



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**SULARDAKİ BAZI AĞIR METALLERİN XRF
SPEKTROSKOPİSİ İLE TAYİNİ İÇİN MOF
KATKILI KATI FAZ EKSTRAKSİYON
MEMBRANLARININ HAZIRLANMASI**

Fuat ASLAN

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Aralık-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Fuat ASLAN tarafından hazırlanan “Sulardaki Bazı Ağır Metallerin XRF Spektroskopisi İle Tayini İçin MOF Katkılı Katı Faz Ekstraksiyon Membranlarının Hazırlanması” adlı tez çalışması 27/12/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

.....

Danışman

Prof. Dr. Ali TOR

.....

Üye

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

.....

Üye

Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN

.....

Üye

Prof. Dr. Serpil EDEBALI

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/.../20.. gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Fuat ASLAN

27.12.2024

ÖZET

DOKTORA TEZİ

SULARDAKİ BAZI AĞIR METALLERİN XRF SPEKTROSKOPİSİ İLE TAYİNİ İÇİN MOF KATKILI KATI FAZ EKSTRAKSİYON MEMBRANLARININ HAZIRLANMASI

Fuat ASLAN

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali TOR

2024, 100 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Ali TOR

Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN

Prof. Dr. Serpil EDEBALI

Karbon kumaş altlık üzerine amino fonksiyonlu Zr tabanlı metal organik çerçeve (UiO-66-NH₂) sıcak presleme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve elde edilen ürün (UiO-66-NH₂@CC) enerji dağılımlı X-ışını floresans (EDXRF) spektrometresi ile su örneklerindeki inorganik arsenik ve krom türlerinin (As(III)-As(V) ve Cr(III)-Cr(VI)) tayini ve türlendirilmesi için yeni bir katı faz ekstraksiyon (SPE) malzemesi olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen SPE malzemesinin karakterizasyonu için SEM-EDX, XRF, XRD, XPS, FT-IR, TGA, NMR, BET, zeta potansiyeli ve partikül boyutu analizleri yapılmıştır. EDXRF spektrometresi ile UiO-66-NH₂@CC üzerinde arsenik ve kromun doğrudan miktarının belirlenmesine dayanan bu yaklaşım, kullanıcı dostu olması, elüsyon prosedürüne ihtiyaç duyulmaması ve daha az miktarda gaz ve enerji tüketimi nedeniyle uygun maliyetli olması gibi önemli faydalara sahip bir analitik yöntem olarak sunulmuştur. Bu yaklaşım kapsamında, UiO-66-NH₂@CC'nin SPE verimliliği kesikli ve sürekli adsorpsiyon (ön-deriştirme) proseslerinde incelenmiştir. Ayrı ayrı yapılan kesikli deneyler, As(V) ve Cr(VI)'nın pH 2.0'da UiO-66-NH₂@CC tarafından seçici olarak adsorbe edildiğini ve As(V) için 60 dakikada, Cr(VI) için 300 dakikada dengeye ulaşılan temas sürelerinde her iki tür analit için izoterm verilerinin Freundlich izoterm modeli ile daha iyi ifade edildiğini göstermiştir. pH 2.0'da yapılan sürekli adsorpsiyon çalışmaları, As(V) adsorpsiyon verimliliğinin UiO-66-NH₂@CC ile akış hızının 0.3 mL/dk'dan 1.0 mL/dk'ya ve başlangıç As(V) konsantrasyonunun 20 µg/L'den 100 µg/L'ye artmasıyla azaldığını göstermiştir. Benzer şekilde, Cr(VI) için de adsorpsiyon verimliliği, akış hızının 0.2 mL/dk'dan 0.5 mL/dk'ya ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun 20 µg/L'den 100 µg/L'ye artmasıyla azalmıştır. Ayrı ayrı olmak üzere, kesikli ve sürekli ön-deriştirme adımlarının EDXRF spektrometresi ile birlikte kullanılmasıyla elde edilen metotların As(V) için LOD değerleri sırasıyla 0.790 ve 0.220 µg/L olarak belirlenmiş ve iki farklı konsantrasyonda (5 ve 50 µg/L) gerçek su örneklerindeki fortifikasyon deneyleri dikkate alındığında, metotların her iki (kesikli ve sürekli) ön deriştirme modunda geri kazanımlarının %87(±11)-104(±7) aralığında olduğu görülmüştür. Cr(VI) için ise kesikli ve sürekli deriştirme modunda her iki metodun LOD değerleri sırasıyla 0.894 ve 0.094 µg/L olarak belirlenmiş ve 5 ve 50 µg/L'lik fortifikasyon konsantrasyonları için geri kazanım değerlerinin %72(±19)-106(±2) aralığında olduğu görülmüştür. Hem As(V) hem de Cr(VI) için gerçekleştirilen istatistiksel analiz, kesikli ve sürekli deriştirme modları ve ardından EXDRF ile tayin basamağına dayanan metot yaklaşımları arasında performans açısından anlamlı bir fark olmadığını ortaya koymuştur. Sonuç olarak, UiO-66-NH₂@CC'nin SPE materyali olarak gerek kesikli gerekse de sürekli sistemde ön deriştirme basamağında kullanılması ve ardından EDXRF ölçümü yaklaşımına dayanan metot(lar) ile gerçek su örneklerinde As(V) ve Cr(VI) tayinlerinin ve As(III)-As(V) ve Cr(III)-Cr(VI) türlendirmelerinin başarılı, zahmetsiz, ekonomik, pratik ve tekrarlanabilir bir şekilde yapılabilirdiği gösterilmiş ve her iki ön deriştirme moduna dayanan metot(lar), mevcut analitik metotlara alternatif bir yaklaşım olarak sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu; Metal organik çerçeveler; Sıcak pres MOF sentezi; UiO-66-NH₂; As(V); Cr(VI); Türlendirme; XRF spektrometresi.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

PREPARATION OF MOF-DOPPED SOLID PHASE EXTRACTION MEMBRANES FOR THE DETERMINATION OF SOME HEAVY METALS IN WATER BY XRF SPECTROSCOPY

Fuat ASLAN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMISTRY**

Advisor: Prof. Dr. Ali TOR

2024, 100 Pages

Jury

Prof. Dr. Ali TOR

Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

Prof. Dr. Haluk BİNGÖL

Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN

Prof. Dr. Serpil EDEBALI

Amino-functionalized Zr-based metal-organic framework (UiO-66-NH₂) was synthesized on carbon fabric substrate using hot pressing method and the product (UiO-66-NH₂@CC) was evaluated as a new solid-phase extraction (SPE) material for the determination and speciation of inorganic arsenic and chromium species (As(III)-As(V) and Cr(III)-Cr(VI)) in water samples using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry. SEM-EDX, XRF, XRD, XPS, FT-IR, TGA, NMR techniques and the measurement of BET surface area, pore volume, particle size distribution and zeta potential were utilized for the characterization of the obtained SPE material. The approach, which depends upon the direct quantification of arsenic and chromium on UiO-66-NH₂@CC by EDXRF spectrometry, offers significant advantages, including user-friendliness, elimination of elution procedures and cost-effectiveness due to the lower gas and energy consumption. In this approach, the SPE efficiency of UiO-66-NH₂@CC was investigated in both batch and continuous adsorption (pre-concentration) processes. Batch adsorption studies demonstrated that As(V) and Cr(VI) could be selectively adsorbed by UiO-66-NH₂@CC at pH 2.0, with equilibrium times of 60 minutes for As(V) and 300 minutes for Cr(VI), and the adsorption data was better represented by the Freundlich isotherm model. Continuous adsorption studies at pH 2.0 revealed that the adsorption efficiency of As(V) on UiO-66-NH₂@CC decreased with increasing flow rate from 0.3 to 1.0 mL/min and initial As(V) concentration from 20 to 100 µg/L. Similarly, adsorption efficiency for Cr(VI) decreased with increasing flow rate from 0.2 to 0.5 mL/min and initial Cr(VI) concentration from 20 to 100 µg/L. The batch and continuous modes of the methods provided the LOD values for As(V) as 0.790 and 0.220 µg/L, respectively, and for Cr(VI) as 0.894 and 0.094 µg/L, respectively. Fortification experiments on real water samples with As(V) and Cr(VI) at two different concentration levels (5 and 50 µg/L) indicated that the recoveries were found to be in the range of 87(±11)-104(±7)% for As(V) and 72(±19)-106(±2)% for Cr(VI), with statistical analysis revealing no significant differences in analytical performance between batch and continuous modes. In conclusion, both batch and continuous pre-concentration steps followed by EDXRF measurement successfully used for the determination of As(V) and Cr(VI) ions and the speciation of As(III)-As(V) and Cr(III)-Cr(VI) in real water samples with remarkable advantages of being effortless, cost-effective, practical and reproducible.

Keywords: Solid phase extraction; Metal organic frameworks; Hot-press MOF synthesis; UiO-66-NH₂; As(V); Cr(VI); Speciation; XRF spectrometry.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında ilgi ve desteğini benden esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın danışman hocam Prof. Dr. Ali TOR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yapılan çalışmalarda her türlü yardımını esirgemeyen ve kıymetli tecrübelerini benimle paylaşan Sayın Hocam Prof. Dr. Haluk BİNGÖL'e teşekkür ederim.

Doktora tez izleme komitesi üyesi Sayın Hocam Prof. Dr. Gülşin ARSLAN'a değerli katkılarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca tez savunma sınavı jürisi Sayın Hocalarım Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN'a ve Prof. Dr. Serpil EDEBALI'ye teşekkür ederim.

Doktora süresince desteğini her zaman hissettiğim değerli mesai arkadaşım Öğr. Gör. Dr. Eda GÜMÜŞ'e ve Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (BİTAM) çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (2217MER03001) tarafından kısmen desteklenmiştir. Desteğinden dolayı Necmettin Erbakan Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Hayatımın her anında olduğu gibi tezimin de her aşamasında her türlü desteğini esirgemeyen sevgili eşim Dr. Öğretim Üyesi Tuğba Nur ASLAN'a, hayat neşesiyle bana güç veren biricik oğlum Yiğit Eren ASLAN'a ve her anımda daima yanımda olan annem Fadime ASLAN-babam İbrahim ASLAN'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Fuat ASLAN
KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xivv
1. GİRİŞ	1
1.1. Metal Organik Çerçevesler (MOF)	3
1.2. MOF Yapılarının Sentez Yöntemleri.....	4
1.2.1. Solvotermal-Hidrotermal Yöntem	5
1.2.2. Sıcak Pres Yöntemi.....	5
1.2.3. Mikrodalga Destekli Yöntem.....	6
1.2.4. Mekanokimyasal Yöntem	7
1.2.5. Elektrokimyasal Yöntem	7
1.2.6. Sonokimyasal Yöntem.....	8
1.3. Farklı Altlıklar Üzerinde MOF Yapılarının Sentezi	8
1.4. Kimyasal Analizlerde Kullanılan Ayırma ve Ön Deriştirme Metotları.....	9
1.4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (LLE)	10
1.4.2. Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyonu (LPME)	11
1.4.3. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)	11
1.4.4. Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu (SPME).....	13
1.5. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	13
1.5.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	15
1.5.2. Freundlich İzoterm Modeli	16
1.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	17
1.6.1. Sözde Birinci Dereceden Model	17
1.6.2. Sözde İkinci Dereceden Model.....	18
1.6.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli.....	18
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
3.2. Karakterizasyon İçin Kullanılan Enstrümanlar.....	26
3.3. MOF Yapısının Eldesi ve Membran Hazırlama Prosedürü	26

3.4. Elde Edilen SPE Membranlarla Ağır Metal İyonlarına Yönelik Adsorpsiyon Çalışmaları	27
3.5. Kesikli ve Sürekli Ön Deriştirme Prosedürleri	29
3.6. Kalibrasyon İşlemi ve LOD-LOQ Değerlerinin Belirlenmesi	30
3.7. Metodun Gerçek Numuneler Üzerinde Performansının Test Edilmesi	30
3.8. EDXRF Spektrometresinin Çalışma Koşulları	31
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Boş Karbon Kumaş (CC) Üzerine Metal Organik Çerçevelerin (MOF) Sentezi İçin Yapılan Çalışmalar	33
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları.....	42
4.2.1. CC ve UiO-66-NH ₂ @CC Membranının SEM ve EDX Analizleri	43
4.2.2. CC ve UiO-66-NH ₂ @CC Membranının XRF Analizi	44
4.2.3. UiO-66-NH ₂ MOF'unun Zeta Potansiyel ve Partikül Boyut Ölçüm Analizleri	45
4.2.4. CC ve UiO-66-NH ₂ @CC Membranının FT-IR Analizleri	46
4.2.5. CC ve UiO-66-NH ₂ @CC Membranının XPS Analizi	47
4.2.6. CC ve UiO-66-NH ₂ @CC Membranının Termogravimetrik Analizleri (TGA)	49
4.2.7. CC ve UiO-66-NH ₂ @CC Membranının BET Analizleri	50
4.2.8. CC ve UiO-66-NH ₂ @CC Membranının XRD Analizleri	50
4.2.9. UiO-66-NH ₂ MOF'unun NMR Analizi	51
4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	53
4.3.1. MOF Katkılı Membranların Bazı Metallere Karşı Adsorpsiyon Performansının Belirlenmesi İçin Ön Denemeler.....	53
4.3.2. Çözelti pH'ının UiO-66-NH ₂ @CC'nin As ve Cr Adsorpsiyonuna Etkisi ...	58
4.3.3. Temas Süresinin UiO-66-NH ₂ @CC'nin As ve Cr Adsorpsiyonuna Etkisi ve Kinetik Analizi.....	60
4.3.4. İzoterm Analizleri	63
4.3.5. Sürekli Akış Sisteminde Akış Hızı, Başlangıç Konsantrasyonu ve Numune Yükleme Hacminin Adsorpsiyon Verimine Olan Etkisi	66
4.4. UiO-66-NH ₂ @CC MOF Katkılı SPE Membran ile Analitik Uygulamalar	69
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	76
5.1. Sonuçlar	76
5.2. Öneriler	77
6. KAYNAKLAR	78

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_o	Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_e	Denge anında çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L),
q_e	Dengede birim adsorbent kütlesi tarafından tutulan adsorbat miktarı (mg/g),
q_t	t zamanında birim adsorbent kütlesi tarafından tutulan adsorbat miktarı (mg/g),
t	Zaman (dk),
K_F	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [(mg/g).(mg/L) ^{1/n}]
N	Freundlich adsorpsiyon sabiti (L/mg)
Q_o	Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
B	Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)
k_1	Sözde birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabiti (1/dk)
k_2	Sözde ikinci dereceden adsorpsiyonun hız sabiti (g/(mg.dk))
k_{di}	Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/(g.dk ^{1/2}))
C_i	Adsorpsiyon derecesi
R^2	Belirleme katsayısı
σ	Standart sapma
keV	Kilo elektron Volt
W	Watt
mV	Mikro Volt
nm	Nano metre
Å	Ångström

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ICP-AES	İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
XRF	X-ışını Floresans Spektroskopisi
EDXRF	Enerji Dağılımlı X-ışını Floresans Spektroskopisi
WDXRF	Dalga Boyu Difraksiyon Sistemli X-ışını Floresans Spektroskopisi
SPE	Katı Faz Ekstraksiyonu
MOF	Metal Organik Çerçeveler
ZIF	Zeolitik İmidazol Çerçeveler
PEG	Polietilen glikol
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
DMF	Dimetil formamid
H ₂ BDC	Tereftalik asit
BDC-NH ₂	2-amino tereftalik asit
BET	Brunauer-Emmett-Teller
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi

XRD	X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
LOD	Tespit Sınırı
LOQ	Tayin Alt Sınırı
CC	Karbon Kumaş
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
COST	Bilim ve Teknolojide Avrupa İşbirliği Programı
BİTAM	Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi
DMSO	Dimetil Sülfoksit
RSD	Bağıl Standart Sapma
rpm	Dakikada Devir Sayısı



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. MOF oluşumunun şematik gösterimi (X. Liu & Song, 2021).....	3
Şekil 1.2. Bir altlık üzerinde MOF eldesi için sıcak presleme yönteminin şematik gösterimi (Y. Chen vd., 2016)	6
Şekil 1.3. Katı faz ekstraksiyonunun genel basamakları (Riofrio, 2016).....	12
Şekil 2.1. WDXRF, EDXRF, TXRF ve mobil EDXRF sistemlerinin bileşenleri (Fernández-Ruiz, 2009; Fluxana, 2016)	21
Şekil 2.2. Scopus veri tabanında 2006–2020 yılları arasında farklı analitik teknikler kullanılarak çevre analizi konusunda uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makalelerin yüzdesel oranı (Marguí, Queralt, & de Almeida, 2022)	22
Şekil 2.3. Su numunelerindeki hedef kirleticilerin SPE tekniği kullanılarak ön deriştirme işleminden sonra XRF spektroskopisi ile tayini (Hagiwara vd., 2015; Marguí vd., 2014; Sitko vd., 2015).....	25
Şekil 3.1. Sürekli sistem uygulamalarında kullanılan akış hızı ayarlanabilir pompa.....	31
Şekil 3.2. EDXRF spektrometresi ile As(V) ve Cr(VI) tayininin şematik gösterimi....	32
Şekil 4.1. MOF eldesinde kullanılan sıcak pres cihazı ve altlık olarak filtre kağıdı, holytex ve fiber yapıdaki karbon kumaşın kullanılması ile ilgili görseller	33
Şekil 4.2. UiO-66 MOF eldesi için bağlayıcı olarak 2-metil imidazol kullanıldığında elde edilen SEM görüntüleri	34
Şekil 4.3. UiO-66 MOF eldesi için bağlayıcı olarak H ₂ BDC kullanıldığında elde edilen SEM görüntüleri	34
Şekil 4.4. Solvotermal yöntem ile toz olarak UiO-66 MOF eldesine ait FESEM görüntüleri.....	35
Şekil 4.5. Solvotermal yöntem ile CC yüzeyinde UiO-66 MOF eldesine ait FESEM görüntüleri.....	35
Şekil 4.6. CC yüzeyinde 10-120 dk aralığında değişen sürelerde sıcak presleme işlemi sonucunda MOF oluşumuna ait SEM görüntüleri	36
Şekil 4.7. İdeal ZrCl ₄ miktarını belirlemek için sabit sıcaklık (200 °C) ve sürede (20 dk) ZrCl ₄ 'ün 0.20-0.75 g aralığında değişen miktarları için sıcak pres uygulaması sonucu CC yüzeyinde oluşan MOF'lara ait SEM görüntüleri	38
Şekil 4.8. ZrCl ₄ miktarının UiO-66 oluşumuna etkisi.....	40
Şekil 4.9. En uygun şartlar altında sıcak pres yöntemi ile elde edilen UiO-66@CC yüzeyine ait SEM görüntüleri	41
Şekil 4.10. CC üzerinde sıcak pres ile elde edilen UiO-66-NH ₂ @CC membranına ait SEM görüntüleri	42
Şekil 4.11. Sıcak pres yöntem ile elde edilen UiO-66-NH ₂ @CC SPE membranının görünümü	42
Şekil 4.12. Boş CC (a) ve sıcak pres uygulaması sonucu elde edilmiş UiO-66-NH ₂ @CC membrana (b) ait SEM görüntüleri.....	43
Şekil 4.13. SEM-EDX ile UiO-66-NH ₂ @CC yüzeyine ait elementel haritalama, spektrum ve kompozisyonu	44
Şekil 4.14. Boş CC ve UiO-66-NH ₂ @CC membranı için XRF spektrumları	45
Şekil 4.15. UiO-66-NH ₂ 'nin pH 2.0-9.0 aralığında zeta potansiyeli.....	45
Şekil 4.16. UiO-66-NH ₂ 'nin partikül boyut dağılımı.....	46
Şekil 4.17. Boş CC ve UiO-66-NH ₂ @CC'ye ait FT-IR spektrumları	47
Şekil 4.18. Boş CC ve UiO-66-NH ₂ @CC'ye ait XPS spektrumları.....	48
Şekil 4.19. UiO-66-NH ₂ @CC'nin Zr3d, O1s, N1s ve C1s için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları	48

Şekil 4.20. Boş CC ve UiO-66-NH ₂ @CC'nin azot atmosferindeki termal davranışı....	49
Şekil 4.21. Boş CC ve UiO-66-NH ₂ @CC'ye ait XRD difraktogramları.....	51
Şekil 4.22. UiO-66-NH ₂ 'ye ait ¹ H NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.23. UiO-66-NH ₂ 'ye ait ¹³ C NMR spektrumu.	52
Şekil 4.24. UiO-66@CC SPE membranı ile kesikli sistemde As(V) ve As(III) giderimi üzerine pH etkisi	54
Şekil 4.25. UiO-66-NH ₂ @CC SPE membran yüzeyinin (a) As adsorpsiyonu sonrası, b) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4.26. As adsorpsiyonu sonrası UiO-66-NH ₂ @CC membranına ait SEM EDX haritalama, spektrum ve elementel kompozisyonu.....	55
Şekil 4.27. Cr adsorpsiyonu sonrası UiO-66-NH ₂ @CC membranına ait SEM EDX haritalama, spektrum ve elementel kompozisyonu.....	56
Şekil 4.28. Boş CC ve UiO-66-NH ₂ @CC'nin As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasına ait XPS spektrumları ve As3d ve Cr2p piklerinin detaylandırılmış hali	57
Şekil 4.29. CC, UiO-66-NH ₂ @CC ve UiO-66-NH ₂ @CC'nin As ve Cr adsorbe etmiş halleri için XRF spektrumları (a) ve spektrumların yakınlaştırılmış hali (b)	57
Şekil 4.30. UiO-66-NH ₂ MOF'unun As(V) ve As(III) giderimi üzerine pH etkisi (C ₀ : 1000 µg/L, temas süresi: 4 saat, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).....	59
Şekil 4.31. UiO-66-NH ₂ MOF'unun Cr(VI) ve Cr(III) giderimi üzerine pH etkisi (C ₀ : 500 µg/L, temas süresi: 4 saat, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).....	59
Şekil 4.32. UiO-66-NH ₂ MOF katkılı SPE membranın As(V) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (C ₀ : 50 µg/L, pH: 2.0, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)	60
Şekil 4.33. UiO-66-NH ₂ MOF katkılı SPE membranın Cr(VI) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (C ₀ : 500 µg/L, pH: 2.0, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)	61
Şekil 4.34. UiO-66-NH ₂ MOF katkılı SPE membranı kullanılarak gerçekleştirilen As(V) (a) ve Cr(VI) (b) adsorpsiyonu kinetik verilerinin sözde birinci-dereceden kinetik modeline uygulanması (Co: As(V) için 50 µg/L, Cr(VI) için 500 µg/L, pH: 2.0, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).....	62
Şekil 4.35. UiO-66-NH ₂ MOF katkılı SPE membranı kullanılarak gerçekleştirilen As(V) (a) ve Cr(VI) (b) adsorpsiyonu kinetik verilerinin sözde ikinci-dereceden kinetik modeline uygulanması (Co: As(V) için 50 µg/L, Cr(VI) için 500 µg/L, pH: 2, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).....	62
Şekil 4.36. UiO-66-NH ₂ @CC ile As(V) adsorpsiyon izoterminin (C ₀ : 1-10000 µg/L, pH: 2.0, temas süresi: 60 dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).....	63
Şekil 4.37. UiO-66-NH ₂ @CC ile Cr(VI) adsorpsiyon izoterminin (Co: 1-6000 µg/L, pH: 2.0, temas süresi: 300 dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).....	64
Şekil 4.38. UiO-66-NH ₂ @CC ile As(V) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin lineer formları (C ₀ : 10-10000 µg/L, pH: 2.0, temas süresi: 60 dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).....	64
Şekil 4.39. UiO-66-NH ₂ @CC ile Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin lineer formları (C ₀ : 10-10000 µg/L, pH: 2.0, temas süresi: 300 dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).....	65

Şekil 4.40. Sürekli sistemde UiO-66-NH ₂ @CC membranından As(V) çözeltisi akış hızının adsorpsiyon verimine etkisi. (C ₀ : 50 µg/L, pH: 2.0, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C).....	66
Şekil 4.41. Sürekli sistemde UiO-66-NH ₂ @CC membranından Cr(VI) çözeltisi akış hızının adsorpsiyon verimine etkisi. (C ₀ : 50 µg/L, pH: 2.0, akış hızı: 0.2-0.3-0.5 mL/dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C).....	67
Şekil 4.42. Sürekli sistemde farklı As(V) konsantrasyonunun UiO-66-NH ₂ @CC'nin adsorpsiyon verimine etkisi. (pH: 2.0, akış hızı: 0.3 mL/dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C).....	67
Şekil 4.43. Sürekli sistemde farklı Cr(VI) konsantrasyonunun UiO-66-NH ₂ @CC'nin adsorpsiyon verimine etkisi. (C ₀ : 20-50-100 µg/L, pH: 2.0, akış hızı: 0.2 mL/dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C).....	68
Şekil 4.44. Sürekli sistemde UiO-66-NH ₂ @CC membranından geçirilen As(V) çözeltisi yükleme hacminin adsorpsiyon verimine etkisi. (C ₀ : 50 µg/L, pH: 2.0, akış hızı: 0.3 mL/dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C).....	68
Şekil 4.45. Sürekli sistemde UiO-66-NH ₂ @CC membranından geçirilen Cr(VI) çözeltisi yükleme hacminin adsorpsiyon verimine etkisi. (C ₀ : 50 µg/L, pH: 2.0, akış hızı: 0.2 mL/dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C).....	69
Şekil 4.46. Kesikli sistem ön deriştirme modunu esas alan metot kullanılarak XRF ile (a) As(V) ve (b) Cr(VI) tayini için kalibrasyon grafikleri	71
Şekil 4.47. Sürekli sistem ön deriştirme modunu esas alan metot kullanılarak XRF ile (a) As(V) ve (b) Cr(VI) tayini için kalibrasyon grafikleri	71

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. MOF'ların farklı altlıklar üzerinde sentezlenmesi için kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması (He vd., 2022)	9
Çizelge 2.1. TXRF, Grafit fırınlı AAS, ICP-OES ve ICP-MS tekniklerinin karşılaştırılması (Pashkova & Revenko, 2015).....	21
Çizelge 2.2. Farklı yöntemler ile ön-deriştirme basamağı ve ardından uygulanan XRF tekniği ile su numunelerindeki çeşitli metallerin tayini amacıyla yapılan metot çalışmaları (Marguí vd., 2014)	24
Çizelge 4.1. CC ve UiO-66-NH ₂ @CC'ye ait BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri.	50
Çizelge 4.2. UiO-66@CC SPE membranın model olarak ele alınan bazı metal iyonlarına karşı adsorpsiyon performansı.....	53
Çizelge 4.3. UiO-66-NH ₂ @CC kullanılarak gerçekleştirilen As(V) adsorpsiyonunun sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modellerine ait parametreler (C ₀ : 50 µg/L, pH: 2.0, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)....	62
Çizelge 4.4. UiO-66-NH ₂ @CC kullanılarak gerçekleştirilen Cr(VI) adsorpsiyonunun sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modellerine ait parametreler (C ₀ : 500 µg/L, pH: 2.0, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)....	63
Çizelge 4.5. UiO-66-NH ₂ @CC ile As adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerine ait izoterm	65
Çizelge 4.6. UiO-66-NH ₂ @CC ile Cr adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerine ait izoterm sabitleri.	65
Çizelge 4.7. Geliştirilen metodun kesikli ve sürekli ön deriştirme modları kullanılarak fortifiye edilmiş gerçek su numunelerinde tayin edilen As(V) ve Cr(VI) derişimleri ve geri kazanım değerleri (n=3).....	72
Çizelge 4.8. Sürekli ön deriştirme modunu esas alan metot ile fortifiye edilmiş gerçek su numunelerinde belirlenen inorganik arsenik derişimleri ve geri kazanım değerleri (n=3).....	73
Çizelge 4.9. Sulardaki inorganik arsenik türlerinin belirlenmesi için farklı SPE malzemeleri ve çeşitli atomik spektroskopi teknikleri kullanarak oluşturulan metotlara ait LOD değerleri (Aslan vd., 2024).	74
Çizelge 4.10. Sulardaki krom türlerinin belirlenmesi için farklı SPE malzemeleri ve çeşitli atomik spektroskopi teknikleri kullanarak oluşturulan metotlara ait LOD değerleri (Das vd., 2012; Herrero Latorre vd., 2012).	74

1. GİRİŞ

İnsan ve çevre sağlığı üzerine olumsuz etkileri olan ağır metallerin çevre numunelerinde tayini ve izlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu tür kirleticilerin tayini, alevli ve grafit fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (sırasıyla alevli-AAS ve GF-AAS), İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES veya ICP-OES), ICP tekniğinin Kütle Spektrometresiyle birlikte kullanıldığı (ICP-MS) ve X-ışını Floresans (XRF) Spektroskopisi gibi çeşitli atomik spektroskopi teknikleriyle gerçekleştirilmektedir.

XRF spektroskopisi, AAS ve ICP teknikleriyle kıyaslandığında, katı haldeki gıda, sediment, toprak numunelerindeki elementlerin bir ön işleme gerek duymadan doğrudan tayininde kullanılması, daha az miktarda numuneye ihtiyaç duyması, daha ekonomik analiz imkânı sunması gibi üstünlüklere sahiptir. Katı haldeki numuneler için sağladığı bu avantajlara rağmen, XRF spektroskopisinin su numunelerindeki metallerin tayini için kullanımı ICP ve AAS teknikleri kadar yaygın değildir. Bunun temel sebepleri, XRF spektroskopisiyle ilgili ölçme-değerlendirme yöntemleri konusundaki bilgi, güven ve standart metotların eksikliğidir. Bu eksikliklerin giderilmesi, XRF spektroskopisinin çevre, gıda ve biyoloji orijinli numunelerdeki toksik metallerin tayininde ve endüstriyel ürünlerin kalitesinin kontrolünde kullanımının yaygınlaştırılması, cihaz ve analitik metotların geliştirilmesi ve bu konulardaki uluslararası işbirliklerinin artırılması amacıyla, Bilim ve Teknolojide Avrupa İşbirliği (COST) Programı tarafından 13 Mart 2019 tarihinde, “*European Network for Chemical Elemental Analysis by Total Reflection X-Ray Fluorescence*” (ENFORCE-TXRF)” başlıklı bir aksiyon (CA18130) açılmıştır. Söz konusu COST aksiyonu ve literatür araştırmaları, farklı tür numunelerdeki ağır metallerin ve bazı metaloidlerin XRF spektroskopisi ile tayinini esas alan yeni metot oluşturma çalışmalarının güncelliğini koruduğunu göstermektedir.

Farklı tür numunelerdeki ağır metallerin ve metaloidlerin tayini için kullanılan analitik metotlar genellikle bir ön deriştirme basamağı ve ardından uygun bir atomik spektroskopi tekniği ile tayin basamağından oluşmaktadır. Atomik spektroskopi teknikleri ile numunedeki metal iyonlarının tayininden önce uygulanan ön deriştirme basamağında dispersif katı faz ekstraksiyon (dispersif-SPE) tekniğinin kullanılması durumunda karşılaşılan en önemli husus, kullanılacak adsorbentin seçimidir. Bu amaçla kullanılan adsorbentler arasında, silika, aktif karbon, selüloz, şelatlaştırıcı reçineler, poliüretan köpük ve fonksiyonlandırılmış grafen gibi malzemeler yer almaktadır (Sitko

vd., 2015). Ancak, bu adsorbentlerin en temel sorunu, bir ya da birkaç ağır metal iyonu için iyi sonuç verirken, pek çok ağır metal iyonu için düşük adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarıdır (Q. Sun vd., 2017). Bu sebepten dolayı, çeşitli ağır metal iyonlarına karşı güçlü adsorpsiyon ilgisinin yanı sıra, iyi dağıtılmış yüksek yoğunluklu adsorpsiyon bölgelerine sahip daha geniş spektrumlu adsorbentlerin geliştirilmesi de araştırmalarda üzerinde durulan önemli bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Metal organik çerçeve (MOF) esaslı malzemeler, günümüzde bu amaçla üzerinde oldukça sık durulan ve geliştirilen adsorbent maddelerin başında gelmektedir (Peng vd., 2018). Bu bileşikler, kimyasal olarak istenilen kararlılığa sahip olmaları yanında, 7000 m²/g'a kadar ulaşabilen büyük yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek yapılarına sahip olmaları, yüzeylerinin kolay bir şekilde fonksiyonlandırılabilmesi ve böylece daha fazla miktarda sorpsiyon bölgelerine sahip olmaları gibi üstün özellikleri sayesinde, sulu çözeltilerdeki metal iyonlarının adsorpsiyonunda, gaz depolama ve ayırma işlemlerinde, enerji depolama ve dönüştürme çalışmalarında, metal iyonları için sensör yapımında, ilaç salınımı ve kataliz uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (G. R. Xu vd., 2021). Bu ilgi çekici özelliklerine rağmen, MOF esaslı bileşikler ile metal iyonlarının adsorpsiyonunda karşılaşılan en önemli problem, toz haldeki MOF bileşiklerinin doğrudan adsorpsiyon işleminde kullanılması halinde, adsorpsiyondan sonra su ortamından ayrılmasının zaman alıcı ve güç olmasıdır (Y. Chen vd., 2017). Bu problemin çözümünün yanı sıra MOF'ların sahip olduğu geniş yüzey alanının da korunmasını sağlayabilmesinden dolayı, MOF esaslı bileşiklerin çeşitli destek maddeleri üzerine sabitlenmesi yöntemine başvurulmaktadır. Bu destek maddeleri arasında, nanofiberlerden oluşan membranlar, oldukça büyük yüzey alanına sahip olmaları ve su akışına izin verecek uygun boşluklu yapıda olması gibi avantajlarından dolayı, MOF esaslı bileşiklerin tutunumu ve kirleticilerin giderimi için son yıllarda tercih edilmektedir.

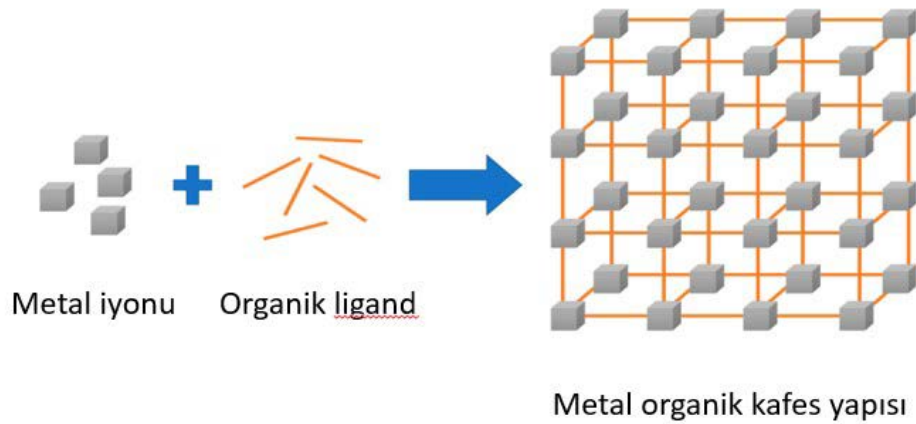
Tüm bu bilgiler dikkate alındığında, tezin temel amacını sularda bulunan ve model olarak seçilen bazı ağır metallerin, hazırlanacak olan "MOF@nanofiber" esaslı SPE membran üzerinde ön deriştirilmesi ve ardından XRF spektroskopisiyle tayinlerinin incelenmesi oluşturmuştur. Zirkonyum esaslı UiO-66 MOF türü kesikli adsorpsiyon sisteminde çeşitli metal iyonlarının sudan giderimi için daha önce toz formunda bir adsorbent olarak denenmesine rağmen (J. Wu vd., 2019), UiO-66 ve UiO-66-NH₂'nin nanofiber membran yapısına tutturulması, elde edilen ürünlerin su numunelerindeki metal iyonlarının XRF ile tayinine imkân sağlayacak şekilde SPE malzemesi olarak kullanılması ilk defa bu tez çalışması kapsamında araştırılmıştır. UiO-66 MOF sistemi ve

aminli yapısı kimyasal, termal ve mekanik stabilitesi yanında, sulu çözelti ortamlarında da oldukça kararlı bir yapıya sahip olması, toksik olmaması ve nano boyutta elde edilebilme gibi üstünlükleri dolayısıyla, ilaç salınımından su arıtımına kadar oldukça geniş bir alanda uygulanma imkanı bulmuştur.

Bu çalışmayla MOF bileşikleri için karşılaşılan yukarıda bahsedilen problemin (MOF esaslı bileşiklerin su ortamından ayrılmasının güç olması) ortadan kaldırılarak, XRF spektroskopisi ile su numunelerindeki metal tayinlerinin, su kalitesi izleme çalışmalarının daha kolay, ekonomik ve hızlı bir şekilde yürütülmesi hedeflenmiştir. Belirtilen amaç-hedefler doğrultusunda yapılan çalışmanın özgün olduğu düşüncesine ilave olarak, oluşturulan metodun, AAS ve ICP gibi diğer atomik spektroskopi tekniklerine dayanan metotlara kıyasla daha kolay bir şekilde, daha kısa sürede uygulanabilir olması, işletme masrafları bakımından daha ekonomik olması gibi sunduğu önemli avantajlar çalışmanın diğer motivasyon unsurlarını oluşturmuştur.

1.1. Metal Organik Çerçevesler (MOF)

Zengin yapısal çeşitliliği ve işlevselliği ile MOF'lar bilim insanlarının büyük ilgisini çekmiştir. MOF'lar metal iyonlarının organik bağlayıcılarla kovalent olarak birleştirilmesiyle sentezlenen gözenekli kristal malzemelerdir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. MOF oluşumunun şematik gösterimi (X. Liu & Song, 2021)

İlk kez Yaghi ve grubu tarafından 1,3,5-benzen trikarboksilli asit ve kobalt kullanılarak sentezlenen 2 boyutlu ve kararlı halde bulunan kompozit bir metaryal, MOF ismiyle rapor edilmiştir (Yaghi O.M vd., 1995). Buna dayalı olarak, daha sonra, MOF-1, MOF-2 ve diğer bazı MOF türleri şaşırtıcı bir hızla elde edilmiş, 1999 yılında Yaghi ve

grubu tarafından, tereftalik asit ve çinko kullanılarak 3 boyutlu yapıya sahip MOF-5 sentezlenmiştir. Bu sentez, MOF'larda kristalin mikro gözenekten mezo gözeneğe dönüşümünü gerçekleştirmiş ve MOF araştırma sürecinin dönüm noktası olarak kabul edilmiştir. 2002 yılında Fransa'daki Ferey grubu tarafından MIL olarak kodlanan devasa gözenekleri ve özgün yüzey alanlarıyla ünlenen bir MOF türü solvotermal/hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır (Barthelet vd., 2002). Yaghi'nin ekibi tarafından 2006 yılında sentezlenen yeni MOF serisi olan zeolitik imidazol çerçeve yapıları ZIF olarak kodlanmış ve elde edilen ZIF, MOF'ların ve zeolitin özelliklerini birleştirmesinin yanı sıra yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olması nedeniyle takip eden 2 yıl içinde hızla geliştirilmiştir. 2008 yılında Oslo üniversitesinde (UiO), Lillerud ve ekibi tarafından MOF ailesine yeni bir üye olarak zirkonyum tabanlı UiO-66 sentezlenerek rapor edilmiştir (Winarta vd., 2020). UiO-66 güçlü asit ve güçlü alkali koşullardaki kararlılığı ve yapısal bütünlüğü nedeniyle o dönemde en kararlı MOF malzemeleri olarak tanımlanmıştır.

