### 3.1.3. Santrifüj

Rotafix 32 Zentrifugen marka santrifüj, santrifüj işlemlerinde kullanıldı.

### 3.1.4. pH metre

Çözeltilerin pH ölçümleri için Consort C533 marka dijital pH metre kullanıldı.

### 3.1.5. Tüp

Deneyde İsolab marka 50 mL'lik plastik tüpler kullanıldı.

### 3.1.6. Süzgeç Kâğıdı

Katı örneklerin hazırlanmasında süzme işlemlerinde İsolab marka White-medium 110 mm süzgeç kâğıdı kullanılmıştır.

## 3.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı

Kullanılan tüm çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıktaki kimyasal maddeler ve deiyonize su kullanılmış olup reaktifler aşağıdaki şekilde ve derişimlerde hazırlanmıştır.

### 3.2.1. Bozucu Etki Taramasında Kullanılan Çözeltiler:

$\text{Na}^+$ :  $\text{NaCl}$ 'den 50-20000  $\text{mg L}^{-1}$  aralığını içerecek şekilde stok  $\text{NaCl}$  çözeltisi hazırlanmıştır.

$\text{Cl}^-$ :  $\text{KCl}$ 'den 50-2500  $\text{mg L}^{-1}$  aralığını içerecek şekilde stok  $\text{Cl}$  çözeltisi hazırlanmıştır.

$\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 'tan 50-2500  $\text{mg L}^{-1}$  aralığını içerecek şekilde stok  $\text{Fe}$  çözeltisi hazırlanmıştır.

$\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dan 50-2500  $\text{mg L}^{-1}$  aralığını içerecek şekilde stok Cu çözeltisi hazırlanmıştır.

$\text{Mn}^{2+}$ :  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'dan 50-2500  $\text{mg L}^{-1}$  içerecek şekilde stok Mn çözeltisi hazırlanmıştır.

$\text{K}^+$ :  $\text{KNO}_3$ 'den 50-5,000  $\text{mg L}^{-1}$  içerecek şekilde stok potasyum çözeltisi hazırlanmıştır.

$\text{Ca}^{2+}$ :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'den 50-5000  $\text{mg L}^{-1}$  içerecek şekilde stok Ca çözeltisi hazırlanmıştır.

$\text{Mg}^{2+}$ :  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'den 50-5000  $\text{mg L}^{-1}$  içerecek şekilde stok Mg çözeltisi hazırlanmıştır.

$\text{Zn}^{2+}$ :  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 'den 10-50  $\text{mg L}^{-1}$  içerecek şekilde stok Zn çözeltisi hazırlanmıştır.

$\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'den 10-50  $\text{mg L}^{-1}$  içerecek şekilde stok Fe çözeltisi hazırlanmıştır.

$\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'den 10-50  $\text{mg L}^{-1}$  olacak şekilde stok Cu çözeltisi hazırlanmıştır.

