

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**HAVA ÖRNEKLERİNDEKİ UÇUCU ORGANİK
BİLEŞİKLERİN METAL ORGANİK KAFES
YAPILAR İLE TAYİNİ**

Serkan BOLAT

Danışman: Prof. Dr. Levent PELİT

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Doktora Programı

İzmir
2023

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “Hava Örneklerindeki Uçucu Organik Bileşiklerin Metal Organik Kafes Yapılar ile Tayini” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

06 / 02 / 2023

İmzası

Serkan BOLAT

ÖZET**HAVA ÖRNEKLERİNDEKİ UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN
METAL ORGANİK KAFES YAPILAR İLE TAYİNİ**

BOLAT, Serkan

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Levent PELİT

Şubat 2023, 105 sayfa

Katı faz mikroözütleme tekniği (SPME), uçucu organik bileşiklerin (UOB) analizinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Hedeflenen bileşiklere göre SPME fiberinin adsorban malzemeleri değiştirilerek daha duyar sonuçlar elde edilebilir. Ticari fiberlerin sınırlı ömürleri, hedeflenen analitlere karşı düşük seçicilikleri ve yüksek maliyetleri gibi dezavantajları nedeniyle yeni fiberlerin geliştirilmesi çok önemli bir konudur.

Literatür çalışmaları, iç ortamlardaki UOB konsantrasyonlarının genellikle dış ortamlara göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, iç ortamdaki zararlı UOB'lerin basit, hızlı ve etkili bir şekilde izlenmesi çok önemlidir. Benzen, toluen, etilbenzen, o-ksilen, p-ksilen ve m-ksilen bileşikleri iç ortamlarda en sık karşılaşılan bileşiklerdir ve BTEX kısaltması ile bilinirler. BTEX'lerin insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri vardır ve kapalı ortamlardaki seviyelerinin etkin bir şekilde izlenmesi önerilir. Bu amaçla halihazırda farklı SPME fiberleri kullanılmaktadır ve BTEX'in izlenmesi için yeni fiberlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Bu tezde, iç ortamlarda BTEX tayini için metal organik kafes yapılar ile hazırlanan yeni SPME fiberlerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla MOF-801 malzemesi sentezlendi ve paslanmaz çelik tel üzerine ısıya dayanıklı epoksi yapıştırıcı ile kaplandı. Sentezlenen MOF-801 ve MOF-801 kaplı SPME fiberin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD) ve BET (Brunauer-Emmett-Teller Yöntemi) ile yapılmıştır. MOF kaplı fiber tarafından hava numunelerinde BTEX'in belirlenmesi için yöntem geliştirilmesi çalışmaları gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) ile gerçekleştirildi. Desorpsiyon sıcaklığı ve süresi, adsorpsiyon süresi, adsorpsiyon sıcaklığı ve numune hacmi gibi

yöntem parametreleri optimize edildi. Optimum desorpsiyon sıcaklığı ve süresi 250°C ve 3 dakika olarak bulundu. Örneklem aşamasından önce SPME fiberinin 250°C'de 15 dakika şartlandırılması gerektiği bulunmuştur. Optimum adsorpsiyon süresi ve numune hacmi sırasıyla 10 dakika ve 1 L olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar, geliştirilen fiber ile BTEX örnekleme sürecinin 15°C ile 35°C arasında yapılabileceğini göstermektedir. Nem, BTEX'in tespit edilmesinde ciddi bir engelleyici etkiye sahiptir ve bu nedenle etkin bir şekilde kontrol edilmelidir. Optimum koşullar altında, hedeflenen bileşiklerin kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş ve saptama limiti (LOD), lineer aralık, gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik ve ayrıca fiberden fibere tekrarlanabilirlik gibi validasyon parametreleri 12,4 - 48,3 µg/m³, 41,3-17660 µg/m³, %2,66-4,05, %3,77-6,34 ve %7,51-11,17 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemle iç ortam havasında BTEX analizi kabul edilebilir geri kazanım değerleri ile başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Anahtar sözcükler: Metal organik kafes yapılar, MOF-801, BTEX, katı faza mikroözütleme fiberi, iç ortam hava analizi

ABSTRACT**DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN
AIR SAMPLES BY METAL ORGANIC FRAMEWORKS**

BOLAT, Serkan

PhD in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Levent PELİT

February 2023, 105 pages

The solid phase microextraction technique (SPME) is one of the widely used methods in analyzing of volatile organic compounds (VOC). According to targeted compounds, more sensitive results can be obtained by changing the adsorbent materials of the SPME fiber. Therefore, the development of new fibers is a very important issue, due to the disadvantages of commercial ones such as their limited lifetime, low selectivity to targeted analytes and also high cost.

Literature studies show that the VOC concentrations in the indoor environment are generally higher than in the outdoor. For this reason, it is very important to monitor harmful VOCs in the indoor environment in a simple, fast, and effective way. Benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, p-xylene and m-xylene compounds are the most frequently encountered compounds in indoor environments and they are known by the abbreviation BTEX. They have adverse effects on human health and their level in indoor environments is recommended to be monitored effectively. Different SPME fibers have already been used for this purpose and the development of new fibers for the monitoring of BTEX are quite important.

This thesis aimed to the development of new SPME fibers prepared with metal-organic frameworks for determining BTEX in the indoor environment. For this purpose MOF-801 material was synthesized and coated on stainless steel wire with a thermally resistant epoxy glue. Physical and chemical characterization of synthesized MOF-801 and MOF-801 coated SPME fiber were performed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), X-Ray Diffraction Method (XRD) and BET (Brunauer-Emmett-Teller Method) methods. The development of a method for the determination of BTEX in air samples by MOF-based fiber was performed by gas chromatography-mass

spectroscopy (GC-MS). Method parameters such as desorption temperature and time, adsorption time, adsorption temperature and sample volume were optimized. The optimum desorption temperature and time were found as 250°C for 3 min. It was found that the SPME fiber should be conditioned for 15 minutes at 250°C before the sampling step. The optimum adsorption time and sample volume were found as 10 min and 1 L, respectively. Experimental results show that the sampling of BTEX by developed fiber can be performed between 15°C and 35°C. Humidity has a serious interfering effect on the determination of BTEX and so it should be controlled effectively. Under optimum conditions, calibration curves of targeted compounds were performed and validation parameters such as limit of detection (LOD), linear range, intraday and interday repeatability, and also fiber-to-fiber reproducibility were found as 12.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ to 48.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 41.3-17660 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2.66-4.05%, 3.77-6.34% and 7.51-11.17%. The analysis of BTEX in indoor air was successfully carried out with the developed method with acceptable recovery values.

Keywords: Metal organic frameworks, MOF-801, BTEX, solid phase microextraction fiber, indoor air analysis

ÖNSÖZ

Sanayileşmenin de etkisiyle iç ortamlardaki hava kalitesi daha da önemli olmaya başlamıştır. Hayatımızın büyük bir çoğunluğunu geçirdiğimiz iç ortamlardaki hava kalitesinin düşük olması sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle hava analizlerine her zaman ihtiyaç duyulmaktadır.

Metal organik kafes yapıların benzersiz özellikleri nedeniyle hava analizlerinde uygun adsorban malzeme olarak kullanılabilir. Yapılan bu çalışmada MOF malzemesi kullanılarak laboratuvar ortamında SPME fiberler geliştirilmiştir. Yöntem optimize edilerek iç ortam hava numunelerine başarıyla uygulanmıştır.

İZMİR

06/02/2023

Serkan BOLAT



İÇİNDEKİLERSayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ..	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Hava Kirliliği.....	3
2.2 İç Ortam Hava Kirliliği	3
2.3 İç Ortam Hava Kirlleticileri	5
2.4 BTEX (Benzen, Toluen, Etilbenzen, Ksilenler).....	10
2.4.1 Benzen.....	11
2.4.2 Toluen.....	11
2.4.3 Etilbenzen.....	11
2.4.4 Ksilen	12
2.5 UOB Numune Alma Yöntemleri.....	12
2.5.1 Tüm hava örneklemeesi	12

İÇİNDEKİLER (devam)

2.5.2 Sorbent örneklemeesi	14
2.6 Ön Deriştirme Yöntemleri	17
2.6.1 Kriyojenik örnek zenginleştirme yöntemi	17
2.6.2 Sabit sorbentler ile UOB zenginleştirme yöntemleri.....	18
2.7 Katı Faz Mikroözütleme Tekniğı	18
2.6 Metal Organik Kafes Yapılar.....	21
2.6.1 MOF'ların sentezi ve yapıları.....	22
2.6.2 MOF'ların kullanım alanları.....	23
2.7 MOF-801	25
2.8 BTEX Tayin Yöntemleri	26
3. MATERYAL VE METOT	29
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar	29
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	29
3.3 MOF-801 Sentezi	30
3.4 MOF-801 Kaplı SPME Fiberlerinin Hazırlanması.....	30
3.5 BTEX Standartlarının Hazırlanması.....	33
3.6 SPME Prosedürü.....	34
3.7 Gaz Kromatografi Metodu.....	34
3.8 Hava Örnekleri Analizi.....	35
3.9 Yöntemin Validasyonu	35
4. SONUÇLAR.....	37

İÇİNDEKİLER (devam)

4.1 MOF-801'in Adsorbanının Karakterizasyonu	37
4.1.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) analizi.....	37
4.1.2 X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD) analizi	38
4.1.3 Tanecik boyutu karakterizasyonu.....	38
4.1.4 Yüzey alanı ve gözenek çapı karakterizasyonu.....	39
4.2 MOF-801 Kaplı SPME Fiberin Karakterizasyonu.....	41
4.2.1 SPME fiberin termal kararlılığı.....	41
4.2.2 SPME fiberin yüzey morfolojisi	43
4.3 Yöntemin Optimizasyonu	48
4.3.1 Desorpsiyon sıcaklığı	49
4.3.2 Desorpsiyon süresi	51
4.3.3 Önkoşullama süresi	53
4.3.4 Özütleme sıcaklığı.....	54
4.3.5 Örnekleme süresi.....	56
4.3.6. Örnekleme hacmi	58
4.3.7 Bağlı nem etkisi.....	60
4.4. Analitlerin Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması	64
4.5 Yöntemin Analitik Parametreleri	70
4.6 MOF-801 Fiberinin Kullanım Ömrü.....	73
4.7 MOF-801 SPME Fiberinin Ticari Fiberle Karşılaştırılması	73
4.8 Yöntemin Hava Örneklerine Uygulanması	74

İÇİNDEKİLER (devam)

5. TARTIŞMA.....	77
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	79
TEŞEKKÜR	103
ÖZGEÇMİŞ.....	105



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1 SPME cihazı (Koziel & Pawliszyn, 2001)	19
2. 2 GC inlet bölgesindeki SPME fiberin desorpsiyonu (Koziel & Pawliszyn, 2001)	20
2. 3 Başlıklarında “Metal Organik Kafes Yapılar (Metal Organic Frameworks)” terimini kullanan yayın sayısı (Web of Science, 2022)	22
2. 4 MOF-801 yapısı	26
3. 1 Kaplama işleminin gerçekleştirildiği özel olarak üretilen vida kapaklı cam şişe	31
3. 2 MOF-801 kaplı SPME fiberin optik mikroskop altındaki görüntüsü.	32
3. 3 MOF-801 kaplı SPME fiberin a) ticari vial gövdesine b) manuel holder’a montajı.....	33
3. 4 BTEX analizinde uygulanan GC sıcaklık programı.....	35
4. 1 MOF-801 maddesinin IR spektrumu.....	37
4. 2 MOF-801'in simüle edilen ve sentezlenen toz XRD desenleri	38
4. 3 Fiber üzerindeki MOF-801 partiküllerinin SEM görüntüsü	39
4. 4 MOF 801 maddesinin izoterm eğrileri	40
4. 5 MOF 801 maddesinin BET yüzey alan eğrisi	40
4. 6 Epoksi yapıştırıcının termogravimetrik analizi	42