Şimdiye kadar farklı bileşim ve işlevlere sahip MOF'ların sayısı 20.000'i aşmıştır. MOF'lar ulaşılabilir yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapıları nedeniyle başlangıçta gaz depolamak için kullanılmıştır. Bilim insanları yüzey alanını ve gözenek boyutunu iyileştirmeye odaklanırken, MOF'ların gaz depolama, ilaç dağıtımı, ayırma, enerji dönüşümü, kataliz ve sensör alanlarında daha da geliştirilmesi için, sentezde kullanılan metal iyonları ve organik ligandlar değiştirilerek sayıları arttırılmıştır. MOF'lar 21. yüzyılda insan yaşamını her yönüyle derinden etkilemektedir. Ağır metal iyonlarının, sentetik boyaların, radyoaktif elementlerin ve antibiyotik ilaçların sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında ve bozunmasında daha sık kullanıldıkları görülmektedir (Bedia vd., 2019; Yang vd., 2022).

Buna karşılık, toz haldeki MOF yapıların, ayırma, kataliz ve diğer endüstriyel uygulamalar sırasında reaktörleri ve boruları kolaylıkla tıkayabilmektedirler. Bunun yanında, yıkama işlemi gerektiren uygulamalarda ciddi malzeme kayıpları olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, MOF'ların granül halde, membran, film veya fiber yapılara tutturularak üretilmesi ve üretilen bu malzemelerin yukarıda bahsedilen uygulamalarda kullanılması son yıllarda önem kazanan konulardan bir tanesidir (Y. Chen vd., 2016).

1.2. MOF Yapılarının Sentez Yöntemleri

MOF'lar günümüzde yapısal özelliklerinden dolayı önemli bir gözenekli bileşik grubu olarak kabul edilmektedir. Bu çerçeve yapıları, organik bağlayıcıların ve metal

iyonlarının köprülenmesinden oluşmaktadır. MOF eldesinde seçilecek sentez yöntemi kadar sıcaklık, reaksiyon süresi, basınç, pH ve çözücü cinsi gibi birçok parametrenin dikkate alınması gerekmektedir. MOF sentezinde tercih edilen yöntemler; solvothermal-hidrotermal, sıcak pres, mikrodalga destekli ısıtma, mekanokimyasal, elektrokimyasal ve sonokimyasal yöntemler şeklinde sıralanabilmektedir (Lin vd., 2023; Safaei vd., 2019).

1.2.1. Solvothermal-Hidrotermal Yöntem

Solvothermal-hidrotermal yöntem, MOF sentezinde yoğun olarak tercih edilen yöntemlerin başında gelmektedir. Çözücü olarak su kullanıldığında hidrotermal, su dışındaki diğer çözücüler tercih edildiğinde solvothermal yöntem olarak adlandırılmaktadır. Solvothermal yöntem ile MOF sentezi için genellikle dimetil formamid, asetonitril, dietilformamid, aseton, etanol ve metanol gibi organik çözücüler kullanılmaktadır.

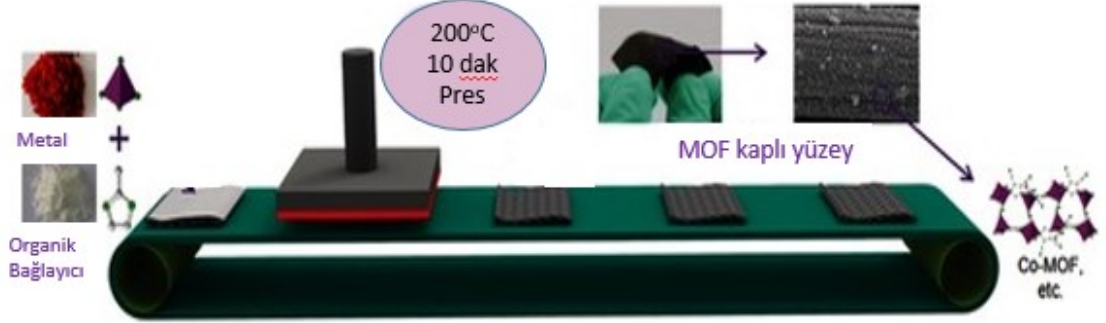
Başlangıç reaktiflerinin farklı çözünürlüklerinden kaynaklanan sorunları önlemek için çözücü karışımları kullanılabilmekte ve sentez farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda cam şişeler kullanılabılırken, 130 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sentez genellikle küçük hacimli teflon kaplı otoklavlarda gerçekleştirilmektedir. Bir çözücü olarak suyun ucuz ve çevre dostu olması nedeniyle hidrotermal yöntem kullanılarak MOF'ların sentezlenmesine yönelik çalışmalar da yapılmıştır (Bedia vd., 2019; Sánchez-Sánchez vd., 2015).

Solvothermal yöntem, hazırlanan metal iyonu ve ligand çözeltisi otoklav içerisine alındıktan sonra etüv içerisinde sentezlenecek MOF'un cinsine bağlı olarak, genellikle 24-48 saat zaman aralığında, 100-200 °C arası sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. İstenilen reaksiyon süresi ve sıcaklıktan sonra otoklavın sıcaklığı oda sıcaklığına düşüncüye kadar beklenmekte, devamında ürün santrifüjlenerek ayrılmakta, dimetil formamid (DMF) ve metanol (CH_3OH) gibi uygun çözücü ile birkaç kez yıkanmaktadır. Son olarak elde edilen ürün (çökelek) vakumlu veya normal etüvde 60-100 °C sıcaklık aralığında bir gece kurumaya bırakılarak MOF yapıları elde edilmektedir (Kaur vd., 2020).

1.2.2. Sıcak Pres Yöntemi

Diğer yöntemlerden farklı olarak, sıcak pres yönteminde altlık yüzeyinde MOF oluşumu sırasında herhangi bir çözücü ilavesine ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu nedenle bu yöntemde çözücüsüz sıcak pres yöntemi de denilmektedir. Çözücü kullanılmamasının yanı

sıra en önemli özelliklerinden bir diğeri 10-20 dakika gibi kısa sürelerde MOF oluşum sürecinin tamamlanmasıdır.



Şekil 1.2. Bir altlık üzerinde MOF eldesi için sıcak presleme yönteminin şematik gösterimi (Y. Chen vd., 2016)

Şekil 1.2’de gösterildiği gibi, tercih edilen bir altlık üzerinde MOF eldesi, metal tuzlar, organik bağlayıcılar ve polietilen glikol (PEG)’den elde edilen homojen karışımın kısa bir süre için sıcak preslenmesiyle gerçekleşmektedir. Altlık yüzeyinde MOF oluşumu iki aşamada gerçekleşmektedir. Öncelikle belirlenen sıcaklık ve basınç altında, MOF öncüleri alt tabakanın yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla veya metal iyonlarıyla hızlı bir şekilde etkileşime girerek ön MOF katmanını oluşturmaktadır. Daha sonra, MOF’un altlık üzerinde çekirdeklenmesi ve kristal büyümesi gerçekleşmektedir. Ayrıca PEG’in varlığı metal iyonlarının difüzyonunu ve MOF’un büyümesini önemli ölçüde kolaylaştırmaktadır. Bu yöntem ile ticari olarak temin edilebilen çeşitli altlıklar (metal folyo, kumaş ve fiber gibi) MOF katmanları ile başarıyla kaplanabilmektedir (Y. Chen vd., 2016; He vd., 2022).

1.2.3. Mikrodalga Destekli Yöntem

Mikrodalga destekli yöntem, MOF üretimi için hazırlanan karışımın ısıtılmasında mikrodalga ışınlarının kullanıldığı bir tür kimyasal sentezdir. Bu yöntem, hızlı ve verimli ısıtma sağlama yeteneği sayesinde reaksiyon hızını ve ürün verimini artırmaktadır (Ramu vd., 2023). Mikrodalga reaktörü ile oluşturulan yüksek sıcaklık ve basınç koşulları, geleneksel sentez yöntemlerine kıyasla çok daha kısa sürede kristal oluşumunu sağlamaktadır. Bu yöntem MOF sentezlemek için ilk olarak 2005 yılında kullanılmış ve o zamandan günümüze çeşitli uygulamalardaki potansiyelini kanıtlamıştır. Örneğin, MIL-100’ün sentezi sırasında reaksiyon süresi, 96 saatten 4 saate kadar düşürülebilmektedir.

Buna ilave olarak, sentez parametrelerinin hassas kontrolü, MOF parçacıklarının yapısını ve morfolojisini şekillendirmede çok önemli bir rol oynamaktadır.

Zr içerikli MOF'ların sentezi için 24 saat gerektiren geleneksel solvotermal yöntemlerin aksine, reaksiyon süresinde 2-2.5 saate kadar kayda değer bir azalma sağlanmaktadır. Bu zaman azalması, mikrodalga ışıınının sağladığı etkili ısıtmaya atfedilmektedir ve bu da reaksiyon kinetiğinin hızlanmasına yol açmaktadır.

Bunun yanı sıra süreç aynı zamanda çevre dostudur, enerji tasarrufu sağlar ve kullanımı kolaydır. Ayrıca, MOF sentezi için mikrodalga destekli yöntemin kullanılması, elde edilen MOF kristallerinin yüksek kalitede olması ve istenen özellikleri sergilemesini sağlamak için güç ve ışınlama süresinin dikkatli bir şekilde optimize edilmesi gerekmektedir (Garg vd., 2023).

1.2.4. Mekanokimyasal Yöntem

Kimyasal reaksiyonlar ve çeşitli fiziksel olaylar (mekanofizik), mekanik kuvvetle gerçekleştirilebilmektedir. Mekanokimyasal sentezde, molekül içi bağların mekanik olarak kırılmasının ardından kimyasal bir dönüşüm gerçekleşmektedir. Mekanokimyasal MOF sentezine ilgi duyulmasının önemli nedenlerinden biri çevresel konulardır. Söz konusu yöntem, organik çözücü içermeyen koşullar altında ortam sıcaklığında 10-16 dakika gibi kısa sürelerde gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemde metal tuzları yerine metal oksitler tercih edilmektedir. Metal oksitlerin oluşturduğu tek yan ürün sudur. Sıvı destekli öğütme olarak bilinen çözücülerin çok küçük miktarlarda eklenmesi ile yapılan çalışmalarda reaksiyona giren moleküllerin hareketliliği artırılarak mekanokimyasal reaksiyonlar hızlandırılabilir (Safaei vd., 2019).

1.2.5. Elektrokimyasal Yöntem

MOF'ların elektrokimyasal yöntem ile sentezindeki temel prensip, elektrolitik hücrelerinkine oldukça benzerdir. Temel olarak anodik ve katodik sentez olmak üzere iki kategoriye içermektedir. Anodik sentez yöntemi, elektrolitteki tüm organik ligandları çözmek ve reaksiyonu gerçekleştirmek için metal elektrotu anot olarak kullanmaktadır. Anodik metal malzemelerin elektrokimyasal oksidasyonu yoluyla, metal iyonları sisteme yavaş yavaş dahil edilmekte ve daha sonra MOF'lar oluşturmak üzere organik ligandlarla koordine edilmektedir. Anodik sentezin aksine, katodik sentez, elektrolitte metal tuzlarının ve organik ligandların eşzamanlı çözünmesini gerektirmektedir. Suyun elektrolizi nedeniyle sistemde yeterli -OH üretilir ve organik ligandlar sistemdeki -OH'ı

dengelemek için deprotonasyon yoluyla MOF'lar oluşturmak üzere metal katyonlarla kombinasyonu hızlandırmaktadır. MOF'ların sentez süreci genellikle katotta gerçekleşmektedir. Buna karşılık, anodik sentez, kontrol edilebilirlik derecesinden dolayı daha geniş çapta incelenmiştir. MOF'ların elektrokimyasal olarak sentezinin önemli avantajı, ürünlerin sürekli ve hızlı bir şekilde üretilmesidir. Ancak verimin düşük olması ve yan ürünlerin kolaylıkla oluşması da yöntemin dezavantajları arasında sayılmaktadır (Lin vd., 2023).

1.2.6. Sonokimyasal Yöntem

Sonokimya, bir karışıma yüksek enerjili ultrases dalgalarının gönderilmesiyle gerçekleşen reaksiyonları inceler (Safaei vd., 2019). Sonokimyasal sentez, ultrases kaynaklı kavitasyona, yani kimyasal reaksiyonları tetiklemek için kabarcıkların oluşmasına, büyümesine ve çökmesine dayanmaktadır. Reaksiyon karışımı, aslında basınç dalgaları olan ultrasesle işlendiğinde, çözeltide bulunan gazlar ve parçacıklar dönüşümlü olarak sıkıştırılır ve genişletilir. Genişleme sırasında sıvının moleküller arası kuvvetleri aşırı yüklenir ve kavitasyon kabarcıkları oluşabilmektedir. Kabarcıklar kritik büyüklüğe ulaşıncaya kadar büyüyerek enerji biriktirirler, daha sonra kabarcıklar çöker ve çok kısa bir süre içinde depolanan enerji açığa çıkmaktadır. Ultrasesler ve kimyasal türler arasında moleküler düzeyde doğrudan bir etkileşim olmadığından sentez için gerekli enerji ultrases kaynaklı kavitasyon yoluyla sağlanmaktadır. Kavitasyonun etkilerinden biri, kimyasal reaksiyonların başlatılmasından sorumlu olan radikallerin oluşmasıdır (Głowniak vd., 2023). MOF üretiminde sonokimyasal sentez çevre dostu, enerji tasarruflu, hızlı, kullanımı kolay ve ortam sıcaklığında uygulanabildiğinden tercih edilmektedir (Safaei vd., 2019).

1.3. Farklı Altlıklar Üzerinde MOF Yapılarının Sentezi

Yüksek kararlılık ve kirleticiler giderimine sahip MOF'ların farklı altlıklar üzerinde başarılı bir şekilde sentezlenmesi ve bu şekilde kompozit ürünlerin elde edilmesi için önemli faktörler arasında altlık seçimi, MOF ve altlık arasındaki bağlanma gücü, MOF'ların uyumluluğu ve dağılımı, MOF'ların aktif bölgelerinin kontrolü ve yükleme oranları sayılmaktadır. MOF'ların çeşitli altlıklar üzerinde sentezlenmesi için kullanılan yöntemler ve bu yöntemlerin karşılaştırılması Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. MOF'ların farklı altlıklar üzerinde sentezlenmesi için kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması (He vd., 2022)

Sentez Yöntemleri	Uygulanabilir MOF'lar	Ortak Yüzeyler	Avantajları	Dezavantajları
<u>Yerinde büyüme</u>	ZIF8 ZIF67 UiO66 CuBTC MIL'ler	Selüloz bazlı altlık, metal ağ, seramik membran ve makromolekül polimer malzeme, Ni köpük, karbon kumaş	Çeşitli MOF'lar için yaygın olarak uygulanabilir.	Alt tabakalara ilişkin yüksek gereksinimler, zayıf kristalite, düzensiz dağılım, kontrol edilemeyen yükleme oranı.
<u>Sıcak presleme</u>	ZIF8 ZIF67 ZIF9 MOF5 MIL53(Al) UiO66 MFM300(In) MIL100(Fe)	Metal folyo, kumaş, plastik ağ, melamin köpük, dokunmamış kumaş, cam kumaş, poliüretan (PU) köpük	Solvent ilavesi yok, kısa zamanda seri üretim, farklı MOF türlerini içeren çok işlevli ürünler.	Altlıklar ve MOF'lar için yüksek gereksinimler, zayıf kristalite, düzensiz dağılım, kontrol edilemeyen yükleme oranı.
<u>Elektrokimyasal imalat</u>	ZnBTC CuBTC MIL53(Al) UiO66 NU100 MOF14	Metal plaka, içi boş metal fiberler, Karbon plaka, Pirolitik grafit	Tatmin edici kristallikler ve dağılımlar, kontrol edilebilir imalat süreci.	Yüksek enerji tüketimi, düşük üretim, sınırlı MOF ve alt tabaka türleri.
<u>Elektroegirme</u>	ZIF8 ZIF67 UiO66 MOF808 MOF199	PAN, PVDF, PS, PVP gibi polimerler	Mikro gözeneklerin ve mezo gözeneklerin varlığı, ayarlanabilir yükleme oranı, farklı MOF türlerini içeren çok işlevli ürünler.	Zayıf uyumluluk, MOF parçacıklarının kaplanması, karmaşık hazırlık süreci.
<u>Dondurarak döküm</u>	ZIF8 UiO66 MIL100(Fe) MIL88B(Fe) MIL101 MOF74	CNC, jelatin aerogel, kitosan	Ek mikro gözenek ve mezo gözenek, ayarlanabilir yükleme oranı, komple kristal şekiller.	Çok zaman alıcı, yüksek enerji tüketimi, zayıf uyumluluk, düzgün dağılım elde etmek zor.
<u>Kombine yöntemler</u>	MIL100(Fe) MIL53(Al) HKUST1 ZIF8, ZIF67 UiO66 MIL88B(Fe) AgMOF	Elektroegirme fiber membran, donma-döküm köpük, ticari membran.	MOF'lar ve altlıklar arasında çeşitli işbirliği, daha iyi özellikler.	Daha karmaşık hazırlık süreci.

1.4. Kimyasal Analizlerde Kullanılan Ayırma ve Ön Deriştirme Metotları

İnorganik As ve Cr türlerinin çevresel ve biyolojik örneklerde tayini genellikle iki aşamalı bir yaklaşımla gerçekleştirilmektedir. Bunun için ilk aşamada bir ön deriştirme basamağı ve devamında bir atomik spektrometri cihazı kullanılmaktadır (Barman vd., 2024). Çevresel örneklerde ağır metal türlerinin ayrılması için çeşitli kromatografik ve kromatografik olmayan teknikler kullanılabilir. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile birlikte kullanılan atomik spektroskopi teknikleri (ICP-OES, ICP-MS, HG-AFS ve HG-AAS gibi) ağır metal türlerinin kromatografik temellere

dayanan tayinine örnek olarak gösterilebilir. Ancak, ICP-MS ve HPLC bağlantılı sistemler sadece maliyetli cihazlar olmakla kalmayıp, yüksek iş yükü olan laboratuvarlarda bu tür sistemlerin kullanılması pratik olmamaktadır (Barman vd., 2024). Bu nedenle, iz element ve ağır metal türlerinin ayrılmasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE), sıvı faz mikro-ekstraksiyonu (LPME), katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve katı faz mikro-ekstraksiyonu (SPME) gibi kromatografik olmayan teknikler kullanılmaktadır. Chen ve arkadaşlarına göre, SPE temelli ayırmanın en önemli avantajları arasında uygun ön deriştirme performansı, düşük maliyet, az kimyasal kullanımı ve çevre dostu olması sayılabilir. Çeşitli geleneksel adsorbentler (iyon değıştirici reçineler, mezoporoz silika, vb.), fonksiyonel nanomalzemeler (nanolifler, manyetik nanopartiküller, çok duvarlı karbon nanotüpler, nano-TiO₂ kolloidleri, vb.) ve biyolojik materyaller (yumurta kabuğu membranı, *Bacillus subtilis*, vb.) kullanılarak bazı ağır metallerin türlendirilmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir (Chen vd., 2014). Ayrıca, Jagirani ve Soylak tarafından yapılan bir çalışmada, çözücü kullanımının gerek duyulmadığı SPME tekniğı ile tiyol fonksiyonlu grafen oksit, CdS nanoflowers, N-(β -aminoetil)- γ -amino propil trietoksi silan ve MOF malzemeleri gibi çeşitli adsorbentler kullanılarak su örneklerinde inorganik arsenik türlerinin tayininin gerçekleştirildiğı belirtilmiştir (Jagirani ve Soylak, 2023). MOF temelli malzemelerin gözeneklilik, yüzey alanı, işlevsellik, seçicilik vb. gibi ayarlanabilir özellikleri nedeniyle, araştırmacılar bu malzemeleri su örneklerindeki eser miktardaki ağır metallerin SPE ve SPME tekniğı ile zenginleştirilmesinde kullanımına odaklanmıştır. Diğer taraftan, elüsyon adımının elimine edilerek numune analizinin gerçekleştirilmesi ve basit, ucuz, uygulanabilir ve tekrarlanabilir olması gibi diğer dikkate değer üstünlüklerinden dolayı, su örneklerinden inorganik arsenik türleri ve diğer metal iyonlarının SPE temelli zenginleştirilmesi, ayrılması ve ardından X-ray floresans (XRF) spektrometrisini temel alan alternatif yöntem ile tayini büyük ilgi görmüştür (Aslan ve Tor, 2022; Lukojko vd., 2018; Musielak vd., 2024). Aşağıda mevcut ekstraksiyon metotları verilmiş olup, SPE tekniğı tez kapsamında da kullanıldığı için detaylı olarak açıklanmıştır.

1.4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (LLE)

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, bir çözeltideki bileşenlerin iki ayrı sıvı faz arasında dağılmasını içerir. Genellikle, fazlardan biri su ve diğeri organik bir çözücüdür. Çözeltideki analit, organik çözücüde daha fazla çözünürse analit bu faza geçer. Böylelikle, analitler su fazından ayrıştırılarak organik faza geçmiş olur. Yöntemin

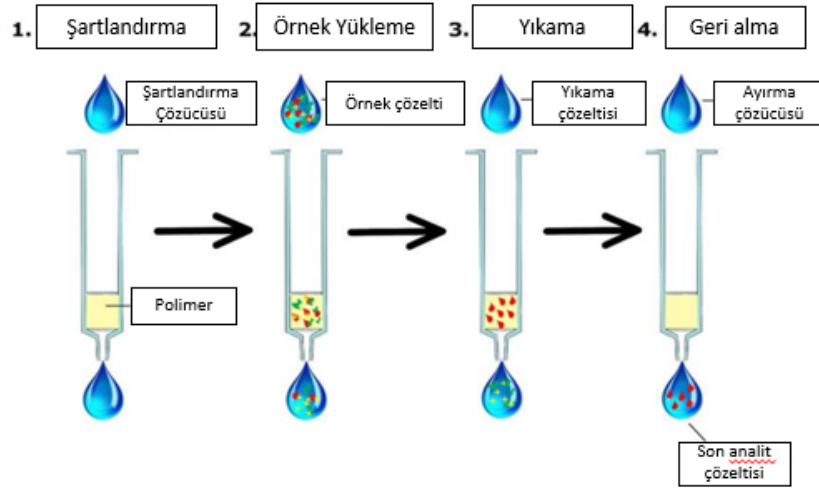
avantajları arasında, basit ve çok sayıda bileşen içeren karışımların ayrıştırılmasında etkili olması, iyi bir seçicilik sağlaması ve geniş bir uygulama alanının olması sayılabilir. Dezavantajları arasında ise yüksek miktarda organik çözücü gerektirmesi, maliyetinin yüksek olması, uzun sürmesi ve çevresel sorunlar sayılabilir (Sun vd., 2018).

1.4.2. Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyonu (LPME)

Sıvı faz mikro ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonunun minyatüre edilmiş bir halidir. Bu metotta küçük hacimlerde organik çözücü kullanılır ve bu çözücü analitleri sıvı fazdan çeker. Yöntemin avantajları arasında, çok az miktarda çözücü kullanılması, maliyetin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre düşük olması, seçicilik ve çevre dostu olması sayılabilir. Dezavantajları arasında ise bazı analitlerin yeteri miktarda ayrılmasında zorlanması ve genellikle daha hassas ve karmaşık analizlerde kullanılması sayılabilir (Farajzadeh vd., 2014).

1.4.3. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

Katı faz ekstraksiyonu, sıvı bir örnekteki analitlerin katı bir adsorbent üzerinde tutulması ve devamında bu adsorbentten elüsyon yoluyla ayrılması işlemidir. Kolonda bulunan adsorbent, analitleri çekerek sıvıdan ayırıştırır ve sonrasında elüsyon ile analitler elüsyon çözeltisine alınır. Başka bir ifade ile SPE'nin temel basamakları, istenen türleri tutabilen bir katı faza çözeltinin yüklenmesini, istenmeyen bileşenlerin yıkanmasını ve istenen türlerin başka çözücülerle toplama tüpüne elüsyonunu içermektedir (Andrade-Eiroa vd., 2016). Sıvı numunenin kolondan geçirilmesi işlemi yerçekimi veya vakum aracılığıyla yapılabilir (Aksoy, 2006; Sitko vd., 2015). Yöntemin avantajları arasında, yüksek seçicilik, yüksek verim, çözünürlük ve saflığın artırılabilmesi ve çözücü tüketiminin azaltılabilmesi sayılabilir. Dezavantajları arasında ise adsorbent maliyetinin yüksek olabilmesi ve gerekli cihazların pahalı olabilmesi sayılabilir. Şekil 1.3'de bir SPE sisteminin genel basamakları görülmektedir.



Şekil 1.3. Katı faz ekstraksiyonunun genel basamakları (Riofrio, 2016)

SPE metodunda örnek molekülleri ile adsorbent arasında kolondan geçirilme işlemi sırasında oluşan etkileşimden kaynaklı ayrılma prosedürü iki farklı yöntem ile yapılabilmektedir.

Birinci yöntemde öncelikle, analiz edilecek bileşik kolon içinde adsorbent maddeye bağlanarak tutulurken, istenmeyen bileşenler adsorbent ile etkileşime girmeden kolondan ayrılır. Analiz edilecek bileşen adsorbent maddeden uygun bir çözelti yardımıyla çözülerek alınır.

İkinci yöntemde ise, istenmeyen bileşenlerin adsorbent madde ile etkileşimi söz konusudur. Yapıda istenmeyen bileşenler adsorbent madde tarafından tutulurken aranan madde adsorbent madde ile etkileşime girmez ve doğrudan kolondan ayrılır. Kendisine daha az uygulama alanı bulan bu yöntemde, kolon içerisinde adsorbent madde tarafından oluşturulan katı faz filtre görevi sağlamaktadır (Haginaka, 2005).

SPE yönteminin diğer örnek hazırlama metotlarına göre, daha fazla tercih edilmesinin en önemli nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- SPE metodu sıvı-sıvı ekstraksiyona göre 2/3 oranında daha hızlı sonuç verdiği için örnek hazırlama süresi daha kısadır.
- SPE diğer metotlara göre oldukça pratik olduğundan uygulanabilirliği kolaydır.
- Bu yöntemle diğer metotlara göre daha az çözücü ve kimyasallar kullanıldığından örnek hazırlama oldukça ekonomiktir.
- Geri kazanım oranı oldukça yüksektir ve istenilen yoğunlukta yüksek saflıkta örnekler hazırlanabilmektedir.

- Numune, adsorbent madde ve çözücüler arasında bulaş riski çok düşük olduğundan sonuçların doğruluğu üst düzeydedir.
- Numune miktarları az olduğundan LLE'deki gibi emülsiyon oluşturma riski yoktur.
- Düşük miktarlarda çözücü ve numune kullanıldığı için zararlı maddelerle etkileşim daha azdır, dolayısıyla araştırmacılar için diğer metodlara göre daha güvenilirdir.
- Çok sayıda numunenin aynı anda işlenebilmesine imkan sağladığından oldukça hızlıdır (Aksoy, 2006).

1.4.4. Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu (SPME)

Katı faz mikro ekstraksiyonu, analitlerin katı bir adsorbent üzerindeki ince bir kaplama ile mikro ölçekte toplanması işlemidir. Bu metotta analitler bir adsorbent yüzeyine bağlanır ve devamında elüsyon işlemi ile ayrıştırılır. Yöntemin avantajları arasında çözücü kullanımı gerekmemesi, çevreci olması, düşük maliyetli olması, yüksek seçicilik ve hassasiyette olması ve kullanımının kolay olması sayılabilir. Dezavantajları arasında ise yüksek miktarda analit içeren numunelerde sınırlı olabilmesi ve adsorbentlerin sürekli bakım gerektirir olması sayılabilir.

Sonuç olarak her bir yöntem, çeşitli uygulamalara ve analit türlerine bağlı olarak çeşitli avantajlar ve dezavantajlar sunmaktadır. En uygun yöntemin seçilmesi analizlerin doğruluğu ve etkinliği için oldukça önem taşımaktadır (Jamroz vd., 2019).

1.5. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Kimyasalların katı fazla ilişkisi genellikle sorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Absorbsiyon ve adsorpsiyon arasındaki temel fark, absorpsiyonda moleküllerin üç boyutlu bir matrise nüfuz etmesi, adsorpsiyonda ise moleküllerin iki boyutlu bir matrise bağlanmasıdır. Adsorpsiyon genellikle tersinir olarak bir adsorbent yüzeyinde sıvı veya gaz konsantrasyonunun artışı olarak tanımlanır. Yüzeyine sıvı veya gaz moleküllerin bağlandığı faz adsorbent, bağlanan madde ise adsorbat olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon, bağlanma türüne göre üçe ayrılır (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020).

- i. **Fiziksel Adsorpsiyon:** Bu tür adsorpsiyon adsorbat ile adsorbent arasındaki polar etkileşimlere bağlı London, Dipol-dipol ve Van der Waals kuvvetlerini içeren

zayıf elektrostatik etkileşimler sonucu kendiliğinden oluşmaktadır. Adsorpsiyon etkileşimi zayıf ve tersinirdir. Kısa sürede dengeye ulaşmaktadır. Adsorplanacak madde adsorbent üzerine birden fazla olacak şekilde tabakalı olarak adsorplanabilir.

- ii. **Kimyasal Adsorpsiyon:** Adsorbat ile adsorbent arasında yük aktarımı içeren kimyasal reaksiyonlarda elektron alışverişi ile gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyona göre güçlü ve kararlıdır. Adsorpsiyonun hızı sıcaklık arttıkça artış göstermektedir. Adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyondakinin tersine genellikle tek tabakalı ve tek yönlü olarak gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon belirli bir aktivasyon enerjisi gerektirdiğinden yavaş bir prosestir. Kimyasal adsorpsiyon sonucu oluşan tabakadan sonra oluşabilecek olası diğer tabakalar, fiziksel adsorpsiyon kaynaklıdır.
- iii. **İyonik Adsorpsiyon:** Adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelerle sulu fazdan gelen iyonlar arasında gerçekleşen Coulomb elektrostatik yük etkileşimine bağlı adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon sırasında fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon çoğunlukla birlikte meydana gelmektedir. Genelde aralarında kesin bir ayırım yapmak oldukça zordur. Adsorpsiyon prosesinin niteliğini belirleyen etkenler arasında adsorbent, adsorbat ve çözücü özellikleri, molekül yapısı, yüzey alanı, fonksiyonel grup türleri, tanecik büyüklüğü, ortamın pH'ı ve sıcaklık gibi parametreler yer almaktadır (Beyazıt vd., 2011).

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan miktarın adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden birine bağlı olarak değişimini ifade eden eğrilerdir. Genellikle denge anında ve belirli bir sıcaklıkta, çözeltideki madde konsantrasyonuna karşı adsorbent birim kütlesi başına adsorpladığı madde miktarının grafiğe geçirilmesiyle izoterm eğrileri bulunur. Adsorpsiyon izotermi, genellikle katı adsorbentlerin gaz türlerinin adsorpsiyonunu inceleyen araştırmaların sonucu belirlenmiş grafiklerdir. Bu sınıflandırmanın seyreltik çözeltiler için de geçerli olduğu Giles tarafından belirtilmiştir (Giles vd., 1974).

Adsorpsiyon, çevre dostu, uygun maliyetli ve yüksek verimliliği nedeniyle metalleri sudan uzaklaştırmak ve ayırmak için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Adsorpsiyon izoterm modellemesi, denge mekanizması, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon sürecinin doğasında olan özelliklerini tahmin etmek için uzun yıllardır kullanılmaktadır. Bunların tümü adsorbentlerin performansının değerlendirilmesinde

önemlidir. Çözelti pH'ı, sıcaklık, iyonik güç, adsorbent dozu ve başlangıçtaki metal konsantrasyonu gibi adsorpsiyon dengesini etkileyen çeşitli deneysel faktörler oldukça önemlidir.

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması, adsorbentlerin ve adsorpsiyon sisteminin daha iyi tasarlanması açısından büyük önem taşımaktadır. İzoterm modelleme, adsorpsiyon mekanizmalarını tahmin etmek ve denge koşullarında adsorbentler ile metaller arasındaki ilişkiyi gözlemlemek için güvenilir bir yöntemdir. Ayrıca izoterm modelleme, maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon gücü ve adsorpsiyon durumu gibi adsorpsiyon sistemi hakkında bilgi sağlayabilir. Adsorpsiyon izotermi, bir adsorbent ve bir adsorbat, arayüz konsantrasyonunun sabit sıcaklıkta adsorbat konsantrasyonu ile dinamik dengede olması için yeterince uzun bir süre temas ettiğinde oluşturulur (Chen vd., 2022).

Bir adsorpsiyonunun hangi izoterm modeli ile daha iyi tanımlandığına karar vermek için tüm izoterm modellerine göre deneysel verilerin grafikleri çizilir. Regresyon analizi ile grafiklerin incelenen modellere uyumu değerlendirilir. En yüksek belirleme katsayılı model tercih edilir. Adsorpsiyon süreçlerinin belirlenmesi için kullanılan tüm izoterm modelleri arasından yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri aşağıda incelenmiştir.

1.5.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir adsorpsiyon izotermi, ilk zamanlarda aktif karbon üzerine gaz-katı faz adsorpsiyonunu belirlemek için kullanılsa da, farklı biyo-sorbentlerin performansını ölçmek ve karşılaştırmak için de tercih edilmiştir. Bu model, tek katmanlı adsorpsiyonu varsayar; adsorpsiyon yalnızca sonlu (sabit) sayıda belirli lokalize bölgelerde, aynı ve eşdeğerdir. Langmuir izotermi, türetilmesinde her molekülün sabit entalpiler ve sorpsiyon aktivasyon enerjisine sahip olduğu, yüzey düzleminde adsorbat geçişinin olmadığı homojen adsorpsiyonu ifade eder. Ayrıca Langmuir teorisi moleküller arası çekim kuvvetlerinin hızla azalmasını mesafenin artmasına bağlamıştır.

Langmuir izoterm modelinin matematiksel ifadesi ve lineer hali sırasıyla Eşitlik (1.1) ve (1.2)'de gösterilmiştir.

$$q_e = Q_o \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (1.1)$$

$$C_e / q_e = 1/(Q_o \cdot b) + C_e / Q_o \quad (1.2)$$

Eşitliklerde:

C_e : Dengede adsorpsiyona katılmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonunu (mg/L),

q_e : Dengede adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarını (mg/g),

Q_o : Langmuir adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

b : Langmuir adsorpsiyon sabitini (L/mg) belirtmektedir.

x eksenine C_e 'nin, y eksenine C_e/q_e 'nin sayısal değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle oluşturulan doğrunun y eksenini kestiği nokta $1/(Q_o \cdot b)$ 'yi, doğrunun eğimi ise $1/Q_o$ 'ı vermektedir. Q_o ve b değerleri büyük olması, adsorpsiyonun yüksek kapasitede gerçekleştiğini göstermektedir (Foo ve Hameed, 2010; Arslan, 2004).

1.5.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izoterm modeli organik kirleticilerin ve ağır metallerin çeşitli adsorbanlara adsorpsiyonunun deneysel sonuçlarına dayanan ve yaygın olarak kullanılan ampirik bir formüldür. Model ilk kez 1906'da Herbert Freundlich tarafından (Freundlich, 1906) Henry'nin modelinin bir uzantısı olarak önerilmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermine geliştirilmesinin altında yatan temel dayanak, adsorbanın çeşitli adsorpsiyon alanlarından oluşan heterojen bir yüzeye sahip olmasıdır. Bu bakış açısına göre adsorplanan miktar, adsorpsiyon işleminin sonunda adsorpsiyon enerjisi üstel olarak azalınca kadar tüm bölgelerdeki adsorpsiyonun toplamıdır. Freundlich izoterm modelini, Langmuir izoterm modelinden ayıran en önemli farklardan bir tanesi tek katmanlı adsorpsiyonla sınırlı olmamasıdır. Bu model çok katmanlı adsorpsiyona da uygulanabilmektedir. Bu izoterm model için kullanılan denklem Eşitlik (1.3)'de verilmiştir (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1.3)$$

Eşitlik (1.3)'ün lineerize edilmiş hali ise Eşitlik (1.4)'de verilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (1.4)$$

Eşitliklerde:

C_e : Dengede adsorpsiyona katılmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonunu (mg/L),

q_e : Denge de adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarını (mg/g),
 K_F : Freundlich adsorpsiyon kapasitesini [(mg/g).(mg/L)^{1/n}],
 n : Freundlich adsorpsiyon sabitini (L/mg) belirtmektedir.

x eksenine $\log C_e$ 'nin, y eksenine $\log q_e$ 'nin sayısal değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle oluşturulan doğrunun y eksenini kestiği noktadan K_F değeri, doğrunun eğiminden ise n değeri hesaplanmaktadır. Adsorpsiyon süreci $1/n$ sıfırdan büyükse ($0 < 1/n < 1$) olumlu, birden büyük ya da bire eşitse ($1/n = 1$) geri döndürülemez olarak değerlendirilmektedir. K_F ve n 'nin sayısal değerlerinin büyük olması adsorpsiyonun yüksek kapasitede gerçekleştiğini göstermektedir (Chen vd., 2022).

1.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbe edilen miktarın temas süresine karşı verilerinin grafiğe geçirilmesiyle açıklanabilir. Adsorpsiyon hızını ve dengeye ulaşma süresini değerlendirmek için bu veriler oldukça önemlidir. Ayrıca kinetik verilerin modellenmesi, adsorpsiyonun türünü ve hızını kontrol eden aşama(lar)ı belirlemede yardımcı olmaktadır. Adsorpsiyon çalışmalarında genelde tercih edilen kinetik modeller, sözde (yalancı) birinci dereceden, sözde (yalancı) ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modelidir.