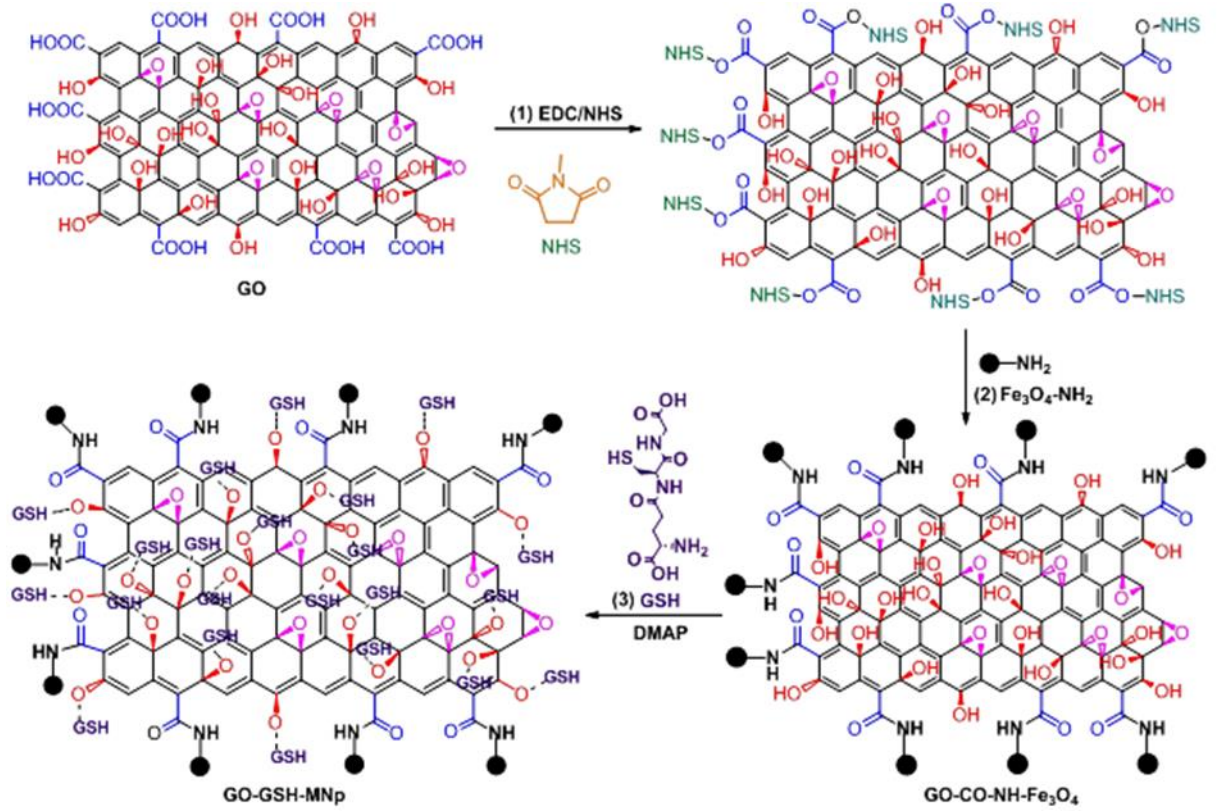
$\text{SO}_4^{2-}$ :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'den 2500-5000  $\text{mg L}^{-1}$  olacak şekilde stok sülfat çözeltisi hazırlanmıştır.

$\text{PO}_4^{3-}$ :  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'den 2500-5000  $\text{mg L}^{-1}$  olacak şekilde stok fosfat çözeltisi hazırlanmıştır.

Deneyleerde kullanılan tüm reaktifler Merck markadır.

### 3.3. Manyetik grafen oksit ile Arsenik'in Tayini İçin Çözeltilerin Hazırlanması

**Kullanılanlar reaktifler:** Katı faz adsorban olarak GSH ve DDT ile fonksiyonel hale getirilmiş manyetik grafen oksit sentezlenmiştir. Kullanılan adsorbanın öngörülen açık yapısı aşağıda görülmektedir.



Şekil 3.1. Kullanılan katı faz adsorbanın açık yapısı (GSH-DDT-MNPs).

100 mg L<sup>-1</sup> As(III) ve As(V) ara stok çözeltisi 1000 mg L<sup>-1</sup> stok çözeltilerden seyreltilerek günlük hazırlandı.

### 3.4. pH Taraması

Sentezlenen yaklaşık 5 mg DTT ve GSH-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO ve 2,5 mL'de As(III) ve As(V) derişimi 1 ppm olacak şekilde karıştırıldı. Çözelti ortamı pH'sı 1'den 12'ye kadar 2 kör 3 paralel olacak şekilde örnek numuneler hazırlandı ve 15 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı, santrifüjlendi ve zeta potansiyellerine bakıldı.