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4. 7 MOF-801 maddesinin termogravimetrik analizi	43
4. 8 Epoksi kaplı fiberin SEM görüntüsü (236x büyütme).....	44
4. 9 Epoksi kaplı fiberin SEM görüntüsü (1000x büyütme).....	44
4. 10 Epoksi yardımıyla MOF-801 kaplı fiberin SEM görüntüsü (270x büyütme)	45
4. 11 MOF-801 kaplı fiberin SEM görüntüsü (1000x büyütme).....	46
4. 12 a) EDX analizi için epoksi kaplı fiberde seçilmiş alan, b) EDX grafiği.....	47
4. 13 a) EDX analizi için MOF-801 kaplı fiberde seçilmiş alan b) EDX grafiği ..	47
4. 14 EDX ölçümlerinden elde edilen spektrumların haritalanması a) epoksi kaplı fiber.....	48
4. 15 Özütleme verimine desorpsiyon sıcaklığının etkisi (standart gaz karışımı: benzen (33,65 mg/m ³), toluen (32,82 mg/m ³), etilbenzen (36,30 mg/m ³), p-ksilen (30,43 mg/m ³), o-ksilen (39,06 mg/m ³).....	50
4. 16 Özütleme verimine desorpsiyon süresinin etkisi (standart gaz karışımı: benzen (33,65 mg/m ³), toluen (32,82 mg/m ³), etilbenzen (36,30 mg/m ³), p-ksilen (30,43 mg/m ³), o-ksilen (39,06 mg/m ³).....	52
4. 17 MOF-801 fiberi için 5 dakika 250°C’de önkoşullamanın pik alanlarına etkisi	53

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

4. 18 Özütleme verimine önkoşullama süresinin etkisi (standart gaz karışımı: benzen (33,65 mg/m³), toluen (32,82 mg/m³), etilbenzen (36,30 mg/m³), p-ksilen (30,43 mg/m³), o-ksilen (39,06 mg/m³) 54
4. 19 Özütleme verimine asdsorpsiyon sıcaklığının etkisi (standart gaz karışımı: benzen (33,65 mg/m³), toluen (32,82 mg/m³), etilbenzen (36,30 mg/m³), p-ksilen (30,43 mg/m³), o-ksilen (39,06 mg/m³) 55
4. 20 Özütleme verimine özütleme süresinin etkisi (standart gaz karışımı: benzen (33,65 mg/m³), toluen (32,82 mg/m³), etilbenzen (36,30 mg/m³), p-ksilen (30,43 mg/m³), o-ksilen (39,06 mg/m³)..... 57
4. 21 Özütleme verimine örnekleme hacminin etkisi (standart gaz karışımı: benzen (33,65 mg/m³), toluen (32,82 mg/m³), etilbenzen (36,30 mg/m³), p-ksilen (30,43 mg/m³), o-ksilen (39,06 mg/m³)..... 59
4. 22 20°C ortam sıcaklığında özütleme verimine bağlı nemin (%RH) etkisi (standart gaz karışımı: benzen (33,65 mg/m³), toluen (32,82 mg/m³), etilbenzen (36,30 mg/m³), p-ksilen (30,43 mg/m³), o-ksilen (39,06 mg/m³) 61
4. 23 Benzen için düşük derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi 65
4. 24 Benzen için yüksek derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi..... 65
4. 25 Toluen için düşük derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi 66
4. 26 Toluen için yüksek derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi 66
4. 27 Etilbenzen için düşük derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi 67
4. 28 Etilbenzen için yüksek derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi ... 67

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)ŞekilSayfa

4. 29	o-Ksilen için düşük derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi	68
4. 30	o-Ksilen için yüksek derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi	68
4. 31	p-Ksilen için düşük derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi	69
4. 32	p-Ksilen için yüksek derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi	69
4. 33	Fiberin kullanım ömrü	73
4. 34	MOF-801 fiberi ile ticari fiberin karşılaştırılması (standart gaz karışımı: benzen (43,81 mg/m ³), toluen (43,41 mg/m ³), etilbenzen (42,91 mg/m ³), p-ksilen (44,13 mg/m ³), o-ksilen (42,89 mg/m ³)).....	74

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1 Toplam UOB analizine dahil edilecek minimum bileşik sayısı (Mølhav et al., 1997).....	7
4. 1 EDX analizi ile elde edilen elementel kompozisyon.....	48
4. 2 BTEX bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri	49
4. 3 20°C'deki bağıl nem değerleri için nem düzeltme faktörleri	63
4. 4 20°C ve %20RH'da benzen (33,65 mg/m ³), toluen (32,82 mg/m ³), etilbenzen (36,30 mg/m ³), p-ksilen (30,43 mg/m ³), o-ksilen (39,06 mg/m ³) için bulunan derişimler.....	64
4. 5 Yöntemin analitik parametreleri.....	70
4. 6 SPME fiberinin gün içi tekrarlanabilirliği (standart gaz karışımı: benzen (8,76 mg/m ³), toluen (8,68 mg/m ³), etilbenzen (8,58 mg/m ³), p-ksilen (8,83 mg/m ³), o-ksilen (8,58 mg/m ³).....	71
4. 7 SPME fiberinin günler arası tekrarlanabilirliği (standart gaz karışımı: benzen (8,76 mg/m ³), toluen (8,68 mg/m ³), etilbenzen (8,58 mg/m ³), p-ksilen (8,83 mg/m ³), o-ksilen (8,58 mg/m ³).....	72
4. 8 Fiberler arası tekrarlanabilirlik (standart gaz karışımı: benzen (17,52 mg/m ³), toluen (17,36 mg/m ³), etilbenzen (17,16 mg/m ³), p-ksilen (17,66 mg/m ³), o-ksilen (17,16 mg/m ³).....	72



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
-----------------	-----------------

Å	Angstrom
>	Büyüktür
°C	Derece Celcius
%	Yüzde

<u>Kısaltmalar</u>	
--------------------	--

dk.	Dakika
DVB	Divinilbenzen
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FID	Alev iyonlaştırma dedektörü
GC	Gaz kromatografisi
IARC	Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
IR	Kızıl ötesi
kPa	Kilopaskal
LC	Sıvı kromatografisi
LOD	Saptama sınırı
LOQ	Belirtme sınırı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
m ³	Metreküp
mg	Miligram
mL	Mililitre
MOF	Metal organik kafes yapı
MS	Kütle spektrometresi
µm	Mikrometre
OSHA	İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi
PAH	Poliaromatik hidrokarbon
PDMS	Poli(dimetilsiloksan)
PM	Partikül madde
ppm	Milyonda bir
RH	Bağıl nem
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SPME	Katı faz mikroözütleme
TG	Termal gravimetrik
UOB	Uçucu organik bileşik

1. GİRİŞ

Hava kalitesi insan sağlığını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Günümüzde iç ortam hava kalitesinin dış ortam havasına göre çok daha kötü olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle özellikle iç ortam hava kalitesinin etkin bir şekilde izlenmesi oldukça önem arz etmektedir. Bu kapsamda hava kalitesini ölçmek için etkili, duyarlı ve doğru sonuçlar veren analiz yöntemlerinin geliştirilmesi gereklidir. Uçucu organik bileşikler (UOB'ler) arasında BTEX kısaltması ile bilinen benzen, toluen, etilbenzen ve ksilenler bileşikleri iç ortamda en çok bulunan ve dolayısı ile günlük yaşamda insanların en fazla maruz kaldığı zararlı bileşiklerdir. Bu amaçla gerek yaşam alanlarında gerekse iş ortam havasındaki BTEX'in düzeyleri belirlenmiştir. Bu amaçla birçok kurum tarafından ortam havasındaki maruziyet sınır değerleri belirlenmiştir.

BTEX analizi için, gaz kromatografisi, infrared ve elektronik burun gibi farklı analiz teknikleri kullanılır. Bu alanda en popüler analiz tekniği farklı dedektörler ile kombine edilmiş gaz kromatografisi tekniğidir. Genel olarak gaz kromatografisi ile BTEX analizlerinden önce hava numunelerindeki analitlerin izolasyonu veya ön deriştirme için bir numune alma aşaması uygulanır. Bu amaçla hava numunelerindeki BTEX bir sorbent tüpünden geçirilerek adsorplanır ve sonrasında termal yolla veya çözücü ile desorbe edildikten sonra gaz kromatografisi cihazı ile analiz edilirler. Fakat, bu teknikler karmaşık numune alma aşamaları ve pahalı ekipmanlar gerektirir. Bu durum ciddi hava kalitesi sorunları olan ve etkin bir şekilde izlenmesi gereken yerler için büyük sorun teşkil etmektedir.

Standart yöntemlerle karşılaştırıldığında, katı faz mikroözütleme (SPME) fiberleri ucuz, kolay, çözücü gerektirmediği için çevre dostu bir teknik olması nedeniyle BTEX analizleri için iyi bir alternatiftir. Ticari olarak piyasada bulunan SPME fiberlerin pahalı olmaları, ömürlerinin kısa olması, her analit için uygun polariteye sahip olmamaları gibi dezavantajlarının bulunması nedeniyle yeni fiberlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

Klasik adsorban malzemelerin yanında son yıllarda dikkat çeken malzemelerden birisi de metal organik kafes yapılarıdır (MOF). Metal organik kafes yapılar yüksek gözenekleri, geniş yüzey alanları, seçici gaz adsorpsiyonu, yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle SPME fiberlerde adsorban olarak kullanılabilir.

Metal organik kafes yapılar arasında yer alan MOF-801, zirkonyum metali ile fumarik asitin etkileşiminden oluşmuştur. Üç boyutlu ve gözenekli yapısı ile yüksek yüzey alanına sahip olması dikkat çekici özellikleridir. Gaz adsorpsiyonu için uygun yapısı nedeniyle umut verici bir sorbent malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Daha önceki çalışmalarda da MOF-801 yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle hidrojen depolanmasında, karbondioksit depolanmasında ve su depolanmasında kullanılmıştır.

Bu tez kapsamında da metal organik kafes yapılı fiberler üretilerek yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntem optimize edilerek analitik parametreleri belirlenmiş ve geliştirilen bu yöntem iç ortamdaki BTEX analizlerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Hava Kirliliği

İç ve dış ortam atmosferin doğal bileşiminin kimyasal, fiziksel veya biyolojik etkenlerle değiştirilmesi hava kirliliği olarak tanımlanmaktadır (World Health Organization, 2022a). Sanayileşme ve şehirleşmenin etkisiyle dış ortam hava kirliliğinde ciddi artışlar gözlemlenmiştir. Hava kirliliğine neden olan birçok kaynak (motorlu taşıtlar, çevre kirliliğine neden olan yakıtların kullanımı, endüstriyel tesislerden yayılan kirleticiler, orman yangınları, tarımsal faaliyetler vb.) bulunmaktadır. Halk sağlığını olumsuz yönde etkileyen bu etkenler birçok hastalığa da neden olmakta ve insan yaşamını kısaltmaktadır.

Dünya çapında yaygın olması ve çok farklı kaynakların neden olması sebebiyle hava kirliliği, ciddi bir halk sağlığı sorunudur. Gaz veya partikül kirleticileri hava kirliliğine neden olabilmektedir. Bu kirleticiler, birincil kirleticiler (kirlilik kaynakları tarafından doğrudan havaya karışanlar) veya ikincil kirleticiler (genellikle birincil kirletici kaynaklı atmosfer içerisinde oluşanlar) olarak iki sınıfa ayrılabilir. Birincil kirleticiler, karbonlu kara kurum içeren partikül madde (PM) ile kükürt oksitler (örn. SO_2), azot oksitler (örn. NO , NO_2) ve karbon oksitler (örn. CO , CO_2) gibi gaz halindeki kirleticileri içerir. İkincil hava kirleticileri ise azot oksitler ve hidrokarbonlardan oluşan gaz halindeki ozon ile kükürt ve azot oksit gazlarından atmosferde oluşturulan partikül sülfat (örn. sülfürik asit) ve nitrat (örn. amonyum nitrat) aerosollerini içerir. Dış ortam hava kirleticileri aynı zamanda iç ortam hava kalitesini de olumsuz yönde etkilemektedir (Thurston, 2016). Yapılan çalışmalar pişirme faaliyetleri gibi evsel aktiviteler ile kullanılan malzemelerden yayılan kimyasallar gibi nedenlerle iç ortam havasının dış ortama göre çok daha kirli olduğu gösterilmiştir (Gall et al., 2013).