1.6.1. Sözde Birinci Dereceden Model

Sözde birinci derece (PFO) modeli ilk olarak Lagergren (1898) tarafından organik asitlerin kömür üzerine adsorpsiyon kinetiğini temsil etmek için önerilmiştir. Adsorpsiyon hızının, anlık adsorbe edilen miktarın doyumluktakinden sapmasına bağlı olduğunu varsaymaktadır.

Sözde birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği denkleminin matematiksel ifadesi, Eşitlik 1.5'te verilmiştir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \times t / 2.303 \quad (1.5)$$

Eşitlikte;

q_e : Denge anında birim adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g),

q_t : t zamanında birim adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g),

t: zaman (dk),

k_1 : Sözde birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabiti (1/dk)'dir.

Denklemden verilen t'nin $\log (q_e - q_t)$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden hız sabiti k_1 , y eksenini kestiği noktadan ise q_e değeri hesaplanmaktadır.

1.6.2. Sözde İkinci Dereceden Model

Birinci dereceden kinetik modeli adsorpsiyon kinetiğini açıklamada genellikle yetersiz kaldığından, kovalent bağlanma veya iyon değişimini içeren kemisorpsiyonu doğrulamada sözde ikinci dereceden (PSO) kinetik modeli kullanılmaktadır.

Sözde ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği denkleminin matematiksel ifadesi, Eşitlik 1.6'da verilmiştir.

$$t/q_t = 1/(k_2 \times q_e^2) + t/q_e \quad (1.6)$$

Eşitlikte,

q_e : Denge anında birim adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g),

q_t : t zamanında birim adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g),

t: zaman (dk),

k_2 : Sözde ikinci dereceden adsorpsiyonun denge hızı sabiti (g/(mg.dk))'dir.

Denklemden verilen t'nin t/q_t 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden q_e , y eksenini kestiği noktadan ise hız sabiti k_2 hesaplanmaktadır.

1.6.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Weber ve Morris (1963), parçacık içi difüzyon yoluyla kontrol edilen kinetik verileri analiz etmek için yeni bir matematiksel ifadenin kullanılmasını önermiştir. Bu eşitlik adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için uygulanmaktadır. Parçacık içi difüzyon, Eşitlik 1.7'deki gibi yazılabilen önemli bir diğer kinetik modeli temsil eder.

$$q_t = k_{di} \cdot t^{1/2} + C_i \quad (1.7)$$

Bu eşitlikte;

q_t : t zamanında birim adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g),

k_{di} : parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/(g.dk^{1/2})).

t: zaman (dk),

C_i : adsorpsiyon derecesini temsil eder.

Zamanın karekökünün ($t^{1/2}$) q_t 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden parçacık içi difüzyon hız sabiti (k_{di}), y eksenini kestiği noktadan ise C_i değeri hesaplanmaktadır (Ahmed ve Hameed, 2019).

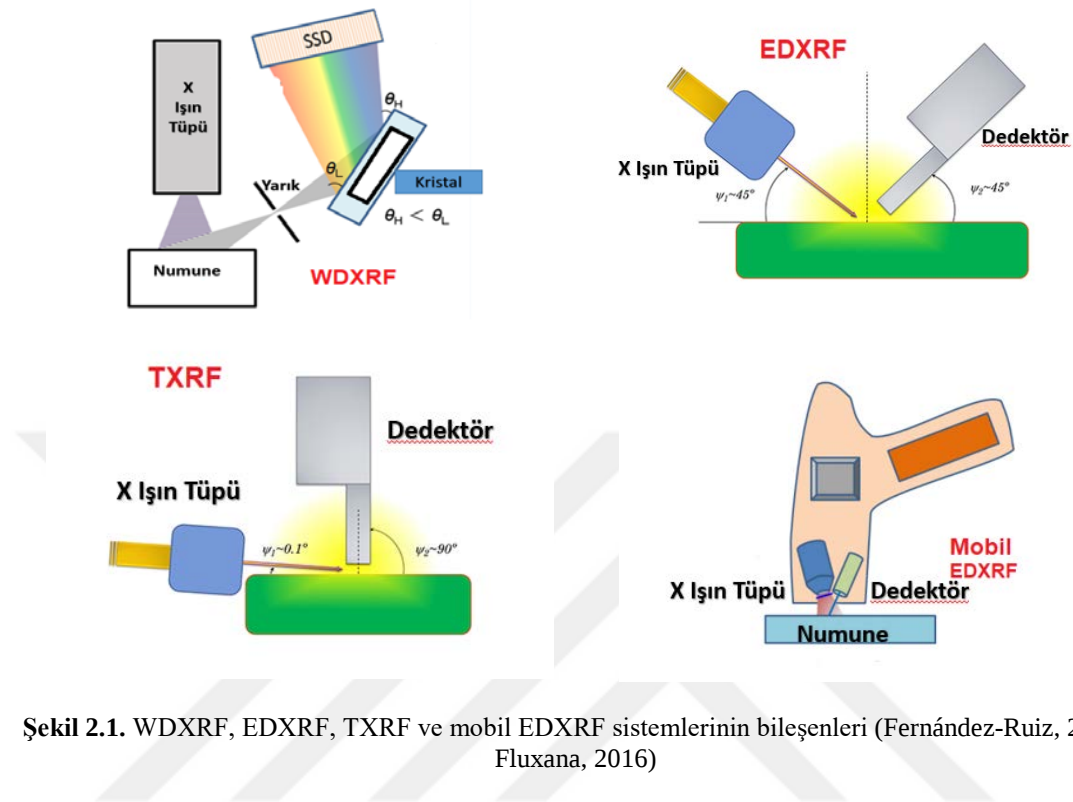
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

XRF spektroskopisi tekniği, radyoaktif bir kaynaktan elde edilen X-ışınları demeti ile analiz edilen numunenin ışınlandırılması prensibine dayanmaktadır. Bu teknikte, tayin edilecek elementler, numuneye gelen birincil ışını absorblayarak uyarılırlar ve sonra kendilerine has karakteristik floresans X-ışınlarını yayarlar. Dolayısıyla, XRF spektroskopisi tekniğinde, numunenin bir X-ışını tüpünün hedef alanı içine konulması yoluyla elde edilen X-ışını emisyon spektrumları sayesinde atom numaraları oksijenden büyük olan elementlerin yarı kantitatif ve kantitatif tayinleri gerçekleştirilebilmektedir (Beşergil, 2020).

XRF spektroskopileri genellikle dedektör sistemine bağlı olarak, dalga boyu difraksiyon sistemli XRF (WDXRF) ve enerji dağıtıcı sistemli XRF (EDXRF) spektroskopileri olmak üzere iki ana kategoriye ayrılabilir. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi, WDXRF, numuneden yayılan karakteristik dalga boylarını ayırmak için bir dalga boyu difraksiyon sistemi kullanır. X-ışını kaynağı numuneyi ışınlamaya başlar ve numuneden gelen karakteristik floresans radyasyonunun bir kısmı bir kolimatör aracılığıyla difraksiyon sisteminin yüzeyine yönlendirilir. Bragg yasasına göre, bireysel dalga boyları ikinci bir kolimatöre yönlendirilir ve dedektöre ulaştırılır. Difraksiyon sistemi ile dedektör arasındaki gerekli açığı korumak için bir açölçer kullanılmaktadır. Kristallerin ve çok katmanlı yapıların yüksek çözünürlüklü gücü sayesinde yakın enerjilere sahip karakteristik çizgilere karşılık gelen fotonlar, birbirleriyle etkileşime girmeden algılanabilir ve böylece analizde yüksek seçicilik sağlanır (Marguá vd., 2014). Nispeten daha basit yapıya sahip olan EDXRF tekniğinde ise, X-ışını analiz edilecek numune ile 45°’lik bir açı yaparak ışınlanmaktadır. Toplam yansıma XRF (TXRF) tekniği ise aslında EDXRF tekniğine dayanmaktadır. EDXRF ve TXRF arasındaki temel fark, X-ışınının numuneye giriş açısıdır. TXRF tekniğinde X-ışını, birkaç miliradyan sıyırma açısı ile ışınlanmaktadır (Şekil 2.1). X-ışınının yönü numunenin yüzeyine neredeyse paralel olduğundan, X-ışını tamamen yansıtılır. Böylece, ışının konulduğu altlık tarafından emilmesi önlenir, saçılma ve arka plan gürültüsü önemli ölçüde azaltılarak dedeksiyon limiti iyileştirilebilmektedir (ACTTR Inc., 2020).

En uygun konfigürasyonun seçimi, çalışmanın amacına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, EDXRF sistemleri, numunelerdeki çoklu element tayinleri için tercih edilirken, WDXRF tekniği ise genellikle numunelerdeki sadece birkaç elementin hızlı bir şekilde tayin edilmesi durumunda kullanılmaktadır (Marguá vd., 2014). Bir

EDXRF spektroskopisi türü olan mobil XRF spektroskopisi ise şarj edilebilir türde, taşınabilir ve anlık kontroller için pratik bir element analizörü olarak kullanılmaktadır.



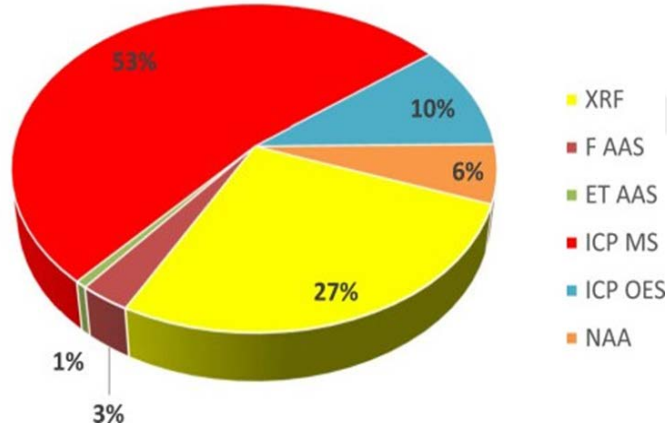
Şekil 2.1. WDXRF, EDXRF, TXRF ve mobil EDXRF sistemlerinin bileşenleri (Fernández-Ruiz, 2009; Fluxana, 2016)

Çizelge 2.1’de belirtildiği gibi, XRF spektroskopisi AAS ve ICP teknikleri ile kıyaslandığında, analiz için daha az miktarda numuneye ihtiyaç duyması, analiz maliyetinin daha az olması (Pashkova ve Revenko, 2015) ve kompleks numune çözünürleştirme işlemine ihtiyaç duymadan katı haldeki numunelere doğrudan uygulanabilmesi gibi cazip özelliklere sahiptir (Byers vd., 2019; Caporale vd., 2018; Jamroz vd., 2019; Riaño vd., 2016; Turner ve Taylor, 2018).

Çizelge 2.1. TXRF, Grafit fırınlı AAS, ICP-OES ve ICP-MS tekniklerinin karşılaştırılması (Pashkova & Revenko, 2015)

Özellik	TXRF	Grafit fırınlı-AAS	ICP-OES	ICP-MS
Sarflar	X-ışını tüpü ve gaz	Katot lambaları ve gazlar	Nebulizer parçaları ve argon gazı	Nebulizer parçaları ve argon gazı
Multi-element analizi	Evet	Hayır	Evet	Evet
Sıvı numune miktarı	5-500 µL	<1-2 mL	>5 mL	> 5 mL
Dedeksiyon limiti, µg/L	0.1-100	0.1-1	0.1-100	0.001-1
Alım fiyatı, €	60.000-100.000	30.000-60.000	60.000-100.000	130.000-200.000
Analiz maliyeti	Düşük	Orta	Yüksek	Yüksek

Bu avantajlarına rağmen, XRF spektroskopisinin özellikle çevre numunelerinin analizinde kullanımı ICP veya AAS teknikleri kadar henüz yaygınlaşmamıştır. Bunun muhtemel başlıca sebepleri, XRF spektroskopisi esaslı standart metotların eksikliği (ISO, ASTM veya DIN standart metotlarının geliştirilme çalışmaları devam etmektedir) ve XRF spektroskopisi ile ilgili ölçüm ve değerlendirme yöntemleri konusunda bilgi, yeterlilik ve güvenilirlik konusundaki eksiklikler şeklinde sıralanabilir (Riaño vd., 2016). Buna rağmen yıllara göre XRF'in yaygın bir analitik teknik olarak kullanımında dikkate değer bir artış yaşanmıştır. Marguí ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmaya göre Scopus platformu aracılığıyla “XRF” ve “çevre” anahtar kelimeleri kullanılarak, uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan bilimsel makalelerin sayısı Şekil 2.2’de gösterildiği gibi 2006’da yılda yaklaşık otuz iken, 2020’de iki yüze çıktığı belirlenmiştir. XRF, spektroskopik tekniklerle ilgili çevresel çalışmalarda %27 gibi önemli bir rakama ulaşmıştır. Bu eğilim, son yıllarda XRF’in yeni analitik yeteneklerinin ortaya çıktığı ve sayısız çevresel analizin gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 2.2. Scopus veri tabanında 2006–2020 yılları arasında farklı analitik teknikler kullanılarak çevre analizi konusunda uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makalelerin yüzdesel oranı (Marguí, Queralt, ve de Almeida, 2022)

XRF spektroskopisinin çevre numunelerindeki toksik metallerin tayininde, çevresel izleme çalışmalarında, gıda, biyoloji, kimya, nanomalzeme esaslı numunelerin analizinde ve diğer endüstriyel ürünlerin kalite kontrolü çalışmalarında kullanımının yaygınlaştırılması, cihaz optimizasyonları, analitik metotların geliştirilmesi, bu konularda uluslararası işbirliğinin artırılması ve araştırmacı ağı oluşturulması amacıyla Bilim ve Teknolojide Avrupa İşbirliği-COST (European Cooperation in Science and Technology) Programı kapsamında 13 Mart 2019 tarihinde “European Network for Chemical

Elemental Analysis by Total Reflection X-Ray Fluorescence (ENFORCE-TXRF)” başlıklı yeni bir aksiyon (CA18130) oluşturulmuştur ((CA18130) COST ACTION, 2019).

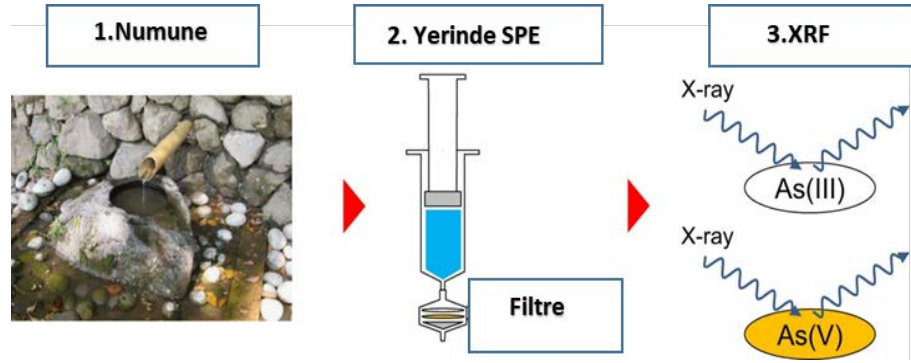
Şekil 2.1’de gösterilen tüm XRF spektroskopileri ile katı numunelerdeki elementlerin doğrudan tayini mümkün iken (Desroches vd., 2018; Fiamegos vd., 2021; Mejía-Piña vd., 2016; Tóth vd., 2019), sıvı numunelerdeki metal iyonlarının doğrudan tayini teknik zorluklar içermektedir (Cerutti vd., 2019). Çözeltilerin veya sıvı haldeki numunelerin doğrudan XRF spektroskopisi ile analizinde, sıvı veya çözücü genellikle istenmeyen bir X-ışını dağılımı oluşturarak, gürültünün artmasına ve düşük bir sinyal/gürültü oranına sebep olmaktadır. Bu durum ise, sıvı numunelerin XRF spektroskopisi ile analizinde metaller için dedeksiyon limitinin yeterli olmayan seviyelerde (mg/L) kalmasına sebep olmaktadır (Marguí vd., 2012; Sitko vd., 2015). Bunun için, özellikle AAS ve ICP-OES tekniklerinde uygulandığı gibi, XRF spektroskopisi tekniği ile sıvı numunelerdeki metal tayinleri için de bir ön deriştirme basamağı kullanılmaktadır.

Ön deriştirme basamağı, analiz edilen numunedeki ağır metal konsantrasyonunun kullanılan atomik spektroskopinin dedeksiyon limitinden daha düşük seviyelerde olması ve numune matriksinin analizi olumsuz yönde etkileyebilecek özellikte olması durumunda kullanılmaktadır (Ipeaiyeda ve Ayoade, 2017; Jamroz vd., 2019). XRF spektroskopisi ile sıvı numunelerdeki metal iyonlarının tayini için ön deriştirme basamağında liyofilizasyon (Khuder vd., 2007), elektro-biriktirme (Zawisza & Sitko, 2007), çöktürme (Orescanin vd., 2004), LPME (Bahadır vd., 2016), bir membran üzerinde deriştirme işlemine dayanan SPE ve bir adsorbent madde üzerinde dispersif bir deriştirme işlemine dayanan dispersif-SPE (Marguí vd., 2012) teknikleri kullanılmaktadır. SPE, dispersif-SPE ve LPME kullanılan kimyasalların ve prosedürlerin en aza indirilmesinden dolayı “çevre dostu yaklaşıma sahip prosedürler” olarak kabul edilmektedirler (Cerutti vd., 2019; Marguí vd., 2014). Ancak, LPME tekniği, tekrarlanabilirliğinin az olması, sınırlı sayıda organik çözücünün kullanılabilmesi, kompleks numune matrikslerinde kullanılabilirliğinin az olması gibi dezavantajlara sahiptir (Rutkowska vd., 2014). Buna karşılık, hedef metal iyonlarının bir membran (iyon değiştirici membran veya ekstraksiyon kimyasalı emdirilmiş bir membran) üzerinde deriştirilmesi işlemine dayanan SPE veya bir adsorbent kullanılarak hedef metal iyonlarının adsorpsiyonuna dayanan dispersif-SPE teknikleri, LPME tekniğine kıyasla kolay otomasyona dönüştürülebilme, düşük maliyet, yüksek doğruluk-tekrarlanabilirlik,

atomik spektroskopi teknikleri ile hem on-line hem de off-line modunda kullanılabilmeleri gibi üstünlüklere sahiptir (Zhao vd., 2012). Bu avantajından dolayı, su numunelerindeki metal iyonlarının tayini amacıyla SPE ve dispersif-SPE tekniklerinin masa üstü XRF spektroskopisi ile kombine edilmesiyle geliştirilen metotlar ile ilgili araştırmalar kapsamındaki örnek çalışmalardan bazıları Çizelge 2.2 ve Şekil 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.2. Farklı yöntemler ile ön-deriştirme basamağı ve ardından uygulanan XRF tekniği ile su numunelerindeki çeşitli metallerin tayini amacıyla yapılan metot çalışmaları (Marguí vd., 2014)

Numune	Element	Konsantre etme basamağı	XRF spektroskopisi	LOD, $\mu\text{g/L}$	Kaynak
Yeraltı suyu	Cu, Pb, As, Cd	SPE (Ticari ekstraksiyon kimyasalı emdirilmiş bir membran veya iyon değiştirici membrane ile ön deriştirme)	TXRF	0.08-0.05	(Sitko vd., 2015)
İçme suyu	Cr(VI)		EDXRF	0.20	(Jamroz vd., 2019)
Deniz suyu	Cu, Co, Ni, Zn		TXRF	1.0	(Kallithrakas-Kontos & Hatzistavros, 2009)
Deniz suyu	Hg		TXRF	0.8	(Koulouridakis & Kallithrakas-Kontos, 2004)
İçme suyu	Cr(III) ve Cr(VI)		TXRF	0.6	(Kallithrakas-Kontos vd., 2009)
İçme suyu	Bromat		TXRF	1.0	(Hatzistavros vd., 2007)
Nehir suyu	Cr(III) ve Cr(VI)		WDXRF	0.17	(Inui vd., 2011)
İçme suyu	Hg		TXRF	0.3	(Marguí vd., 2018)
Atıksu	Ni, Cu, Co, Pb		EDXRF	0.1-0.8	(Skorek vd., 2013)
İçme suyu	Cr(VI)		WDXRF	0.5	(Aranda vd., 2012)
Atıksu	Cd, Pb	Dispersif-SPE (Su içinde dağıtılan bir adsorbent ile ön deriştirme)	TXRF	1.0-2.1	(Kocot vd., 2013)
Fortifiye edilmiş su	Cr(VI)		EDXRF	0.16	(Jamroz vd., 2019)
Nehir suyu	Fe, Zn, Ni, Co, Cu, Pb	LPME	EDXRF	1.5-3.9	(Kocot vd., 2012)



Şekil 2.3. Su numunelerindeki hedef kirleticilerin SPE tekniği kullanılarak ön deriştirme işleminden sonra XRF spektroskopisi ile tayini (Hagiwara vd., 2015; Marguí vd., 2014; Sitko vd., 2015)

Bölüm 1’de MOF’lar ile ilgili verilen bilgiler ve Bölüm 2’deki konu ile ilgili daha önce yapılan çalışmalar dikkate alındığında, tez çalışması kapsamında MOF bileşiği olarak UiO-66 ve farklı bir türevi olan UiO-66-NH₂’nin sıcak pres yöntemiyle karbon fiberlerden oluşan bir altlık üzerinde sentezlenmesi, gerekli karakterizasyon çalışmalarının yapılması ve elde edilen SPE materyali üzerinde sudaki As(V)-As(III) ve Cr(VI)-Cr(III) türlerinin ön deriştirilmesinden sonra EDXRF ile tayininde kullanılabilme potansiyelinin araştırılması amaçlanmıştır. Sıcak pres yönteminde bir problem ile karşılaşılması durumunda kullanılabilmesi ve gerekli karşılaştırma işlemlerinin yapılabilmesi amacıyla solvotermal yöntemle de MOF’ların sentezi gerçekleştirilmiştir. Gerekli karakterizasyon çalışmaları ile sentezlenen MOF yapıları irdelenmiş, hem kesikli hem de sürekli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları ile analitik uygulama aşaması için optimum deneysel şartlar belirlenmiştir. Optimum şartlar altında, su numuneleri elde edilen SPE membranlarından geçirilecek model metal iyonlarının ön deriştirilmesi yapılmış ve XRF spektroskopisi ile tayinleri gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel süreçlerde kullanılan ve analitik saflığa sahip olan zirkonyum klorür Alfa Easer firmasından, 2-aminotereftalik asit (BDC-NH₂) BLDpharm firmasından, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, etanol, tereftalik asit (H₂BDC), etilen diamin tetra asetik asit disodyum tuzu (Na-EDTA), polietilen glikol (PEG 4000), sodyum arsenat dibazik heptahidrat, arsenik(III) oksit, krom(III) klorür ve potasyum kromat Merck firmasından ve N,N-dimetil formamid (DMF) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.2. Karakterizasyon İçin Kullanılan Enstrümanlar

MOF katkılı SPE membranın sıcaklık artışı ile kütledeki değişim termal gravimetrik analizör kullanılarak (Setaram, Labsys Evo) azot gazı atmosferinde, 10 °C/dk sıcaklık artışı ile 25-800 °C sıcaklık aralığında belirlenmiştir. Membranların XRD analizleri 5 ile 100 derecelik bir açı aralığında (PANalytical EMPYREAN XRD) alınmıştır. Membranların IR spektrumları FT-IR spektrofotometresi kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında (Thermo Scientific Nicolet IS20) elde edilmiştir. Membran yüzeyindeki MOF'un NMR spektrumu iki kanallı 400 MHz NMR spektrometresi ile (Bruker) elde edilmiştir. Membranların yüzeyindeki element dağılımı XPS taraması ile elde edilmiştir (PHI 5000 VersaProbe). Membranların adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için kalibrasyon numuneleri ve gerçek su numunelerinin adsorpsiyon sonrası analizleri XRF cihazı (Rigaku Nex CG) kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında ağır metallerin konsantrasyonlarını tayin etmek için ICP-MS (Agilent, 7900/ASX 500) cihazı kullanılmıştır. Membranların yüzey görüntüleri ve elementel haritalamalar SEM (Hitachi-SU1510) ve FESEM (ZEISS GeminiSEM500) cihazları kullanılarak belirlenmiştir. Membranların BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları BET cihazı (Quantachrome Quadrasorb evo) kullanılarak N₂ atmosferinde 77 K'de belirlenmiştir. MOF'un zeta potansiyeli ve partikül boyutu Zetasizer cihazı (Micromeritics-Nanoplus 3) kullanılarak belirlenmiştir.

3.3. MOF Yapısının Eldesi ve Membran Hazırlama Prosedürü

Çalışma kapsamında öncelikle UiO-66 MOF'unun solvotermal yöntemle sentezi için (Wu vd., 2019) tarafından kullanılan yöntem tercih edilmiştir. Bunun için, 210 mg

zirkonyum klorür 30 mL DMF’de ve 500 mg H₂BDC 10 mL DMF içerisinde çözülmüştür. Daha sonra iki çözelti karıştırılarak üzerine 24.8 mL asetik asit ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti teflon cidarlı çelik yelekli otoklav içine konularak 18 saat boyunca 110 °C’de ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Devamında santrifüjlenerek alınan açık kahve renkli çökelek sırasıyla sıcak (60°C) DMF ve etanol ile yıkanmıştır. Son olarak, elde edilen UiO-66 MOF’u 60 °C’de vakum altında 10 saat kurutularak, deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere kapalı bir kaptaki saklanmıştır.

İkinci olarak UiO-66 MOF’unu sıcak pres yöntemiyle direkt boş karbon kumaş (CC) yüzeyinde sentezlemek için Chen vd. (2016) tarafından kullanılan yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Sıcaklık, pres süresi ve ZrCl₄ toz miktarı için optimum şartlar Bölüm 4.1’de ifade edildiği gibi belirlenmiştir. Belirlenen şartlar altında 0.30 g ZrCl₄, 0.50 g H₂BDC ve 0.10 g PEG 4000 kullanılarak elde edilen homojen karışım alüminyum folyo arasındaki karbon kumaş yüzeyine (3 cm × 6 cm) serilmiştir. 200 °C sıcaklıkta 20 dakika sıcak pres uygulaması yapılarak elde edilen MOF katkılı SPE membranları sırasıyla DMF ve etanolde 1 saat yatay çalkalayıcı üzerinde yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Kurutulan MOF katkılı karbon kumaşlardan adsorpsiyon uygulamalarında kullanılmak üzere 1.2 cm çapında delgi kullanılarak yuvarlak membranlar (UiO-66@CC) hazırlanarak, kapalı ortamda saklanmıştır.

Son olarak UiO-66-NH₂ MOF’ünün karbon kumaş yüzeyinde sentezi için Turetsky vd. (2022) tarafından kullanılan yöntem tercih edilmiştir. Bunun için 0.30 g ZrCl₄, 0.21 g BDC-NH₂ ve 0.09 g PEG 4000 kullanılarak agat havanda homojen hale getirilen toz karışımı alüminyum folyo arasındaki karbon kumaş yüzeyine (3 cm × 6 cm) serilmiştir. Yine UiO-66 eldesindeki gibi 200 °C sıcaklıkta 20 dakika sıcak pres uygulaması yapılarak elde edilen MOF katkılı SPE membran (UiO-66-NH₂@CC) gerekli yıkamalar yapıldıktan sonra kurutulmuş ve 1.2 cm çapına sahip olacak şekilde kesildikten sonra kullanımına kadar kapalı bir kaptaki saklanmıştır.

3.4. Elde Edilen SPE Membranlarla Ağır Metal İyonlarına Yönelik Adsorpsiyon

Çalışmaları

1.2 cm çapındaki MOF katkılı SPE membranların ağır metalleri en yüksek kapasitede adsorbe edeceği pH, süre ve derişim gibi parametreler kesikli adsorpsiyon sistemleri kullanılarak belirlenmiştir. Bunun için, öncelikle As(III) ve As(V) için pH (2.0-9.0) aralığında, Cr(III) ve Cr(VI) için pH (2.0-7.0) aralığında, her bir tür için 1000 µg/L’lik başlangıç konsantrasyonunda 30 mL’lik çözeltilerin MOF katkılı membranlar

ile birlikte 4 saat boyunca 50 mL hacim kapasiteli falkon tüpler içinde 220 rpm'de çalkalama işlemi ile kesikli adsorpsiyon uygulamaları yapılmıştır. Çözeltilerin 0.01 M HCl ve/veya 0.01 M NaOH kullanılarak pH'ları ayarlanmıştır. Adsorpsiyon çalışması sonunda, membranlar çalışma çözeltisinden alınarak çözeltide kalan ağır metal konsantrasyonları ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir. Ağır metal türlerinin adsorbent tarafından tutulan miktarları (q , $\mu\text{g/g}$), başlangıç konsantrasyonu (C_o , $\mu\text{g/L}$), adsorpsiyon sonrası çözeltide adsorpsiyona katılmadan kalan madde konsantrasyonu (C_e , $\mu\text{g/L}$), çözelti hacmi (V , L) ve adsorpsiyon uygulaması için kullanılan adsorbent miktarı (m , g) dikkate alınarak Eşitlik (3.1)'e göre hesaplanmıştır

$$q = (C_o - C_e) \cdot V / m \quad (3.1)$$

Daha sonraki aşamada, MOF katkılı membranların çözeltideki ağır metalleri adsorbe edebilmesi için yeterli temas süresinin belirlenmesi amacıyla, As türleri için pH 2.0'da 50 $\mu\text{g/L}$ olarak hazırlanan 30 mL'lik çözeltiler için 1-180 dakika aralığındaki temas sürelerinde, Cr için ise pH 2.0'da 500 $\mu\text{g/L}$ olarak hazırlanan 30 mL'lik çözeltiler için 10-1080 dakika aralığındaki temas sürelerinde kesikli sistemde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

İzoterm analizi çalışmalarında, As(V) için 1-10000 $\mu\text{g/L}$ arasında değişen başlangıç konsantrasyonlarında pH 2.0'da 60 dakika boyunca, Cr(VI) için 5-6000 $\mu\text{g/L}$ arasında değişen başlangıç konsantrasyonlarında pH 2.0'da 300 dakika boyunca kesikli adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Sürekli adsorpsiyon çalışmaları bir filtre sistemi aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. 1.2 cm çapında ve yaklaşık 0.03 g ağırlığındaki yuvarlak UiO-66-NH₂@CC membranları bir şırınga ucuna filtre tutucu sistem ile yerleştirilmiştir. UiO-66-NH₂@CC'nin, bir şırınga pompası (New Era Pump Systems, Inc) aracılığıyla sulu çözeltilerdeki As ve Cr türlerine karşı adsorpsiyon performansı incelenmiştir. As(V) için akış hızının 0.3, 0.5 ve 1.0 mL/dk ve başlangıç konsantrasyonunun 20, 50 ve 100 $\mu\text{g/L}$ olduğu değerlerde sürekli denemeler gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) için ise akış hızının 0.2, 0.3 ve 0.5 mL/dk ve başlangıç konsantrasyonunun 20, 50 ve 100 $\mu\text{g/L}$ olduğu değerler ele alınmıştır. Numune yükleme hacminin giderim verimi üzerine etkisini belirlemek için her iki metal çözeltisinden 50 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonda 5-50 mL hacim aralığında çözeltiler kullanılmıştır.

Tanımlanan sürekli prosesin adsorpsiyon verimliliği Eşitlik (3.2)'ye göre değerlendirilmiştir.

$$\text{Adsorpsiyon verimliliği (\%)} = [(C_o - C_f) / C_o] \times 100 \quad (3.2)$$

Burada; C_o ve C_f , sırasıyla sürekli adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki ağır metal ($\mu\text{g/L}$) konsantrasyonunu göstermektedir. Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra her çalışma çözeltisindeki arsenik ve krom türlerinin konsantrasyonu ICP-MS (Agilent, 7900/ASX 500) cihazıyla belirlenmiştir.

Bu parametrelerin ışığında kalibrasyon çalışması ve gerçek numune uygulamaları hem kesikli hem de sürekli sistemde yapılmıştır.

3.5. Kesikli ve Sürekli Ön Deriştirme Prosedürleri

Kesikli ve sürekli sistemlerde ön deriştirme prosedürleri, hem distile suya hem de her biri ayrı ayrı 5 ve 50 $\mu\text{g/L}$ arsenik ve krom türleriyle fortifiye edilmiş iki farklı gerçek su numunesine uygulanmıştır. Yerel marketten temin edilen her bir su numunesinin kompozisyonu, ilgili firmalar tarafından aşağıdaki gibi rapor edilmiştir.

Numune #1: pH:7.13, Na^+ : 4.02 mg/L, Cl^- : 1.01 mg/L, SO_4^{2-} : 1.73 mg/L, elektrik iletkenliği (20 °C'de): 112.3 $\mu\text{S/cm}$.

Numune #2: pH: 8.13, Na^+ : 1.56 mg/L, Cl^- : 1.66 mg/L, SO_4^{2-} : 4.64 mg/L, elektrik iletkenliği (20 °C'de): 179.3 $\mu\text{S/cm}$.

Kesikli ön deriştirme prosedürü için yuvarlak UiO-66-NH₂@CC membranları (çap: 1.2 cm ve ağırlık: 0.03 g), 50 mL hacmindeki PE santrifüj tüplerine pH 2.0'da 30 mL As(V) ve Cr(VI) ile ayrı ayrı fortifiye edilmiş su numuneleri içerisine atılmıştır. Tüpler yatay bir çalkalayıcıda 220 rpm'de As(V) için 60 dakika, Cr(VI) için ise 300 dakika çalkalandıktan sonra arsenik ve krom türlerini adsorplayan UiO-66-NH₂@CC membranlar 60 °C sıcaklıktaki bir fırında 30 dakika süresince kurutulmuştur. Son olarak kurutulmuş UiO-66-NH₂@CC membranlar EDXRF spektrometresi ile doğrudan analiz edilmiştir.

Sürekli sistemde ön deriştirme işlemi için ise, pH 2.0'da 30 mL'lik su numuneleri, ön koşullandırma işlemine sahip olan UiO-66-NH₂@CC SPE membranlarından şırınga pompası aracılığıyla geçirilmiştir. As(V) için 0.3 mL/dk, Cr(VI) için ise 0.2 mL/dk akış hızı tercih edilmiştir. Filtre tutuculardan çıkarılan membranlar kurutma işleminin

ardından As(V) ve Cr(VI) türleri için EDXRF spektrometresi ile kesikli sistemde olduğu gibi doğrudan analiz edilmiştir.

3.6. Kalibrasyon İşlemi ve LOD-LOQ Değerlerinin Belirlenmesi

MOF katkılı SPE membranı kapsamlı bir şekilde test etmek amacıyla, hem As(V) hem de Cr(VI)'nın belirlenen konsantrasyon aralıklarındaki ($\mu\text{g/L}$) standart çözeltiler kullanılarak hem kesikli hem de sürekli sistemde SPE işlemleri gerçekleştirilmiştir. EDXRF ölçümleri alındıktan sonra standart çözelti konsantrasyonu karşı XRF sinyal değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur.

LOD ve LOQ değerleri, ağır metal iyonlarının kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasında kullanılan en küçük konsantrasyondaki standart çözeltinin hem kesikli hem de sürekli ön deriştirme modundaki metot ile üç kez analizi sonucu elde edilen XRF cevabının (sinyalinin) kesim noktasının standart sapması (σ) ve kalibrasyon grafiğinin eğimi (m) kullanılarak sırasıyla Eşitlik (3.3) ve (3.4)'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{LOD} = 3.3 \times \sigma / m \quad (3.3)$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \sigma / m \quad (3.4)$$

Kesikli sistemde As(V) için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $0.790 \mu\text{g/L}$ ve $2.370 \mu\text{g/L}$ olarak, Cr(VI) için ise LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $0.894 \mu\text{g/L}$ ve $2.951 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. Sürekli sistemde ise As(V) için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $0.220 \mu\text{g/L}$ ve $0.660 \mu\text{g/L}$ olarak, Cr(VI) için ise LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $0.094 \mu\text{g/L}$ ve $0.311 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.

Böylelikle hem kesikli hem de sürekli sistemde elde edilen kalibrasyon grafikleriyle, pH ayarı yapılmış herhangi bir su numunesinin MOF katkılı SPE membranından geçirilmesi ve ardından XRF ile ölçümünden sonra, elde edilen sinyal değerinden, su numunelerindeki metal iyonu konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$) tayin edilebilmiştir. Ayrıca, kontrol için, her bir gerçek numunedeki ağır metal iyonları ICP-MS ile de tayin edilerek ve belirli güven seviyelerinde gerekli istatistiksel önem testleri gerçekleştirilerek metotta sistematik hata olmadığı ortaya konulmuştur.

3.7. Metodun Gerçek Numuneler Üzerinde Performansının Test Edilmesi

MOF katkılı SPE membranların boşluklu yapısı sayesinde, sürekli sistemde su numunelerinin SPE membran ile gerekli ön deriştirme işlemleri kolaylıkla

gerçekleştirilmektedir (Tighe vd., 2020). Sürekli sistemde akış hızı, Şekil 3.1’de gösterilen pompa ile ayarlanmış ve şırıngaların ucuna takılan filtre tutucular içerisindeki MOF katkılı SPE membran içinden su numuneleri geçirilerek ağır metal adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Sürekli sistem uygulamalarında kullanılan akış hızı ayarlanabilir pompa

Kesikli sistemde ise çalkalama hızı ayarlanabilir yatay karıştırıcı ile falkon tüpler içerisindeki ilgili çözeltilerle SPE membranların yeterince teması sonucunda membranlar üzerinde ağır metal adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

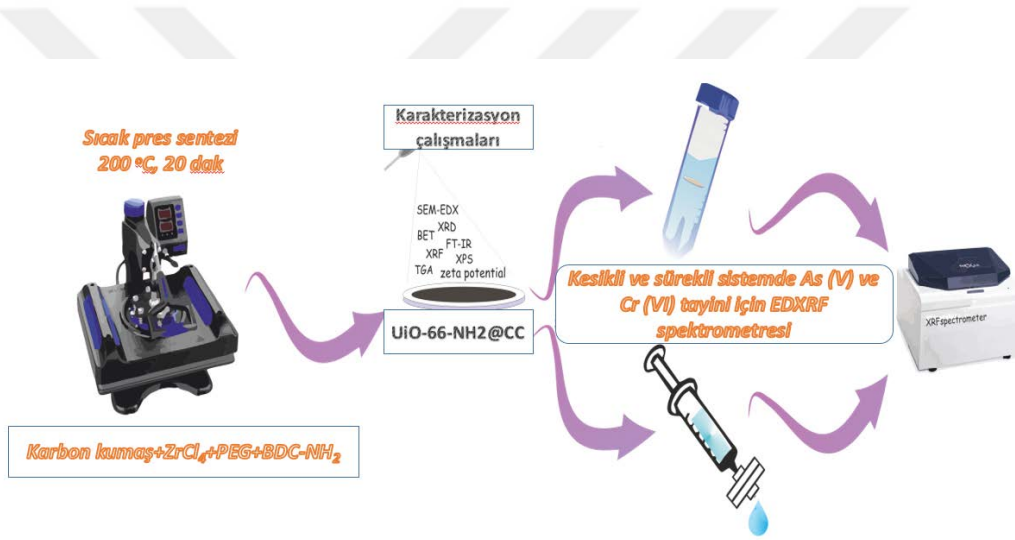
Hem kesikli hem de sürekli sistemde SPE membran üzerine konsantre olan ağır metallerin miktarını tespit etmek için, masa üstü EDXRF ile gerekli ölçümler yapılmıştır. Cihazdan alınan sinyallere karşı çözelti konsantrasyonu ile her bir element için kalibrasyon grafiği ve denklemi belirlenmiştir. Bu denklem kullanılarak gerekli hesaplamaların yapılması suretiyle gerçek numunelerde miktar tayini yapılmıştır.