Örnek	Zeta Potansiyeli (mV)
GSH (tamık)	-54,6

As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO pH:1	<b>-25,6</b>
As(III) + DTT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO pH:2	-42,9
As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO pH:3	-36,9
As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO pH:4	-38
As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO pH:5	-45,2
As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO pH:6	-42,3
As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO pH:7	-48
As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO pH:8	-49,5
As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO pH:9	-54,9
As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO pH:10	-48,2
As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO pH:11	-52,3
As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO pH:12	-54,6

Elde edilen bulgular neticesinde As(III) ve işlevselleştirilmiş GSH-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO nanokompozit malzeme ile en fazla değişim pH:1 de olduğu için optimum olarak pH:1 uygun gibi görülmektedir, ancak aynı şartlarda asidik ortamda elde edilen değişimin nasıl olacağı için ek çalışmalar yapılmış ve aşağıdaki gibi sonuçlar elde edilmiştir.

<b>Örnek</b>	<b>Zeta Potansiyeli (mV)</b>
0,1 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	<b>-19,6</b>
0,01 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	-26,4
0,001 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	-31,6



Tablodan da görüleceği üzere 0,1 M HNO<sub>3</sub> ortamının nanokompozit ve As(III) etkileşimi yönünden en fazla değişimin olduğu görülmektedir ve optimum olarak belirlenmiştir.

### **3.5. Nanokompozit miktarının etkisi:**

Nanokompozit miktarının (GSH-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO), As(III) ile 0,1 M HNO<sub>3</sub> ortamında etkileşimin incelenmesi için nanokompozit miktarı değiştirilerek çalışmalar yapılmıştır.

Elde edilen bulgular:

<b>Örnek</b>	<b>Zeta Potansiyeli (mV)</b>
0,1 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + 0,2 mg GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	+1,91
0,1 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + 0,5 mg GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	-18,4
0,1 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + 1,0 mg GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	<b>-17,2</b>
0,1 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + 2,5 mg GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	-22,2
0,1 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + 5,0 mg GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	-24,9
0,1 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + 10 mg GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	-25,2

Elde edilen bulgulardan 0,1 M HNO<sub>3</sub> ortamında 1,0 mg GSH-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO ortamının As(III) etkileşimi için en fazla değişim olması sebebiyle optimum olarak seçildi.

### **3.6. Karıştırma zamanı etkisi:**

Şu ana dek yapılan çalışmaların hepsinde 15 dakika karıştırma süresi ile çalışıldı. Ancak As(III) ve nanokompozit etkileşimi için karıştırma zamanı etkisinin incelenmesi için 1-30 dakika arasında tarama yapıldı. Optimum şartlar olarak ise 1 mg nanokompozit ve 0,1 M HNO<sub>3</sub> ortamı kullanıldı.

<u>Örnek</u>	<u>Zeta Potansiyeli (mV)</u>
0,1 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + 1 dakika GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	-18,6
0,1 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + 5 dakika GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	-22,6
0,1 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + 10 dakika GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	-19,1
0,1 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + 15 dakika GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	<b>-17,2</b>
0,1 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + 20 dakika GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	-27,4
0,1 M HNO <sub>3</sub> + As(III) + 30 dakika GSH-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	-36,1

En fazla değişimin olması sebebiyle optimum olarak 15 dakika karıştırma zamanı seçilmiştir.

### 3.7. Matriks Taraması

Matriks taraması işleminde NaCl (tuz olarak), K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> türleri ara stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Diğer tüm deneysel parametreler optimum elde edilen değerlerdir.

Bazı yabancı iyon türlerinin geri kazanma verimi üzerine etkisi (n=3)

<sup>a</sup>Ortalama  $\pm$  standart sapma.