2.2 İç Ortam Hava Kirliliği

İnsanlar, yaşamlarının büyük bir çoğunluğunu kapalı ortamlarda (ev, işyeri, ticari ve kamu binaları, otomobil, metro vb.) geçirmektedir. İç hava kalitesi, kanser de dahil olmak üzere insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı uzmanlar

arasında önemli bir endişe kaynağı haline gelmiştir (Sundell, 2004; Jones, 1999). Çok sayıda bilimsel araştırmanın sonuçları, ofis binaları ve konutların içindeki hava kalitesinin yanma ürünleri, uçucu organik bileşikler (UOB), solunabilir partiküller, solunum ürünleri, biyolojik maddeler dahil olmak üzere çok çeşitli tehlikeli bileşiklerle kirlenebileceğini göstermiştir (Luengas et al., 2015; Ahmed Abdul-Wahab et al., 2015). Bu iç ortam hava kirleticileri genellikle inşaat malzemelerinden, mobilyalardan, ev aletlerinden, ofis ekipmanlarından, ofis/konut temizlik malzemelerinden ve insan faaliyetlerinden (örn. sigara içmek, yakıtla yemek pişirmek veya alan ısıtmak) kaynaklanır (Allen et al., 2015).

İç ortam hava kirliliği kavramı aslında yeni bir kavram değildir (Aggarwal et al., 1982). Havalandırmanın yetersiz olduğu tarih öncesi mağaralarda yakılan açık ateşlerin tavanda neden olduğu kurumlar yüksek kirlilik seviyelerine ilişkin kanıt sağlamaktadır. Yoksul bölgelerde yaşayan ve kömür, odun, tezek, gazyağı veya yağ ile ateşlenen açık ateşlerde yemek pişiren insanlar için yüksek iç ortam kirletici konsantrasyonlarına maruziyet halen devam etmektedir. Bu insanlar için gaz ve parçacık halindeki kirleticilere maruz kalma miktarları, kentsel ortamlarda ölçülen kirletici konsantrasyonlarını büyük ölçüde aşmaktadır (Aggarwal et al., 1982).

Sanayisi gelişmiş ülkelerde ise insanlar daha bariz iç ortam hava kirliliği sorunlarıyla baş başa kalmaktadır. Sentetik yapı malzemeleri, enerji tasarruflu binalar, havalandırmasız ısıtma ve pişirme cihazları, temizlik ve kişisel bakım ürünleri de dahil olmak üzere birçok etken ile mesleki olmayan kapalı ortamlarda kimyasallara maruziyet yaşanabilmektedir (Spengler and Sexton, 1983).

Enerji fiyatlarındaki artışlar, kişi ve kurumları alternatif yakıt arayışlarına ve enerji tüketimini azaltmaya teşvik etmiştir (Omer, 2008). Üretilen enerjinin üçte birinden fazlası binalarda tüketildiği için ısı yalıtımı yapmak, hava değişim oranlarını düşürmek gibi uygulamalar ile enerji kullanımını azaltmaya yönelik çabalar gösterilmiştir (Allouhi et al., 2015). Yapı malzemeleri ve tüketici ürünlerinden kaynaklanan emisyonların varlığında hava değişim oranlarını azaltmak, insan sağlığını ve konforunu olumsuz etkileyebilmektedir (Carrer et al., 2015). Mobil evler ve prefabrik konutlar özellikle iç ortam hava kirliliği sorunlarına daha yatkındır (Spengler & Sexton, 1983). Geleneksel evlere göre daha düşük

ortalama hava değişim oranlarına sahiptirler ve daha küçük hacimlere sahiptirler. Prefabrik konutlarda ve mobil evlerde nispeten daha fazla uçucu organik bileşik içeren malzeme kullanılabilmektedir (Hanrahan et al., 1985).

2.3 İç Ortam Hava Kirleticileri

Partikül madde, uçucu organik ve inorganik bileşikler ile küf, mantar gibi biyolojik kirleticiler iç ortamda insan sağlığını tehdit eden kirleticiler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan önemli kirleticilerden biri de partikül maddedir. PM, mevsime ve coğrafi konuma göre değişen organik karbon ve elemental karbon dahil olmak üzere organik ve inorganik kimyasalların karmaşık bir karışımıdır (Clougherty et al., 2011; Ryan et al., 2015). İç ortam partikülleri, dış mekandan sızan farklı boyut fraksiyonlarındaki ortam partiküllerinden ve iç mekanda üretilen partiküllerden oluşmaktadır (Mohammadyan & Ashmore, 2005; Macneill et al., 2014). Başlıca iç mekan PM kaynakları arasında sigara içme, yemek pişirme (özellikle kerosen ve biyokütle yakıtları kullanılarak), odun sobaları ve fırınlar, tütsü ve mum kullanımına bağlı olarak ince partiküller ile temizlik, evcil hayvanların varlığı ve insanların hareketlerinin neden olduğu kaba partiküller yer almaktadır (Wallace et al., 2003; Rojas-Bracho et al., 2004; Wyss et al., 2016; Brown et al., 2014; Mcnamara et al., 2013).

Ortam havasında bulunan diğer önemli kirleticiler azot dioksit, karbon monoksit, karbon dioksit gibi inorganik gaz kirleticilerdir. Örneğin azot dioksit motorlu taşıtlar, enerji üretimi ve yanmayı içeren diğer dış kaynakların yanı sıra gazlı cihazlar ve kerosen ısıtıcılar gibi iç mekan kaynaklarının ürettiği yanmanın bir yan ürünüdür. Yüksek iç mekan NO₂ konsantrasyonlarına maruz kalmanın astımlı çocuklarda nefes darlığı, hırıltı, öksürük gibi semptomlara yol açtığını görölmüştür. CO ise iç ortam hava kirleticilerinin belki de en iyi bilineni renksiz, kokusuz, tatsız zehirli bir gaz olan karbon monoksittir (CO). Yaygın CO maruziyet kaynakları gazlı fırınlar ve ısıtıcılar, gazlı ocaklar, odun ve kömürle ısıtma, şömineler ve kömürlü ızgaralardır.

Diğer önemli kirletici grubu ise bakteriler, mantarlar, polenler, virüsler, sıçan pislikleri, akarlar, böcek vücut parçaları veya kuş pislikleri biyolojik

kontaminasyon kaynakları olabilir (Haleem Khan & Mohan Karuppayil, 2012). Ev içi bakteri – Legionella, hem Lejyoner Hastalığına hem de Pontiac Ateşine neden olabilmektedir (Nakayama & Morimoto, 2007). Biyolojik kirleticilere yaygın olarak katkıda bulunanlar, sel veya fırtına sırasında evlerde meydana gelen su hasarı, su tesisatındaki sızıntılar, çatılar veya klimalar, nem gidericiler, nemlendiriciler ve banyolardır (Cunningham et al., 2004; McKernan et al., 2008). Havalandırma devresindeki nemlendiriciler mikroorganizmaların çoğalması için yer sağlar.

İç ortamda en önemli kirletici grubu ise normal şartlar altında gaz formunda olan uçucu bileşiklerdir. Geniş bir kimyasal grubunun ortak adı olan UOB'lerin yüzlercesi ortam havasında tespit edilmiştir.

Uçucu Organik Bileşikler: Uçucu organik bileşikler (UOB), oda sıcaklığında kolaylıkla buharlaşabilen geniş bir organik bileşik grubudur. Potansiyel UOB kaynakları inşaat malzemeleri, mobilyalar, ahşap koruyucuları, kozmetik ürünleri, boyalar ve temizlik ürünleri gibi evlerde yaygın olarak bulunan maddelerdir (Yue et al., 2021). 50°C ile 260°C arasında değişen kaynama noktalarına sahip olan UOB'ler iç ortam hava kirleticileri arasında en yaygın olanlarıdır (Maroni et al., 1995). Nispeten düşük kaynama noktaları nedeniyle UOB'ler katı fazdan havaya buharlaşabilirler. Özellikle dış ortam kaynaklı araç ve endüstriyel emisyonlar da iç ortam hava kalitesini etkilemektedir (Rumchev et al., 2007). Bununla birlikte iç ortam havasında tespit edilen UOB'lerin hem sayısı hem de miktarları genellikle dış ortam havasında bulunandan daha yüksektir (Brown' et al., 1994).

İç ortam havasında bulunan UOB konsantrasyonu çeşitli fiziksel faktörlere bağlıdır. Bu faktörler, her bir kaynaktan yayılan UOB'lerin oranı ve seviyesini, kaynak sayısını ve iç ortam iklim parametreleri (sıcaklık, bağıl nem ve havalandırma oranı) belirler (Rumchev et al., 2007). Ayrıca, yapı ürünlerinden UOB emisyonunun oranı, malzemedeki bileşenlerin toplam miktarı, malzemenin yaşı, malzemenin yüzey alanı, kaynaktaki kimyasal reaksiyonlar ve iç ortam iklimi dahil olmak üzere bir dizi çeşitli unsurdan da etkilenir (Spengler et al., 2001). Emisyonların süresi de oldukça değişkendir. Boyalar ve yapıştırıcılar gibi ıslak malzemeler, uygulamayı takip eden ilk birkaç saat veya gün içinde UOB'lerinin

çoğunu yayar (Tichenor & Sparks', 1996). Zemin ve tavan ürünleri ile preslenmiş ahşap ürünleri gibi kuru yapı ürünlerinin, genellikle haftalardan yıllara kadar daha uzun süreler boyunca düşük seviyelerde UOB yayması muhtemeldir. Örneğin banyo koku gidericileri, oda spreyleri ve naftalin topları gibi ürünler, ürünün ömrü boyunca az miktarlarda fakat sürekli olarak UOB yaymaktadır (Hodgson & Levin, 1990).

Dış ortam havası farklı havalandırma yollarıyla iç ortam havasına girer ve çıkar. Bu noktada hava değişim oranı önemli bir kavramdır ve iç ortam havası ile dış ortam havasının yer değiştirmesi olarak tanımlanabilir. Havalandırmanın yetersiz olduğu durumlarda hava değişim oranı düşecek ve kirletici seviyesi artacaktır. Evlerdeki havalandırma oranları genellikle kış aylarında düşmektedir. Bu durum ise UOB'lerin iç ortam havasındaki konsantrasyonların artmasına neden olmaktadır (Edwards et al., 2001). Sıcaklık ve bağıl nem koşulları da hava kirleticilerin iç ortam konsantrasyonunu etkileyebilir. Termal konfor aralığının üzerindeki sıcaklıklar, UOB emisyon oranını artırabilir. Ayrıca bağıl nem oranları da polar UOB'lerin konsantrasyonlarını önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Wolkoff et al., 1997).