Hem kesikli hem de sürekli sistemde hem metodun performansını test etmek hem de metod performansına gerçek numunelerde bulunan diğer iyonların etkisini gözlemek için, bilinen konsantrasyonlarda As(V) ve Cr(VI) ile fortifiye edilmiş Numune #1 ve Numune #2 kullanılmış ve geri kazanım oranları belirlenmiştir.

3.8. EDXRF Spektrometresinin Çalışma Koşulları

Tez kapsamında XRF ölçümleri, 50 kV-50 W uç pencereli paladyum anot X-ışını tüpüne sahip ve sodyum-uranyum arasındaki elementleri içeren dört adet ikincil hedefle

donatılmış EDXRF spektrometresi (Rigaku, NEX CG) ile gerçekleştirilmiştir. Sistem dedektör olarak 5.9 keV’de ve 135 eV çözünürlükte X-ışını spektrumlarını toplayan yüksek-geniş alanlı silikon sürüklenme dedektörünü (SDD) içermektedir. As ve Cr adsorpsiyonuna uğramış MOF katkılı membranlar 4 µm kalınlığında prolen film ile gerdirilmiş numune kaplarının merkezine yerleştirilerek helyum atmosferi altında 3 tekrarlı olarak toplamda 300 saniye sürede ölçümleri alınmıştır. As ve Cr türlerinin tayininde RX9, Mo, Cu ve Al hedefler kullanılmıştır. Cihazdan alınan spektrumlardan 5.414 keV’de Cr’ye ait K α piki ve 10.543 keV’de As’ye ait K α pik şiddetlerinden faydalanarak kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve devamında gerçek numune ölçümleri yapılmıştır (Aslan ve Tor, 2022). Çalışmada kullanılan deneysel prosedürler şematik olarak Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



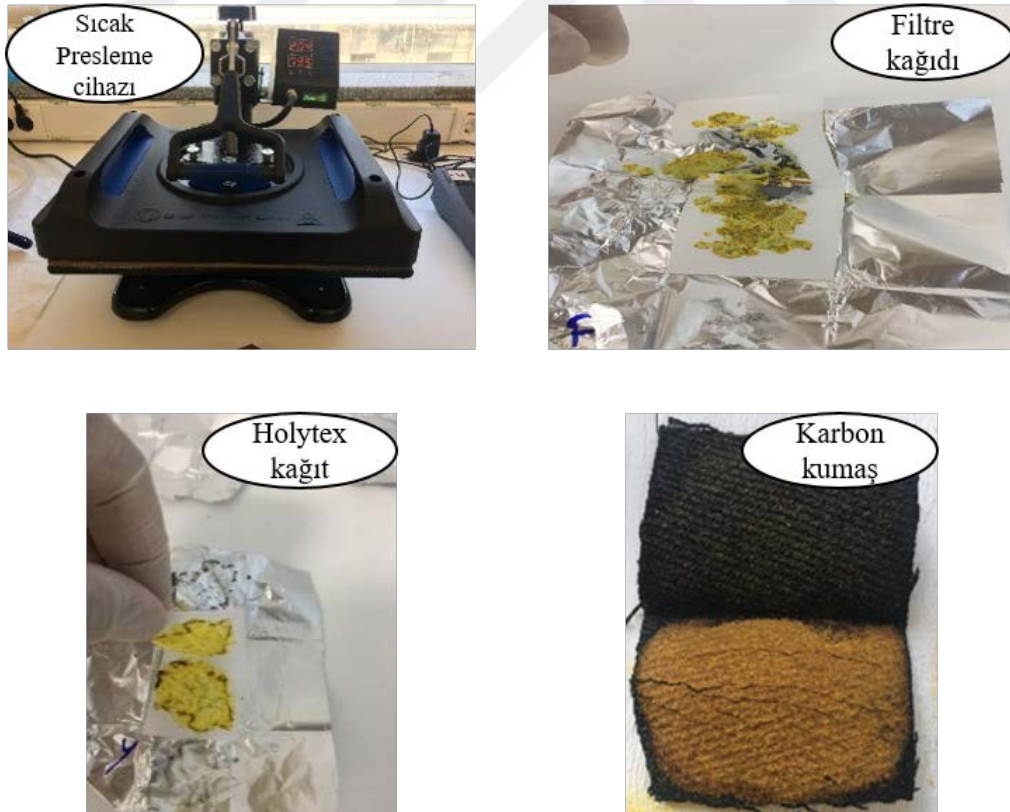
Şekil 3.2. EDXRF spektrometresi ile As(V) ve Cr(VI) tayininin şematik gösterimi

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Boş Karbon Kumaş (CC) Üzerine Metal Organik Çerçeveslerin (MOF) Sentezi İçin Yapılan Çalışmalar

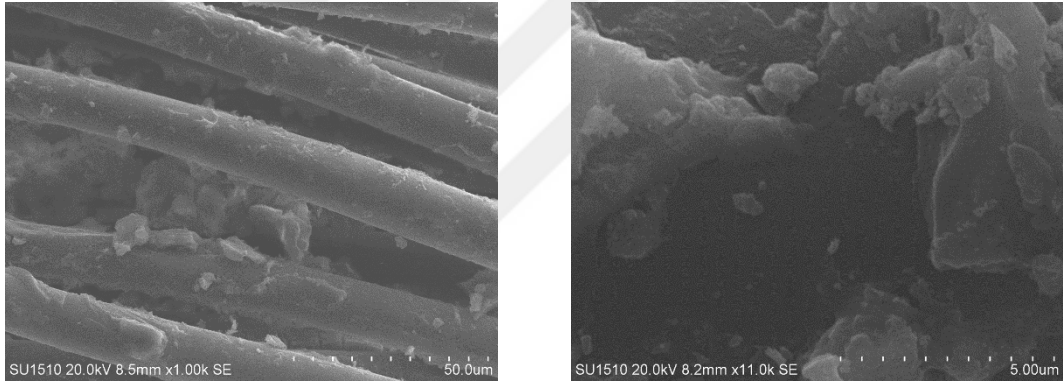
Tez kapsamında UiO-66 ve UiO-66-NH₂ MOF'ları hem solvotermal hem de sıcak pres yöntemiyle sentezlenmiştir. Solvotermal yöntem ile MOF eldesindeki asıl amaç, oluşan ürünleri birbirleri ve yapılan araştırmalar ile kıyaslamaktır. Buna karşılık, kısa sürede gerçekleştirilmesi ve çözücüye ihtiyaç duyulmaması gibi avantajları dolayısıyla çalışmada üretilecek MOF'un direkt altlık olarak kullanılacak malzemenin yüzeyinde elde edilmesi için sıcak pres yöntemi tercih edilmiştir.

Bu çalışmada altlık olarak öncelikle filtre kağıdı, holytex ve karbon kumaş ele alınmıştır. Bu malzemeler kullanılarak 200 °C sıcaklıkta 20 dakika boyunca sıcak pres cihazı ile sentez için ön denemeler yapılmış ve yüksek sıcaklığa dayanması, esnek ve fiber yapıda olmasından dolayı altlık olarak fiber yapıdaki karbon kumaşın kullanılması kararlaştırılmıştır (Şekil 4.1).

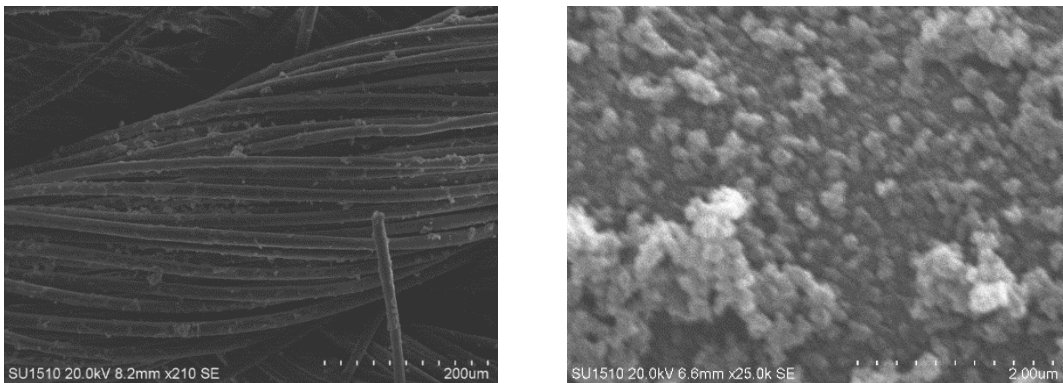


Şekil 4.1. MOF eldesinde kullanılan sıcak pres cihazı ve altlık olarak filtre kağıdı, holytex ve fiber yapıdaki karbon kumaşın kullanılması ile ilgili görseller

Gerçekleştirilen ön denemelerden sonra, UiO-66 MOF'unun sıcak pres yöntemiyle karbon kumaş yüzeyinde eldesine çalışılmıştır. Bunun için, Chen ve ark.'nın yöntemi modifiye edilerek kullanılmıştır (Chen vd., 2016). UiO-66 MOF'unun eldesi için, metal tozu ($ZrCl_4$), organik bağlayıcı (2-metilimidazol, H_2BDC) ve PEG-4000 agat havanda karıştırıldıktan sonra oluşan homojen toz karışımı karbon kumaş üzerine serilmiştir. Bağlayıcı olarak 2-metil imidazol ve H_2BDC farklı denemelerde kullanılmıştır. Alüminyum folyolara sarılan karbon kumaşlar 20 dakika boyunca $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki sıcak pres cihazında bekletilmiştir. Daha sonra, alüminyum folyolardan çıkarılan MOF katkılı karbon kumaşlar 1 saat süreyle dimetil formamid (DMF) ve metanol ile yıkanmış ve vakumlu etüvde bir gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. SEM görüntüleri bağlayıcı olarak 2-metil imidazol kullanıldığında MOF oluşumunun gerçekleşmediğini (Şekil 4.2), ancak H_2BDC kullanıldığında UiO-66 MOF'una ait karakteristik şekillerin karbon kumaş yüzeyinde oluştuğunu göstermiştir (Şekil 4.3).

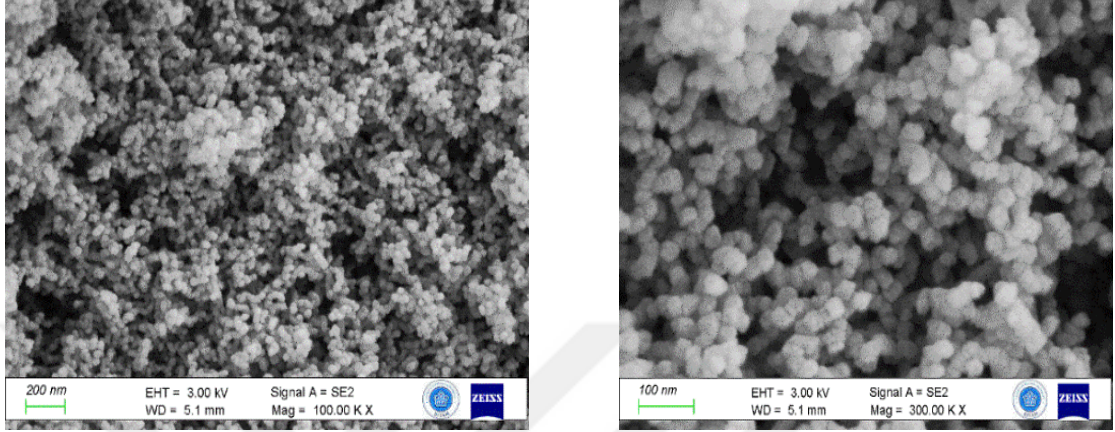


Şekil 4.2. UiO-66 MOF eldesi için bağlayıcı olarak 2-metil imidazol kullanıldığında elde edilen SEM görüntüleri

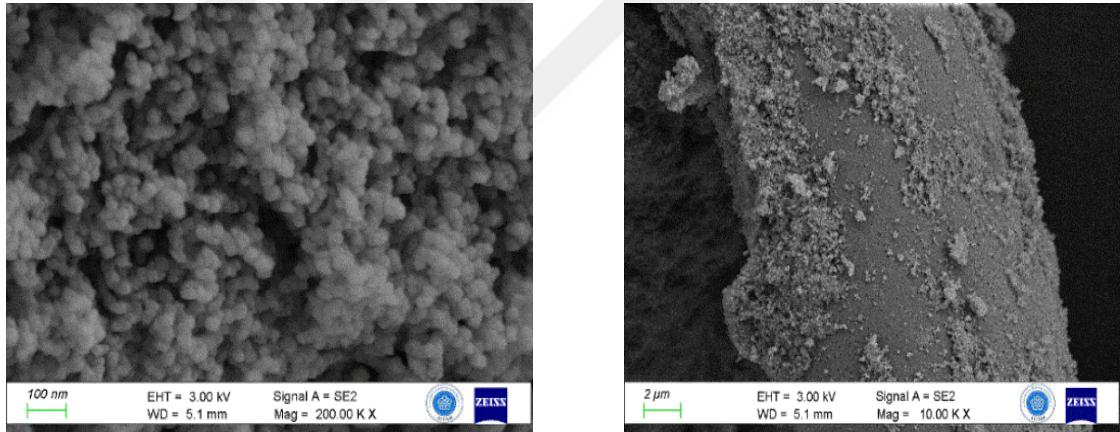


Şekil 4.3. UiO-66 MOF eldesi için bağlayıcı olarak H_2BDC kullanıldığında elde edilen SEM görüntüleri

Bir diğ er denemede solvotermal yöntem ile UiO-66 MOF'unun otoklav iç erisine atılan küçük karbon kumaş parç acıklarının yüzeylerinde oluş up oluş madiğı araştırılmıştır. FESEM görüntüleri gerek toz olarak gerekse de karbon kumaş yüzeyinde UiO-66 MOF'unun oluştuğ unu ortaya koymuştur (şekil 4.4 ve 4.5).



şekil 4.4. Solvotermal yöntem ile toz olarak UiO-66 MOF eldesine ait FESEM görüntüleri

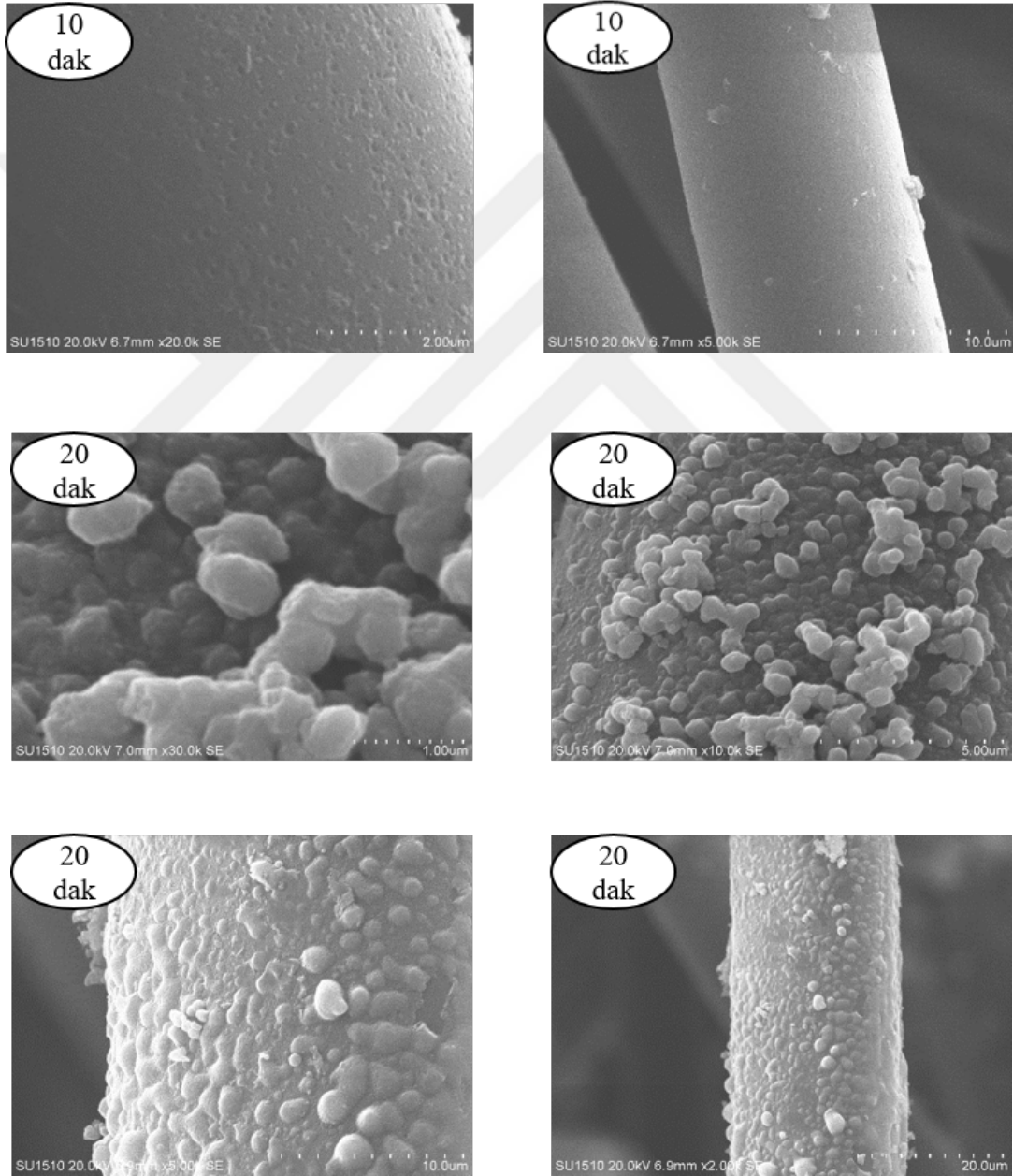


şekil 4.5. Solvotermal yöntem ile CC yüzeyinde UiO-66 MOF eldesine ait FESEM görüntüleri

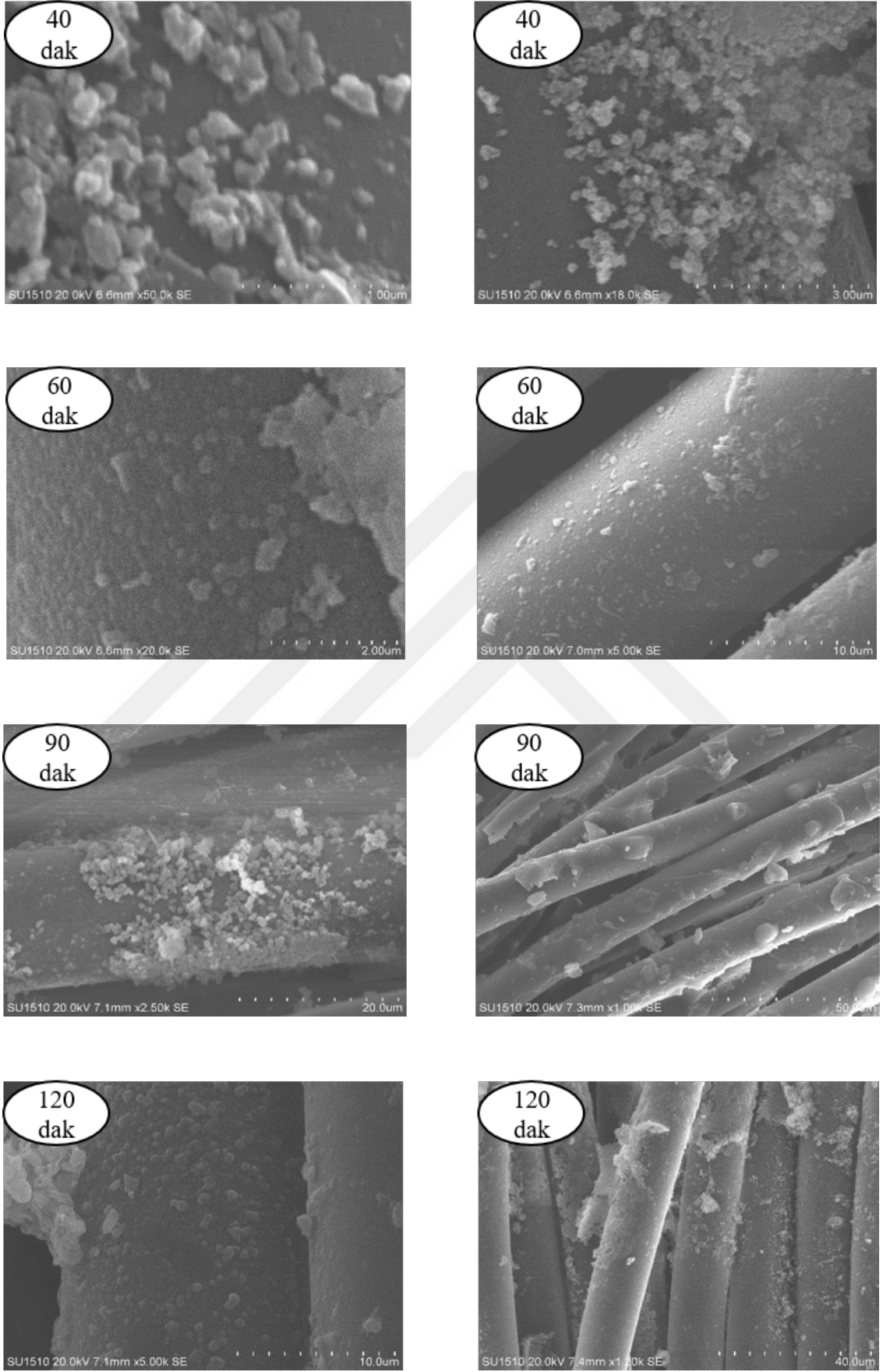
Bölüm 1'de açıklanan avantajlarından dolayı sıcak pres yöntemiyle karbon kumaş yüzeyinde UiO-66 MOF'unu elde etmek tercih sebebi olmasından dolayı, deneysel süreçlerin devamında bu yöntem kullanılmıştır. Bu nedenle, karbon kumaş yüzeyinde UiO-66 MOF oluşumunun optimizasyonu için, karışımı oluşturan $ZrCl_4$ toz miktarı, presleme süresi ve sıcaklığ ın değ iştirilmesi ve elde edilen ürünlerin SEM görüntülerinin incelenmesi suretiyle denemeler yapılmıştır.

İdeal sıcaklık için solvotermal yöntemde genellikle tercih edilen 110 °C ve sıcak pres uygulamalarında tercih edilen 200 °C için denemeler yapılmıştır (Chen vd., 2016).

SEM görüntüleri, sıcak pres uygulamasıyla MOF eldesi için 110 °C'nin yeterli olmadığını, 200 °C'de ise Şekil 4.6 ve 4.7'de verilen farklı presleme sürelerinin ve $ZrCl_4$ toz miktarlarının denenmesi ile daha uygun MOF yapılarının elde edileceğini göstermiştir. Diğer değişkenler sabit tutulurken, 10-120 dakika aralığında değişen farklı presleme sürelerinde sentez çalışmaları yapılarak, en uygun presleme süresi belirlenmeye çalışılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.6) presleme süresi için 20 dakikanın yeterli olduğu tespit edilmiştir.

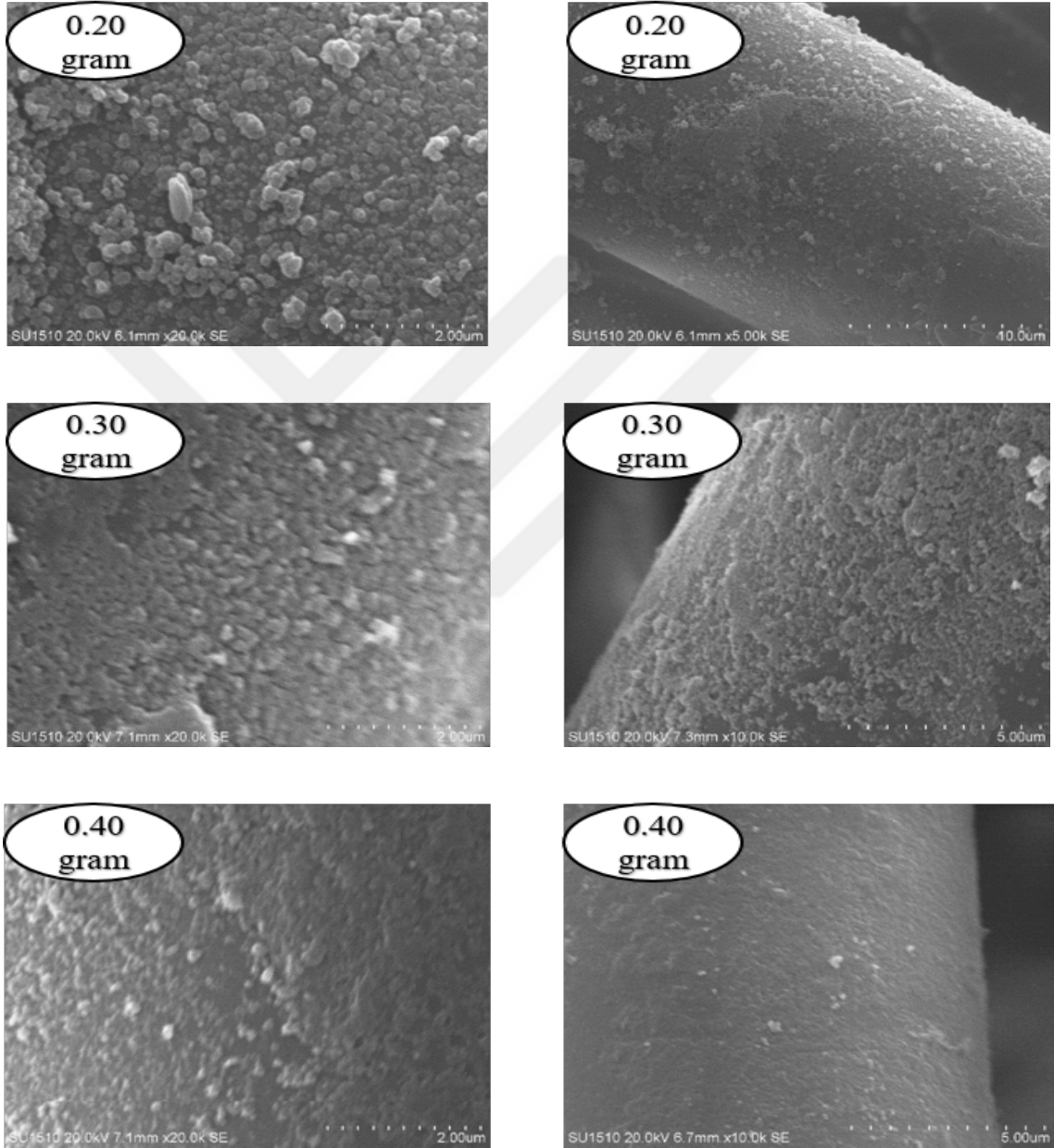


Şekil 4.6. CC yüzeyinde 10-120 dk aralığında değişen sürelerde sıcak presleme işlemi sonucunda MOF oluşumuna ait SEM görüntüleri

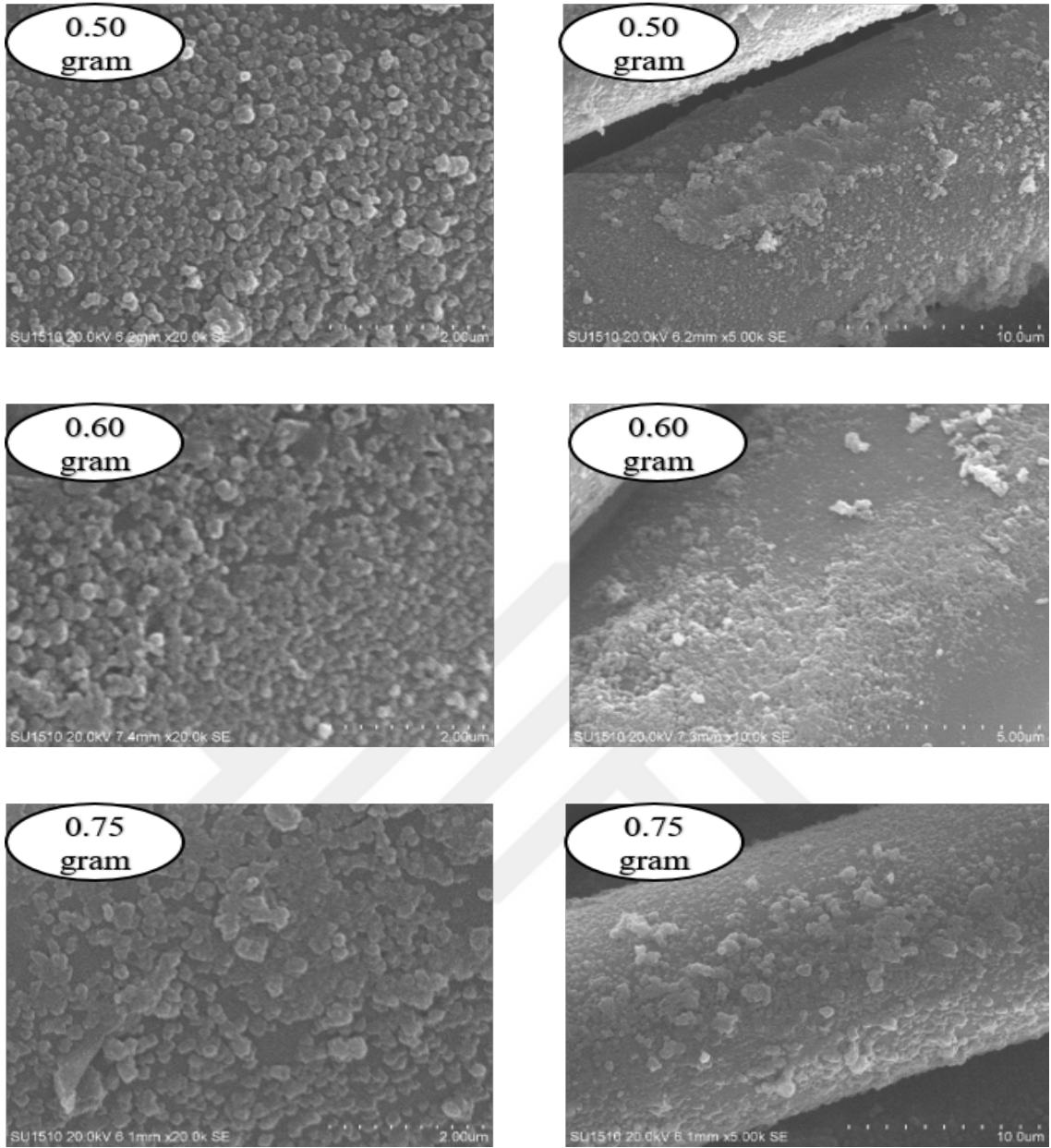


Şekil 4.6. (devamı) CC yüzeyinde 10-120 dk aralığında değişen sürelerde sıcak presleme işlemi sonucunda MOF oluşumuna ait SEM görüntüleri

Presleme süresi olarak, 200 °C sıcaklıkta 20 dakikanın yeterli olduğu tespit edildikten sonra, sıcak pres sentezi yöntemi ile 0.50 g H₂BDC ve 0.1 g PEG 4000 karışımı için, 0.20-0.75 g aralığında farklı miktarlardaki ZrCl₄ kullanılarak MOF sentezi denemelerine devam edilmiştir. Bu denemeler sonucunda elde edilen MOF katkılı karbon fiberlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.7’de verilmiştir.

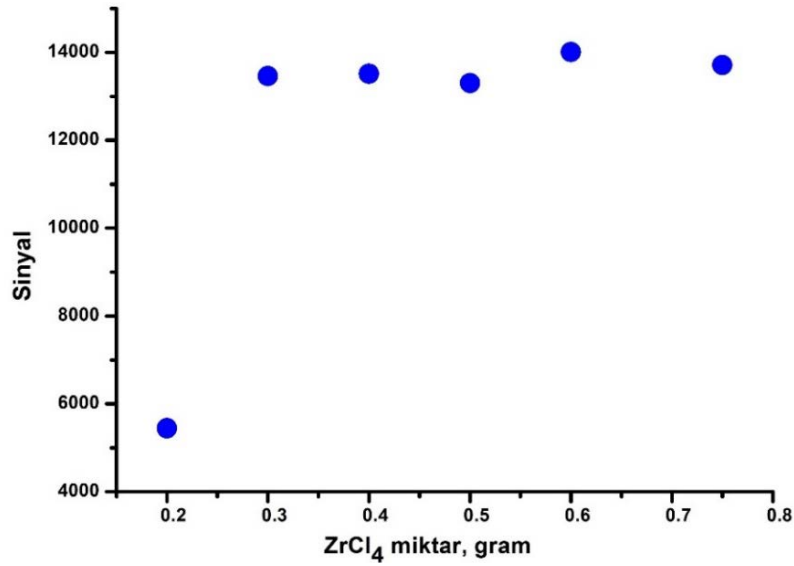


Şekil 4.7. İdeal ZrCl₄ miktarını belirlemek için sabit sıcaklık (200 °C) ve sürede (20 dk) ZrCl₄’ün 0.20-0.75 g aralığında değişen miktarları için sıcak pres uygulaması sonucu CC yüzeyinde oluşan MOF’lara ait SEM görüntüleri



Şekil 4.7. (devamı) İdeal $ZrCl_4$ miktarını belirlemek için sabit sıcaklık (200 °C) ve sürede (20 dk) $ZrCl_4$ 'ün 0.20-0.75 g aralığında değişen miktarları için sıcak pres uygulaması sonucu CC yüzeyinde oluşan MOF'lara ait SEM görüntüleri

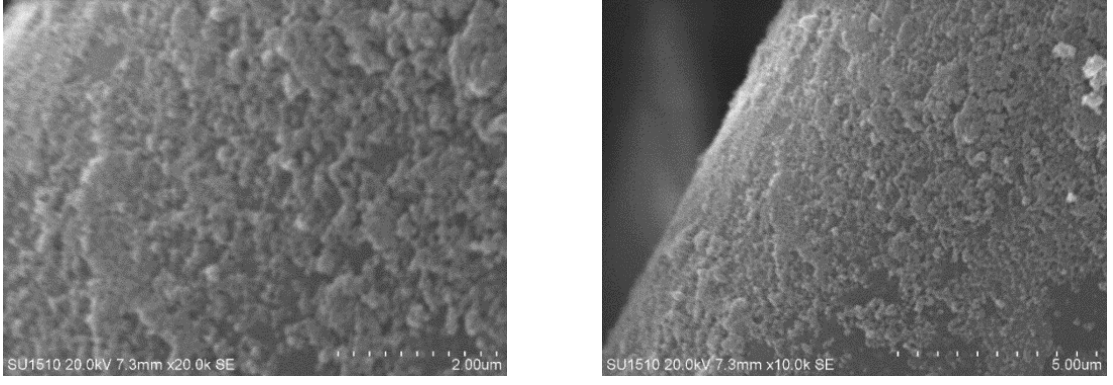
Sonuç olarak, denenen farklı miktarlardaki $ZrCl_4$ için elde edilen SEM görüntüleri MOF oluşumunun istenilen şekilde gerçekleştirildiğini göstermekle birlikte, görüntülerin birbirine benzer nitelikte olmasından dolayı, uygun $ZrCl_4$ miktarını belirlemek için elde edilen ürünlerin EDXRF cihazında Zr miktarları tayin edilmiştir. MOF oluşumu için başlangıçta katılan $ZrCl_4$ miktarına karşılık EDXRF spektrometresi ile tayin edilen membran yapısındaki Zr miktarını gösteren Şekil 4.8 incelendiğinde, sıcak pres sentez yönteminde 0.30 g $ZrCl_4$ kullanımının yeterli olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.8. ZrCl₄ miktarının UiO-66 oluşumuna etkisi

Elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak, karbon kumaş altlık (3 cm x 6 cm) üzerinde UiO-66 oluşumu için, 0.30 g ZrCl₄, 0.50 g H₂BDC ve 0.10 g PEG 4000 karışımının 200 °C’de ve 20 dakika boyunca sıcak pres uygulaması yapılmasına karar verilmiştir.