### 3.8. Yöntemin Gözlenebilme Sınırı

Yöntemin tayin sınırının ve gözlene bilme sınırının belirlenmesinde 21 tane kör çözelti hazırlanmış ve bu değerlerden gözlene bilme sınırı ve tayin sınırı belirlenmiştir. Diğer

İyon	Eklene	Derişim (mg L <sup>-1</sup> )	Geri Kazanma (%)
Na <sup>+</sup>	NaNO <sub>3</sub>	10.000	95 $\pm$ 2 <sup>a</sup>
K <sup>+</sup>	KNO <sub>3</sub>	5.000	96 $\pm$ 4
Ca <sup>2+</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	5.000	101 $\pm$ 3
Mg <sup>2+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5.000	95 $\pm$ 2
Zn <sup>2+</sup>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	101 $\pm$ 3
Fe <sup>3+</sup>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10	96 $\pm$ 2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.000	95 $\pm$ 1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5.000	96 $\pm$ 2
Cl <sup>-</sup>	NaCl	10.000	98 $\pm$ 3

deneysel parametreler optimum değerlerinde sabit tutulmuştur. Kör çözeltilerin As(III) için gözlenebilme sınırı olarak 1.00  $\mu$ g L<sup>-1</sup> bulunmuştur.

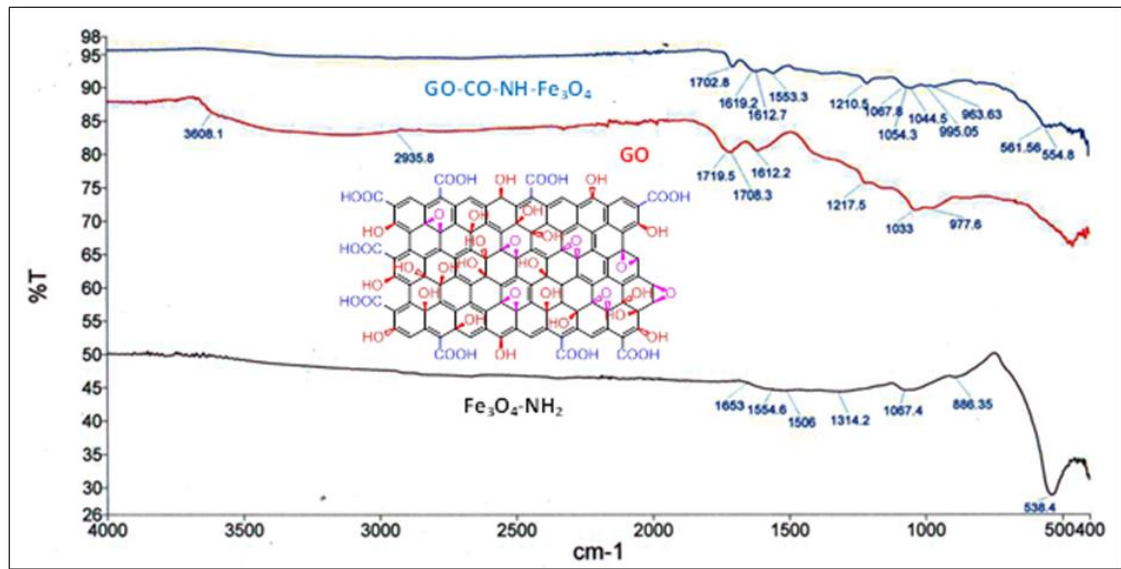
### 3.9. FTIR Analizi

GO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub> ve GO-CO-NH-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün IR spektrumu, Şekil 'de gösterildiği gibi GO yüzeyinde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>'nin bağlandığını doğrulamak üzere incelendi. 1720 cm<sup>-1</sup>'deki tepe noktası, C = GO yüzeyinde karboksilik grubun gerilmesidir. GO'nun IR spektrumunda sırasıyla sırasıyla 1217 cm<sup>-1</sup>, 1033 cm<sup>-1</sup> ve geniş bantta epoksi C-O, alkoksi C-O ve O-H gerilme titreşimleri atfedilir. Yaklaşık 2935 cm<sup>-1</sup> 'deki zirve, CH<sub>2</sub>'nin simetrik ve asimetrik germe titreşimlerinden kaynaklanmıştır. GO ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub> reaksiyonundan sonra IR spektrumu GO-CO-NH-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> içinde karbonil zirvesi (C = O) frekansı 1703 cm<sup>-1</sup> de ve 1619 cm<sup>-1</sup>'de üç yeni karakteristik zirveye kaymaktadır. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>'nin, GO