Tablo 2. 1 Toplam UOB analizine dahil edilecek minimum bileşik sayısı (Mølhave et al., 1997)

Kimyasal Bileşik	Cas Nu.	Kaynama Noktası (°C)
AROMATİK HİDROKARBONLAR		
Benzen	71-43-2	80,1
Toluen	108-88-3	111
Etilbenzen	100-41-4	136,2
m-Ksilen	108-38-3	139,1
p-Ksilen	106-42-3	138,3
o-Ksilen	95-47-6	144
n-Propilbenzen	103-65-1	159
1,2,4-Trimetilbenzen	95-63-6	169,4

Tablo 2. 1 (devamı) Toplam UOB analizine dahil edilecek minimum bileşik sayısı (Møhlave et al., 1997)

Kimyasal Bileşik	Cas Nu.	Kaynama Noktası (°C)
1,3,5-Trimetilbenzen	108-67-8	165
2-Etiltoluen	611-14-3	165,2
Stiren	100-42-5	145,2
Naftalin	91-20-3	218
ALİFATİK HİDROKARBONLAR		
n-Hekzan	110-54-3	69
n-Heptan	142-82-5	98,4
n-Oktan	111-65-9	125,7
n-Nonan	111-84-2	150,8
n-Dekan	124-18-5	174,1
n-Undekan	1120-21-4	196
n-Dodekan	112-40-3	216,3
n-Tridekan	629-50-5	235,4
n-Tetradekan	64036-86-3	253,7
n-Pentadekan	629-62-9	270,6
n-Hekzadekan	544-76-3	287
2-Metilpentan	107-83-5	60,3
3-Metilpentan	96-14-0	63,3
1-Okten	111-66-0	121,3
1-Deken	872-05-9	170,5
SİKLOALKANLAR		
Metilsiklopentan	96-37-7	71,8
Sikloheksan	100-82-7	81
Metilsikloheksan	108-87-2	101
TERPENLER		
3-Karen	13466-78-9	167
alfa-Pinen	80-56-8	156
beta-Pinen	181172-67-3	164
Limonen	138-86-3	170

Tablo 2. 1 (devamı) Toplam UOB analizine dahil edilecek minimum bileşik sayısı (Mølhave et al., 1997)

Kimyasal Bileşik	Cas Nu.	Kaynama Noktası (°C)
ALKOLLER		
2-Propanol	67-63-0	82,4
1-Bütanol	71-36-3	118
2-Etil-1-hekzanol	104-76-7	182
GLİKOLLER / GLİKOLETERLER		
2-Metoksietanol	109-86-4	124
2-Etoksietanol	110-80-5	135
2-Bütoksietanol	111-76-2	171
1-Metoksi-2-propanol	107-98-2	118
2-Bütoksietoksietanol	112-34-5	231
ALDEHİTLER		
Bütanal	123-72-8	76
Pentanal	110-62-3	103
Hekzanal	66-25-1	129
Nonanal	124-19-6	191
Benzaldehit	100-52-7	179
KETONLAR		
Metiletilketon	78-93-3	80
Metilizobütilketon	108-10-1	116,8
Siklohekzanon	108-94-1	155,6
Asetofenon	98-86-2	202
HALOKARBONLAR		
Trikloroeten	79-01-6	87
Tetrakloroeten	127-18-4	121
1,1,1-Trikloroetan	71-55-6	74,1
1,4-Diklorobenzen	106-46-7	173

Tablo 2. 1 (devamı) Toplam UOB analizine dahil edilecek minimum bileşik sayısı (Mølhav et al., 1997)

Kimyasal Bileşik	Cas Nu.	Kaynama Noktası (°C)
ASİTLER		
Hekzanoik asit	142-62-1	202
ESTERLER		
Etilasetat	141-78-6	77
Bütilasetat	123-86-4	126,5
İzopropilasetat	108-21-4	85
2-Etoksietilasetat	111-15-9	156,4

UOB'ler arasında BTEX kısaltması ile bilinen benzen, toluen, etilbenzen, o-ksilen, p-ksilen ve m-ksilen en sık karşılaşılan bileşiklerdir. BTEX dış ortamdan binalara sızarak, evsel faaliyetlerden veya kullanılan eşyalardan salınarak iç ortam hava kirliliğine neden olmaktadır.

2.4 BTEX (Benzen, Toluen, Etilbenzen, Ksilenler)

BTEX, bir grup aromatik hidrokarbon olan benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen anlamına gelen bir kısaltma olup petrol ürünlerinde yaygın olarak bulunur ve sağlığa zararlı etkileri vardır (Bolden et al., 2015). Bu bileşikler, Çevre Koruma Ajansı (EPA: Environmental Protection Agency) tarafından tehlikeli hava kirleticileri olarak sınıflandırılır ve baş ağrısı, baş dönmesi ile göz, burun ve boğazda tahriş gibi bir dizi semptoma neden olabilir (Abumaizar et al., 1998). Ayrıca bu bileşiklerin karaciğer, böbrekler ve sinir sisteminde hasar gibi uzun vadeli sağlık etkileri de olabileceği gibi kansere de neden olabilmektedir (Davidson et al., 2021). İnsan sağlığını ve çevreyi korumak için BTEX bileşiklerinin uygun şekilde işlenmesi ve bertaraf edilmesi önemlidir. Benzen, kan hücrelerini öldürme etkisine sahiptir, bu nedenle benzen, IARC (Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı) tarafından insanlar için kanserojen olarak bilinen Grup 1 olarak sınıflandırılır. BTEX'in diğer üyeleri olan toluen, etilbenzen ve ksilenler de IARC tarafından sırasıyla Grup 3 (insanlar için kanserojenliği açısından

sınıflandırılmaz), Grup 2B (insanlar için muhtemelen kanserojen) ve Grup 3 tehlikeli kirleticiler olarak sınıflandırılmıştır (World Health Organization, 2022b)

2.4.1 Benzen

Benzen, plastikler, reçineler, sentetik elyaflar, kauçuk, boyalar, deterjanlar ve farmasötikler dahil olmak üzere çok çeşitli kimyasalların ve ürünlerin imalatında kullanılan, hoş kokulu, renksiz, yanıcı bir sıvıdır (Duarte-Davidson et al., 2001). Bununla birlikte, aynı zamanda bilinen bir kanserojendir. Yüksek düzeyde benzene maruz kalmanın insan vücudu üzerinde zararlı etkileri olabilir. Benzen zehirlenmesinin belirtileri arasında baş ağrısı, baş dönmesi, uyuşukluk, hızlı kalp atışı ve bilinç kaybı yer alır ve uzun süreli maruz kalma lösemi ve diğer kan bozukluklarına yol açabilir (Sonawane et al., 2000). İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi (OSHA: Occupational Safety and Health Administration), 8 saatlik iş günü veya 40 saatlik çalışma haftası için işyeri havasındaki bulunan benzen için izin verilen maruziyet sınır değerini 1 ppm (parts per million: milyonda bir) olarak belirlemiştir (OSHA/benzene, 2022).

2.4.2 Toluen

Toluen, boya, mürekkep, yapıştırıcı, kauçuk ve deri üretimi de dahil olmak üzere farklı endüstrilerde çözücü olarak kullanılan yanıcı bir sıvıdır (Jeon et al., 2020). Diğer yandan insan sağlığına zararlı etkileri olabilen toksik bir maddedir (Balkhyour et al., 2023; Liao et al., 2022). Yüksek toluen seviyelerine kısa süreli maruz kalma baş dönmesine, baş ağrılarına ve bilinç kaybına neden olabilir. Uzun süreli maruziyet ise beyin hasarı, işitme ve görme kaybı dahil olmak üzere sinir sisteminde kalıcı hasara neden olabilir. Toluene maruziyette 8 saatlik iş günü veya 40 saatlik çalışma haftası için OSHA tarafından izin verilen maruziyet sınır değeri 100 ppm'dir (OSHA/toluene, 2022).

2.4.3 Etilbenzen

Etilbenzen, genellikle kauçuk, reçine, plastik ve sentetik elyaf üretiminde çözücü olarak kullanılır (Fishbein, 1985). Petrol veya kömür katranından elde

edilir. Etilbenzen oldukça yanıcıdır ve ısıtıldığında veya hava ile karıştırıldığında patlayıcı olabilir, bu nedenle dikkatle kullanılmalıdır (Kuranchie et al., 2019). Aynı zamanda insan sağlığı üzerinde zararlı etkileri olabilecek toksik bir maddedir (Jang et al., 2001). Bu nedenle güvenli bir şekilde kullanılması ve uygun şekilde bertaraf edilmesi gerekir. OSHA, 8 saatlik iş günü veya 40 saatlik çalışma haftası için işyeri havasında izin verilen etilbenzen maruziyet sınır değerini 100 ppm olarak belirlemiştir (OSHA/ethylbenzene, 2022).

2.4.4 Ksilen

Ksilenler, boyalar, çözücüler ve temizlik maddeleri gibi birçok ev ürününde yaygın olarak bulunan kimyasallardır (Rajan & Malathi, 2014). Ksilenlere maruziyet sonucunda cilt ve gözlerde tahriş, baş dönmesi, baş ağrısı gözlemlenebilir (Uchida et al., 1993). Maruziyet süresi ve miktara bağlı olarak karaciğer, böbrekler ve sinir sistemi de olumsuz etkilenebilir (Kandyala et al., 2010). Ksilenlere maruziyette OSHA tarafından belirlenen 8 saatlik ortalama maruziyet sınır değeri 100 ppm'dir (OSHA/Xylenes, 2022).

2.5 UOB Numune Alma Yöntemleri

2.5.1 Tüm hava örnekleme

Havada bulunan eser miktardaki organik bileşiklerin tayini için hava numunesinin tamamı belirli hacimdeki kaplarla toplanabilir (Tsai et al., 2004; Berkowitz et al., 2005). Paslanmaz çelik kaplar, esnek plastik torbalar ve cam balonlar yaygın olarak kullanılan örnekleme kapları arasında bulunur.

Paslanmaz Çelik Kaplar: Bu yöntemde, tüm hava matrisi önceden boşaltılmış ve temizlenmiş bir silindirik kap içerisinde saklanır. Bu yöntem özellikle uçuculuğu yüksek olan propan, bütan gibi türler için kullanışlıdır. Tüm kaplar kullanımdan önce pasivasyon işleminden geçirilir. Pasivasyon işlemi ile kapların iç yüzeylerinin reaktivitesi en aza indirilir. Her kullanımdan önce, kontaminasyonu önlemek için kaplar dikkatlice temizlenmeli ve boşaltılmalıdır (Rudolph et al., 1990).

Paslanmaz çelik kaplara örnekleme atmosfer basıncının altında pasif örnekleme olabileceği gibi bir pompanın yardımıyla basınçlı olarak aktif örnekleme de olabilir. Analiz esnasında numune çelik kaptan kriyojenik tuzağa aktarılır. Kabul edilebilir analiz duyarlılığı elde edebilmek için özellikle eser miktardaki bileşenlerin izlenmesi gerekiyorsa soğuk tuzak veya kriyo odaklama cihazı kullanılarak numunenin konsantre edilmesi gerekmektedir (Muller & Oehme, 1990; Camel & Caude B', 1995).

Çelik kaplara numune alırken hava matrisinin tüm içeriği dikkate alınması gerekmektedir. Matris içerisindeki en önemli etken ortam havasındaki nemden gelen sudur. Yapılan çalışmalar, kaplardan polar ve apolar UOB'lerin geri kazanılmasında nem içeriğinin hayati rol oynadığını göstermiştir (Batterman et al., 1998; Kelly & Holdren, 1995; Ochiai et al., 2002; Pate et al., 1992). Apolar UOB'lere kıyasla çelik kabın iç yüzeyine daha yüksek afiniteleri bulunması nedeniyle polar UOB'ler su buharına daha fazla etkilenirler.

Bu yöntemin tuzaklama malzemesinde bozulma sorununun bulunmaması, nemin örnekleme üzerinde etkisinin bulunmaması gibi avantajlarının bulunmasının yanı sıra karışık numune alma aparatları gerektirmesi, örnekleme arasında ciddi temizlik prosedürünün gerekmesi, çelik kap basıncı ile ortam basıncı arasındaki farkın azalmasına bağlı olarak numune almanın sonuna doğru akışta azalma eğilimi görülmesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır (McClenny et al., 1991; Batterman et al., 1998).

Kanister: Kanister, tüm hava örneklerini toplamak ve depolamak için kullanılan bir örnekleme cihazıdır. Basınçlandırılabilir, böylece toplanan hava hacmini arttırır. İç metal yüzey üzerine saf bir krom-nikel oksit tabakası kaplanarak pasivasyon işlemi ile birçok organik bileşiğin kararlılığını ve depolama aralığını arttırmaktadır. Bu nedenle, ortam havası numunelerinin pasifleştirilmiş kanisterde toplanması ve saklanması, temsili hava numuneleri vermektedir (Hsu et al., 1991).