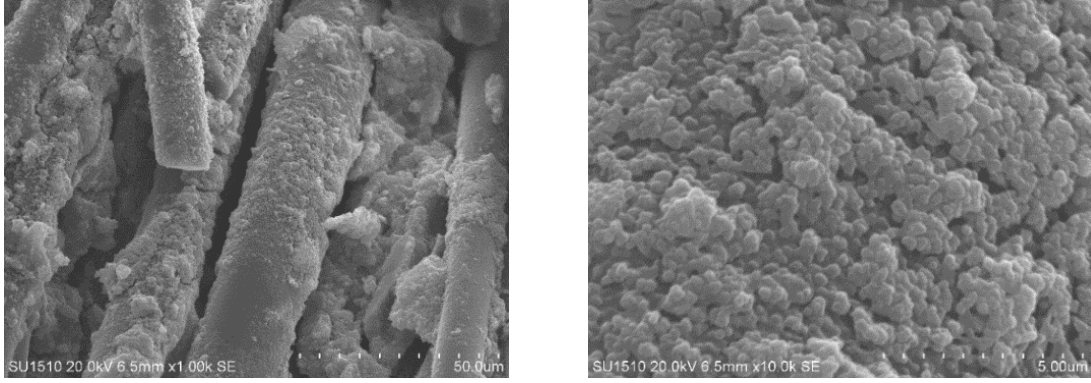
Tek seferde daha büyük boyutta MOF katkılı SPE membranı hazırlamak için yukarıda belirtilen miktarların 10 katı toz karışım agat havanda homojen hale getirilinceye kadar dövüldükten sonra, orantılı olarak 9 cm x 20 cm ebatlarındaki karbon kumaş arasına serilmiş ve kumaş alüminyum folyo ile kaplanmıştır. 20 dakika boyunca 200 °C’de sıcak pres cihazı ile elde edilen MOF katkılı karbon kumaşlar 1’er saat dimetil formamid ve etil alkolde yıkanıp gece boyunca vakumlu etüvde (60 °C) kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen ürün (UiO-66@CC) adsorpsiyon uygulamalarında kullanmak üzere delgi ile kesilmek suretiyle 1.2 cm çapında daire şeklinde membran haline dönüştürülmüştür. Hazırlanan membranlar denemelerde kullanılabilecek kadar kapalı ortamda muhafaza edilmiştir. Yukarıda belirtilen en uygun şartlar altında karbon kumaş yüzeyinde oluşan UiO-66 MOF’una ait SEM görüntüleri Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9. En uygun şartlar altında sıcak pres yöntemi ile elde edilen UiO-66@CC yüzeyine ait SEM görüntüleri

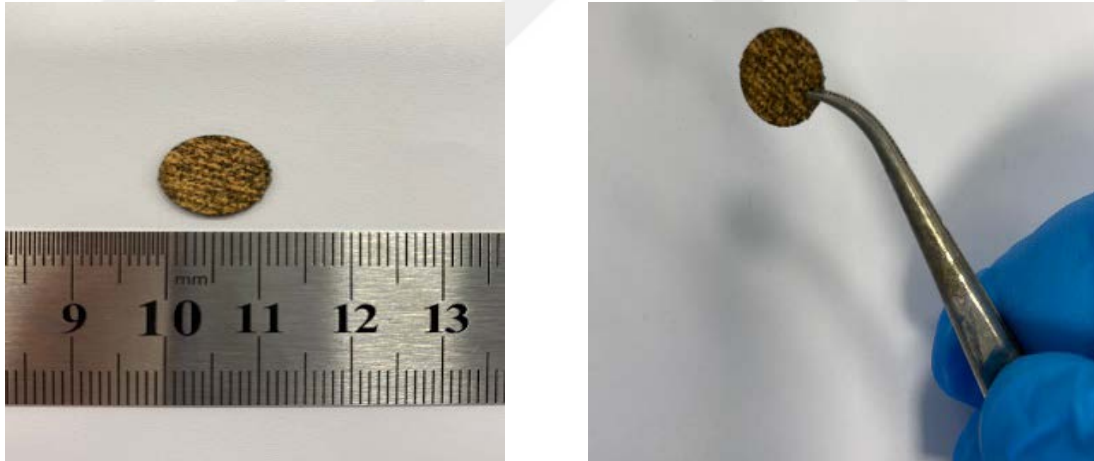
UiO-66@CC membranının metal adsorpsiyonundaki etkisi ve seçiciliği düşük olduğundan, alternatif olarak UiO-66'nın EDTA ve amin ile fonksiyonlandırılmış hallerinin karbon kumaş üzerinde oluşturulmasına (sırasıyla, UiO-66-EDTA@CC ve UiO-66-NH₂@CC) karar verilmiştir. Öncelikle, UiO-66-EDTA@CC'yi hazırlamak için 1.2 cm çapında 100 adet UiO-66 katkılı karbon kumaş, literatüre göre (Wu vd., 2019) 8.40 gram EDTA-2Na'nın 250 mL saf suda çözünmesiyle hazırlanan çözeltisine eklenmiştir. Hazırlanan karışım 60 °C sıcaklıkta 24 saat süresince ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde muamele edildikten sonra saf su ile yıkanmıştır. 60 °C'de 10 saat vakum altında kurutularak UiO-66-EDTA@CC MOF katkılı SPE membranları elde edilmiştir.

Detayları Bölüm 4.3.1'de belirtildiği üzere, UiO-66'nın adsorpsiyondan ziyade seçiciliğinin düşük olması, EDTA'lı yapısının ise yeterli miktarda adsorpsiyona sahip olmamasından dolayı, çalışmaya UiO-66-NH₂@CC SPE membranı ile devam edilmesine karar verilmiştir. Buna bağlı olarak, (Turetsky vd., 2022) tarafından belirlenen oranlar dikkate alınarak ve optimum sıcak pres şartlarında (200 °C'de 20 dk) UiO-66-NH₂@CC hazırlanmıştır. Bunun için 0.30 g ZrCl₄, 0.21 g BDC-NH₂ ve 0.09 g PEG 4000 toz karışımı agat havanda homojen hale getirilerek karbon kumaş üzerine serilmiştir. Alüminyum folyo ile kaplanan karışım sıcak pres ile 200 °C'de 20 dakika çift yönlü olarak ısıtılmıştır. Folyodan ayrılan MOF katkılı membranlar safsızlıkların uzaklaştırılması için sırasıyla 1'er saat dimetil formamid ve etil alkolde yıkanarak gece boyunca vakumlu etüvde (60 °C) kurumaya bırakılmıştır. UiO-66-NH₂@CC'a ait SEM görüntülerinden karbon kumaş yüzeyinde MOF (UiO-66-NH₂@CC) oluşumunun gerçekleştiği Şekil 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.10. CC üzerinde sıcak pres ile elde edilen UiO-66-NH₂@CC membranına ait SEM görüntüleri

UiO-66-NH₂@CC SPE membranı ile yapılan ön denemeler As ve Cr türleri adsorpsiyonundaki başarısının yanı sıra seçiciliğinin de iyi olduğunu göstermiştir. Daha büyük boyutlarda UiO-66-NH₂@CC SPE membranı elde etmek için, 15 cm x 20 cm ebatlarındaki karbon kumaş üzerine 7.50 g ZrCl₄, 5.25 g BDC-NH₂ ve 2.25 g PEG 4000'den oluşan homojen karışım serilerek sentez gerçekleştirilmiştir. Delgi ile kesilerek 1.2 cm çapında daire şeklinde elde edilen UiO-66-NH₂@CC membranlar (Şekil 4.11) karakterizasyon ve diğer deneysel prosedürler için kapalı ortamda muhafaza edilmiştir.



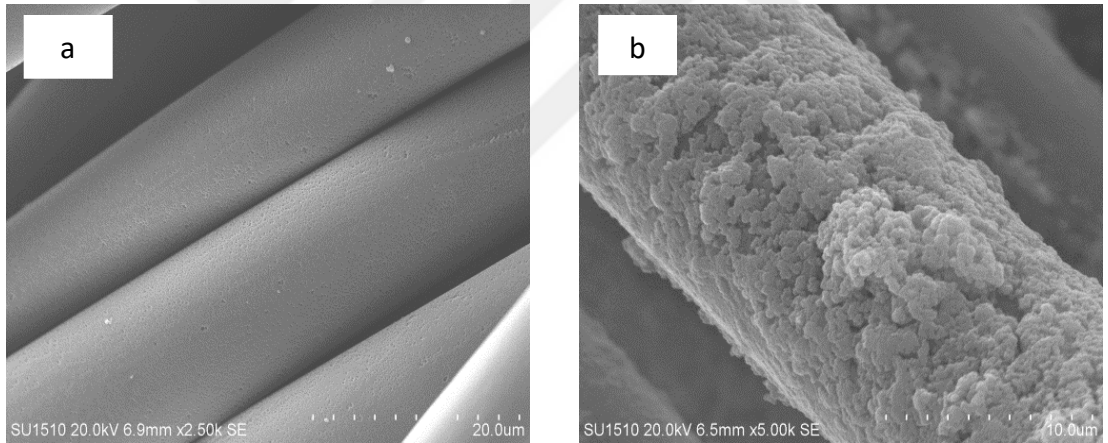
Şekil 4.11. Sıcak pres yöntem ile elde edilen UiO-66-NH₂@CC SPE membranının görünümü

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Sıcak pres baskı makinesi kullanılarak elde edilen MOF katkıli SPE membranının (UiO-66-NH₂@CC) başarıyla hazırlandığını ve As ile Cr adsorpsiyonunda iyi sonuçların alınıp alınmadığını doğrulamak için aşağıda detayları verilen karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.2.1. CC ve UiO-66-NH₂@CC Membranının SEM ve EDX Analizleri

Sıcak pres yöntemi kullanılarak karbon kumaş üzerinde UiO-66-NH₂ MOF'larının oluşup oluşmadığını anlamak için karakterizasyon adına ilk olarak SEM görüntüleme ve EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Nano/mikro boyutlu olarak karbon kumaş yüzeyinde oluşan UiO-66-NH₂ MOF'unun sıcak pres öncesi ve sonrasına ait SEM görüntüleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.12.a'da MOF üretimi sırasında altlık olarak kullanılan karbon kumaşa ait görüntülerden fiber yapılar net olarak görülmektedir. Şekil 4.12.b'de sıcak pres uygulaması sonrası karbon kumaş yüzeyinde oluşan UiO-66-NH₂ MOF'una ait görüntülerden fiber yapılar yüzeyinde MOF oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir. Özellikle MOF'ların sentezi sonrası yatay karıştırıcı üzerinde uzun süreli DMF ve alkol yıkamalarına rağmen MOF taneciklerinin fiber yüzeylerden kopmadığı deneysel süreçlerdeki gözlemlerimiz ile kalmayıp SEM analiziyle de doğrulanmıştır. Dolayısıyla, sıcak pres uygulaması sonucu fiber yüzeyinde MOF oluşumunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği gösterilmiştir.

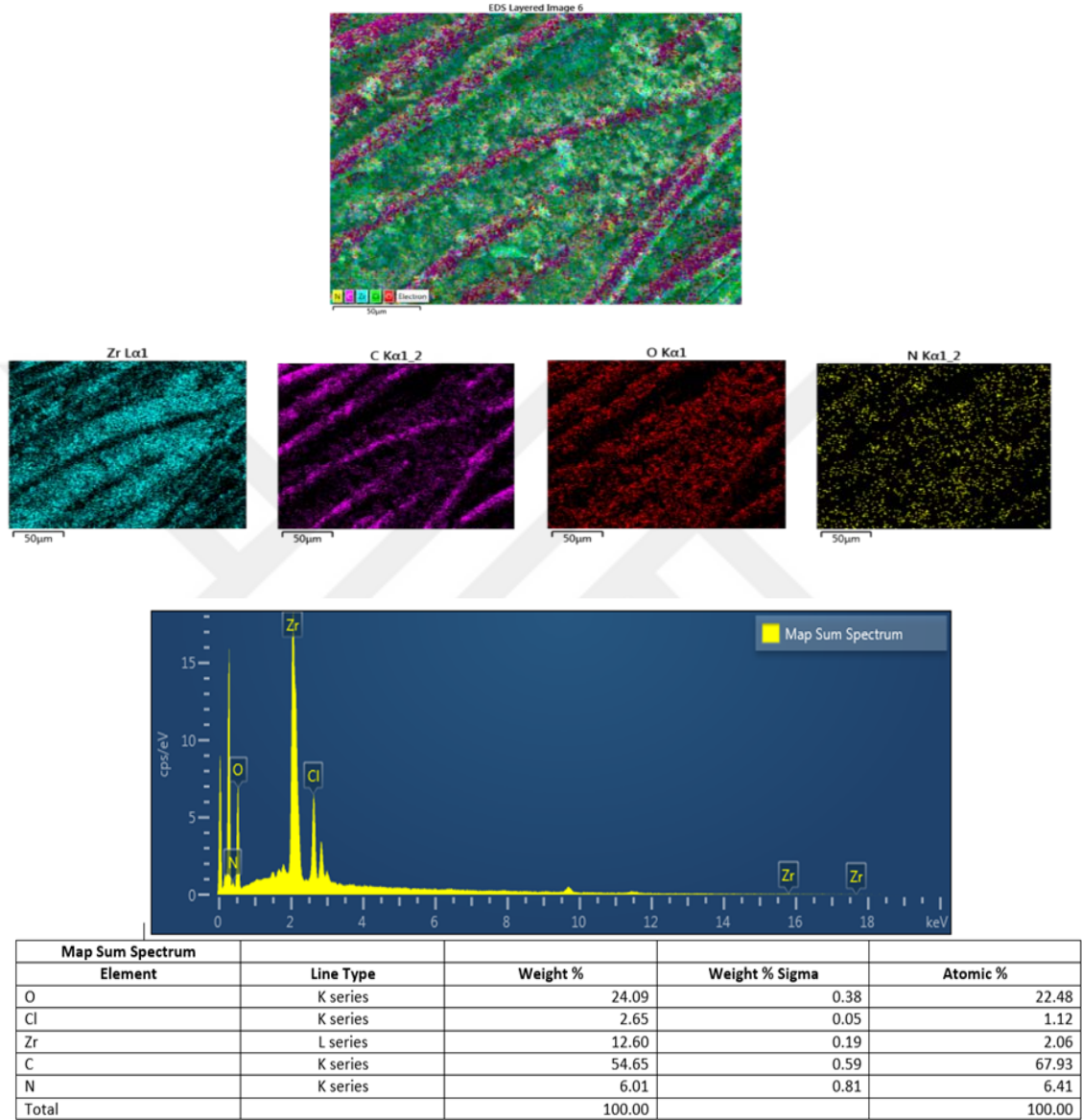


Şekil 4.12. Boş CC (a) ve sıcak pres uygulaması sonucu elde edilmiş UiO-66-NH₂@CC membrana (b) ait SEM görüntüleri

Karbon kumaş yüzeyinde sıcak pres uygulaması ile elde edilen UiO-66-NH₂@CC'ye ait elementel haritalamanın-kompozisyonun belirlenmesi için yapılan EDX analiz sonuçları Şekil 4.13'de verilmiştir. EDX analiz sonuçları, UiO-66-NH₂@CC yüzeyinde MOF sentezinin gerçekleştiğine işaret eden Zr, C, O, N ve Cl elementlerinin varlığını göstermektedir. Yine özellikle N varlığı, organik bağlayıcı olarak kullanılan BDC-NH₂'nin yapıya katılarak MOF oluşumuna katkı sunduğunu göstermektedir. Az miktarda görülen Cl'nin, metal tuzu olarak kullanılan ZrCl₄'ün karbon altlığına ait

tabakalarında preslenme sonucu kalan ve uzun yıkamalara rağmen membran yapısından giderilmeyen kısımdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

UiO66NH₂@CC

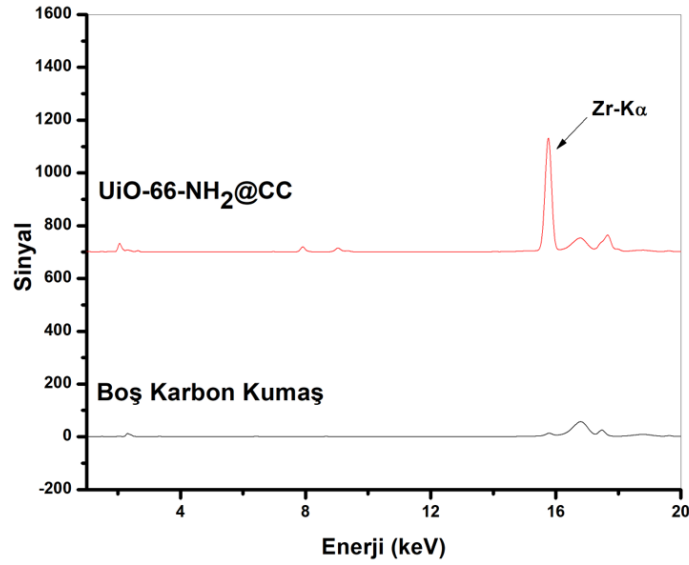


Şekil 4.13. SEM-EDX ile UiO-66-NH₂@CC yüzeyine ait elementel haritalama, spektrum ve kompozisyonu

4.2.2. CC ve UiO-66-NH₂@CC Membranının XRF Analizi

Malzeme karakterizasyonu adına bir diğer analiz olarak XRF analizi yapılmıştır. CC ve UiO-66-NH₂@CC için elde edilen spektrumlardan K α değerleri incelendiğinde MOF'tan kaynaklanan Zr pikinin olması gereken enerji diliminde olduğu görülmüştür. Şekil 4.14'deki spektrumlar karşılaştırıldığında, UiO-66-NH₂@CC için 15.774 keV'de

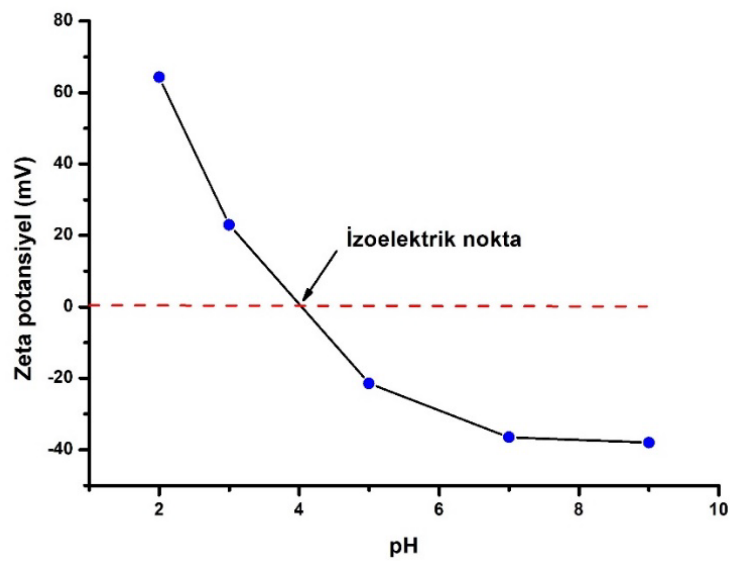
Zr'ye ait karakteristik $K\alpha$ piki net bir şekilde görülmektedir. Bu sonuçlar, karbon kumaş yüzeyinde UiO-66-NH₂ MOF'unun oluştuğunu desteklemektedir.



Şekil 4.14. Boş CC ve UiO-66-NH₂@CC membranı için XRF spektrumları

4.2.3. UiO-66-NH₂ MOF'unun Zeta Potansiyel ve Partikül Boyut Ölçüm Analizleri

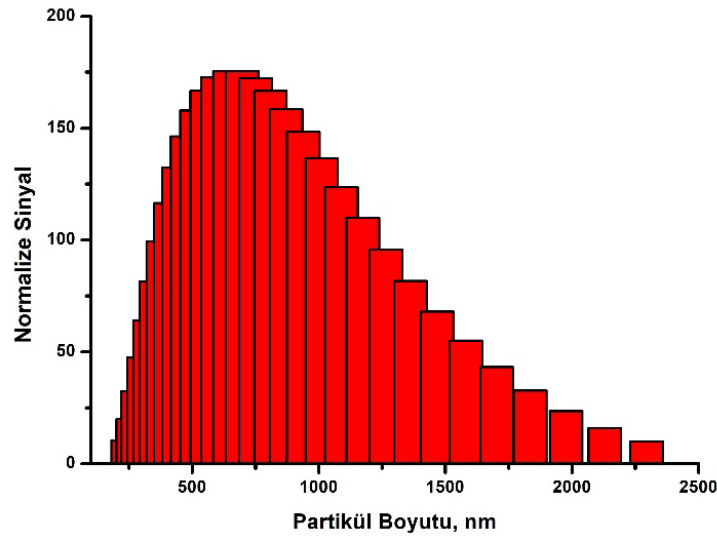
Şekil 4.15, pH 2.0-9.0 aralığında zeta potansiyeli cinsinden UiO-66-NH₂'nin ölçülen yüzey yükünü göstermektedir. Zeta potansiyeli değerleri pH 2.0 ve 3.0'da sırasıyla +64.3 ve +22.9 mV olarak belirlenmiştir. Bunun tersine, pH 5.0 ile 9.0 arasında, zeta potansiyeli değerleri -21.4 ile -37.9 mV arasında negatif bir aralıkta kaydedilmiştir.



Şekil 4.15. UiO-66-NH₂'nin pH 2.0-9.0 aralığında zeta potansiyeli

Arsenik ve krom iyonlarının adsorpsiyonunda zeta potansiyeli, yüzey yükü ve çözeltideki iyonların davranışı arasındaki ilişkiyi anlamak için kritik bir parametredir ve adsorpsiyon mekanizmalarını açıklamada önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, As(V) ve Cr(VI) türlerini içeren çalışma Bölüm 4.3.2’de belirtildiği üzere pH 2.0’da yapılmıştır.

Zetasizer cihazı kullanılarak UiO-66-NH₂ taneciklerine ait partikül boyut dağılımı analizi de 3 tekrarlı yapılarak ortalama değerleri alınmıştır. Partikül boyutuna karşı cihazdan alınan sinyal değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 4.16’daki histogram elde edilmiştir. Partikül boyut dağılımı incelendiğinde UiO-66-NH₂ partikül boyutlarının 245-2294 nm aralığında dağıldığı görülmüştür.

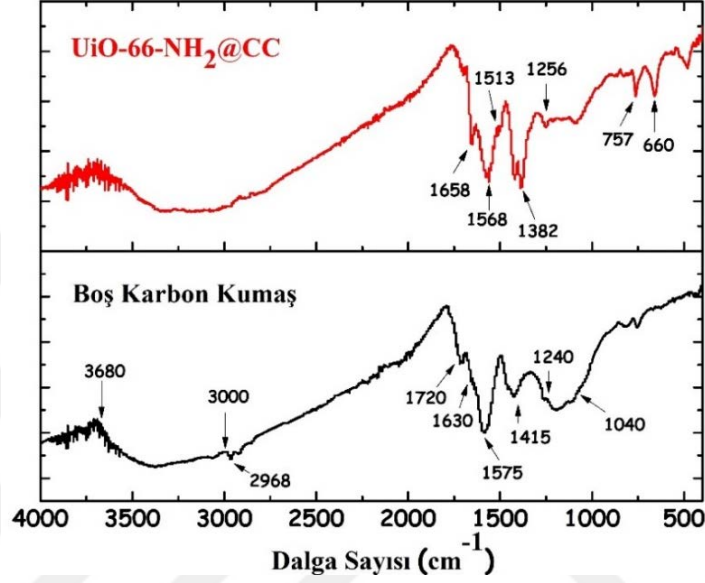


Şekil 4.16. UiO-66-NH₂’nin partikül boyut dağılımı

4.2.4. CC ve UiO-66-NH₂@CC Membranının FT-IR Analizleri

CC ve UiO-66-NH₂@CC’ye ait FT-IR spektrumları Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Elde edilen IR spektrumları incelendiğinde, genel olarak Luu ve ark. (2015) tarafından belirtilen spektruma benzer olduğu görülmüştür. 1568 cm⁻¹’de gözlenen band, BDC-NH₂’in karboksilik grubunun Zr⁴⁺ iyonlarıyla reaksiyona girdiğini göstermektedir. Saf UiO-66-NH₂ MOF’u için amid gerilme titreşimi yaklaşık olarak 1730 cm⁻¹’de tespit edilmiştir (Luu vd., 2015; Rakhshani vd., 2021). Boş karbon kumaş ve UiO-66-NH₂@CC için gözlenen 3000 ile 3680 cm⁻¹ arasındaki geniş band, -OH grubunun gerilme titreşimini yansıtmaktadır (Aslan ve Tor, 2022). Boş karbon kumaşın FT-IR spektrumu, 2968 cm⁻¹’de bir C-H gerilme titreşimine atfedilebilen zayıf bir band içermektedir. Ayrıca, boş karbon kumaşın FT-IR spektrumu, sırasıyla C=O gerilme, C=C gerilme, O-C=O simetrik

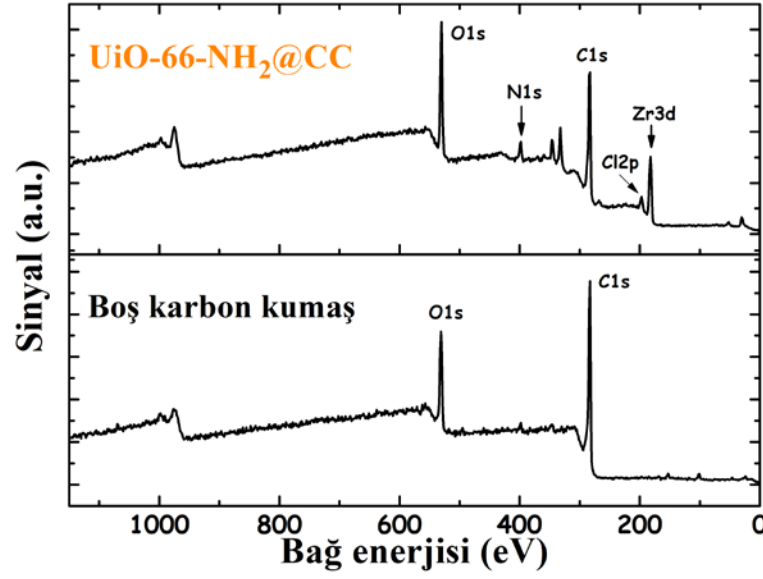
ve asimetrik titreşimler ve C-O gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilen 1720, 1630, 1575, 1415, 1240 ve 1040 cm^{-1} bantlarını da içermektedir (Hina vd., 2018; Kazak vd., 2017, 2018). UiO-66-NH₂@CC'ye ait spektrumda Zr-O (757 ve 660 cm^{-1}) ve N-H (1382 ve 1513 cm^{-1}) karakteristik bantları da gözlenmiştir (Yu vd., 2023). Sonuç olarak, incelenen tüm bu bantlar karbon kumaş üzerinde UiO-66-NH₂ MOF'unun sıcak pres yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlendiğini yapısal olarak göstermiştir.



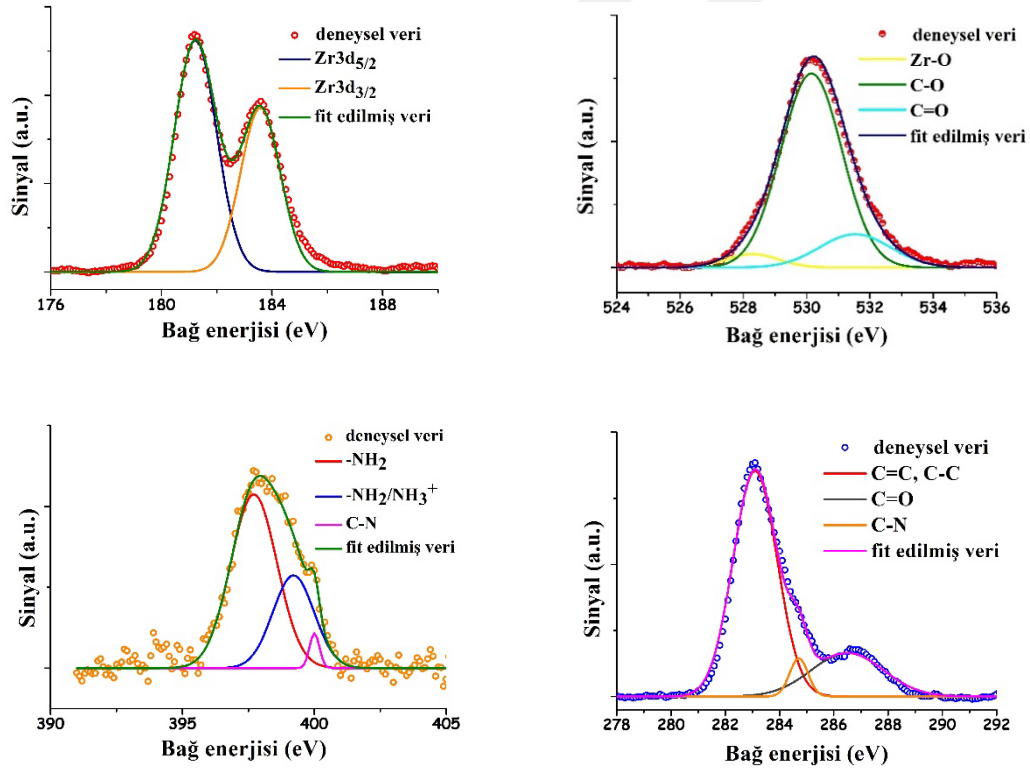
Şekil 4.17. Boş CC ve UiO-66-NH₂@CC'ye ait FT-IR spektrumları

4.2.5. CC ve UiO-66-NH₂@CC Membranının XPS Analizi

Boş karbon kumaşın ve UiO-66-NH₂@CC'nin yüzeyinin elementel bileşimi XPS analizleriyle de belirlenmiştir. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi, boş karbon kumaşın karakteristik C1s (283.3 eV) ve O1s (530.9 eV) pikleri bulunmaktadır. Diğer taraftan, UiO-66-NH₂@CC için gösterilen XPS spektrumunda, C1s, O1s, Zr3d (181.3 eV), N1s (398.3 eV) (Yu vd., 2023) ve Cl2p (197.1 eV) karakteristik pikleri de gözlenmiştir (Aslan ve Tor, 2022). Bu veriler boş karbon kumaş ve UiO-66-NH₂@CC için beklenen elementel analizleri sunmakla birlikte, adsorpsiyon sonrasına ait XPS spektrumlarına Bölüm 4.3.1'de ayrıca değinilecektir.



Şekil 4.18. Boş CC ve UiO-66-NH₂@CC'ye ait XPS spektrumları



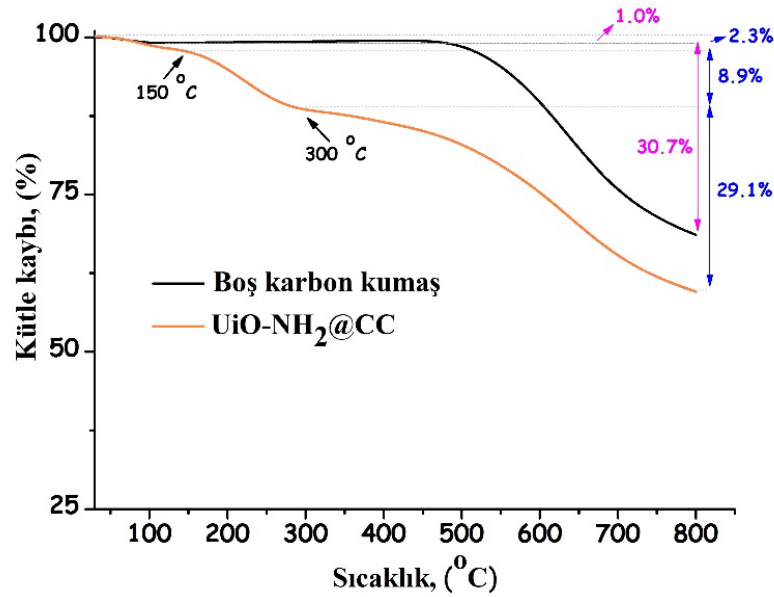
Şekil 4.19. UiO-66-NH₂@CC'nin Zr3d, O1s, N1s ve C1s için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

UiO-66-NH₂@CC'nin C1s, N1s, O1s ve Zr3d için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları da Şekil 4.19'da verilmiştir. C1s pikleri C=C ve C-C (283.1 eV), C-N (284.7 eV) ve O-C=O (286.6 eV) olarak sıralanmıştır (Liusuo Wu, ab Baoqing Zhang, 2013). N1s ve O1s piklerinin dekonvolüsyonu (-NH₂ (397.9 eV), -NH₂/NH₃⁺ (399.6 eV)

(İbrahim vd., 2019) ve Zr-O (530.7 eV), C-O (531.6 eV) ve C=O (533.2 eV) (Ren vd., 2023) şeklinde belirlenmiştir. Zr3d piklerinin dekonvolüsyonları sonucu, Zr3d5/2 (181.2 eV) ve Zr3d3/2 (183.6 eV) karakteristik pikleri elde edilmiştir (Solís vd., 2022).

4.2.6. CC ve UiO-66-NH₂@CC Membranının Termogravimetrik Analizleri (TGA)

Boş karbon kumaş ve UiO-66-NH₂@CC için termal analiz 25-800 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen termogram Şekil 4.20’de verilmiştir. Boş karbon kumaşın termal bozunmasının yaklaşık olarak 475 °C’de başladığı, sıcaklık artışı ile kütle kaybının hızla arttığı ve 800 °C’de bozunmanın tamamlandığı görülmüştür (Xu vd., 2018). 475-800 °C arasındaki sıcaklıkta boş karbon kumaşın ana kütle kaybı (%30.7) karbon kumaş yapısında kalan uçucu malzemenin uzaklaştırılmasına atfedilebilmektedir (Mmonatau, 2018).



Şekil 4.20. Boş CC ve UiO-66-NH₂@CC'nin azot atmosferindeki termal davranışı

UiO-66-NH₂@CC için, 150 °C'ye kadar olan sıcaklıkta görülen % 2.3'lük kütle kaybı, numunedeki nemden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 150-300 °C ve 300-800 °C sıcaklık aralıklarında kaydedilen kütle kayıpları (sırasıyla %8.9 ve %29.1), UiO-66-NH₂'nin (ZrO(H₂O)_{1/3}C₈H₃NH₂O₄) bozunmasıyla açıklanabilir. Bu bozunma, ZrO(H₂O)_{1/3}C₈H₃NH₂O₄ yapısının ZrOC₈H₃NH₂O₄ ve Zr(OH)₄'e ayrışması şeklindedir (Wu vd., 2018; Zhu vd., 2019). Termogramdan, UiO-66-NH₂@CC'nin 300 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu sonucu çıkarılabilir. Sıcak pres yönteminde kullanılan sıcaklık (200 °C) ve TGA sonuçları dikkate alındığında, sentez aşamasında

elde edilen MOF yapısının ve elde edilen SPE membranının kararlı yapıda kaldığı ifade edilebilir.

4.2.7. CC ve UiO-66-NH₂@CC Membranının BET Analizleri

Karbon kumaşın boş hali (CC) ve UiO-66-NH₂@CC'ye ait BET yüzey alanı ve gözenek hacmi (V_{toplam} , V_{mikro} ve V_{mezo}) sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. CC ve UiO-66-NH₂@CC'ye ait BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri.

Ürün	BET yüzey alanı, m ² /g	V_{toplam} , cm ³ /g	V_{mikro} , cm ³ /g	V_{mezo}^* , cm ³ /g	$V_{\text{mikro}}/V_{\text{toplam}}$
CC	509.579	0.274	0.269	0.005	0.982
UiO-66-NH ₂ @CC	386.944	0.230	0.217	0.013	0.943

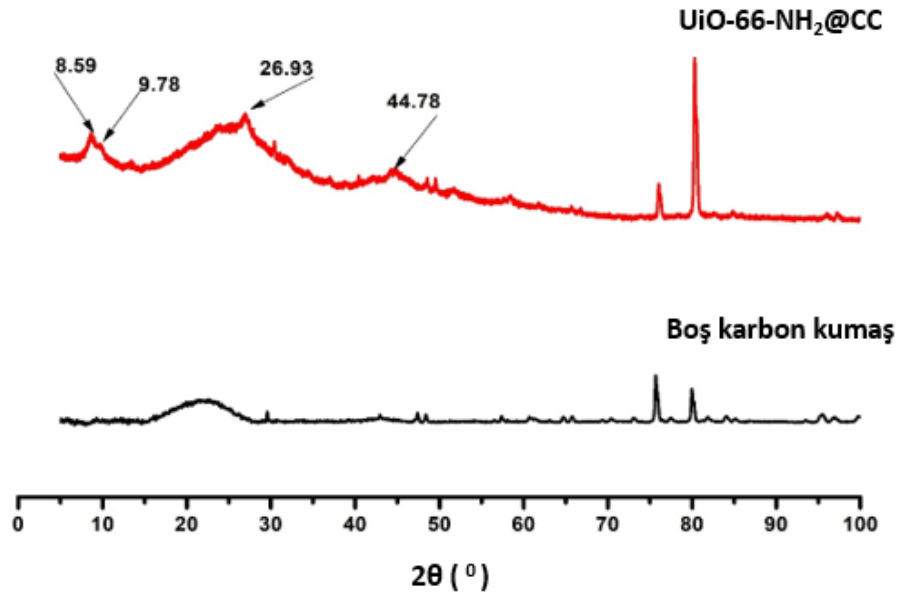
*Mezo gözenek hacmi (V_{mezo}), toplam gözenek hacminden (V_{toplam}) mikro gözenek hacminin (V_{mikro}) çıkartılmasıyla bulunmuştur.

Boş karbon kumaşın BET yüzey alanı 509.579 m²/g iken, UiO-66-NH₂@CC'nin BET yüzey alanı 386.944 m²/g olarak ölçülmüştür. Boş karbon kumaşın yüzey alanının UiO-66-NH₂@CC'nin yüzey alanından daha yüksek olması UiO-66-NH₂'nin sıcak pres ile sentezi süresince karbon kumaş fiberlerine ait gözeneklerin tıkanmasından kaynaklanabilmektedir (Ma vd., 2023). Bu bulgunun, boş karbon kumaşın ve UiO-66-NH₂@CC'nin sırasıyla 0.274 ve 0.230 cm³/g toplam gözenek hacimleriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Farklı MOF sentez yöntemleri kullanılarak daha yüksek ya da daha düşük yüzey alanına sahip UiO-66-NH₂ MOF'u elde edilebilmektedir. Ancak, çalışmanın amacının sıcak pres yöntemi ile MOF'un tek bir aşamada doğrudan bir altlık yüzeyinde çözücü kullanmadan elde edilmesi olduğu tekrar ifade edilmelidir. Elde edilen sonuçların MOF'ların yüksek yüzey alanına sahip olduğu ilkesiyle örtüştüğü ve literatürle uyumlu olduğu da belirtilmelidir.

4.2.8. CC ve UiO-66-NH₂@CC Membranının XRD Analizleri

Karbon kumaşın boş hali (CC) ve UiO-66-NH₂@CC'ye ait XRD spektrumları Şekil 4.21'de gösterilmiştir. UiO-66-NH₂@CC'ye ait difraktogramda $2\theta = 8.59, 9.78, 26.93$ ve 44.78 açılarında tespit edilen piklerin UiO-66-NH₂'ye ait karakteristik pikler olduğu tespit edilmiştir (Molavi vd., 2018; Zhu vd., 2019). Bu bulgunun, karakterizasyon çalışmalarının daha önceki aşamalarında belirtilen sonuçlar ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.