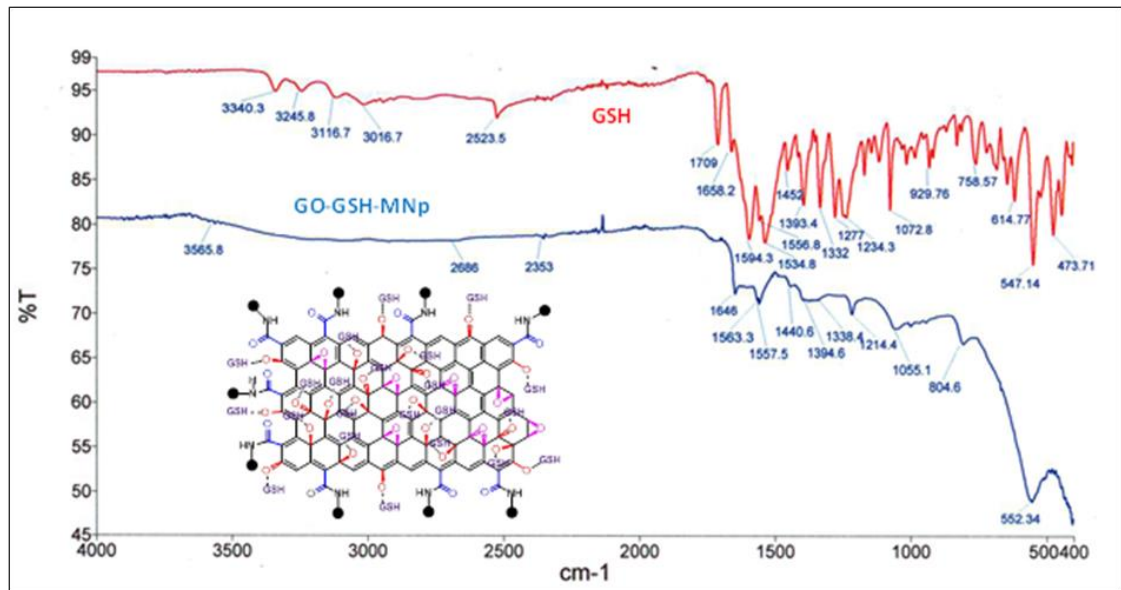
yüzeyine amid reaksiyonu ile kovalent olarak bağlandığını ima etmek üzere,  $1553\text{ cm}^{-1}$  (-NH amid band II) ve  $554\text{ cm}^{-1}$  (Fe-O gerilmesi) .  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün IR spektrumunda -NH<sub>2</sub>,  $538\text{ cm}^{-1}$ 'de Fe-O titreşim modunun karakteristik zirvesini sergiledi.  $1653\text{ cm}^{-1}$ ,  $1554\text{ cm}^{-1}$  ve  $1067\text{ cm}^{-1}$  'deki bantlar sırasıyla alifatik C-H gerilme, N-H makaslama ve alifatik C-N gerilme titreşimleri olarak tanımlanır. Sonuçlar, 1,6-heksandiamin (HMDA) moleküllerinin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  parçacıklarının yüzeyine başarıyla bağlandığını kanıtladı.

GSH ve GO-GSH-MNp nanokompozitlerinin IR spektrumları, aşağıda şekilde gösterildiği gibi incelendi. IR spektrumundan GSH ve GO-GSH-MNp'nin IR spektrumlarını karşılaştırırken önemli özellikler görülebilir:  $1709$ ,  $3340$  ve  $3245\text{ cm}^{-1}$  - COOH ve NH gerilme bantları için karakteristik absorpsiyon zirveleri bulundu GSH'de GO-GSH-MNp'de kayboldu.  $2353\text{ cm}^{-1}$ 'de zayıflamış sinyal zirvesi, S-H gerilme bandına atfedilir. Özellikle COOH ve N-H için IR spektrumu arasındaki dramatik farklar, GSH'nin GSH'nin sistein kısmından gelen karboksil ve amin grupları vasıtasıyla GO-CO-NH- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yüzeyine değiştirildiğini önermektedir. Bildirilen literatür ile mükemmel bir uyum içindedir..