Gaz Örnekleme Torbaları: Plastik torbaların kullanımı basit ve ucuzdur, ayrıca farklı hacimlerde de olabilir (Kumar & Viden, 2007). Plastik torbalar yüksek saflıktaki azot veya helyum gazları ile doldurularak ve düşük basınç altında

boşaltılmasıyla temizlenir. Torbalar inert bir gaz ile doldurularak gece boyunca bırakılıp sızıntı yapıp yapmadığı kontrol edilir (Rudolph et al., 1990). Bazı torbalar belirli kimyasallara karşı geçirgen olabilir ve uzun süre depolandığında önemli miktarda numune kaybettiği gözlemlenebilir. Numuneleri torbalarda toplayabilmek için hava numunesinin bir pompa yardımıyla içeri aktarılması gerekmektedir. Bu durum ise kontaminasyon kaynağı oluşturabilir .

Farklı türde gaz örnekleme torbaları bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak Tedlar torbalar, ALTEF torbalar ve Çok Katmanlı Folyo torbalar verilebilir (Restek, 2022).

Birçok EPA test yönteminde önerilen Tedlar torbalar delinmelere karşı dayanıklıdır. Tedlar torbalar karbon monoksit, kükürt dioksit, hidrojen sülfür, radon ve merkaptanlar gibi yaygın olarak örneklenen gazların kimyasal bileşenlerinden etkilenmez. Fakat diğer taraftan Tedlar torbaların CO₂ ve O₂ için yüksek geçirgenlik oranları bulunması gibi kısıtlamaları vardır (Restek, 2022).

ALTEF torbalar, çoğu UOB ve birçok kükürt bileşiğini örnekleme için uygundur. Tedlar torbalarla karşılaştırıldığında ise CO₂, N₂ ve CH₄'e karşı daha düşük geçirgenliğe sahiptir. Bunun yanında ALTEF torbalar çoğu bileşik için Tedlar torbalarından daha geçirgendir. Ayrıca, ALTEF torbaları yüksek konsantrasyonlarda (>%30) keton ve ester örnekleme için uygun değildir. ALTEF torbaları UV ışınlarına karşı Tedlar malzemedenden daha az dirençlidir (Restek, 2022).

Çok Katmanlı Folyo torbalar H₂S'ü yeterince tutan tek torba malzemesidir. Bu tür torbalar düşük molekül ağırlıklı bileşikleri toplamak için idealdir. Çok Katmanlı Folyo torbalar O₂ ve CO₂'ye karşı çok düşük geçirgenliği olup UOB stabilitesi oldukça iyidir. Fakat, torba malzemelerinden kaynaklanan gürültüler nedeniyle çok düşük miktarda UOB'lerin toplanması için önerilmez (Restek, 2022).

2.5.2 Sorbent örnekleme

Hava örneklerindeki bileşenler bir adsorban yardımıyla toplandıktan sonra analiz edilebilirler. Bu amaçla içerisine uygun sorbentin doldurulduğu sorbent

tüpleri kullanılabilir. Bu yöntem sorbentler üzerinden numune alma paslanmaz çelik kaplara kıyasla daha fazla gaz hacminin toplanmasına izin verir. Ayrıca, sorbent tüplerinin kullanımı çelik kaplara göre daha kolaydır (Batterman et al., 1998). Numune matrisine ve toplanacak bileşiğe bağlı olarak uygun adsorbanların seçimi çok önemlidir. Uçucu olmayan ve güçlü bir şekilde adsorbe olan bileşikler için numune geri kazanımı analiz metodu için sınırlayıcı bir etkidir. Diğer yandan çok uçucu olan ve sorbent ile etkileşime girmeyen maddeler de tutunmadan adsorbandan geçebilir (Malgorzata Gawrys et al., 2001).

Adsorban üzerinde tutulabilen madde miktarı, basınç, sıcaklık, konsantrasyon, nem gibi ortam koşullarına, sorbent miktarına ve numune alma hızına bağlıdır (Kroupa et al., 2004; Chiang et al., 2001; Cal et al., 1996).

Sorbentlerin seçimi sırasında şu hususlara dikkat edilmesi gerekmektedir:

- Analitlerin geçiş sırasında tamamen tutulması gerekir. Birden fazla çeşitte veya daha yüksek miktarda adsorban kullanımı bu sorunun çözümü için kullanılabilir (Helmig & Greenberg, 1994; Baya & Siskos, 1996; Harper, 2000).
- Adsorban malzemelerin bozunmaya karşı dirençli olması gerekmektedir. Carbotrap B, Carbotrap C ve Carbosieve SIII bozunmaya karşı en dirençli adsorbanlardır (Helmig, 1996; Helmig & Greenberg, 1994).
- Örneklemeden önce ve sonra sorbentlerin kontaminasyon probleminden kaçınılması doğru sonuçların bulunması açısından önemlidir (Helmig, 1996).

Aktif Tüp Örneklemesi

Uygun tüplerde paketlenmiş adsorbanlar üzerinde numune alma pompası kullanılarak hem kısa hem de uzun vadeli numuneler toplanabilir. Gözenekli polimerler, moleküler elekler ve silika jel gibi bazı yaygın adsorbanlar bu tüplerde kullanılabilir. Aktif karbonlar, karbon nanotüpler, zeolit nanopartiküller ve metal

organik kafes yapılar BTEX analizlerinde kullanılan bazı adsorban türleridir (Lu et al., 2008; Seifi et al., 2011; Daifullah & Girgis, 2002; Lahoz-Martín et al., 2014).

Yüksek hacimlerde hava numunesi almasına ek olarak, aktif tüp numune almanın diğer bir avantajı ise birden fazla adsorban kullanılabilir. Bu sayede farklı numunelerin tutulması kolaylaşır. Farklı adsorbanlar ya tek bir numune tüpüne ya da inert bağlantılarla birbirine bağlanmış ayrı tüplere yerleştirilebilir (Gallego et al., 2010; Li et al., 2004).

Pasif Tüp Örneklemesi

Pasif örneklemme teknolojisi, kirleticilerin uzun vadeli olarak yerinde izlenmesine yönelik benzersiz avantajları nedeniyle, çevresel analiz alanında büyük önem kazanmıştır (Stuer-Lauridsen, 2005; Vrana et al., 2005; Kot et al., n.d.; Namieśnik et al., 2005). Pasif örneklemme, analit moleküllerinin numune matriksinden alıcı faza serbest akışına dayanan bir yöntemdir (Poole, 2007). Ortamlardaki analitlerin kimyasal potansiyellerindeki fark, analitlerin alıcı fazda zenginleşmesine ve izolasyonuna neden olur.

Pasif tüp örneklemenin düzenli kontrol gerektiren pahalı pompalara ihtiyaç duymaması ve düşük maliyetli olması gibi avantajları bulunmaktadır.

Birçok gaz halindeki kirletici için pasif difüzyon tüpleri ticari olarak mevcuttur (Batterman et al., 2002). Bu tüpler yaklaşık olarak bir kalemin boyutunda ve şeklinde olup şeffaf camdan yapılmıştır. Tedarik edildiğinde tüplerin her iki ucu da kapalıdır; numune almak için tüpün bir ucu açılır ve havaya maruz bırakılır (Nash & Leith, 2010). Tüpün bu ucu, kirletici örneklemme oranını sınırlayan bir difüzyon bariyeri içerir. Kirletici zamanla tüpün içine yayılıp reaksiyona girdikçe renkli bir leke oluşur ve uzar. Tüpün üzerinde eksenine dik bir dizi dairesel çizgi vardır. Bu çizgiler, üreticinin kalibrasyonuna karşılık gelecek şekilde ppm (milyonda bir)-saat olarak etiketlenmiştir. Maruziyet, lekenin uzunluğu ile karşılık gelen çizgi için ppm-saat cinsinden değerin eşleştirilmesiyle belirlenir.

2.6 Ön Deriştirme Yöntemleri

Hava düşük yoğunluklu bir matris olduğundan ve UOB'lerin düşük karışım oranları nedeniyle UOB analiz yöntemleri genellikle bir ön deriştirme yöntemi gerektirir. Ön deriştirme işlemi, numune alma ile eş zamanlı olarak veya sahada tam hava numunesi alındıktan sonra laboratuvar da yapılabilir.

Düşük konsantrasyon aralıklarında çalışırken genellikle iki farklı ön deriştirme yöntemi kullanılır: 1) Kriyojenik tuzaklama ile örnekleme 2) Pasif veya aktif adsorptif örnekleme (Demeestere et al., 2007).

Bu yöntemlere ilave olarak çözücü ekstraksiyonu, yenilikçi sorptif zenginleştirme yöntemleri ve membran bazlı teknikler de kullanılmaktadır.

2.6.1 Kriyojenik örnek zenginleştirme yöntemi

Genellikle soğutulmuş bir tüpten hava akışı geçirilerek uygulanan kriyojenik zenginleştirme yöntemi hava numunelerine özgün bir UOB zenginleştirme yöntemlerinden biri olmaya devam etmektedir (Demeestere et al., 2007). Bu teknik, iç mekan hava analizlerinde, şehir merkezlerindeki hava analizlerinde ve aşağı troposferdeki hava analizlerinde kullanıldığı tespit edilmiştir (Das & Aneja, 2003; Gautrois et al., 2003). Uygun kriyojenik zenginleştirme için su buharının uzaklaştırılması veya kontrolü gerekmektedir (Ochiai et al., 2003). Kriyojenik numune hazırlama çoğunlukla -150 ile -170 °C arasında tuzaklama sıcaklıklarının elde edildiği kriyojenik sıvıların yardımıyla yapılır. Bununla birlikte, lojistik etkileri nedeniyle, daha uygun soğutma sistemlerine ihtiyaç vardır. Örnek olarak, peltier tipi soğutma cihazları, kriyojenik zenginleştirme kapsamında değerlendirilebilir (Navazo et al., 2003). Bu sistemlerle ulaşılan sıcaklıklar +10 ila -30 °C aralığındadır. Bu şartlar altında, kriyojenik zenginleştirme yalnızca sorbent maddelerin yardımıyla mümkün olmaktadır. Bu yöntem kullanılarak etan, etilen, propan, propilen, izobütan, asetilen, *n*-bütan, *trans*-büten, *cis*-büten, 2-metilbütan, *n*-pentan, 2,2-dimetilbütan, 2-metilpentan, 3-metilpentan gibi analitlerin analizleri yapılmıştır (Schmidbauer & Oehme, 1986).

2.6.2 Sabit sorbentler ile UOB zenginleştirme yöntemleri

Hava içerisinde yer alan UOB'ler için aktif ve pasif numune alma ile katı sorbentler üzerinde UOB'lerin zenginleştirilmesi sık kullanılan bir numune hazırlama yöntemidir (Batterman et al., 2002). Aktif numune alma, bir tüp içindeki sorbent yatağından genellikle 10-100 mL/dakika aralığında belirli bir süre boyunca hava pompalanmasıyla gerçekleştirilir (Even et al., 2021). Pasif numune alma yönteminde ise sorbent malzeme gün içerisinde belirli bir süre havaya maruz bırakılır. Genellikle insanların dış ortam ve iç ortamda maruz kaldıkları UOB'leri değerlendirmek için pasif örnekleme yöntemleri tercih edilmektedir (Krylov et al., 2010).