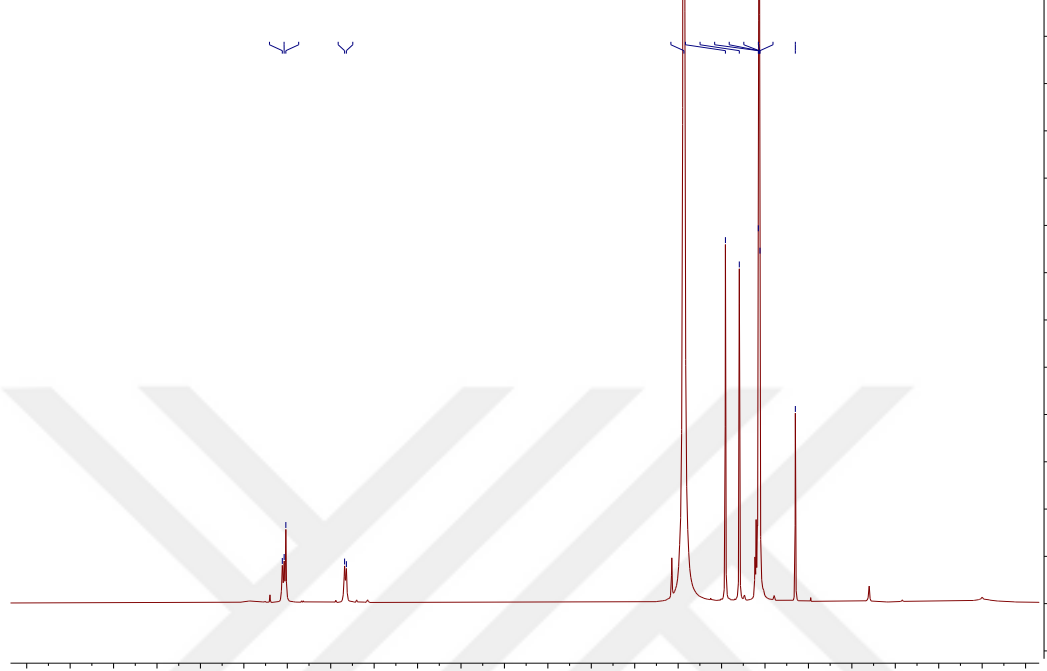
Şekil 4.21. Boş CC ve UiO-66-NH₂@CC'ye ait XRD difraktogramları

4.2.9. UiO-66-NH₂ MOF'unun NMR Analizi

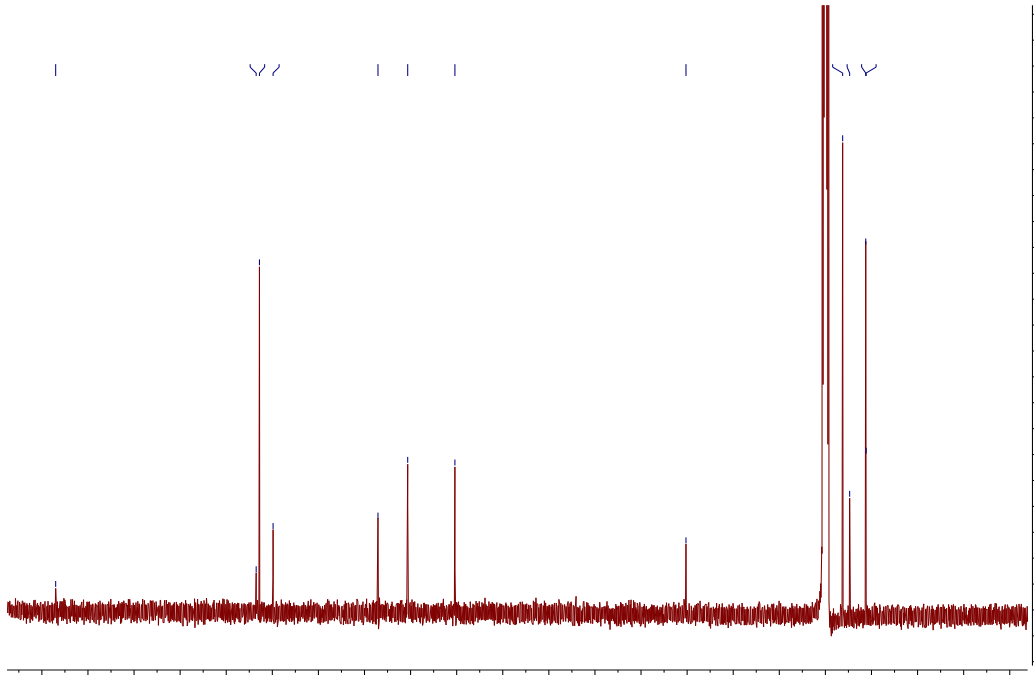
NMR analizi, UiO-66-NH₂ yapısındaki organik moleküllerin varlığı nedeniyle MOF'un yapısını ortaya çıkarmak için yararlı bir karakterizasyon yöntemi olduğu belirtilebilir. Bir miktar UiO-66-NH₂'nin yeterince DMSO'da çözülmesiyle elde edilen çözeltiye ait ¹H NMR spektrumu Şekil 4.22'de verilmiştir. Burada UiO-66-NH₂ MOF'unun sindirilmiş ¹H NMR spektrumu, bağlayıcı olarak kullanılan BDC-NH₂'nin aromatik halkasındaki üç farklı protonun karakteristik olduğu 6.95-7.46 ppm aralığındaki rezonanslar ile belirlenmektedir. Spektrumda 2-4 ppm aralığındaki pikler çözücü olarak kullanılan DMSO'dan kaynaklanmaktadır. 7-8 ppm aralığındaki pikler UiO-66-NH₂'nin karakteristik piklerini göstermektedir (Bueken vd., 2017; Jadhav vd., 2019; Saleem vd., 2016). Böylelikle UiO-66-NH₂'ye ait karakteristik ¹H NMR piklerinden hareket ile MOF'un karbon kumaş yüzeyinde başarılı bir şekilde sentezlendiği yapısal olarak tekrar doğrulanmıştır.

¹³C NMR spektroskopisi ile UiO-66-NH₂'nin yapısı da Şekil 4.23'de gösterildiği gibi karakterize edilmiştir. Yaklaşık 137, 130 ve 120 ppm'de bulunan pikler, karboksilik bir gruptaki karbon çekirdekleri veya amino grubuna bağlı karbon çekirdekleri dahil olmak üzere aromatik karbon çekirdeklerine atfedilebilir. Yüksek kimyasal kaymaların olduğu bu bölgede, yaklaşık 163.5 ppm'de bir tepe gözlenmiş, bu tepe karbon kumaş üzerinde MOF eldesinden sonra DMF ile yıkamalardan kaynaklı MOF'ların yapısına gizlenmiş DMF (-N-CHO) gibi karbonil gruplarının varlığıyla açıklanabilmiştir. Bu bölgede yıkama çözeltisinin (CH₃-N=) karbon çekirdekleri nedeniyle DMF ile ilişkili iki

tepe 31 ve 36 ppm’de tespit edilmiştir. ^{13}C NMR spektrumu için gözlenen sinyaller literatür ile tutarlı olup, karbon kumaş üzerinde UiO-66-NH₂ oluşumunu yapısal olarak doğrulamıştır (Ghobakhloo vd., 2022).



Şekil 4.22. UiO-66-NH₂’ye ait ^1H NMR spektrumu.



Şekil 4.23. UiO-66-NH₂’ye ait ^{13}C NMR spektrumu.

4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

4.3.1. MOF Katkılı Membranların Bazı Metallere Karşı Adsorpsiyon

Performansının Belirlenmesi İçin Ön Denemeler

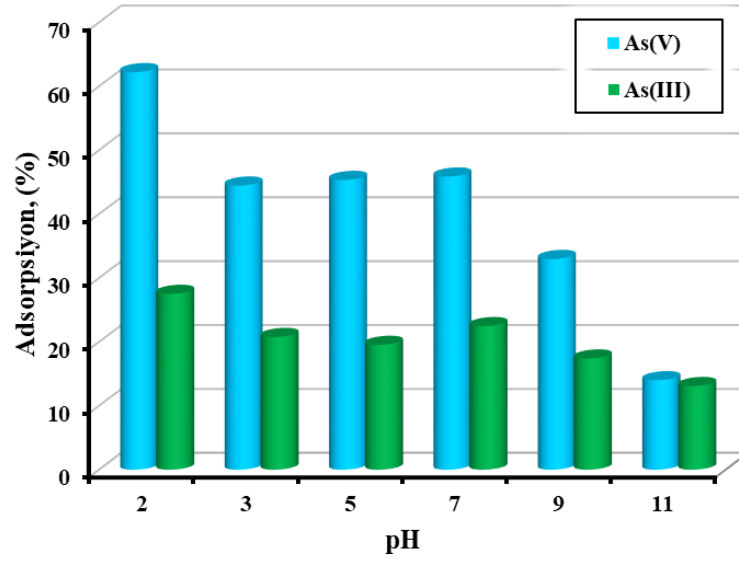
Hazırlanan membranların adsorpsiyon performanslarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen ön denemelerde kullanılmak üzere, model olarak seçilen bazı metal iyonlarının (V^{4+} , As^{5+} , Se^{4+} , Hg^{2+} , vb.) 50 µg/L konsantrasyonda, 30 mL hacimde ve kendi pH değerlerinde çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler gece boyunca falkon tüpler içerisinde MOF katkılı SPE membranlar (UiO-66@CC) ile birlikte yatay çalkalayıcı üzerinde adsorpsiyon için çalkalanmıştır. İlgili çözeltilerin adsorpsiyon öncesi ve sonrasında içerdiği metal konsantrasyonunun tayini yine ICP-MS cihazı ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. UiO-66@CC SPE membranın model olarak ele alınan bazı metal iyonlarına karşı adsorpsiyon performansı

Derişim	V (µg/L)	As (µg/L)	Se (µg/L)	Hg (µg/L)
Adsorpsiyon Öncesi (Co)	50.548	53.862	51.976	60.843
Adsorpsiyon Sonrası (Ce)	11.950	4.385	5.481	27.133
Yüzde Adsorpsiyon (%)	76.4	91.9	89.5	55.4

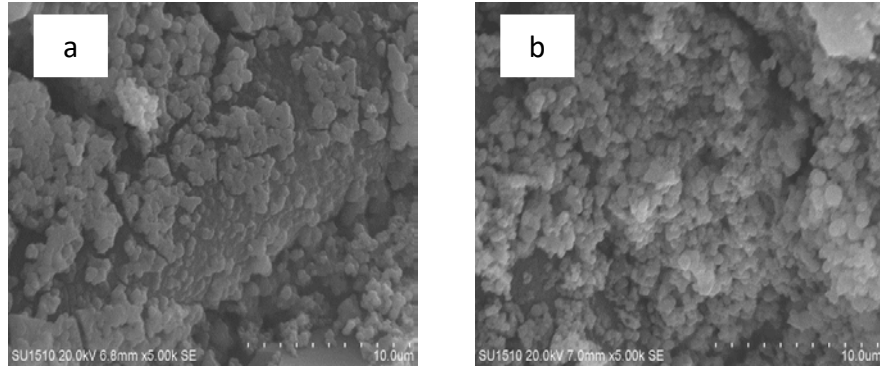
Çizelge 4.2’den anlaşılabacağı üzere, UiO-66@CC SPE membranın önemli ağır metallere $As(V)$ ’e karşı kayde değer bir adsorpsiyon ilgisi bulunmaktadır. MOF katkısı içermeyen boş karbon kumaş için de aynı uygulama yapılmış, karbon kumaşın $As(V)$ ’e karşı bir adsorpsiyon ilgisinin olmadığı tespit edilmiştir. Böylelikle adsorpsiyonun tamamen sentezlenen MOF yapısı tarafından gerçekleştirildiği teyit edilmiştir.

$As(V)$ ’e karşı adsorpsiyon ilgisinin olduğu tespit edilen UiO-66@CC membranı kullanılarak, kesikli sistemde 100’er µg/L $As(V)$ ve $As(III)$ çözeltileri üzerinde 2.0-11.0 aralığındaki farklı pH değerlerinde adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, UiO-66@CC ile $As(V)$ ve $As(III)$ için diğer pH değerlerine kıyasla pH 2.0’da nispeten daha yüksek adsorpsiyonun gerçekleştiğini, ancak, $As(V)$ ve $As(III)$ türleştirmesinin yapılamayacağını göstermiştir (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. UiO-66@CC SPE membranı ile kesikli sistemde As(V) ve As(III) giderimi üzerine pH etkisi

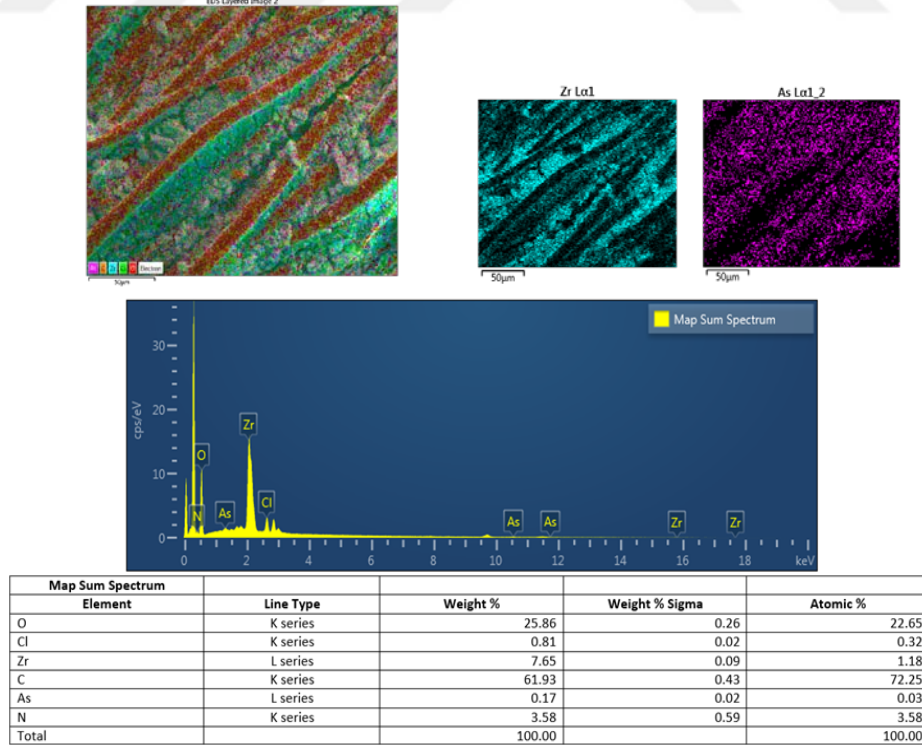
As(III) ve As(V) için UiO-66@CC SPE membranı ile türleştirmenin yapılamayacağı sonucundan sonra, ilave olarak, UiO-66@CC ve UiO-66-EDTA@CC SPE membranlarının kesikli sistemde su ortamındaki farklı model metal iyonlarının (Fe(III), Cd(II) ve Pb(II)) adsorpsiyon verimleri incelenmiştir (Wu vd., 2019). Fe(III), Cd(II) ve Pb(II)'nin 5-1000 µg/L aralığında belirlenen 9 farklı konsantrasyona sahip çözeltileri için pH 5.0'da bir gece boyunca derişim çalışması için adsorpsiyon uygulaması yapılmıştır. ICP-MS ile elde edilen sonuçlar, denemelerde kullanılan model metal iyonları için adsorpsiyonun yeterli olmadığını göstermiştir. Son olarak aminli grupların ağır metallerin adsorpsiyonuna ilgisinden hareketle (Sajid vd., 2018), UiO-66-NH₂@CC SPE membranının farklı metal iyonlarına (Cr(VI), As(V), Cd(II) ve Pb(II)) karşı adsorpsiyon ilgisi farklı pH ve konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler üzerinde test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, UiO-66-NH₂@CC SPE membranı ile dikkate değer şekilde As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun gerçekleştiği ICP-MS ölçümleri ile tespit edilmiştir. UiO-66-NH₂@CC membranı ile As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyonunu teyit etmek için adsorpsiyon uygulamalarından sonra membranın yüzeyindeki ağır metallerin varlığı SEM-EDX, XPS ve XRF analizleri ile doğrulanmıştır. UiO-66-NH₂@CC membranının As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyonu sonrasında ait SEM görüntüleri Şekil 4.25'de verilmiştir. Şekil 4.25.a'da MOF katkılı membranın As(V) adsorpsiyonu sonrasında yine benzer şekilde Şekil 4.25.b'de de Cr(VI) adsorpsiyonu sonrasında alınan SEM görüntülerinden, karbon fiberler üzerinde MOF yapılarının bulunduğu ve yapı bütünlüğünün korunduğu görülmüştür.



Şekil 4.25. UiO-66-NH₂@CC SPE membran yüzeyinin (a) As adsorpsiyonu sonrası, b) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri

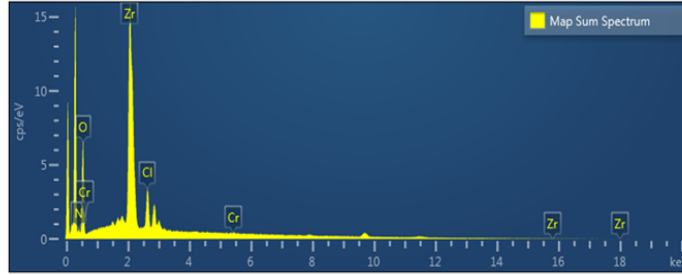
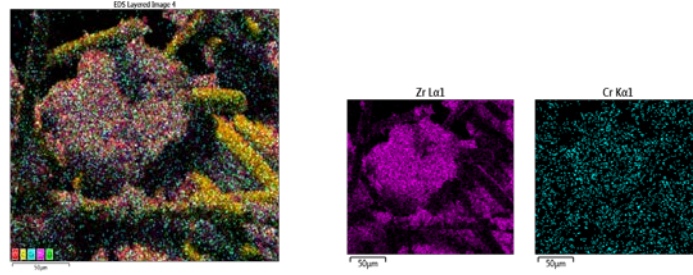
UiO-66-NH₂@CC As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyon uygulaması sonrasına ait EDX haritalama, spektrum ve element yüzdelerine ait analiz sonuçları Şekil 4.26-27'de verilmiştir. MOF katkılı membranlar ile ayrı ayrı yapılan As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyon uygulaması sonrası EDX analiz sonuçları Zr, C, O, N ve Cl elementlerinin yanı sıra membran yüzeyinde As ve Cr elementlerinin varlığını, buna bağlı olarak hazırlanan membranın As ve Cr iyonları için adsorptif özelliğinin olduğunu kanıtlamaktadır.

UiO66NH₂@CC As



Şekil 4.26. As adsorpsiyonu sonrası UiO-66-NH₂@CC membranına ait SEM EDX haritalama, spektrum ve elementel kompozisyonu

UiO66NH₂@CC Cr

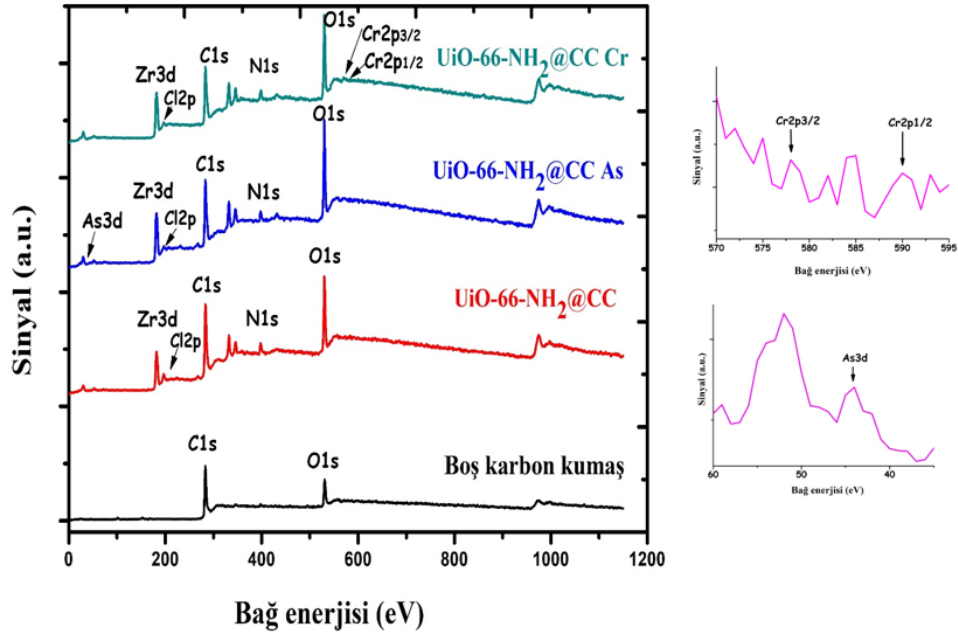


Map Sum Spectrum	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Cl	K series	1.52	0.03	0.64
Zr	L series	12.59	0.15	2.04
C	K series	56.07	0.49	69.16
N	K series	4.44	0.69	4.70
Cr	K series	0.06	0.03	0.02
O	K series	25.32	0.32	23.45
Total		100.00		100.00

Şekil 4.27. Cr adsorpsiyonu sonrası UiO-66-NH₂@CC membranına ait SEM EDX haritalama, spektrum ve elementel kompozisyonu

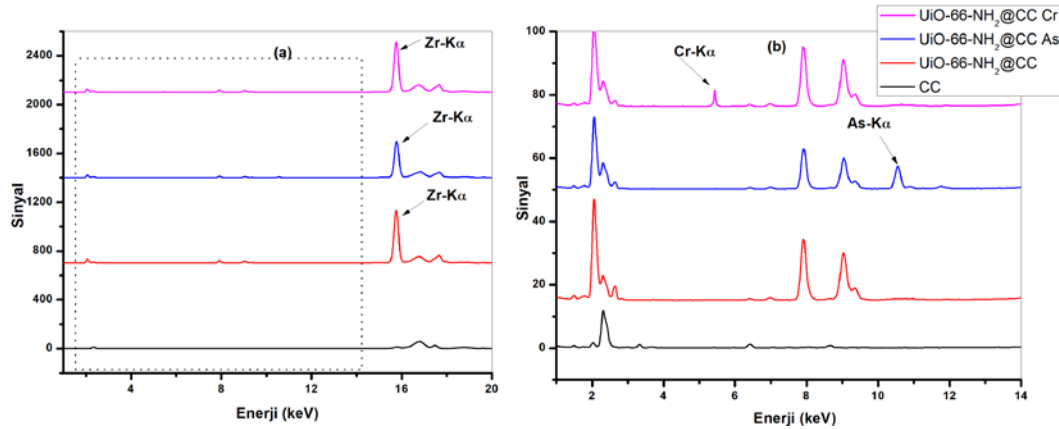
UiO-66-NH₂@CC membranının As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasına ait XPS spektrumları Şekil 4.28’de verilmiştir. Membranın As(V) ve Cr(VI) adsorbe etmiş halleri için alınan XPS spektrumlarında arsenik ve kroma özgü pikler As3d, Cr2p_{3/2} ve Cr2p_{1/2} görülmüştür. Ayrıca N1s tepe noktalarına bakıldığında adsorpsiyon sonrası, iki tepe biraz daha düşük bağlanma enerjilerine kaymış ve tepe alanları değişmiştir. Bu, NH₂/NH₃⁺’nın UiO-66-NH₂ yüzeyinde adsorpsiyona katıldığını doğrulamış olup, NH₂/NH₃⁺ ve Cr(VI) arasında elektrostatik çekimin olabileceğini göstermektedir (Zhang vd., 2022). Genel tarama spektrumlarında As ve Cr elementlerine ait piklerinin şiddetinin düşük olması eser miktar (µg/L) adsorpsiyon uygulamasından kaynaklanmaktadır.

Genel olarak, kapsamlı XPS karakterizasyon çalışması UiO-66-NH₂’nin karbon kumaş üzerinde sıcak pres yöntemi ile sentezlenmesinin yanı sıra, hazırlanan membranın As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyonunda başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.28. Boş CC ve UiO-66-NH₂@CC'nin As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasına ait XPS spektrumları ve As3d ve Cr2p piklerinin detaylandırılmış hali

UiO-66-NH₂@CC membranının As(V) ve Cr(VI) adsorpladığını belirlemek için XRF analizi de yapılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait XRF spektrumları Şekil 4.29'da verilmiştir. CC, UiO-66-NH₂@CC ve UiO-66-NH₂@CC'nin As(V) ve Cr(VI) adsorbe etmiş halleri için elde edilen spektrumlardan K α değerleri incelendiğinde, piklerin olması gereken enerji diliminde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.29. CC, UiO-66-NH₂@CC ve UiO-66-NH₂@CC'nin As ve Cr adsorbe etmiş halleri için XRF spektrumları (a) ve spektrumların yakınlştırılmış hali (b)

Şekil 4.29.a'daki spektrumlar incelendiğinde UiO-66-NH₂@CC ve UiO-66-NH₂@CC'nin As(V) ve Cr(VI) adsorbe etmiş halleri için bünyedeki Zr tabanlı MOF'tan

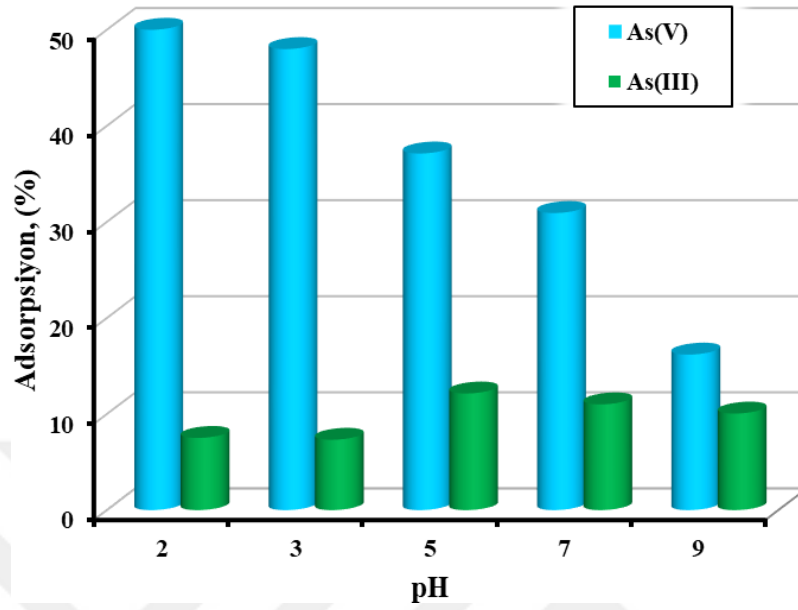
kaynaklı 15.774 keV'de Zr'ye ait $K\alpha$ piki, Şekil 4.29.b'de spektrumlar yakınlştırılarak incelendiğinde 5.414 keV'de Cr'ye ait $K\alpha$ piki, 10.543 keV'de As'ye ait $K\alpha$ piki net bir şekilde görölmektedir. Bu bulgular, UiO-66-NH₂ MOF'unun CC yüzeyinde oluştuğunu, As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyonu yapabilen SPE membranının hazırlandığı sonucunu desteklemektedir.

Ön denemeler ve gerekli karakterizasyon çalışmaları sonucunda, çalışmanın daha sonraki aşamalarında SPE membranı olarak UiO-66-NH₂@CC'nin, adsorpsiyon uygulamaları için ise ağır metal olarak As ve Cr'nin ele alınması kararlaştırılmıştır.

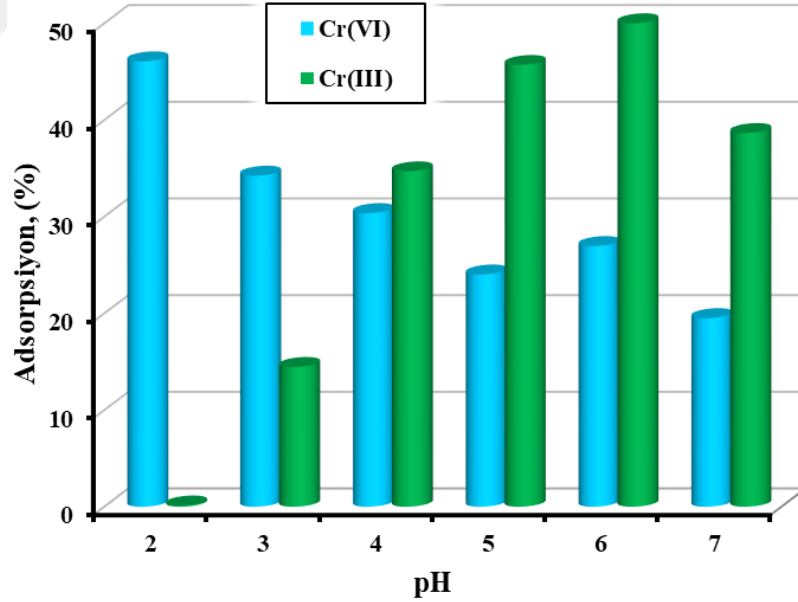
4.3.2. Çözelti pH'ının UiO-66-NH₂@CC'nin As ve Cr Adsorpsiyonuna Etkisi

Çözeltinin pH değeri, metal iyonlarının çözelti ortamından MOF katkılı membranlar üzerine adsorpsiyonuna etki edebilen en önemli parametrelerden biridir. Bu sebepten dolayı, UiO-66-NH₂@CC'nin adsorpsiyon verimini incelemek için, 30'ar mL ayrı ayrı As(V)-As(III) ve Cr(VI)-Cr(III) ağır metal iyonlarını içeren çözeltiler üzerinde arsenik için pH 2.0-9.0 aralığında, krom için ise pH 2.0-7.0 aralığında kesikli adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. pH 2.0-9.0 aralığında zeta potansiyeli cinsinden ölçülen UiO-66-NH₂'nin yüzey yükü Bölüm 4.2.3'de gösterildiği gibi metal adsorpsiyonu için önemli bir parametredir. Belirtilen pH aralığında, çözeltideki As(V) türleri H₂AsO₄⁻ ve HAsO₄²⁻ iken, As(III) ise H₃AsO₃ formunda bulunmaktadır (Hlavay ve Polyák, 2005). Dolayısıyla, As(III) ile karşılaştırıldığında, en uygun adsorpsiyon özellikle As(V) türlerinin anyonik formu ile pozitif yüklü (+64.3 mV) UiO-66-NH₂@CC yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle pH 2.0'da meydana gelmiştir. UiO-66-NH₂@CC yüzeyinin pozitif yükünün azalması veya As(V) türlerinin (H₂AsO₄⁻ ve HAsO₄²⁻) negatif yüklü UiO-66-NH₂@CC yüzeyi arasında olan itici kuvvetlerin artması nedeniyle pH>3.0'da As(V) türlerinin adsorpsiyonunda bir azalma gözlenmiştir. Benzer durum, krom türleri için de gerçekleşmiştir. pH 2.0'da K₂CrO₄'den gelen negatif yüklü CrO₄²⁻ iyonu ile pozitif yüklü (+64.3 mV) UiO-66-NH₂@CC yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle en yüksek adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Benzer şekilde pH artkça artan negatif zeta potansiyel değeriyle birlikte Cr(VI) adsorpsiyonu azalmaktadır. pH 2.0'da, pozitif yüklü Cr(III) iyonları ile pozitif yüklü UiO-66-NH₂@CC yüzeyi arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri nedeniyle adsorpsiyon yok denecek kadar azdır. Artan pH değeri ve izoelektrik noktanın altına düşölmesi sonucu pozitif yüklü Cr(III) iyonları ile negatif yüklü UiO-66-NH₂@CC yüzeyi arasında elektrostatik çekim nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ifade edilebilir. Şekil 4.30-31'de verilen

sonuçlar MOF katkılı membranın (UiO-66-NH₂@CC) As(V)-As(III) ve Cr(VI)-Cr(III) adsorpsiyonu için pH'nın önemli bir parametre olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.30. UiO-66-NH₂ MOF'unun As(V) ve As(III) giderimi üzerine pH etkisi (C₀: 1000 µg/L, temas süresi: 4 saat, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)



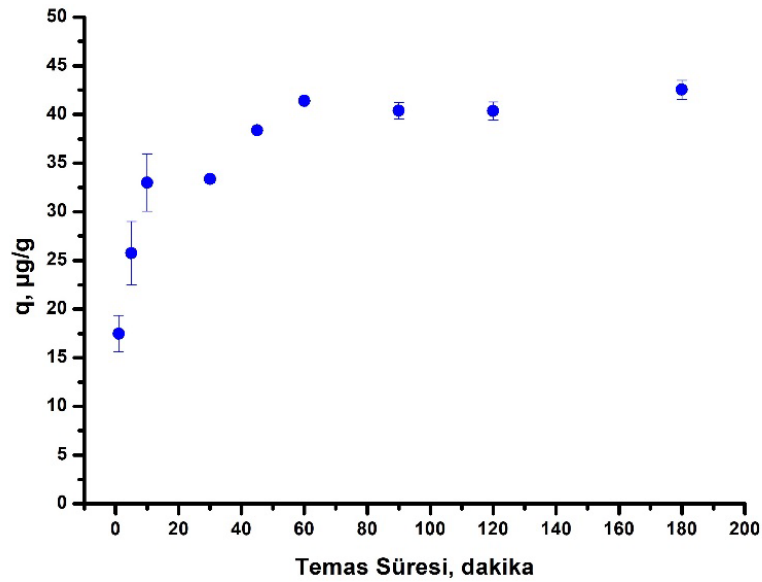
Şekil 4.31. UiO-66-NH₂ MOF'unun Cr(VI) ve Cr(III) giderimi üzerine pH etkisi (C₀: 500 µg/L, temas süresi: 4 saat, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)

Sonuçlar hem As(V) için hem de Cr(VI) için en yüksek adsorpsiyonun pH 2.0'da olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda pH 2.0'da As(III) için adsorpsiyon kapasitesinin %10'dan küçük olması (%7.51) ve Cr(III) için adsorpsiyonun olmaması, UiO-66-

NH₂@CC'nin pH 2.0'da sularda As(V)-As(III)'ün ve Cr(VI)-Cr(III)'ün türleştirme çalışmalarında kullanımına uygun olduğunu göstermiştir. Bu sonuca dayanarak, çalışmanın devamında arsenik ve krom türleri için hem kesikli hem de sürekli sistem adsorpsiyon çalışmaları pH 2.0'da gerçekleştirilmiştir.

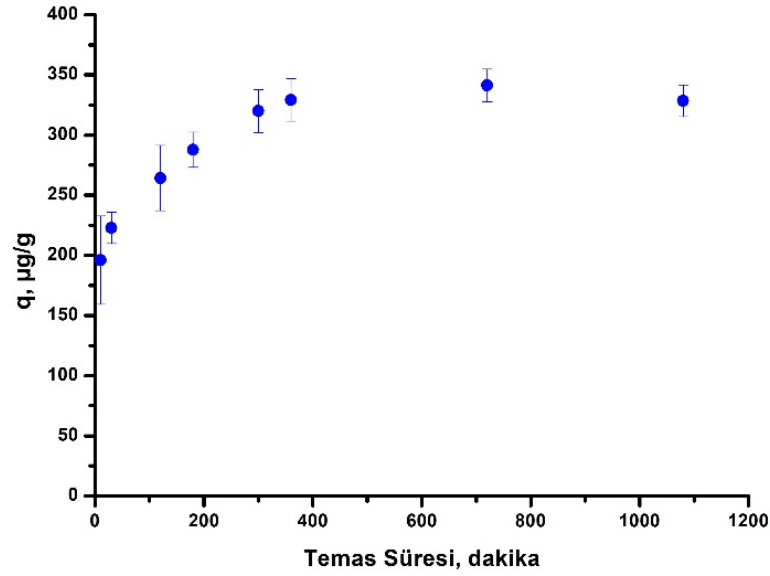
4.3.3. Temas Süresinin UiO-66-NH₂@CC'nin As ve Cr Adsorpsiyonuna Etkisi ve Kinetik Analizi

UiO-66-NH₂@CC ile As(V) giderimi üzerine temas süresinin etkisi kesikli sistemde 1-180 dakika aralığında 9 farklı zaman diliminde incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar Şekil 4.32'de verilmiştir. 50 µg/L konsantrasyona sahip As(V) çözeltisi ile pH 2.0'da yapılan denemeler, ilk 10 dakikada adsorpsiyonun hızlı gerçekleştiğini, sonrasında ise adsorpsiyon hızının azalarak 60 dakika sonunda dengeye ulaşıldığı görülmüştür. İlk 10 dakikalık kısa sürede As(V)'in yüksek miktarda gideriminin adsorbentin yüzey alanının büyük olmasına (386.944 m²/g) ve yapısındaki amin gruplarının metallerle karşı adsorptif özelliğinin bulunmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.32. UiO-66-NH₂ MOF katkılı SPE membranının As(V) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (C₀: 50 µg/L, pH: 2.0, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)

UiO-66-NH₂@CC'nin Cr(VI) giderimine temas süresinin etkisi kesikli sistemde 10-1080 dakika aralığında incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar Şekil 4.33'de verilmiştir.