Öte yandan, GSH spektrumunda olduğu gibi,  $3116\text{ cm}^{-1}$  civarında absorpsiyon bantları OH gerilme bandına bağlı,  $2900\text{ cm}^{-1}$ , alifatik CH gerilmesinden,  $1452$ ,  $1393$  ve  $1332\text{ cm}^{-1}$ 'den kaynaklanıyordu CH bükme titreşimlerine ve ayrıca OCH ve COH deformasyonunun kombinasyon bandı  $1452$  ila  $1332\text{ cm}^{-1}$  arasında hesaplanır. Daha sonra, düzlem dışı C-H ve N-H deformasyonu  $1234$ 'den  $929\text{ cm}^{-1}$  ve  $758$ 'den  $614\text{ cm}^{-1}$  kadar gözlemlenebilir.  $1072$  ila  $547\text{ cm}^{-1}$  arasındaki bölge, C-O ve C-C gruplarının titreşim modlarını ve genellikle karakteristik bantlarını gösteren karboksil gruplarını içerir. C-O gerdirme modundan dolayı bantlar, GO-SH-MNp'nin C-O, C-O-C uzantıları ve C-O-H bantları titreşimlerinden kaynaklanan  $1214$  ve  $1055\text{ cm}^{-1}$  merkezli geniş zarf içinde birleştirildi. C-N gerilmesine bağlı bağ piki, amin ve amid gruplarıyla ilgili olan  $1394\text{ cm}^{-1}$  civarında ortaya çıktı. GSH'nin GO-CO-NH- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  matrisindeki reaksiyonundan sonra, GSH'de glisin grubunun -COOH grubunun gerilme titreşimine atanan  $1709\text{ cm}^{-1}$  'deki tepe GO-GSH-MNp'de kayboldu. Buna ek olarak,  $552\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan zirve, Fe-O gerilme titreşimine atfedilir.



Şekil 4. IR spectra of (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ , (b) GO and (c)  $\text{GO-CO-NH-Fe}_3\text{O}_4$ .



Şekil 5. IR spectra of (a) GSH and (b)  $\text{GO-GSH-MNp}$ .

### 3.10. Gerçek Örnek Analizi

Gerçek örneklerin analizi için; marketlerde satılan çeşitli gıda örnekleri kullanıldı. Herbir gerçek örnekten 3 paralel olacak şekilde tartıldıktan sonra mikrodalga ile

çözünürleştirme yapıldı. Daha sonra örnekler optimize edilen yöntem kullanılarak zeta ile tayin edildi. Aynı zamanda elde edilen sonuçlar ICP-MS ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı.

Tablo . Gerçek örnek analizi ( $n = 3$ ,  $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Örnek	As(III) (mg/kg)	ICP-MS sonucu
Siyah çay	$0,023 \pm 0,01^a$	$0,021 \pm 0,01$
Kahve	$0,022 \pm 0,012$	$0,02 \pm 0,01$
Kekik	$0,028 \pm 0,012$	$0,032 \pm 0,010$
Kara lahana	$0,018 \pm 0,011$	$0,028 \pm 0,013$
Sinameki	$0,024 \pm 0,012$	$0,020 \pm 0,009$
Mate yaprağı	$0,010 \pm 0,002$	$0,052 \pm 0,008$
Aslan pençesi	$0,044 \pm 0,008$	$0,054 \pm 0,007$
Sallama papatya	$0,47 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,01$
Doğal papatya	$0,31 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$
Doğal kuşburnu	$0,44 \pm 0,015$	$0,40 \pm 0,01$
Sallama rezene	$0,64 \pm 0,03$	$0,62 \pm 0,01$

<sup>a</sup>Ortalama  $\pm$  standart sapma.