Karbon moleküler elekler, grafitleştirilmiş karbon tanecikleri ve gözenekli organik polimerler gibi birçok farklı ticari sorbent malzeme bulunmaktadır (Baltussen et al., 2002; Dettmer & Engewald, 2002; Engewald, 2003). Sorbent malzemesini seçerken bazı önemli hususlar dikkate alınması gerekmektedir: 1) Hedef UOB, 2) Ekstraksiyon ve desorpsiyon sıcaklığında adsorpsiyon dengesi, 3) Reaktivite ve kontaminasyon oluşumu, 4) Özellikle polar bileşiklerin varlığında su adsorpsiyonuna bağlı girişimler, 5) Depolama kararlılığı

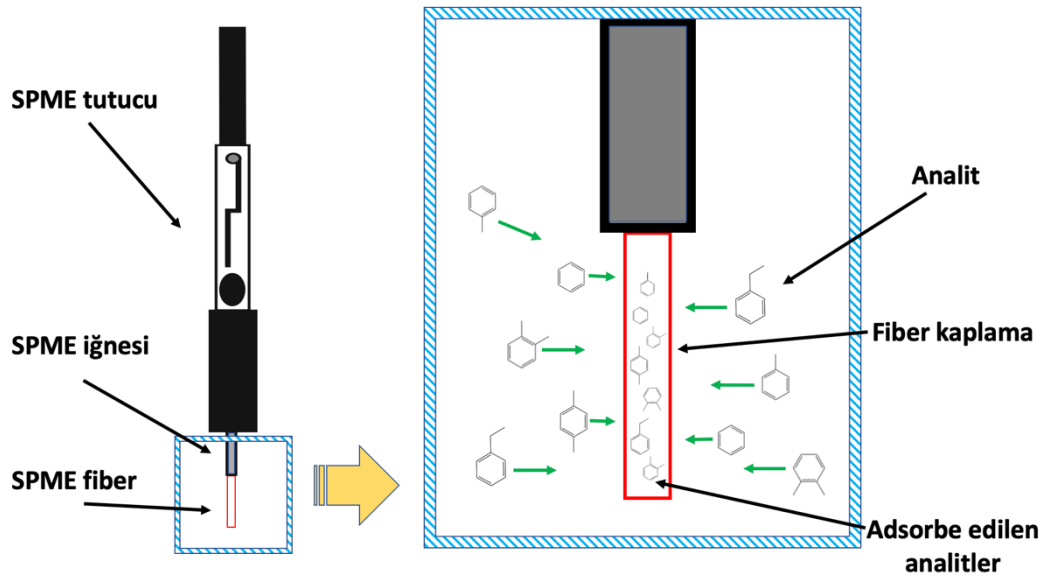
Sorbentlere adsorbe olan UOB'ler genellikle termal desorpsiyon ile desorbe edilir (Demeestere et al., 2007). Termal desorpsiyon yönteminin diğer yöntemlerle (kriyojenik ön deriştirme, katı faz mikroözütleme (Solid Phase Microextraction - SPME)) karşılaştırıldığında önemli bir dezavantajı oldukça uzun bir difüzyon yolu ile birlikte termal dirençtir. Bu nedenle desorpsiyon yavaş gerçekleşir. Kromatografik ayırım gerçekleşmeden önce analitler yeniden odaklanarak yüksek kromatografik pik çözünürlüğü elde edilebilir.

2.7 Katı Faz Mikroözütleme Tekniği

Katı faz mikroözütleme (Solid Phase Microextraction (SPME)), bir numunedeki eser miktarda analitin analizi için analitik kimyada kullanılan bir yöntemdir (Koziel & Pawliszyn, 2001). Numuneden ilgilenilen bileşikler adsorbe eden kimyasal bir malzeme ile kaplanmış küçük, katı bir fiber kullanılarak analiz

gerçekleştirilir. SPME uygulamalarında poli(dimetilsiloksan) (PDMS), PDMS/divinilbenzen (PDMS/DVB), karboksen/PDMS malzemeleri yaygın olarak kullanılan adsorban malzemeleridir (Souza Silva et al., 2013).

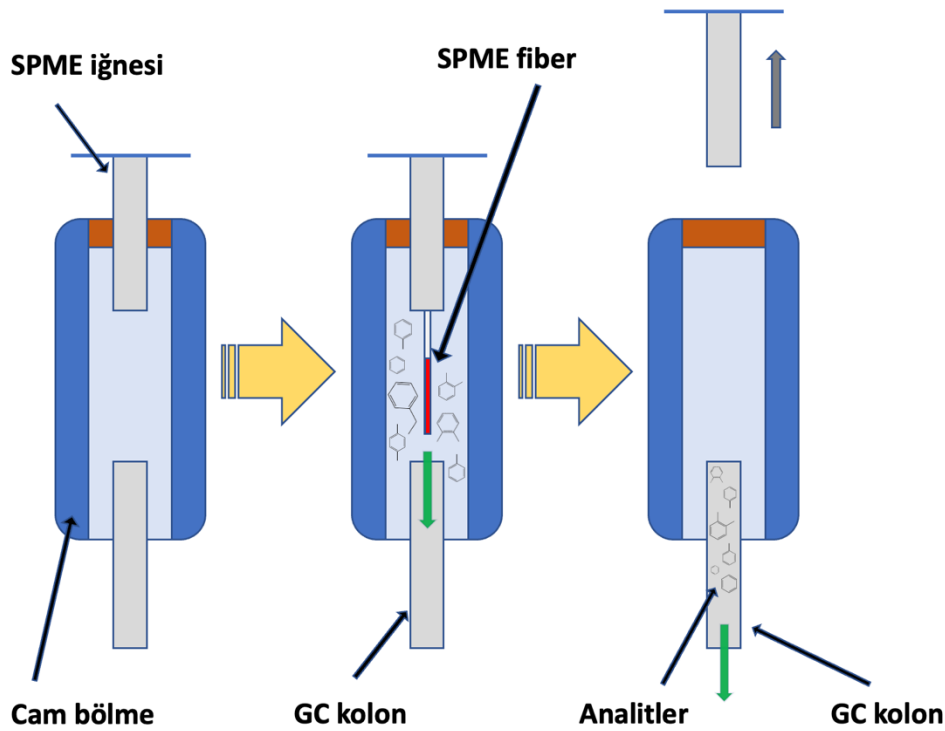
SPME cihazının iki temel bileşeni vardır: SPME tutucu ve SPME fiber düzeneği (Koziel & Pawliszyn, 2001). Fiber düzeneği, bir iğne içinde muhafaza edilen erimiş bir silika fiber üzerine kaplanmış ekstraksiyon malzemesini içerir (Şekil 2.1). Fiber kaplamanın uzunluğu 10 mm ile 20 mm arasında değişir ve kaplama kalınlığı 7 ila 100 μm arasındadır. SPME tutucu, adsorpsiyon bölgesini iğnenin içine ve dışına yönlendirmek için kullanılır. İğnenin iki temel görevi vardır: ilki SPME fiber kaplamayı korumak veya ekstrakte edilmiş analitleri korumak; diğeri ise fiberi bir kromatografi cihazının inlet bölgesine sokmak için septumu delmek.



Şekil 2. 1 SPME cihazı

SPME ile hava örneklemesinin gerçekleşebileceği iki mod veya fiber konumu vardır. İlk mod "açık" fiber örnekleme olarak adlandırılır ve fiber iğnenin dışındadır (Şekil 2.2). İkinci mod "geri çekilmiş" fiber örnekleme olarak adlandırılır ve fiber iğnenin içindedir. İkincisi uzun süreli örnekleme için kullanılırken, birincisi anlık örnekleme için kullanılır.

SPME örneklemesinden sonra, fiber iğnenin içine çekilir ve ardından hemen bir gaz kromatografinin enjektörüne aktarılır (Şekil 2.2) veya kapatılır ve daha sonra laboratuvarında analiz edilmek üzere bir soğutucuya yerleştirilir. Analiz sırasında iğne, SPME fiber kaplamananın taşıyıcı gaza maruz bırakıldığı ve tamamen desorbe edildiği ısıtılmış GC enjektörüne yerleştirilir. Tam desorpsiyon hızlıdır ve çoğu UOB için birkaç saniyeden uzun sürmez, ancak desorpsiyon süresi daha yüksek kaynama noktalarına sahip analitler için daha uzun olabilir. GC enjeksiyon/desorpsiyon adımı sonrasında, SPME fiber tekrar kullanılmaya hazırdır, yani kaplama tamamen desorbe olur ve temizlenir. Sonuç olarak SPME, hassasiyetin artmasını sağlar ve numune hazırlama ile ilgili hataları ortadan kaldırır.



Şekil 2. 2 GC inlet bölgesindeki SPME fiberin desorpsiyonu

Çevre dostu bir numune alma ve özütleme teknolojisi olarak, SPME uygulamalarının çoğu çevresel analizlere odaklanmıştır. SPME'nin çevredeki ilk uygulamaları, sudaki uçucu organik bileşiklerin, kalıcı organik kirleticilerin ve pestisitlerin belirlenmesi olarak karşımıza çıkmaktadır (Llompert et al., 2019). Bu ilk çalışmalarda polidimetilsiloksan (PDMS) kaplı fiberler kullanılmıştır. Son yıllarda, çevresel farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri dahil olmak üzere ortaya

ıkan kirleticileri belirlemek için SPME'ye dayalı analitik yöntemlerin geliştirilmesi büyük ilgi gören bir konu haline gelmiştir.

PDMS ve polidimetilsiloksan/divinilbenzen (PDMS/DVB) gibi ticari olarak temin edilebilen SPME fiberleri, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) analizlerinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Celeiro et al., 2018; Llompart et al., 2013). Pestisit tayini için SPME'ye dayalı uygulamaların sayısı da oldukça yüksektir (Vievard et al., 2022; Gionfriddo et al., 2020; Gong et al., 2022; Wang et al., 2022). Ayrıca gıdalardaki aromatik bileşiklerin tayininde (Ishizaki et al., 2010; Martin & Ruiz, 2007), polimerlerde ve katı numunelerdeki safsızlıkların tayininde (Hakkarainen et al., 2003), kandaki alkol veya ilaçların idrar ve serumdaki toksikolojik analizlerinde de SPME yöntemi başarıyla uygulanmıştır (Westland & Dorman, 2013; de Martinis et al., 2004; Kataoka & Saito, 2011; Kataoka et al., 2000).

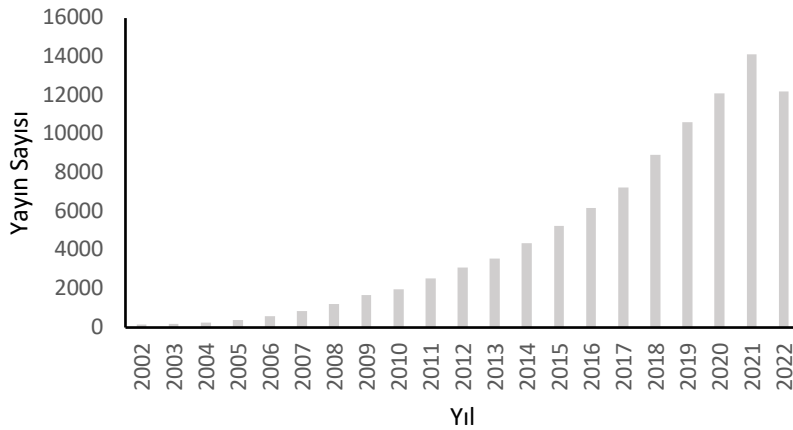
2.6 Metal Organik Kafes Yapılar

Geleneksel olarak kullanılan gözenekli malzemeler organik veya inorganik olabilmektedir (Sing, 2004). Organik gözenekli malzemeler arasında en yaygın kullanılanı aktif karbondur (Heidarinejad et al., 2020). Çözücünün uzaklaştırılması, suyun arıtılması, gazların ayrılması ve depolanması gibi birçok alanda gözenekli karbon malzemeler kullanılır. Aktif karbonların düzenli yapıları bulunmamaktadır, fakat bunun yanında yüzey alanları ve adsorpsiyon kapasiteleri oldukça yüksektir.

İnorganik gözenekli malzemeler, oldukça düzenli yapılara sahiptir. Bu yapılara örnek olarak zeolitler verilebilir (Weckhuysen & Yu, 2015). İnorganik gözenekli malzemelerin sentezinde karşılaşılan en önemli problemlerden biri üç boyutlu yapının çökme tehlikesidir (Frey, 2008). Sentez sonunda üç boyutlu yapının çökme durumu gözlemlenebilmektedir. Ayrıca zeolitlerin sentezinde karşılaşılan dezavantajlardan biri de eşitlilik. Genellikle sentez esnasında kullanılan elementlerde çok fazla farklılık bulunmamaktadır. Fakat diğerk taraftan bu tür inorganik gözenekli malzemeler ayırma ve kataliz uygulamalarında kullanılmaktadır (Kuppler et al., 2009).