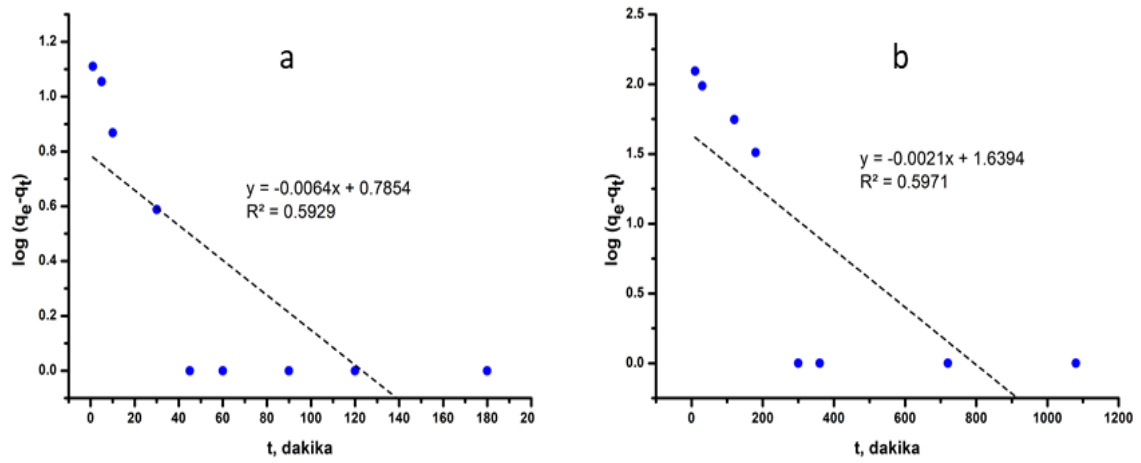


Şekil 4.33. UiO-66-NH₂ MOF katkılı SPE membranının Cr(VI) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (C_0 : 500 µg/L, pH: 2.0, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)

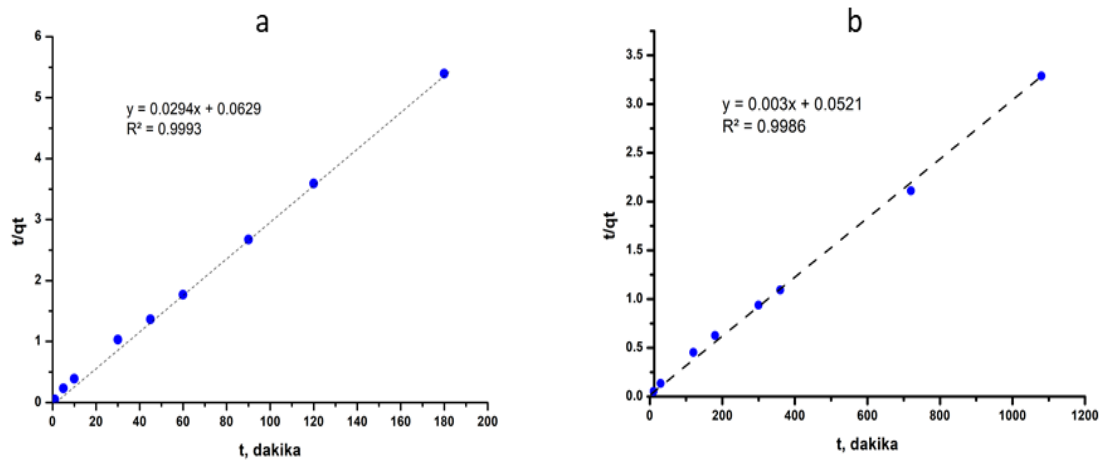
500 µg/L konsantrasyon ve pH 2.0’da hazırlanan Cr(VI) çözeltileri için ilk 300 dakikada zamanla artan bir adsorpsiyon performansına sahip olduğu görülmüştür. Cr(VI)’nın yüksek miktarda giderimi adsorbentin As(V) adsorpsiyonunda olduğu gibi yüzey alanının büyük olması ve yapısındaki amin gruplarının metallere karşı adsorptif özelliğinden dolayıdır. 300 dakikadan sonra, Cr(VI) için dengeye ulaşıldığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, pH 2.0 değerindeki çözeltiler üzerinde UiO-66-NH₂@CC kullanılarak yapılan çalışmanın diğer aşamalarında, temas süreleri As(V) ve Cr(VI) için sırasıyla 60 ve 300 dakika olarak ele alınmıştır.

MOF katkılı membranlar ile her iki metal iyonu için elde edilen veriler sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modellerine göre incelenmiştir. Sırasıyla 50 µg/L ve 500 µg/L olmak üzere As(V) ve Cr(VI) konsantrasyonları için elde edilen sözde birinci ve sözde ikinci derece kinetik modellerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.34 ve 4.35’de verilmiştir. Doğrusal denklemlerden hesaplanan model parametreleri ise sırasıyla Çizelge 4.3 ve 4.4’te verilmiştir. Sözde birinci ve sözde ikinci derecede kinetik modelleri için hesaplanan q değerleri (q_{hesap}) ile deneysel q değerlerinin ($q_{deneysel}$) karşılaştırılması ve R^2 sonuçlarının değerlendirilmesi neticesinde, sözde ikinci dereceden modelin UiO-66-NH₂@CC ile sulu çözeltilerden As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait kinetik verilerini daha iyi temsil ettiği belirlenmiştir. UiO-66-NH₂@CC’nin As(V) ve Cr(VI) ağır metal iyonlarını su ortamından gideriminin sözde ikinci dereceden kinetik model ile daha

uyumlu olduğu, literatürde yer alan bazı çalışmalarla da belirlenmiştir (Chang vd., 2019; Wu vd., 2017).



Şekil 4.34. UiO-66-NH₂ MOF katkılı SPE membranı kullanılarak gerçekleştirilen As(V) (a) ve Cr(VI) (b) adsorpsiyonu kinetik verilerinin sözde birinci-dereceden kinetik modeline uygulanması (Co: As(V) için 50 µg/L, Cr(VI) için 500 µg/L, pH: 2.0, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)



Şekil 4.35. UiO-66-NH₂ MOF katkılı SPE membranı kullanılarak gerçekleştirilen As(V) (a) ve Cr(VI) (b) adsorpsiyonu kinetik verilerinin sözde ikinci-dereceden kinetik modeline uygulanması (Co: As(V) için 50 µg/L, Cr(VI) için 500 µg/L, pH: 2.0, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)

Çizelge 4.3. UiO-66-NH₂@CC kullanılarak gerçekleştirilen As(V) adsorpsiyonunun sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modellerine ait parametreler (C₀: 50 µg/L, pH: 2.0, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)

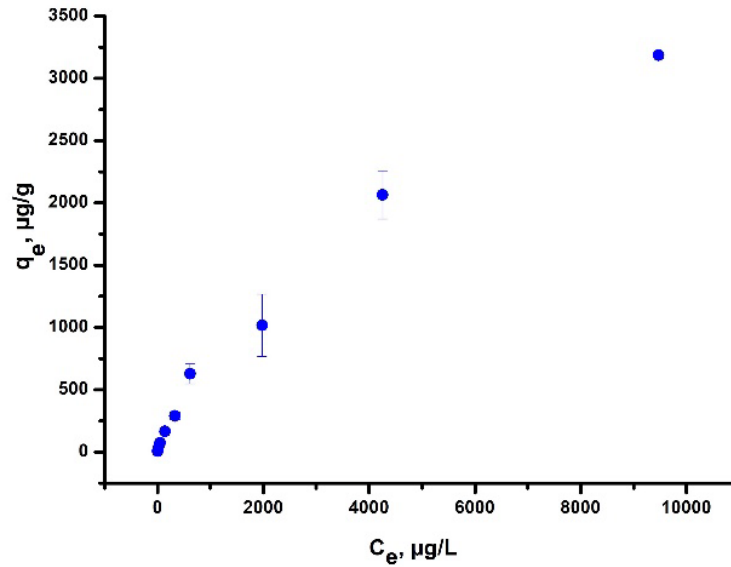
Sözde birinci derece kinetik model		Sözde ikinci derece kinetik model	
$K_1 \times 10^3$ 1/dk	14.7	k_2 , g/(µg.dk)	6.9×10^{-5}
q_{hesap} , µg/g	6.10	q_{hesap} , µg/g	34.01
$q_{deneysel}$, µg/g	41.39	$q_{deneysel}$, µg/g	41.39
R^2	0.593	R^2	0.999

Çizelge 4.4. UiO-66-NH₂@CC kullanılarak gerçekleştirilen Cr(VI) adsorpsiyonunun sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modellerine ait parametreler (C₀: 500 µg/L, pH: 2.0, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)

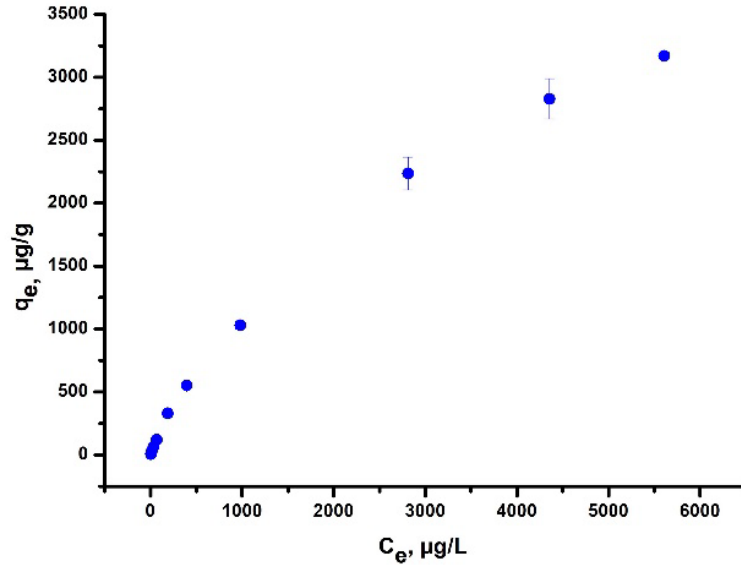
Sözde birinci derece kinetik model		Sözde ikinci derece kinetik model	
K ₁ ×10 ³ 1/dk	4.8	k ₂ , g/(µg.dk)	3.75×10 ⁻⁶
Q _{hesap} , µg/g	43.6	Q _{hesap} , µg/g	333.3
Q _{deneyisel} , µg/g	320.1	Q _{deneyisel} , µg/g	320.1
R ²	0.597	R ²	0.999

4.3.4. İzoterm Analizleri

UiO-66-NH₂@CC SPE membranının adsorpsiyon verileri farklı konsantrasyonlara sahip As(V) ve Cr(VI) çözeltileri dikkate alınarak elde edilmiş ve As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 4.36 ve 4.37’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, hem As(V) hem de Cr(VI) için çözelti konsantrasyonu arttıkça adsorbentin birim kütlesi başına adsorpladığı As(V) ve Cr(VI) miktarının arttığını göstermiştir. Bu durum artan konsantrasyonla birlikte, etkili çarpışma olasılığının artmasıyla açıklanabilir.

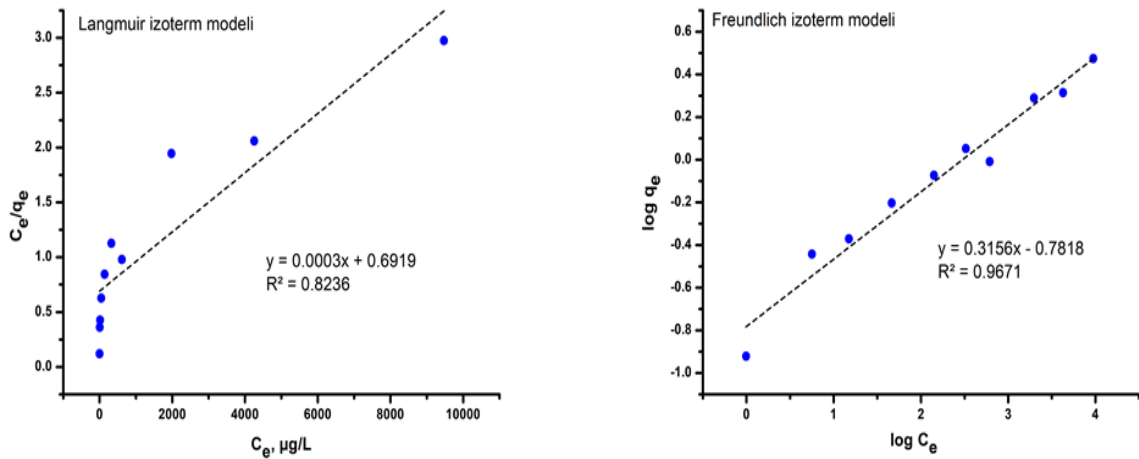


Şekil 4.36. UiO-66-NH₂@CC ile As(V) adsorpsiyon izotermi (C₀: 1-10000 µg/L, pH: 2.0, temas süresi: 60 dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)



Şekil 4.37. UiO-66-NH₂@CC ile Cr(VI) adsorpsiyon izotermi (C_0 : 1-6000 µg/L, pH: 2.0, temas süresi: 300 dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)

Adsorpsiyon izoterm verilerinin analizinde yaygın olarak kullanılan iki izoterm modeli Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir. Her bir modelin izoterm parametreleri ve belirleme katsayısı (R^2), her bir metalin izoterm modelinin doğrusal grafikleri dikkate alınarak belirlenmiştir (Şekil 4.38 ve 4.39). As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir modellerinin R^2 değerleri ve ilgili parametreler sırasıyla Çizelge 4.5 ve 4.6’da verilmiştir.

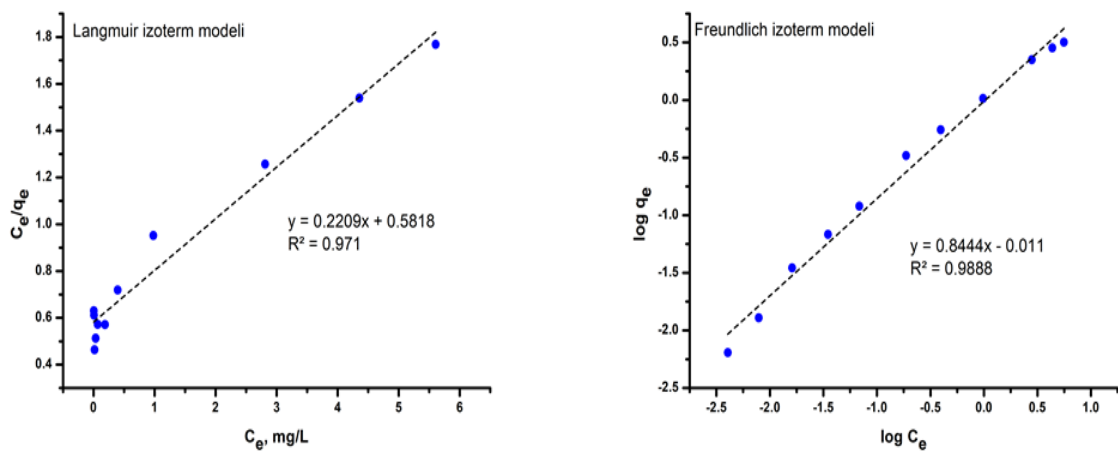


Şekil 4.38. UiO-66-NH₂@CC ile As(V) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin lineer formları (C_0 : 10-10000 µg/L, pH: 2.0, temas süresi: 60 dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)

Çizelge 4.5. UiO-66-NH₂@CC ile As adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerine ait izoterm sabitleri

Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli		
Q _o , µg/g	b, L/µg	R ²	k, (µg/g).(µg/L) ^{1/n}	n	R ²
3333.3	0.0004	0.8236	0.1652	3.1685	0.9671

UiO-66-NH₂@CC ile As(V) adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (Q_o) 3333.3 µg/g, izoterm sabiti (b) ise 0.0004 L/µg olarak bulunmuştur. Freundlich izoterm modeli için ise adsorpsiyon kapasitesi (k) 0.1652 (µg/g).(µg/L)^{1/n}, izoterm sabiti (n) 3.1685 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.39. UiO-66-NH₂@CC ile Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin lineer formları (C_o: 10-10000 µg/L, pH: 2.0, temas süresi: 300 dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).

Çizelge 4.6. UiO-66-NH₂@CC ile Cr adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerine ait izoterm sabitleri.

Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli		
Q _o , µg/g	b, L/µg	R ²	k, (µg/g).(µg/L) ^{1/n}	n	R ²
4.520	0.380	0.971	0.975	1.184	0.988

UiO-66-NH₂ ile Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (Q_o) 4.520 µg/g, izoterm sabiti (b) ise 0.380 L/µg olarak bulunmuştur. Freundlich izoterm modeli için ise adsorpsiyon kapasitesi (k) 0.975 (µg/g).(µg/L)^{1/n}, izoterm sabiti (n) 1.184 olarak bulunmuştur.

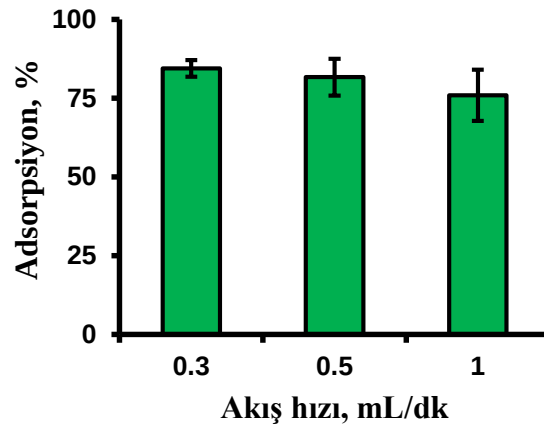
R² değerleri, hem As(V)'in hem de Cr(VI)'nın UiO-66-NH₂@CC tarafından adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeli ile daha iyi ifade edildiğini (modellendiğini) göstermiştir. Bu durum, çalışılan konsantrasyon aralıklarında, hem As(V) hem de Cr(VI)

türlerinin UiO-66-NH₂@CC üzerinde çok katmanlı adsorpsiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Bu karşılaştırma, UiO-66-NH₂@CC MOF katkılı SPE membranının hem arsenik hem de krom içeren su numunelerinde As(V) ve Cr(VI)'nın giderimi için etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

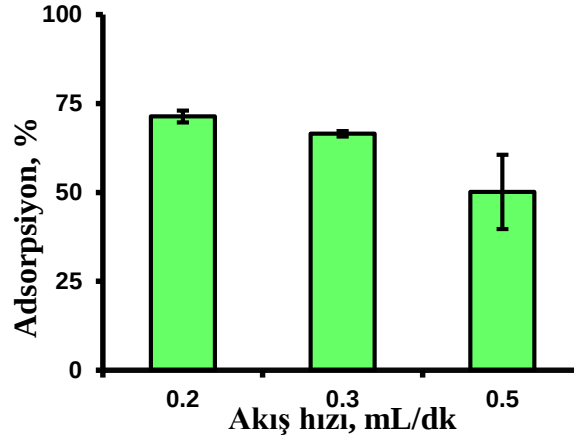
4.3.5. Sürekli Akış Sisteminde Akış Hızı, Başlangıç Konsantrasyonu ve Numune Yükleme Hacminin Adsorpsiyon Verimine Olan Etkisi

Sürekli sistemde adsorpsiyon çalışmaları hem arsenik hem de krom için kesikli sistemde belirlenen optimum pH değeri olan 2.0'da gerçekleştirilmiştir. Sürekli adsorpsiyon çalışmalarında akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve numune yükleme hacminin UiO-66-NH₂@CC'nin verimliliği üzerindeki etkileri Şekil 4.40-4.45'de gösterilmiştir.

Akış hızının As(V) için 0.3 mL/dk'dan 1.0 mL/dk'ya, Cr(VI) için ise 0.2 mL/dk'dan 0.5 mL/dk'ya artırılmasının As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyonunda bir azalmaya neden olduğu görülmüştür (Şekil 4.40 ve 4.41). Bu durum muhtemelen daha yüksek akış hızının As(V) ve Cr(VI)'nın UiO-66-NH₂@CC ile temas süresini kısaltmasından kaynaklanmaktadır (Zhao vd., 2019).

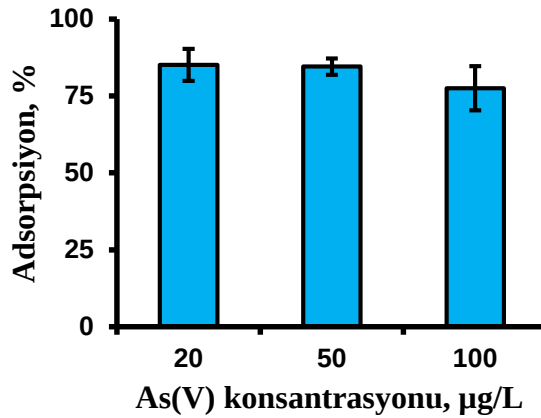


Şekil 4.40. Sürekli sistemde UiO-66-NH₂@CC membranından As(V) çözeltisi akış hızının adsorpsiyon verimine etkisi. (C₀: 50 µg/L, pH: 2.0, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C)

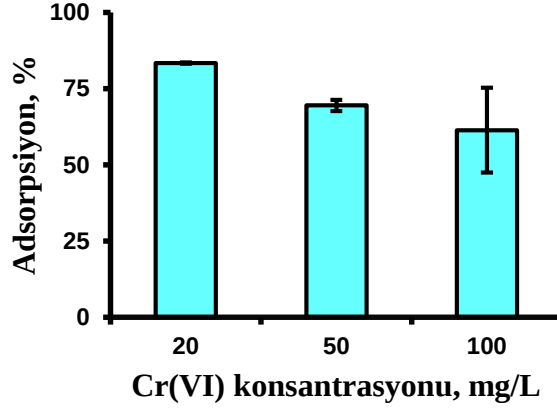


Şekil 4.41. Sürekli sistemde UiO-66-NH₂@CC membranından Cr(VI) çözeltisi akış hızının adsorpsiyon verimine etkisi. (C₀: 50 µg/L, pH: 2.0, akış hızı: 0.2-0.3-0.5 mL/dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C)

As(V) ve Cr(VI) için başlangıç konsantrasyonunun 20 µg/L'den 100 µg/L'ye artırılmasıyla birlikte adsorpsiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir (Şekil 4.42 ve 4.43). Bu durum başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, dengeye ulaşıldıktan sonra çözelti ortamında kalan As(V) ve Cr(VI) konsantrasyonunun da artmasına bağlanabilir (Sazali vd., 2020).

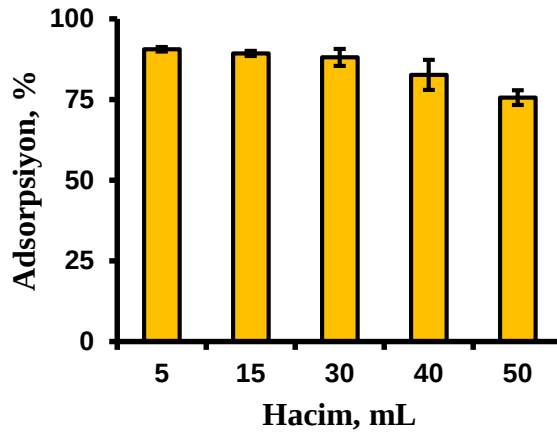


Şekil 4.42. Sürekli sistemde farklı As(V) konsantrasyonunun UiO-66-NH₂@CC'nin adsorpsiyon verimine etkisi. (pH: 2.0, akış hızı: 0.3 mL/dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C)

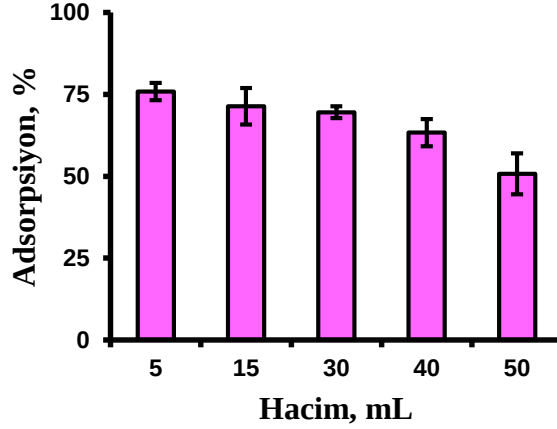


Şekil 4.43. Sürekli sistemde farklı Cr(VI) konsantrasyonunun UiO-66-NH₂@CC'nin adsorpsiyon verimine etkisi. (C₀: 20-50-100 µg/L, pH: 2.0, akış hızı: 0.2 mL/dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C)

Numune yükleme hacminin UiO-66-NH₂@CC'nin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi, Liu ve arkadaşları tarafından yapılan (H. Liu vd., 2015) bir çalışma ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.44 ve 4.45'te görüldüğü gibi, 30 mL'ye kadar numune yükleme hacmi için As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyonunda herhangi bir değişiklik gözlenmemesine rağmen, yükleme hacminin daha da artırılması adsorpsiyon veriminde düşüşe yol açmıştır. Bu nedenle, bu çalışmada UiO-66-NH₂@CC'nin analitik uygulamaları için numune yükleme hacmi 30 mL olarak seçilmiştir.



Şekil 4.44. Sürekli sistemde UiO-66-NH₂@CC membranından geçirilen As(V) çözeltisi yükleme hacminin adsorpsiyon verimine etkisi. (C₀: 50 µg/L, pH: 2.0, akış hızı: 0.3 mL/dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C)



Şekil 4.45. Sürekli sistemde UiO-66-NH₂@CC membranından geçirilen Cr(VI) çözeltisi yükleme hacminin adsorpsiyon verimine etkisi. (C₀: 50 µg/L, pH: 2.0, akış hızı: 0.2 mL/dk, membran kütlesi: ~0.03 g, sıcaklık: 25 °C)

Sonuç olarak sürekli sistemde yapılan gerçek numune uygulamaları As(V) ve Cr(VI) için akış hızı, başlangıç konsantrasyonu ve numune yükleme hacminin UiO-66-NH₂@CC'nin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri dikkate alınarak yapılmıştır. Bu nedenle, sürekli sistemin kullanıldığı analitik uygulamalar, As(V) ve Cr(VI) için akış hızının sırasıyla 0.3 mL/dk ve 0.2 mL/dk ve her iki hedef iyon için numune hacminin 30 mL ve fortifikasyon konsantrasyonlarının 5 ve 50 µg/L alınması suretiyle gerçekleştirilmiştir.

4.4. UiO-66-NH₂@CC MOF Katkılı SPE Membran ile Analitik Uygulamalar

UiO-66-NH₂@CC'nin As(V) ve Cr(VI)'ya karşı yüksek verimli adsorpsiyon performansından dolayı, geliştirilen bu ürün As(V) ve Cr(VI)'ya karşı seçici yeni bir SPE malzemesi olarak ele alınmıştır. Bu durum sadece EDXRF spektrometresi ile As(V) ve Cr(VI)'nin tayinini değil, aynı zamanda su numunelerindeki inorganik arsenik ve kromun türlendirilmesini de sağlamıştır. Geliştirilen analitik metot, daha önceki bölümlerde tartışıldığı gibi arsenik ve krom türlerinin UiO-66-NH₂@CC üzerine kesikli ve sürekli adsorpsiyonu ve hemen ardından EDXRF spektrometresi ile doğrudan ölçüm basamaklarından oluşmaktadır.

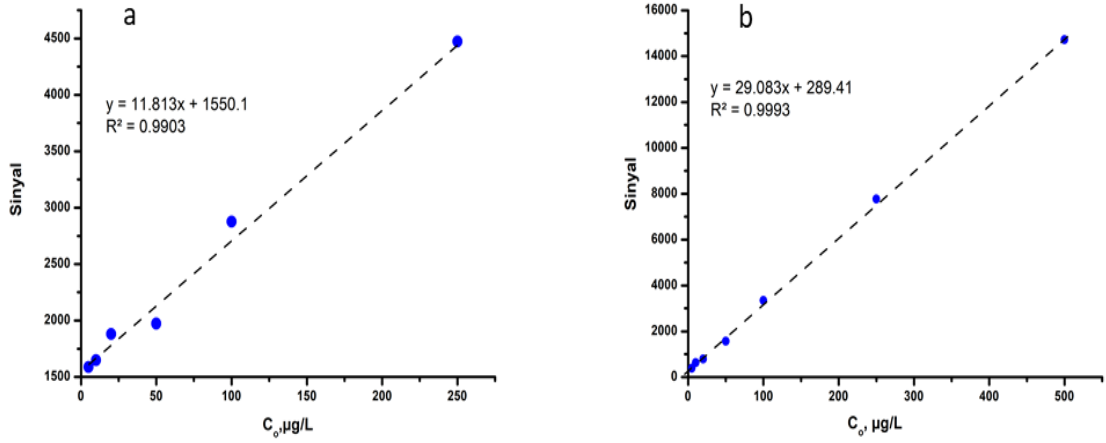
Metodun kesikli adsorpsiyon uygulaması için, As(V) ve Cr(VI) türleriyle ayrı ayrı fortifiye edilmiş su numuneleri (30 mL) UiO-66-NH₂@CC membranı ile pH 2.0'da muamele edilmiştir. Şekil 4.32 ve 4.33'te gösterilen kesikli adsorpsiyon denge sürelerine göre, numunelere uygulanan temas süreleri As(V) için 60 dakika, Cr(VI) için 300 dakika olarak alınmıştır. Daha sonra, As(V) ve Cr(VI) türleri ile ayrı ayrı yüklenen UiO-66-

NH₂@CC membranlar kurutulularak EDXRF spektrometresi ile doğrudan ölçümleri yapılmıştır. EDXRF ölçümleri sonucunda, Cr'ye ait K α pikinin 5.414 keV'de, As'ye ait K α pikinin ise 10.543 keV'de XRF spektrumunda kolaylıkla belirlenecek şekilde yer aldığı görülmüştür.

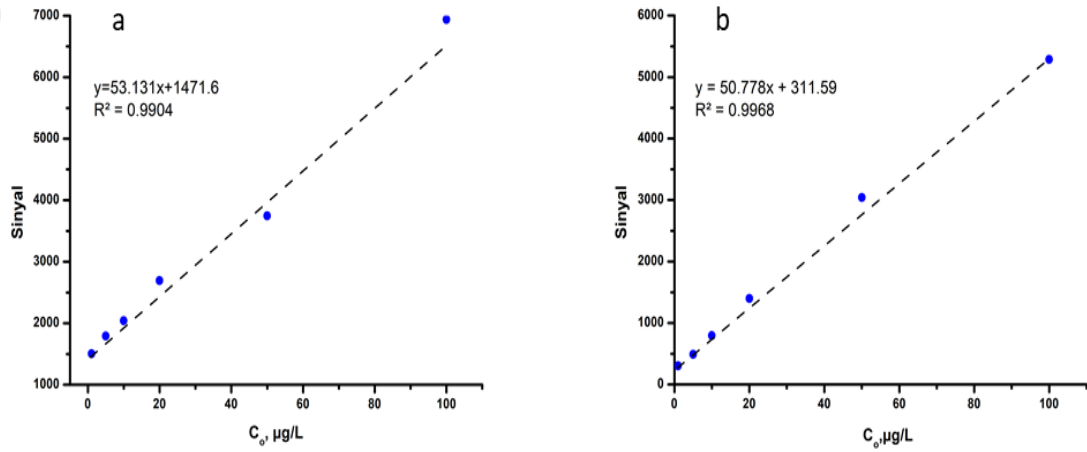
Sürekli adsorpsiyon (ön deriştirme) modunda ise, pH 2.0'da As(V) ve Cr(VI) türleriyle ayrı ayrı fortifiye edilmiş su numuneleri (30 mL) UiO-66-NH₂@CC'nin yerleştirildiği filtre tutucusundan, bir enjektör pompası kullanılarak As(V) için 0.3 mL/dk, Cr(VI) için ise 0.2 mL/dk akış hızında geçirilmiştir. Filtre tutuculardan çıkarılan UiO-66-NH₂@CC membranların kurutulması sonrası EDXRF spektrometresi ile doğrudan ölçümleri alınmıştır.

As(V) için kesikli ve sürekli ön deriştirme modlarına yönelik kalibrasyon eğrileri, sırasıyla (5-250 μ g/L) ve (1-100 μ g/L) aralığında konsantrasyona sahip altı adet 30 mL standart çözelti üzerinden kalibrasyon eğrilerinin doğrusallığı dikkate alınarak belirlenmiştir. Metodun kesikli ve sürekli sistemde R² değerleri sırasıyla 0.9903 ve 0.9904'dür. Metodun dedeksiyon ve tayin sınırları (sırasıyla LOD ve LOQ), standart sapma (σ) ve kalibrasyon eğrisinin eğimi (m) dikkate alınarak Eşitlik 3.3 ve 3.4'deki denklemlere göre hesaplanmıştır (Zhao vd., 2019). Kesikli sistemde LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0.790 ve 2.370 μ g/L, sürekli sistemde ise LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0.220 ve 0.660 μ g/L olarak bulunmuştur.

Cr(VI) için ise kesikli ve sürekli ön deriştirme modlarına yönelik kalibrasyon eğrileri, sırasıyla (5-500 μ g/L) ve (1-100 μ g/L) aralığında konsantrasyona sahip 7 ve 6'şar adet 30 mL standart çözelti üzerinden kalibrasyon eğrilerinin doğrusallığı dikkate alınarak belirlenmiştir. Metodun kesikli ve sürekli sistemde R² değerleri sırasıyla 0.9993 ve 0.9968'dir. Cr(VI) için, kesikli sistemde LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0.894 ve 2.951 μ g/L, sürekli sistemde ise LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0.094 ve 0.311 μ g/L olarak bulunmuştur. Şekil 4.46 ve 4.47'de hem kesikli hem de sürekli sistemden elde edilen kalibrasyon grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.46. Kesikli sistem ön deriştirme modunu esas alan metot kullanılarak XRF ile (a) As(V) ve (b) Cr(VI) tayini için kalibrasyon grafikleri



Şekil 4.47. Sürekli sistem ön deriştirme modunu esas alan metot kullanılarak XRF ile (a) As(V) ve (b) Cr(VI) tayini için kalibrasyon grafikleri

Geliştirilen metodun hem kesikli hem de sürekli sistem ile As(V) ve Cr(VI) tayinindeki performansı hedef kirleticilerin 10 µg/L'lik konsantrasyona sahip olacak şekilde fortifiye edilmiş saf su üzerinde test edilmiştir.

Kesikli ve sürekli ön deriştirme sistemini esas alan metot ile fortifiye edilmiş numunelerdeki As(V) miktarı sırasıyla $(9.13 \pm 1.02, n=3)$ ve $(9.70 \pm 0.40, n=3)$ µg/L, geri kazanım değeri ise sırasıyla $(\%91 \pm 11)$ ve $(\%97 \pm 4)$ olarak bulunmuştur.

Benzer uygulama sonucunda, Cr(VI) miktarları kesikli ve sürekli sistem ön deriştirme modunu esas alan metot ile sırasıyla $(11.83 \pm 0.47, n=3)$ ve $(9.52 \pm 0.16, n=3)$ µg/L olarak belirlenmiştir. Bu değerler, Cr(VI) geri kazanım değerlerinin sırasıyla $(\%118 \pm 4)$ ve $(\%95 \pm 2)$ olduğunu göstermiştir.

Metodun performansı, kesikli ve sürekli ön deriştirme modları kullanılarak iki farklı konsantrasyonda (5 ve 50 µg/L) As(V) ve Cr(VI) ile ayrı ayrı fortifiye edilmiş gerçek su numuneleri üzerinden test edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.7’de sunulmuştur.

Çizelge 4.7. Geliştirilen metodun kesikli ve sürekli ön deriştirme modları kullanılarak fortifiye edilmiş gerçek su numunelerinde tayin edilen As(V) ve Cr(VI) derişimleri ve geri kazanım değerleri (n=3).

	Kesikli ön deriştirme modu		Sürekli ön deriştirme modu	
	Derişim, µg/L	Geri Kazanım, %	Derişim, µg/L	Geri Kazanım, %
As Numune #1 ^a	5.22(±0.36)	104(±7)	4.61(±0.56)	92(±12)
As Numune #2 ^a	5.07(±0.5)	101(±12)	4.34(±0.46)	87(±11)
As Numune #1 ^b	48.75(±1.36)	97(±3)	50.01(±0.64)	100(±1)
As Numune #2 ^b	48.61(±3.24)	97(±7)	48.15(±0.68)	96(±1)
Cr Numune #1 ^a	4.23(±0.51)	85(±12)	3.84(±0.54)	77(±14)
Cr Numune #2 ^a	3.72(±0.09)	75(±2)	3.57(±0.71)	72(±19)
Cr Numune #1 ^b	43.35(±0.93)	85(±2)	52.73(±0.66)	105(±1)
Cr Numune #2 ^b	45.81(±1.64)	92(±4)	52.75(±0.81)	106(±2)

^a Numune #1 ve Numune #2, 5 µg/L seviyesinde As(V) ve Cr(VI) ile ayrı ayrı fortifiye edilmiştir.

^b Numune #1 ve Numune #2, 50 µg/L seviyesinde As(V) ve Cr(VI) ile ayrı ayrı fortifiye edilmiştir.

Herhangi bir atomik spektroskopi tekniği içeren bir analitik yöntemin etkinliğinin kontrolü için ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından önerilen geri kazanım aralığının %85 ile %115 arasında olduğu (Chase, 1995), karmaşık matrikslerde bu oranın %70 ile %130 arasında olabileceği (Butler vd., 2006) düşünüldüğünde, UiO-66-NH₂@CC ile yapılan her bir ön deriştirme işlemi ve sonrasındaki EDXRF spektrometresi ölçümünün kesin ve doğru sonuçlar sağladığı As(V) için rahatlıkla söylenebilirken, Cr(VI) içinde başarılı geri kazanım oranlarına ulaşıldığı görülmüştür. Gerçek su numunelerinin sonuçlarından da açıkça çıkarılabileceği gibi, Bölüm 3.5’te tanımlanan gerçek numunelerdeki iyonik türlerin, UiO-66-NH₂@CC’nin SPE performansı üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

UiO-66-NH₂@CC membran As(III) varlığında As(V) için tercih edilecek miktarda adsorpsiyon sağladığından ve sürekli sistemde kesikli sisteme göre daha düşük LOD değerine sahip olduğundan, sürekli sistem modu As(III) ve As(V) türlerinin ayrılmasında kullanılmıştır. Türlendirme verimliliği, literatürde belirtildiği gibi (Aslan ve Tor, 2022) As(III) ve As(V) türlerinin konsantrasyonu 20 µg/L olacak şekilde pH 2.0’da fortifiye edilmiş iki farklı gerçek su numunesi üzerinde test edilmiştir. Bunun için, arsenik türlerini içeren gerçek su numuneleri iki eşit hacme bölünmüştür. Numunelerin bir

yarısına KMnO_4 ilave edilerek (Clifford), numunelerdeki As(III) 'ün As(V) 'e yükseltgenmesi sağlanmıştır. İlk olarak KMnO_4 içermeyen numuneler sürekli sistemde $\text{UiO-66-NH}_2@CC$ membranından geçirilmiş ve kurutulan membranın EDXRF ölçümleri alınmıştır. İkinci olarak, içerisinde As(V) 'in yanı sıra As(III) bulunduran numuneler KMnO_4 ile yükseltgenerek sürekli sistemde ön deriştirme işleminden geçirilmiş ve arsenik ile yüklenmiş membranın EDXRF ölçümleri alınmıştır. Sonuç olarak, As(III) konsantrasyonu, birinci kısımda tayin edilen As(V) konsantrasyonunun, yükseltgenmeden sonra elde edilen toplam As(V) konsantrasyonundan çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8'deki sonuçlar, geliştirilen sürekli ön deriştirme metodunun, gerçek su numunelerinde diğer iyonik türlerin varlığında inorganik arsenik türlerinin türlendirilmesi için başarılı bir işlevselliğe sahip olduğunu göstermiştir. UiO-66-NH_2 membranının pH 2.0'da Cr(III) 'ü adsorbe etmediği sonucu dikkate alınarak, arsenik için uygulanan türlendirme çalışmaları krom türleri için yapılmamıştır.