<sup>b</sup>Gözlenebilme sınırı altında.

Görüldüğü üzere gerçek örneklerde bulunan matriks ortamının ICP-MS ile direkt tayininde girişim nedeni ile farklı sonuçlar bulunmuştur. Bu nedenle bu tür örneklerde direkt tayin yerine bir ayırma ve zenginleştirme uygulaması yapılması önemi görülmüştür.

### 3.11. Yöntemin Doğruluğunun İncelenmesi

#### 3.12.1. Standart Referans Madde (SRM) Analizi

**Tablo 3.3. CRM analizi**

Örnek	Sertifikalı Değer	Bulunan	Geri Kazanım (%)
INCT-TL-1 (G,%)	0,106 ± 0,021	0,105 ± 0,016 <sup>a</sup>	99 ± 1

<sup>a</sup>Ortalama ± standart sapma

## BÖLÜM 4

### TARTIŞMA VE SONUÇ

Biyolojik süreçlerde; metal iyonlarının varlığı önemli bir rol oynamaktadır. Sistem/organizmalarda temel olarak bulunan eser düzeydeki metal iyonlarının; konsantrasyon eşiğini aşması, metal iyonunun kansorejen ve mutajen doğası nedeni ile, insan ve çevre sağlığı açısından tehlike oluşturabilecek öldürücü toksik etkileri meydana getirebilir. Bu nedenle; biyolojik, çevre kirliliği ve klinik tanı yönlerinden bu metal iyonlarının seçici olarak saptanması gereklidir.

ICP-MS iyi bilinen ultra-iz analitik bir tekniktir. Yüksek hassasiyet ve seçicilik, kısa cevap süresi ve gerçek zamanlı analiz avantajları nedeniyle kullanılan metodlardandır.

Bu çalışma da; ilk olarak yeni bir nanokompozit sentezlenmiştir. Sentezlenen MNPs'nin arsenik için seçici olduğu bulunmuştur.

pH, MNPs derişimi, sıcaklık, bekleme süresi, ortak iyon etkisi gibi farklı parametreler optimize edilmiştir. Daha sonra, kullanılan metodta ve cihazda ölçülebilecek minimum analit derişimini belirlemek amacı ile gözlenebilme sınırı çalışmaları yapılmıştır.

Kayseri'deki marketlerden temin edilen gıda örnekleri çözülerek direkt olarak As(III) tayini yapılmıştır.

Standart referans madde analizlerinden kantitatif geri kazanımlar elde edilerek yöntemin doğruluğu ispatlanmıştır.

## **KAYNAKÇA**

- [1] J.E. Fergusson, The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. Oxford: Pergamon Press; 1990.
- [2] J.H. Duffus, Heavy metals-a meaningless term? Pure Appl Chem., 74(5) (2002) 793–807.
- [3] H. Bradl, Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation volume 6, London Academic Press, 2002.
- [4] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for arsenic TP-92/09. Georgia: Center for Disease Control, Atlanta, 2000.