Organik ve inorganik gözenekli malzemelerin avantajlı taraflarını kullanmak adına metal organik kafes yapılar (Metal Organic Frameworks – MOF) sentezlenebilir. MOF’lar kararlı, düzenli ve geniş yüzey alanlarına sahiptir.

Son zamanlarda metal organik kafes yapılara (MOFs) olan ilgi oldukça artmıştır. Bu bağlamda MOF’ların sentezlenmesi, karakterizasyonu ve uygulama alanlarının araştırılması konularındaki çalışmaların sayıları belirgin bir şekilde artış göstermiştir (Şekil 2.3). Bu malzemeler organik bağlayıcı molekül görevinde olan ligantlar ile uygun metallerin bir araya gelmesiyle sentezlenir (Yaghi et al., 2003). İstenilen özelliğe göre metaller ve ligantlar değiştirilebilir. MOF’ların bu özelliği sayesinde her yıl çok sayıda MOF sentezlenebilmekte ve incelenmektedir. Gaz depolama, ayırma, kataliz, adsorpsiyon, ilaç depolama gibi uygulama alanlarına sahip MOF’lar olağanüstü gözenekliliğe sahip olmaları nedeniyle dikkatleri üzerine çekmektedir (Zhou et al., 2012).



Şekil 2. 3 Başlıklarında “Metal Organik Kafes Yapılar (Metal Organic Frameworks)” terimini kullanan yayın sayısı (Web of Science, 2022)

2.6.1 MOF’ların sentezi ve yapıları

MOF’lar genel olarak nispeten düşük sıcaklıklarda organik ligantlar ve metal tuzlarının solvotermal reaksiyonu ile sentezlenir (Kitagawa et al., 2004). Ortaya çıkacak kafes yapının oluşmasında ligantın bağ açısı, uzunluğu, kiralitesi gibi özellikleri önemli rol oynar (Zhao et al., 2008). Buna ilave olarak metal iyonlarının belirli geometrileri oluşturma eğilimleri de MOF’un yapısını etkilemektedir

(Ockwig et al., 2005). MOF sentezinde genellikle kaynama noktası yüksek ve polar çözücüler kullanılır (dialkil formamidler, dimetil sülfoksit, asetonitril vb.). Sıcaklık, pH, reaktiflerin çözünürlüğü, metal tuzu ve ligantların konsantrasyonları gibi değerler MOF sentezinde kontrol edilmesi gereken en önemli parametrelerdir (Robson, 2008). Sentez aşamasında kristal yapıları büyütmek için optimum koşulların belirlenmesi gerekmektedir (Kim et al., 2001).

MOF'ların içerisindeki gözenekler konuk moleküllerin çıkarılması ile elde edilebilir (Sing et al., 1985). Genel olarak büyük gözenekli malzemeler kataliz uygulamaları için tercih edilir. Katalizde çoğunlukla mezogözenekli (20-500 Å arasındaki açıklık) ve makrogözenekli (500 Å'den büyük açıklıklar) malzemeler kullanılır. Mikro gözenekli malzemeler, gaz molekülleri ve gözenek duvarları arasında güçlü etkileşimlere neden olan 20 Å'den daha küçük gözeneklere sahiptir. Gaz depolama ve gaz ayırma uygulamalarında genellikle mikro gözenekli malzemeler kullanılmaktadır (Kuppler et al., 2009).

2.6.2 MOF'ların kullanım alanları

Hidrojen ve metan gazı depolama: Gözenekli bir adsorbanla doldurulmuş bir tank ile gazlar çok daha düşük basınçta depolanabilir. Böylece, daha güvenli ve daha ekonomik bir gaz depolama yöntemi sağlayarak yüksek basınç tankları ve çok kademeli kompresörlerden kaçınılabilir. Aktif karbon, karbon nanotüpler ve zeolitler gibi gözenekli adsorbanlar üzerinde birçok gaz depolama çalışması yapılmıştır (Morris & Wheatley, 2008). MOF'ler, ayarlanabilir gözenek geometrileri ve esnek çerçeveleri nedeniyle gaz depolama alanında da adsorban malzeme olarak kullanımı oldukça ilgi çekmektedir. Alternatif teknolojilerin kullanımıyla fosil yakıtlara olan küresel bağımlılığı azaltma ihtiyacı, hidrojen ve metan gazlarının depolaması konusu popüler hale gelmiştir (Kuppler et al., 2009). Mevcut hidrojen depolama teknikleri, yüksek basınçlı tankların veya kriyojenik tankların kullanımını içerir. Bu yöntemleri kullanmak hem pahalı ve tehlikeli olabilmektedir. MOF'ların sahip oldukları gözenekli yapıları ve geniş yüzey alanları nedeniyle alternatif bir adsorban olarak dikkat çekmektedir. Bu kapsamda 2003 yılında ilk MOF tabanlı hidrojen depolama çalışması bildirilmiştir (Rosi et al., 2003).

Doğal gaz, araçlar için yakıt olarak kullanılan alternatif bir enerji kaynağıdır. Doğal gazın ana bileşeni metandır (>%95), geri kalanı ise etan, azot, karbondioksit ve diğer hidrokarbonların karışımıdır (Menon & Komarneni, 1997). MOF'lar kullanılarak ilk kez metan gazı depolama çalışmaları ise 1997 yılında bildirilmiştir (Kondo et al., 1997).

Seçici gaz adsorpsiyonu: Seçici gaz adsorpsiyonu için tüm malzemeler iki ana kritere göre seçilmektedir. Bunlar adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi ve adsorbanın bir analit için seçiciliğidir (Li et al., 2009). Bu özellikler, adsorpsiyon sırasındaki denge basıncı ve sıcaklığı kadar adsorbanın kimyasal bileşimi ve yapısı tarafından da belirlenmektedir. Gaz ayırma yolu açabilen seçici gaz adsorpsiyonu için kullanılabilen malzemelerden birisi de MOF'lardır.

Endüstriyel uygulamalarda alkan izomerlerinin doğal gaz içerisinde ayrılması önemli bir süreçtir. MOF-508'in gaz kromatografik teknikleri kullanarak bu tür alkanları ayırmak için kullanılabileceği gösterilmiştir (Chen et al., 2006). Üç boyutlu (3D) sütunlu katman, izomerler ve kafes yapının gözenekleri arasındaki van der Waals etkileşimindeki fark nedeniyle dallı alkanların geçmesine izin verirken doğrusal olanları adsorbe ederek doğrusal ve dallı alkanları seçici olarak ayırmak için gerekli yapıyı sağlamaktadır.

Kataliz: Gözenekli malzemeler olarak, MOF'ların katalizde oldukça yararlı olduğu kanıtlanabilir (Kuppler et al., 2009). Teorik olarak, MOF'lerin gözenekleri, belirli katalitik uygulamalar için optimizasyona izin veren sistematik bir şekilde uyarlanabilmektedir. MOF'ların yüksek metal içeriğinin yanı sıra, en büyük avantajlarından biri, malzemenin oldukça kristalli yapısı nedeniyle aktif bölgelerin nadiren farklı olmasıdır. Kataliz, bu tür malzemelerin en umut verici uygulamalarından biri olmasına rağmen, bugüne kadar sadece birkaç örnek bildirilmiştir (Alkordi et al., 2008; Schröder et al., 2008; Isaeva & Kustov, 2010).

Zou ve arkadaşları alkali metal iyonları (Na^+) ile köprülenmiş ayrı bir metal-organik kübik yapı bloğu $[\text{Ni}_8\text{L}_{12}]^{20-}$ ($\text{H}_3\text{L} = 4,5\text{-imidazolkarboksilik asit}$) kullanarak 3D fonksiyonel MOF sentezlemiştir (Zou et al., 2006). Bu MOF, CO'nun CO_2 'ye oksidasyonu için kararlı katalitik aktivite sergilemiştir.

Lüminesans ve sensör uygulamaları: MOF'ların lüminesans malzemeler olarak potansiyel kullanımı, büyük ilgi uyandırmaktadır (Allendorf et al., 2009;

Janiak, 2003). Bu malzemeler, lüminesans metal iyonları veya kümeleri ile organik ligantların veya özel konuk moleküllerin birleştirilmesiyle hazırlanabilmektedir.

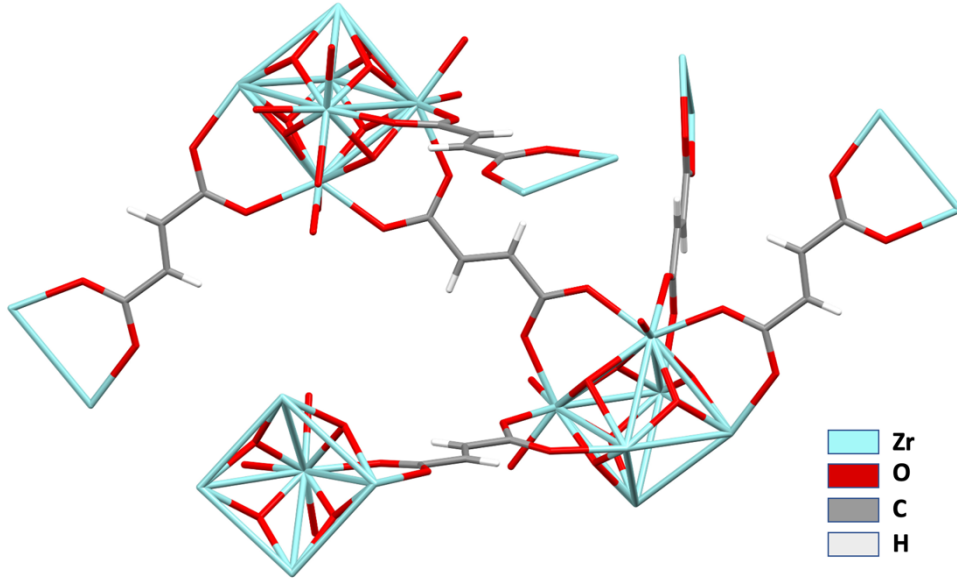
Lantanitler, koordinasyon çeşitliliği ve lüminesans özellikleri nedeniyle MOF sentezlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kafes yapıya lantanit metal komplekslerinin dahil edilmesi yoluyla fotofiziksel özelliklere sahip MOF'un sentezlenmesi için çalışmalar yapmıştır (Chandler et al., 2006).

Boyut veya şekil seçici adsorpsiyon özellikleriyle birlikte lüminesans özelliklere sahip olan MOF'lar, sensör uygulamalarında da kullanılabilir (Suh et al., 2008).

İlaç depolama ve dağıtım: Geleneksel ağızdan uygulanan ilaçların kontrollü bir salım hızında ilaç vermedeki yetersizliği nedeniyle ilaç salımı için yeni yöntemlerin geliştirilmesi ihtiyacı doğmuştur. Geliştirilmiş ilaç salımı sistemleri arasında polimerik tabanlı sistemler, lipozom tabanlı sistemler, mikro gözenekli zeolitler, mezo gözenekli silikon ve diğer mezo gözenekli malzemeler yer almaktadır (Salonen et al., 2008; Rimoli et al., 2008; Vallet-Regí et al., 2007). Bu farklı dağıtım yolları, organik sistemler ve inorganik sistemler olarak sınıflandırılır. Organik sistemlerin kontrollü bir salım mekanizması bulunmamaktadır (Freiberg & Zhu, 2004; Soppimath et al., 2001). İnorganik dağıtım malzemeleri, düzenli gözenekli yapıları nedeniyle adsorbe edilen ilaçları kontrollü bir oranda iletebilir, ancak daha düşük bir yükleme kapasitesine sahiptirler (Horcajada et al., 2006; Muñoz et al., 2003).

2.7 MOF-801

MOF-801, üç boyutlu (3D) yapıyı vermek için fumarat bağlayıcı ile köprülenen Zr_6 düğümlerinden oluşan tipik bir mikro gözenekli Zr tabanlı MOF'dur (Solovyeva et al., 2018a). MOF-801, 5,6 Å ve 4,8 Å boyutunda kristalografik olarak bağımsız iki tetrahedral kafes boyutuna ve 7,4 Å boyutunda bir oktahedral kafes boyutuna sahiptir (Iacomi et al., 2019). MOF-801, $Zr_6O_4(OH)_4(fumarat)_6$ formülü ile Zr-MOF'ların en küçük üyesidir.