Çizelge 4.8. Sürekli ön deriştirme modunu esas alan metot ile fortifiye edilmiş gerçek su numunelerinde belirlenen inorganik arsenik derişimleri ve geri kazanım değerleri (n=3).

	Derişim, $\mu\text{g L}^{-1}$		Geri Kazanım, %	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
Numune #1	21.26(± 0.87)	19.23(± 0.12)	106(± 4)	96(± 1)
Numune #2	19.24(± 0.79)	19.02(± 0.54)	96(± 4)	95(± 3)

Çizelge 4.9 ve 4.10'da belirtildiği üzere, çeşitli atomik spektroskopi teknikleriyle arsenik ve krom tayinine yönelik literatürde yer alan diğer çalışmalar incelendiğinde, tez kapsamında geliştirilen hem kesikli hem de sürekli ön deriştirme modunu esas alan metodun As(V) ve Cr(VI) için diğer çalışmalarla karşılaştırılabilir LOD değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Önerilen analiz metodu hem kesikli hem de sürekli ön deriştirme modunda Dünya Sağlık Örgütü tarafından içme sularında izin verilen arsenik ($10 \mu\text{g/L}$) ve krom ($50 \mu\text{g/L}$) seviyesinin belirlenmesi için yeterli bir LOD ve LOQ değerine sahiptir.

Çizelge 4.9. Sulardaki inorganik arsenik türlerinin belirlenmesi için farklı SPE malzemeleri ve çeşitli atomik spektroskopi teknikleri kullanarak oluşturulan metotlara ait LOD değerleri (Aslan vd., 2024).

Atomik spektroskopi	SPE Malzemesi	LOD, µg/L
EDXRF	3-merkaptopropil-trimetoksisilanla modifiye edilmiş selüloz /SiO ₂ membranı	0.045
GF-AAS	MOF-199/ditiyokarbamat modifiye manyetit nanopartikül kompozit	1.2
EDXRF	MOF/polimer karışık matris membranı	0.094
WDXRF	Amonyum pirolidin ditiyokarbamat ve Zr-Ca yüklü katyon değişim diski	0.6-0.8
ICP-OES	3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoksisilanla değiştirilmiş silika jel	0.05
ICP-MS	Amino ve merkaptot-iki işlevli manyetik nanokompozit	0.015-0.024
EDXRF	Ceria nanopartikülleri modifiye edilmiş grafen nanotabakaları	0.10
TXRF	Alümina	0.8
TXRF	Pirolidin ditiyokarbamat-grafen membranı	0.2
EDXRF	Bu çalışmada sunulan UiO-66-NH ₂ @CC (sürekli mod)	0.220
EDXRF	Bu çalışmada sunulan UiO-66-NH ₂ @CC (kesikli mod)	0.790

Çizelge 4.10. Sulardaki krom türlerinin belirlenmesi için farklı SPE malzemeleri ve çeşitli atomik spektroskopi teknikleri kullanarak oluşturulan metotlara ait LOD değerleri (Das vd., 2012; Herrero Latorre vd., 2012).

Atomik spektroskopi	SPE Malzemesi	LOD, µg/L
AAS	2-naftol 3,6-disülfonik asitle fonksiyonelleştirilmiş polistiren DVB	30
AAS	Asetil-aseton-modifiyeli XAD-16	20-14
AAS	Dowex M 4195 bis-pikolilamin fonksiyonel	1.94
UV-Vis	Ambersorb 563 reçine	3.40
ICP-OES	Değiştirilmiş-MWCNT	0.24
ICP-MS	Değiştirilmiş-MWCNT	1.20
EDXRF	Bu çalışmada sunulan UiO-66-NH ₂ @CC (sürekli mod)	0.094
EDXRF	Bu çalışmada sunulan UiO-66-NH ₂ @CC (kesikli mod)	0.894

Ayrıca, UiO-66-NH₂ MOF'unun karbon kumaş yüzeyinde sıcak pres ile sentezlenmesi sonucunda elde edilen SPE membranı, bugüne kadar rapor edilen SPE malzemelerinin (silika, alüminyum oksit, aktif karbon, selüloz, şelatlaştırıcı reçineler,

poliüretan köpük ve fonksiyonlandırılmış grafen) çoğunun hazırlanmasına yönelik belirtilen prosedürlerden daha basittir. Örneğin Sitko ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptığı bir çalışma incelendiğinde grafen oksit sentezi için hazırlanan süspansiyonun uzun (12 saat) karıştırma işlemlerinden sonra safsızlıkları uzaklaştırmak için 20 kez distile su, 30 kez %5'lik HCl ile yıkandığı, devamında çözelti nötr oluncaya kadar yine 20 kez distile su ile tekrarlanan yıkamaların yapıldığı görülmektedir. Aynı çalışma, grafen oksit yüzeyinde (3-meraptopropil)-trimetoksisilanın (MPTMS) sentezlenmesi için su banyosunda uzun saatler süren reflüks işleminden sonra 8 kez alkol, 8 kez distile su ile yıkamaların yapıldığı uzun deneysel süreçleri içermektedir (Sitko vd., 2015).

Daha önce belirtildiği gibi, MOF'lar farklı yöntemlerle (solvothermal-hidrotermal, sıcak pres, mikrodalga destekli ısıtma, mekanokimyasal, elektrokimyasal ve sonokimyasal) sentezlenebilmektedir. Sıcak presin diğer sentez yöntemlerinden en önemli farkı, MOF'un bir altlık yüzeyinde tek bir basamakta sentezlenebilmesidir. Yani diğer metotlarla elde edilen MOF'ları tekrardan bir yüzeye bağlamak için ikinci bir basamağa ihtiyaç duyulması, sıcak pres yönteminin tek basamakta sentez kabiliyetini önemli bir avantaj olarak karşımıza çıkarmaktadır. ICP-OES, ICP-MS ve GF-AAS tekniklerini içeren yöntemlere kıyasla, EDXRF spektrometresi ile tayin işleminde As(V) ve Cr(VI)'nın UiO-66-NH₂@CC'den elüsyonuna gerek duyulmaması, önerilen metodun hızlı ve kolay kullanılabilir özellikte olmasını sağlamaktadır. Önerilen metot, organik bir çözücü içermeyen bir prosedüre dayandığı ve EDXRF ölçümünde daha az gaz ve enerji sarfiyatı sunduğu için çevre dostu olarak da değerlendirilebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Sıcak pres uygulamasıyla karbon kumaş üzerine amino fonksiyonlu Zr tabanlı metal organik çerçeve (UiO-66-NH₂) sentezi sonucu elde edilen ürün (UiO-66-NH₂@CC), su numunelerindeki inorganik arsenik ve krom türlerinin hem kesikli hem de sürekli sistemde ön deriştirilmesi ve EDXRF spektrometresi ile doğrudan tayini için yeni bir katı faz ekstraksiyon (SPE) malzemesi olarak kullanılmıştır.

Kesikli sistemde yapılan çalışmalar, UiO-66-NH₂@CC'nin, pH 2.0'da elektrostatik etkileşim temelinde açıklanabileceği gibi As(III) varlığında As(V)'i, Cr(III) varlığında ise Cr(VI) türlerini seçici olarak adsorbe edebileceğini göstermiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında dengeye gelme süreleri As(V) için 60 dakika, Cr(VI) için 300 dakika olarak belirlenmiştir. Ayrıca, As(V) ve Cr(VI) için sırasıyla 0.01-10 mg/L ve 0.01-6 mg/L konsantrasyon aralığında adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeline uyduğu tespit edilmiştir.

Sürekli sistem çalışmaları, akış hızı ve başlangıç konsantrasyonu sabitken pH 2.0'da As(V) ve Cr(VI)'nın kantitatif adsorpsiyonunun başarıyla gerçekleştirildiğini ortaya koymuştur. pH 2.0'da yapılan sürekli adsorpsiyon çalışmaları, As(V) adsorpsiyon veriminin, UiO-66-NH₂@CC ile akış hızının 0.3 mL/dk'dan 1.0 mL/dk'ya artmasıyla ve başlangıç As(V) konsantrasyonunun 20 µg/L'den 100 µg/L'ye artmasıyla azaldığı belirlenmiştir. Yine benzer şekilde Cr(VI) içinde adsorpsiyon veriminin akış hızının 0.2 mL/dk'dan 0.5 mL/dk'ya ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun 20 µg/L'den 100 µg/L'ye artmasıyla azaldığı belirlenmiştir. 30 mL'ye kadar olan numune yükleme hacminin UiO-66-NH₂@CC'nin As(V) ve Cr(VI) adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi olmadığı belirlenmiş, buna bağlı olarak, UiO-66-NH₂@CC'nin sürekli ön deriştirme sistemine dayalı analitik uygulamaları 30 mL'lik numune yükleme hacminde gerçekleştirilmiştir.

Distile ve farklı özelliklere sahip gerçek su numuneleri üzerinde yapılan fortifikasyon denemeleri, geliştirilen SPE malzemesinin su numunelerinde bulunan eser miktardaki As(V)-As(III) ve Cr(VI)-Cr(III) türlerinin doğrudan EDXRF spektrometresi ile tayini için kesikli ya da sürekli ön deriştirme modunda arzu edilen bir kullanılabilirliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Hem kesikli hem de sürekli ön deriştirme modu ve ardından uygulanan EDXRF ölçümü ile As(V) ve Cr(VI) için elde edilen LOD değerlerinin, Dünya Sağlık Örgütü

tarafından her iki tür kirleticinin içme suyunda bulunmasına izin verilen maksimum seviyelerinin altında olduğu görülmüştür. Yöntemin her bir ön deriştirme modunun, ICP-OES, ICP-MS ve GF-AAS cihazlarını içeren analitik yöntemlere göre, elüsyon adımına ihtiyaç duyulmaması, düşük gaz ve enerji tüketimine bağlı olarak EDXRF spektrometresinin düşük maliyeti gibi üstünlüklere sahip olduğu belirtilebilir.

Sonuç olarak, önerilen metot, kesikli ve sürekli ön deriştirme modlarında, su numunelerindeki As(III)-As(V) ve Cr(III)-Cr(VI) türlerinin belirlenmesi için uygulanabilirlik, tekrarlanabilirlik, yönetilebilirlik ve maliyet etkinliği açısından önemli bir performansa sahiptir. Elde edilen veriler ışığında, başlangıçta planlanan tüm hedeflere ulaşıldığı açıkça söylenebilir.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasından kazanılan tecrübeyle sonraki çalışmalar için aşağıdaki hususlar önerilebilir;

- i. Sıcak pres yöntemi kullanılarak farklı MOF'lar ile farklı altlıklar yüzeyinde yeni SPE membranları hazırlanabilir.
- ii. MOF katkılı SPE membranların farklı ağır metaller için adsorpsiyon uygulamaları yapılabilir.
- iii. El tipi XRF cihazı ile su kaynaklarının bulunduğu yerde, ön deriştirme prosedüründen sonra direk yerinde analiz ve kirletici izleme çalışmaları yapılabilir.
- iv. MOF katkılı SPE membranlar yüksek yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahip olmalarından dolayı sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonun yanı sıra gaz adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılabilir.
- v. MOF katkılı SPE membranların yüzeyi hidrofobik veya hidrofilik özelliğe sahip olacak şekilde dizayn edilebileceğinden, elde edilecek yeni yeni malzemeler yağ-su ayırımı çalışmalarında değerlendirilebilir.
- vi. Biyouyumlu MOF'ların gözenekli yapılarından faydalanarak ilaç taşıma ve kontrollü salınımı için çalışmalar yapılabilir.
- vii. MOF'ların yerine benzer sınıfta olan zeolitik imidazol çerçeveler (ZIF) ve kovalent organik çerçeveler (COF) tercih edilerek, hazırlanacak malzemelerin analitik uygulamaları ve su arıtım çalışmalarındaki performansları incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

- (CA18130) COST ACTION. (2019). ENFORCE TXRF – COST ACTION CA18130 – European Network for Chemical Elemental Analysis by Total Reflection X-Ray Fluorescence.
- ACTTR Inc. (2020). Introduction to TXRF.
- Ahmed, M. J., ve Hameed, B. H. (2019). Insights into the isotherm and kinetic models for the coadsorption of pharmaceuticals in the absence and presence of metal ions: A review. *Journal of Environmental Management*, 252(October), 109617. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109617>
- Aksoy, A. (2006). Örnek Hazırlamada Kati Faz Ekstraksiyonu Metodu. 20(3), 259–269.
- Al-Ghouti, M. A., ve Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393(January), 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Andrade-Eiroa, A., Canle, M., Leroy-Cancellieri, V., ve Cerdà, V. (2016). Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I). *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 80, 641–654. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.08.015>
- Aranda, P. R., Perino, E., Bertolino, F. A., Raba, J., ve De Vito, I. E. (2012). Solid phase extraction of chromium(VI) using Aliquat336 immobilized on a thin film of multiwall carbon nanotubes. *Microchimica Acta*, 179(3–4), 235–239. <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0887-1>
- Aslan, F., Bingöl, H., ve Tor, A. (2024). One-step hot-press synthesis of amino functionalized Zr-based metal organic framework for determination and speciation of trace inorganic arsenic species in water samples with EDXRF spectrometry. 206(August).
- Aslan, F., ve Tor, A. (2022). Chemosphere Determination and speciation of trace inorganic arsenic species in water samples by using metal organic framework mixed-matrix membrane and EDXRF spectrometry. *Chemosphere*, 307(P1), 135661. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135661>
- Bahadır, Z., Bulut, V. N., Hidalgo, M., Soylak, M., ve Marguı, E. (2016). Cr speciation in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 115, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.11.001>
- Barman, P. D., Maurya, A. K., Madaan, M., Kumar, B., Roy, A., ve Ghosh, S. (2024). Determination and speciation of arsenic in drinking water samples by X-ray spectrometry technique. *Analytical Sciences*, 40(2), 309–317. <https://doi.org/10.1007/s44211-023-00461-y>
- Barthelet, K., Riou, D., ve F, G. (2002). Vanadocarboxylate With a Magnetically Frustrated Three-Dimensional Hybrid Framework Presents a Three-Dimensional Framework Built Up From Octahedral Vanadium Trimers Joined Via the Isophthalate Anionic Linkers To Delimit Cages Where Water Molecules and Chl. 1492–1493.
- Bedia, J., Muelas-Ramos, V., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodríguez, J. J., ve Beller, C. (2019). A review on the synthesis and characterization of metal organic frameworks for photocatalytic water purification. *Catalysts*, 9(1). <https://doi.org/10.3390/catal9010052>
- Beşergil, B. (2020). X - IŞINI SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMLERİ.
- Bueken, B., Van Velthoven, N., Krajnc, A., Smolders, S., Taulelle, F., Mellot-Draznieks, C., Mali, G., Bennett, T. D., ve De Vos, D. (2017). Tackling the Defect Conundrum in UiO-66: A Mixed-Linker Approach to Engineering Missing Linker Defects.

- Chemistry of Materials, 29(24), 10478–10486. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04128>
- Butler, O. T., Cook, J. M., Harrington, C. F., Hill, S. J., Rieuwerts, J., ve Miles, D. L. (2006). Atomic spectrometry update. Environmental analysis. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 21(2), 217–243. <https://doi.org/10.1039/b516025c>
- Byers, H. L., McHenry, L. J., ve Grundl, T. J. (2019). XRF techniques to quantify heavy metals in vegetables at low detection limits. Food Chemistry: X, 1, 100001. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2018.100001>
- Caporale, A. G., Adamo, P., Capozzi, F., Langella, G., Terribile, F., ve Vingiani, S. (2018). Monitoring metal pollution in soils using portable-XRF and conventional laboratory-based techniques: Evaluation of the performance and limitations according to metal properties and sources. Science of the Total Environment, 643, 516–526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.178>
- Cerutti, S., Pacheco, P. H., Gil, R., ve Martinez, L. D. (2019). Green sample preparation strategies for organic/inorganic compounds in environmental samples. İçinde Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry (C. 19, ss. 76–86). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.08.007>
- Chang, Z., Lee, Y., ve Lee, D. (2019). Adsorption of hydrogen arsenate and dihydrogen arsenate ions from neutral. Journal of Environmental Management, 247(January), 263–268. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.068>
- Chase, A. (1995). U.S. EPA, QA/QC Guidance for Sampling and Analysis of Sediments, Water, and Tissues for Dredged Material Evaluations, 1995.
- Chen, M. L., Ma, L. Y., ve Chen, X. W. (2014). New procedures for arsenic speciation: A review. Talanta, 125, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.037>
- Chen, X., Hossain, M. F., Duan, C., Lu, J., Tsang, Y. F., Islam, M. S., ve Zhou, Y. (2022). Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. Chemosphere, 307(P1), 135545. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135545>
- Chen, Y., Li, S., Pei, X., Zhou, J., Feng, X., Zhang, S., Cheng, Y., Li, H., Han, R., ve Wang, B. (2016). Communications Metal – Organic Frameworks A Solvent-Free Hot-Pressing Method for Preparing Metal – Organic- Framework Coatings Angewandte. 3419–3423. <https://doi.org/10.1002/anie.201511063>
- Chen, Y., Zhang, S., Cao, S., Li, S., Chen, F., Yuan, S., Xu, C., Zhou, J., Feng, X., Ma, X., ve Wang, B. (2017). Roll-to-Roll Production of Metal-Organic Framework Coatings for Particulate Matter Removal. Advanced Materials, 29(15). <https://doi.org/10.1002/adma.201606221>
- Das, D., Gupta, U., ve Das, A. K. (2012). Recent developments in solid phase extraction in elemental speciation of environmental samples with special reference to aqueous solutions. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 38, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.01.020>
- Desroches, D., Bédard, L. P., Lemieux, S., ve Esbensen, K. H. (2018). Suitability of using a handheld XRF for quality control of quartz in an industrial setting. Minerals Engineering, 126, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.016>
- Fernández-Ruiz, R. (2009). Three empirical cases of the deposition morphology influence in the analytical quality of direct solid suspension measurements by total-reflection X-ray fluorescence. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 64(7), 672–678. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.05.028>
- FFarajzadeh, M. A; Sorouraddin, S. M; Mogaddam, M. R. A. (2014). Liquid phase microextraction of pesticides: A review on current methods. Microchimica Acta, 181(9–10), 829–851. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1157-6>

- Fiamegos, Y., Dumitrascu, C., Papoci, S., & de la Calle, M. B. (2021). Authentication of PDO paprika powder (Pimentón de la Vera) by multivariate analysis of the elemental fingerprint determined by ED-XRF. A feasibility study. *Food Control*, 120, 107496. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107496>
- Fluxana, R. S. (2016). *X-Ray Fluorescence Analysis: Practical and Easy* 2nd edition.
- Foo, K. Y., ve Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Garg, R., Sabouni, R., Alaamer, A., Alali, A., Al-Muqbel, D., Alqassem, H., ve Almazrooei, K. (2023). Recent development in metal-organic framework-based hybrid nanocomposites for pollutants remediation from wastewater: Challenges and opportunities. *Environmental Technology and Innovation*, 32(July), 103446. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103446>
- Ghobakhloo, F., Azarifar, D., Mohammadi, M., Keypour, H., ve Zeynali, H. (2022). Copper(II) Schiff-Base Complex Modified UiO-66-NH₂(Zr) Metal-Organic Framework Catalysts for Knoevenagel Condensation-Michael Addition-Cyclization Reactions. *Inorganic Chemistry*, 61(12), 4825–4841. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03284>
- Głowniak, S., Szczęśniak, B., Choma, J., ve Jaroniec, M. (2023). Recent Developments in Sonochemical Synthesis of Nanoporous Materials. *Molecules*, 28(6). <https://doi.org/10.3390/molecules28062639>
- Haginaka, J. (2005). Selectivity of affinity media in solid-phase extraction of analytes. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 24(5), 407–415. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.12.005>
- Hagiwara, K., Inui, T., Koike, Y., Aizawa, M., ve Nakamura, T. (2015). Speciation of inorganic arsenic in drinking water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after in situ preconcentration with miniature solid-phase extraction disks. *Talanta*, 134, 739–744. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.027>
- Hatzistavros, V. S., Koulouridakis, P. E., Aretaki, I. I., ve Kallithrakas-Kontos, N. G. (2007). Bromate determination in water after membrane complexation and total reflection X-ray fluorescence analysis. *Analytical Chemistry*, 79(7), 2827–2832. <https://doi.org/10.1021/ac061231c>
- He, Y., Wang, Y., Shi, J., Lu, X., Liu, Q., Liu, Y., Zhu, T., Wang, D., ve Yang, Q. (2022). Incorporating metal – organic frameworks into substrates for environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 446(P2), 136866. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136866>
- Herrero Latorre, C., Álvarez Méndez, J., Barciela García, J., García Martín, S., ve Peña Crecente, R. M. (2012). Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review. *Analytica Chimica Acta*, 749, 16–35. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.09.001>
- Hina, K., Zou, H., Qian, W., Zuo, D., ve Yi, C. (2018). Preparation and performance comparison of cellulose-based activated carbon fibres. *Cellulose*, 25(1), 607–617. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1560-y>
- Hlavay, J., ve Polyák, K. (2005). Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(1), 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.032>
- Ibrahim, A. H., El-Mehalmey, W. A., Haikal, R. R., Safy, M. E. A., Amin, M., Shatla, H. R., Karakalos, S. G., ve Alkordi, M. H. (2019). Tuning the Chemical Environment within the UiO-66-NH₂ Nanocages for Charge-Dependent Contaminant Uptake and

- Selectivity. *Inorganic Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01611>
- Inui, T., Abe, W., Kitano, M., ve Nakamura, T. (2011). Determination of Cr(III) and Cr(VI) in water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with an ion-exchange resin disk. *X-Ray Spectrometry*, 40(4), 301–305. <https://doi.org/10.1002/xrs.1317>
- Ipeaiyeda, A. R., ve Ayoade, A. R. (2017). Flame atomic absorption spectrometric determination of heavy metals in aqueous solution and surface water preceded by co-precipitation procedure with copper(II) 8-hydroxyquinoline. *Applied Water Science*, 7(8), 4449–4459. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0590-9>
- Jadhav, N., Nirmal Kumar, S., Tanvidkar, P. S., ve Kuncharam, B. V. R. (2019). Synthesis and characterization of mixed-matrix material of Zirconium based metal organic framework (MOF: UiO-66-NH₂) and poly(ether-urethane-urea). *Materials Today: Proceedings*, 28, 734–738. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.289>
- Jagirani, M. S., ve Soylak, M. (2023). Arsenic speciation by using emerging sample preparation techniques: a review. *Turkish Journal of Chemistry*, 47(5), 991–1006. <https://doi.org/10.55730/1300-0527.3590>
- Jamroz, E., Kocot, K., Zawisza, B., Talik, E., Gagor, A., ve Sitko, R. (2019). A green analytical method for ultratrace determination of hexavalent chromium ions based on micro-solid phase extraction using amino-silanized cellulose membranes. *Microchemical Journal*, 149(July), 104060. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104060>
- Kallithrakas-Kontos, N., ve Hatzistavros, V. (2009). TXRF cation analysis by anionic membrane collection. *X-Ray Spectrometry*, 38(3), 229–233. <https://doi.org/10.1002/xrs.1156>
- Kallithrakas-Kontos, N., Koulouridakis, P., Hatzistavros, V., ve Aretaki, I. N. (2009). Chromium speciation by TXRF analysis. *X-Ray Spectrometry*, 38(2), 152–156. <https://doi.org/10.1002/xrs.1141>
- Kaur, M., Mehta, S. K., ve Kansal, S. K. (2020). Amine-functionalized titanium metal-organic framework (NH₂-MIL-125(Ti)): A novel fluorescent sensor for the highly selective sensing of copper ions. *Materials Chemistry and Physics*, 254(July), 123539. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123539>
- Kazak, O., Eker, Y. R., Akin, I., Bingol, H., ve Tor, A. (2017). A novel red mud@sucrose based carbon composite: Preparation, characterization and its adsorption performance toward methylene blue in aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2639–2647. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.018>
- Kazak, O., Eker, Y. R., Bingol, H., ve Tor, A. (2018). Preparation of chemically-activated high surface area carbon from waste vinasse and its efficiency as adsorbent material. *Journal of Molecular Liquids*, 272, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.085>
- Khuder, A., Bakir, M. A., Karjou, J., ve Sawan, M. K. (2007). XRF and TXRF techniques for multi-element determination of trace elements in whole blood and human hair samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 273(2), 435–442. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-6869-9>
- Kocot, K., Zawisza, B., Marguí, E., Queralt, I., Hidalgo, M., ve Sitko, R. (2013). Dispersive micro solid-phase extraction using multiwalled carbon nanotubes combined with portable total-reflection X-ray fluorescence spectrometry for the determination of trace amounts of Pb and Cd in water samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(5), 736–742. <https://doi.org/10.1039/c3ja50047k>
- Kocot, K., Zawisza, B., ve Sitko, R. (2012). Dispersive liquid-liquid microextraction using diethyldithiocarbamate as a chelating agent and the dried-spot technique for

- the determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 73, 79–83. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.05.003>
- Koulouridakis, P. E., ve Kallithrakas-Kontos, N. G. (2004). Selective mercury determination after membrane complexation and total reflection X-ray fluorescence analysis. *Analytical Chemistry*, 76(15), 4315–4319. <https://doi.org/10.1021/ac049780a>
- Lin, G., Zeng, B., Li, J., Wang, Z., Wang, S., Hu, T., ve Zhang, L. (2023). A systematic review of metal organic frameworks materials for heavy metal removal: Synthesis, applications and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 460(December 2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141710>
- Liu, H., Liang, X., Wang, X., Guo, Y., ve Liu, X. (2015). Polyelectrolyte assembled graphene oxide coated silica composite as sorbent for solid-phase extraction of cinnamic acid and its derivatives. *RSC Advances*, 5(6), 4420–4427. <https://doi.org/10.1039/c4ra13331e>
- Liu, X., ve Song, J. (2021). Metal-organic framework materials for supercapacitors. *İçinde Journal of Physics: Conference Series (C. 2021, Sayı 1)*. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2021/1/012008>
- Liusuo Wu, ab Baoqing Zhang, *a Hao Lu ab and Chen-Yang Liu*a. (2013). *Materials Chemistry A*. 207890. <https://doi.org/10.1039/C3TA14424K>
- Lukojko, E., Talik, E., Gagor, A., ve Sitko, R. (2018). Highly selective determination of ultratrace inorganic arsenic species using novel functionalized miniaturized membranes. *Analytica Chimica Acta*, 1008, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.12.038>
- Luu, C. L., Van Nguyen, T. T., Nguyen, T., ve Hoang, T. C. (2015). Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH₂. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 6(2), 1–7. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/2/025004>
- Ma, K., Jung, D., John, J., Akpınar, I., Peterson, W., Farha, O. K., Ma, K., Jung, D., Mahle, J. J., Hanna, S. L., Islamoglu, T., ve Akpınar, I. (2023). Article Balancing chemical warfare agent degradation and permeability in a zirconium-based metal-organic framework fiber composite and permeability in a zirconium-based. *Cell Reports Physical Science*, 4(10), 101608. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2023.101608>
- Marguí, E., Hidalgo, M., Queralt, I., Van Meel, K., ve Fontàs, C. (2012). Analytical capabilities of laboratory, benchtop and handheld X-ray fluorescence systems for detection of metals in aqueous samples pre-concentrated with solid-phase extraction disks. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 67, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.12.004>
- Marguí, E., Queralt, I., Guerra, M., ve Kallithrakas-Kontos, N. (2018). Mercury determination at trace levels using membrane preconcentration and benchtop total reflection X-ray fluorescence analysis. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 149, 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.07.020>
- Marguí, E., Zawisza, B., ve Sitko, R. (2014). Trace and ultratrace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry. *İçinde TrAC - Trends in Analytical Chemistry (C. 53, ss. 73–83)*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.09.009>
- Mejía-Piña, K. G., Huerta-Díaz, M. A., ve González-Yajimovich, O. (2016). Calibration of handheld X-ray fluorescence (XRF) equipment for optimum determination of elemental concentrations in sediment samples. *Talanta*, 161, 359–367.

- <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.066>
- Mmonatau, M. (2018). PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FIBERS AND CARBON NANOTUBES FROM ION EXCHANGE RESINS MSc RESEARCH DISSERTATION. September.
- Molavi, H., Eskandari, A., Shojaei, A., ve Mousavi, S. A. (2018). Enhancing CO₂/N₂ adsorption selectivity via post-synthetic modification of NH₂-UiO-66(Zr). *Microporous and Mesoporous Materials*, 257, 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.043>
- Musielak, M., Serda, M., Gagor, A., Talik, E., ve Sitko, R. (2024). Ultratrace determination and speciation of hexavalent chromium by EDXRF and TXRF using dispersive micro-solid phase extraction and tetraethylenepentamine graphene oxide. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 213(January), 106863. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.106863>
- Orescanin, V., Mikelic, L., Lulic, S., ve Rubcic, M. (2004). Determination of Cr(III) and Cr(VI) in industrial and environmental liquid samples by EDXRF method. *Analytica Chimica Acta*, 527(2), 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.09.027>
- Pashkova, G. V., ve Revenko, A. G. (2015). A review of application of total reflection X-Ray fluorescence spectrometry to water analysis. *Içinde Applied Spectroscopy Reviews (C. 50, Sayı 6, ss. 443–472)*. Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/05704928.2015.1010205>
- Peng, Y., Huang, H., Zhang, Y., Kang, C., Chen, S., Song, L., Liu, D., ve Zhong, C. (2018). A versatile MOF-based trap for heavy metal ion capture and dispersion. *Nature Communications*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02600-2>
- Rakhshani, N., Hassanzadeh Nemati, N., Saadatabadi, A. R., ve Sadrnezhad, S. K. (2021). Fabrication of novel poly(N-vinylcaprolactam)-coated UiO-66-NH₂ metal organic framework nanocarrier for the controlled release of doxorubicin against A549 lung cancer cells. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 66(June), 102881. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102881>
- Ramu, S., Kainthla, I., Chandrappa, L., Shivanna, J. M., Kumaran, B., ve Balakrishna, R. G. (2023). Recent advances in metal organic frameworks-based magnetic nanomaterials for waste water treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(1), 167–190. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-31162-8>
- Ren, Z., Guo, W., Sun, S., Liu, X., Fan, Z., Wang, F., Ibrahim, A. A., Umar, A., Alkhanjaf, A. A. M., ve Baskoutas, S. (2023). Dual-mode transfer response based on electrochemical and fluorescence signals for the detection of amyloid-beta oligomers (A β O). *Microchimica Acta*, 190(11), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s00604-023-06014-4>
- Riaño, S., Regadío, M., Binnemans, K., ve Vander Hoogerstraete, T. (2016). Practical guidelines for best practice on Total Reflection X-ray Fluorescence spectroscopy: Analysis of aqueous solutions. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 124, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.09.001>
- Riofrio, M. A. S. (2016). Extraction of Phorbol Esters (PEs) from Pinion cake using computationally-designed polymers as adsorbents for Solid Phase Extraction. November, 1–66. <https://www.researchgate.net/publication/320024643> Extraction of Phorbol Esters PEs from Pinion cake using computationally designed polymers as adsorbents for Solid Phase Extraction
- Rutkowska, M., Dubalska, K., Konieczka, P., ve Namieśnik, J. (2014). Microextraction Techniques Used in the Procedures for Determining Organomercury and Organotin Compounds in Environmental Samples. *Molecules*, 19(6), 7581–7609. <https://doi.org/10.3390/molecules19067581>

- Safaei, M., Foroughi, M. M., Ebrahimpour, N., Jahani, S., Omid, A., ve Khatami, M. (2019). A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 118, 401–425. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>
- Sajid, M., Nazal, M. K., Ihsanullah, Baig, N., & Osman, A. M. (2018). Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers based adsorbents: A critical review. *Separation and Purification Technology*, 191(June 2017), 400–423. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.011>
- Saleem, H., Rafique, U., ve Davies, R. P. (2016). Investigations on post-synthetically modified UiO-66-NH₂ for the adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 221, 238–244. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.09.043>
- Sánchez-Sánchez, M., Getachew, N., Díaz, K., Díaz-García, M., Chebude, Y., ve Díaz, I. (2015). Synthesis of metal-organic frameworks in water at room temperature: Salts as linker sources. *Green Chemistry*, 17(3), 1500–1509. <https://doi.org/10.1039/c4gc01861c>
- Sazali, N., Harun, Z., ve Sazali, N. (2020). A review on batch and column adsorption of various adsorbent towards the removal of heavy metal. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 67(2), 66–88.
- Sitko, R., Janik, P., Zawisza, B., Talik, E., Margui, E., ve Queral, I. (2015). Green Approach for Ultratrace Determination of Divalent Metal Ions and Arsenic Species Using Total-Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry and Mercapto-Modified Graphene Oxide Nanosheets as a Novel Adsorbent. *Analytical Chemistry*, 87(6), 3535–3542. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00283>
- Skorek, R., Zawisza, B., Marguí, E., Queral, I., ve Sitko, R. (2013). Dispersive Micro Solid-Phase Extraction Using Multiwalled Carbon Nanotubes for Simultaneous Determination of Trace Metal Ions by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 67(2), 204–209. <https://doi.org/10.1366/12-06738>
- Solís, R. R., Peñas-Garzón, M., Belver, C., Rodríguez, J. J., ve Bedia, J. (2022). Highly stable UiO-66-NH₂ by the microwave-assisted synthesis for solar photocatalytic water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107122>
- Sun, P., Huang, K., ve Liu, H. (2018). Competitive Adsorption of Ions at the Oil-Water Interface: A Possible Mechanism Underlying the Separation Selectivity for Liquid-Liquid Solvent Extraction. *Langmuir*, 34(44), 13155–13161. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02691>
- Sun, Q., Aguila, B., Perman, J., Earl, L. D., Abney, C. W., Cheng, Y., Wei, H., Nguyen, N., Wojtas, L., ve Ma, S. (2017). Postsynthetically Modified Covalent Organic Frameworks for Efficient and Effective Mercury Removal. *Journal of the American Chemical Society*, 139(7), 2786–2793. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12885>
- Tighe, M., Bielski, M., Wilson, M., Ruscio-Atkinson, G., Peaslee, G. F., ve Lieberman, M. (2020). A Sensitive XRF Screening Method for Lead in Drinking Water. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 92, 4949–4953. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05058>
- Tóth, T., Kovács, Z. A., ve Rékási, M. (2019). XRF-measured rubidium concentration is the best predictor variable for estimating the soil clay content and salinity of semi-humid soils in two catenas. *Geoderma*, 342, 106–108. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.02.011>
- Turetsky, D., Alzate-Sánchez, D. M., Wasson, M. C., Yang, A., Noh, H., Atilgan, A.,

- Islamoglu, T., Farha, O. K., ve Dichtel, W. R. (2022). Hot Press Synthesis of MOF/Textile Composites for Nerve Agent Detoxification. *ACS Materials Letters*, 4(8), 1511–1515. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00258>
- Turner, A., ve Taylor, A. (2018). On site determination of trace metals in estuarine sediments by field-portable-XRF. *Talanta*, 190, 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.024>
- Winarta, J., Shan, B., McIntyre, S. M., Ye, L., Wang, C., Liu, J., ve Mu, B. (2020). A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal-Organic Framework. *Crystal Growth and Design*, 20(2), 1347–1362. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00955>
- Wu, J., Zhou, J., Zhang, S., Alsaedi, A., Hayat, T., Li, J., ve Song, Y. (2019). Efficient removal of metal contaminants by EDTA modified MOF from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 555, 403–412. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.108>
- Wu, S., Ge, Y., Wang, Y., Chen, X., Li, F., Xuan, H., ve Li, X. (2018). Adsorption of Cr(VI) on nano UiO-66-NH₂ MOFs in water. *Environmental Technology*, 39(15), 1937–1948. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1344732>
- Xu, G. R., An, Z. H., Xu, K., Liu, Q., Das, R., ve Zhao, H. L. (2021). Metal organic framework (MOF)-based micro/nanoscaled materials for heavy metal ions removal: The cutting-edge study on designs, synthesis, and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 427, 213554. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213554>
- Xu, Z., Chen, Y., Li, W., Li, J., Yu, H., Liu, L., Wu, G., Yang, T., ve Luo, L. (2018). Preparation of boron nitride nanosheet-coated carbon fibres and their enhanced antioxidant and microwave-absorbing properties. *RSC Advances*, 8(32), 17944–17949. <https://doi.org/10.1039/c8ra02017e>
- Yaghi O.M, Li Guangming, ve Li Hailian. (1995). Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature*, 378(December), 703–706.
- Yang, F., Du, M., Yin, K., Qiu, Z., Zhao, J., Liu, C., Zhang, G., Gao, Y., ve Pang, H. (2022). Applications of Metal-Organic Frameworks in Water Treatment: A Review. *Small*, 18(11), 1–33. <https://doi.org/10.1002/sml.202105715>
- Yu, F., Cen, L., Lei, C., Zhu, F., Zhou, L., Zhu, H., ve Yu, B. (2023). Fabrication of recyclable UiO-66-NH₂/PVDF hybrid fibrous membrane for Cr(VI) removal in wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 123, 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.03.027>
- Zawisza, B., ve Sitko, R. (2007). Determination of Te, Bi, Ni, Sb and Au by X-ray fluorescence spectrometry following electroenrichment on a copper cathode. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 62(10), 1147–1152. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.07.004>
- Zhang, X., Zhang, S., Ouyang, G., ve Han, R. (2022). Removal of Cr(VI) from solution using UiO-66-NH₂ prepared in a green way. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39(7), 1839–1849. <https://doi.org/10.1007/s11814-021-1015-x>
- Zhao, R., Tian, Y., Li, S., Ma, T., Lei, H., ve Zhu, G. (2019). An electrospun fiber based metal-organic framework composite membrane for fast, continuous, and simultaneous removal of insoluble and soluble contaminants from water. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(39), 22559–22570. <https://doi.org/10.1039/c9ta04664j>
- Zhao, X., Song, N., Zhou, W., ve Jia, Q. (2012). Preconcentration procedures for the determination of chromium using atomic spectrometric techniques: A review. *Central European Journal of Chemistry*, 10(4), 927–937. <https://doi.org/10.2478/>

s11532-012-0008-3

Zhu, J., Wu, L., Bu, Z., Jie, S., ve Li, B. G. (2019). Polyethyleneimine-Modified UiO-66-NH₂ (Zr) Metal-Organic Frameworks: Preparation and Enhanced CO₂ Selective Adsorption. ACS Omega, 4(2), 3188–3197. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02319>