- [5] S. Nielsen, E.H. Hansen, Determination of As(III) and As(V) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry via on-line reduction of As(V) by KI, *Analy. Chim. Acta* 343 (1997) 5-17.
- [6] P.B. Tchounwou, B. Wilson, A. Ishaque, Important considerations in the development of public health advisories for arsenic and arsenic-containing compounds in drinking water, *Rev. Environ. Health*, 14(4) (1999) 211–229.
- [7] J.A. Centeno, P.B. Tchounwou, A.K. Patlolla, F.G. Mullick, L. Murakat, E. Meza, H. Gibb, D. Longfellow, C.G. Yedjou, Environmental pathology and health effects of arsenic poisoning: a critical review. In: R. Naidu, E. Smith, J. Smith, P. Bhattacharya, editors. *Managing arsenic in the environment: From Soil to Human Health*. Adelaide, Australia: CSIRO Publishing Corp., 2005.
- [8] J.A. Centeno, M.A. Gray, F.G. Mullick, P.B. Tchounwou, C. Tseng, Arsenic in drinking water and health issues. In: T.A. Moore, A. Black, J.A. Centeno, J.S. Harding, D.A. Trumm, editors. *Metal contaminants in new zealand*. new zealand: Resolutionz Press, 2005. 195-219.
- [9] C.O. Abernathy, Y.P. Liu, D. Longfellow, H.V. Aposhian, B. Beck, B. Fowler, R. Goyer, R. Menzer, T. Rossman, C. Thompson, R. Waalkes, Arsenic: health effects, mechanisms of actions and research issues. *Environ Health Perspect*, 107 (1999) 593–597.
- [10] S.M. Macedo, R.M. de Jesus, K.S. Garcia, V. Hatge, A.F.S. Queiroz, S.L.C. Ferreira, Determination of total arsenic and arsenic (III) in phosphate fertilizers and phosphate rocks by HG AAS after multivariate optimization based on Box–Behnken design, *Talanta*, 80(2) (2009) 974-979.11. Kılınç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., 2001. *Enstrümantal Analiz Ėlkeleri*, pp. 157- 158, 215-217, Bilim Yayıncılık, Ankara.
11. Zygmunt, M., Balcerzak, M., 2000. Nickel pp. 284-292. In: *Separation, Analytical Spectroscopy Library 10, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis*, 10, Netherlands.
12. Abulhassani, J., Manzoori, J. M., Amjadi, M., 2010. Hollow fiber based-liquid phase micro extraction using ionic liquid solvent for preconcentration of lead and nickel

from environmental and biological samples prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 481–486.

13. Rivas, R. E., García, I. L., Córdoba, M. H., 2009. Determination of traces of lead and cadmium using dispersive liquid-liquid microextraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 166, 355-361.

14. Jiang, H., Qin, Y., Hu, B., 2008. Dispersive liquid phase microextraction (DLPME) combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples. *Talanta*, 74, 1160-1165.

15. Bidabadi, M. S., Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., 2009. Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) for simultaneous separation/ preconcentration and determination of cobalt and nickel by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). *Journal of Hazardous Materials*, 166, 291–296. 47

16. Ma, J., Zhang, J., Du, X., Lei, X., Li, J., 2010. Solidified floating organic drop microextraction for determination of trace amounts of zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 168, 153-159.

17. Saçmacı, Ş., Kartal, Ş., Dural, S., 2012. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Procedure for the Determination of Palladium by Flame Atomic Absorption Spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23, 1033-1040.

18. Wen, X. Yang, Q., Yan, Z., Deng, Q., 2011. Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry. *Microchemical Journal*, 97, 249-254.

19. Rezaee, M., Yamini, Y., Faraji, M., 2010. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. *Journal of Chromatography A*, 1217, 2342-2357.

20. Kagaya, S., Takata, D., Yoshimori, T., Kanbara, T., Tohda, K., 2010. A sensitive and selective method for determination of gold (III) based on electrothermal atomic absorption spectrometry in combination with dispersive liquid-liquid microextraction using dicyclohexylamine. *Talanta*, 80, 1364–1370.

21. Zgoła, A. et al., 2011. Dispersive liquid-liquid microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 9, 30.
23. Jahromi, E.Z., et al., 2007. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: Ultra trace determination of cadmium in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 585, 305–309.
23. Frank, A. Settle, 1997. Atomic Absorption Spectrometry, pp. 373-389. In: *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Upper Saddle River New Jersey, U.S.
24. Rouessac, F., Rouessac, A., 2007. Atomic absorption and flame emission spectroscopy, pp 285-305. In: *Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques Second Edition*. University of Le Mans, France.
25. Gündüz, T., *Enstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, 6. Baskı, Ankara, 2002.