Şekil 2. 4 MOF-801 yapısı

MOF-801, Zr(IV) düğümlerinde bol miktarda hidroksil grubu yer aldığından, hidrofilik adsorpsiyon bölgelerine sahiptir (Choi et al., 2018). MOF-801, yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle hidrojen (Butova et al., 2021a), CO₂ (Chen et al., 2020) ve su (Choi et al., 2018; Solovyeva et al., 2018a; Butova et al., 2021a) depolama amaçları için kullanılmıştır. Fakat SPME uygulamalarında MOF-801 malzemesinin kullanıldığı herhangi bir çalışma tespit edilmemiştir. BTEX'in hava örneklerinden adsorpsiyonu için umut verici bir sorbent olabileceğinden dolayı MOF-801 maddesi bu çalışmada SPME uygulamasında adsorban olarak kullanılmıştır.

2.8 BTEX Tayin Yöntemleri

BTEX, eser seviyelerde bile oldukça toksik uçucu organik bileşiklerdir (Masih et al., 2016). Akciğer dokusu ve cilt dokusu yoluyla insan vücuduna kolayca emilir. Son derece hassas, doğru ve spesifik belirleme yöntemlerinin oluşturulması önemlidir. Son zamanlarda, BTEX'in miktar tayini için kullanılan yöntemler, kütle spektrometresi (MS), alev iyonizasyon dedektörleri (FID) gibi çeşitli dedektörlerle birleştirilmiş gaz kromatografisi (GC) ile çeşitli sensörler veya diyot dizisi dedektörü ile birleştirilmiş sıvı kromatografisi (LC) yöntemleri kullanılmaktadır (Yu et al., 2022).

Gaz kromatografisi: GC üstün ayırma verimliliğine sahiptir ve organik reaktifler gerektirmez (Frysinger et al., 1999). Çeşitli numune matrislerinde UOB'lerin kalitatif ve kantitatif tayini için etkili bir araçtır. GC'de, ayırma için kolon seçimi çok önemlidir. BTEX'in ayrılması için farklı kolonlar kullanılmıştır. Bir sıvı faz ile kaplanmış erimiş silika kılcal kolonlar en yaygın olarak kullanılan kolon türüdür (Chary & Fernandez-Alba, 2012). BTEX ayırımında sıklıkla DB-5 (Khajeh et al., 2015; Es'haghi et al., 2011; de Crom et al., 2010), HP-1 (Criado-García et al., 2015), OV-624 (Cavalcante et al., 2010; Fernandes et al., 2014) ve Rtx-5MS (Bianchin et al., 2012) gibi silikon bazlı kolonlar kullanılır ve tamamı %100 polidimetilsiloksan içerir. LC'den farklı olarak, GC'de genellikle ayırma kolonları olarak orta ila yüksek polariteli kılcal kolonlar kullanılır. BTEX numunesi kapiler kolon üzerinde ayrıldıktan sonra MS'de elektron iyonizasyonu (EI) gerçekleştirilir. Bu iyon kaynağının kullanılmasının ön koşulu, hedeflerin gaz haline geçirilmesidir. EI kaynağı, uçuculuğu zor veya termal olarak kararsız numuneler için uygun değildir. EI spektrumu, zengin yapısal bilgi, yani bileşiğin (Bian et al., 2021) parmak izi spektrumu sağlar. Numune, buharlaşmadan sonra iyonizasyon odasına girer, burada yüksek enerjili elektronlar tarafından vurulur ve elektronlar tarafından iyon oluşturmak üzere aktarılan enerjinin bir kısmını kütle analiz cihazına kabul eder. GC-MS, MS dedektörünün seçici iyon izleme (SIM) modu tarafından sağlanan yüksek hassasiyet ve seçicilik nedeniyle en popüler teknolojilerden biri haline gelmiştir. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında MS, en düşük LOD'ye, en geniş doğrusal aralığa ve tatmin edici tekrarlanabilirliğe ulaşabilir.

Sensörler: BTEX bileşiklerinin saptanması ve ayırt edilmesi için en yaygın kullanılan teknik, çeşitli dedektörlerle birleştirilmiş GC'dir. GC yöntemi yüksek seçiciliğe ve iyi güvenilirliğe sahip olmasına rağmen, GC tabanlı yöntemlerin, karmaşık çalışma mekanizması, kullanılan cihazların hantallığı, yüksek güç tüketimi ve yavaş hız nedeniyle sahada gerçek zamanlı tespit için kullanılması zordur. Bu nedenle, son zamanlarda BTEX bileşiklerini belirlemek için çeşitli sensörler kullanılmaya başlanmıştır. Bu sensörler arasında kuvars kristali mikro terazi (QCM) tabanlı sensörler (Xu et al., 2018; Ma et al., 2020; Rushi et al., 2014), gözenekli kafes tabanlı sensörler (Zhang et al., 2014; Lian & Yan, 2016), yüzey akustik dalga sensörleri (Sothivelr et al., 2016) ve optik sensörler (Emmandi et al.,

2014; Revalde et al., 2015) bulunmaktadır. GC'lerden farklı olarak, sensörler genellikle taşınabilirdir. Ayrıca daha az güç tüketirler, daha basit ve daha hızlı çalışırlar. Gaz sensörleri, düşük maliyetli, kompakt boyutlu, kolay üretimi, sahada taşınabilir ve basit ölçüm elektroniği nedeniyle UOB tespitinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Paul Choudhury et al., 2020). Algılama malzemelerinin morfolojisi ve yapısı, gaz difüzyon hızına karar verdiği için sensörlerin performansını etkileyebilir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar

Deneyisel çalışmalarda kullanılmak için satın alınan tüm kimyasal maddeler ve çözücüler analitik saflıktadır. O-ksilen (%99 saflıkta) ve p-ksilen (%99 saflıkta) kimyasalları Alfa Aesar firmasından satın alınarak kullanılmıştır. Etilbenzen (%99,8 saflıkta) Acros Organics firmasından, toluen (%99,9 saflıkta) ise Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Denemelerde kullanılan benzen Merck firmasından temin edilmiştir. Kaplama işlemlerinde kullanılan iki bileşenli epoksi yapıştırıcı (LOCTITE EA 9492) ise Henkel firmasından satın alınarak kullanılmıştır. Gaz standartları Linde marka azot gazı (%99,999 saflıkta) kullanılarak hazırlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak Linde marka helyum (%99,999 saflıkta) gazı kullanılmıştır. Hava numuneleri ve standart çözeltiler Supelco firmasından satın alınan Tedlar torbaları içerisinde hazırlanmıştır. Gaz tip şırıngalar ise SGE firmasından temin edilmiştir. Fiber yapımında kullanılan 0,643 mm çapındaki 316 tip paslanmaz çelik tel ticari bir firmadan satın alınmıştır. Analitlerin gaz kromatografisi analizleri, Agilent DB 1701 kolonu ile yapılmıştır. Hava numuneleri New Cosmos Electric firmasından satın alınan gaz transfer pompası ile hazırlanmıştır.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen MOF-801 maddesinin termal kararlılığını değerlendirmek için Diamond TG/DTA (PerkinElmer) ile termal gravimetrik (TG) analiz yapılmıştır. Kızılötesi (Infrared, IR) spektrumlar, Perkin Elmer Spectrum100 FT-IR spektrometre kullanılarak kaydedilmiştir. Toz X-ışını kırınım desenleri, Panalytical Emperian X-ışını kırınım ölçeri ile toplanmıştır. MOF-801'in yüzey alanı ve gözenek boyutu, Micromeritics Gemini VII adsorpsiyon analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) görüntüleri GeminiSEM 500 ile yapılmıştır. SPME yönteminin kromatografik analizleri gaz kromatografisi kütle spektrometresi (Agilent GC-MS / 7890B-5977) sistemi ile gerçekleştirilmiştir. RADWAG AS 220/C/2 marka analitik terazi kullanılarak BTEX standartları hazırlanmıştır. Hava numunelerinin nem

ölçümleri Unit UT333S cihazı ile yapılmıştır. MOF-801 maddesinin sentezinde MMM Medcenter VENTICELL 55 – EVO marka etüv kullanılmıştır.

3.3 MOF-801 Sentezi

MOF-801'in sentezi aşağıda belirtilen prosedüre göre gerçekleştirilmiştir (Furukawa et al., 2014). Bunun için formik asit/DMF (5,3 mL/35 mL) çözücü sistemi içinde $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (0,23 g / 0,70 mmol) ve fumarik asit (0,081 g / 0,70 mmol) karışımı 50 mL'lik bir cam şişeye (50 mL Schott Duran-Laboratuvar Şişesi, max. 180 °C sıcaklığa dayanıklı kırmızı GL 32 Schott kapaklı) yerleştirilmiştir. Daha sonra 120 °C'de bir gün etüvde (MMM Medcenter VENTICELL 55 - EVO line sıcaklık programlı ve hava sirkülasyonlu etüv) bekletilmiştir. Bir gün sonunda etüv sıcaklığı programlı olarak dakikada 5 °C azaltılarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Oluşan renksiz toz kristaller süzgeç kağıdından (mavi bant ISOLAB Kantitatif Filtre Kağıdı 110 mm) cam hunili süzme düzeneği ile süzölmüştür. Elde edilen ürün sırasıyla üç kez 20 mL DMF ile ve üç kez 50 mL susuz metanol ile yıkanmıştır. Fumarik asite dayalı ürün verimi 0,10 g; % 63 olarak bulunmuştur.

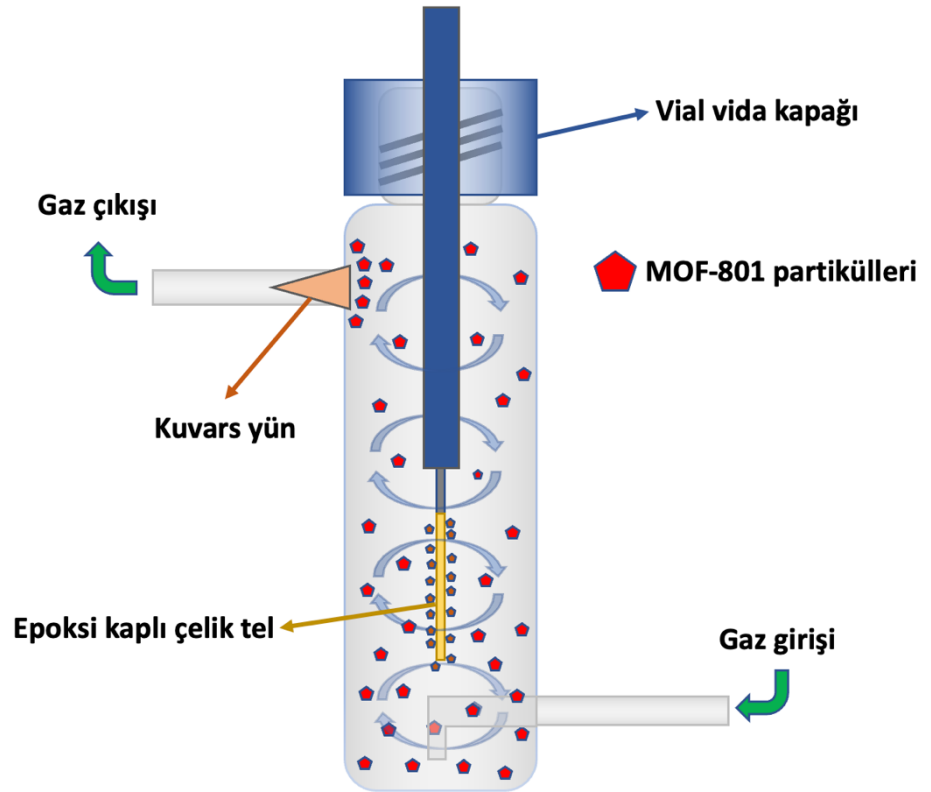
3.4 MOF-801 Kaplı SPME Fiberlerinin Hazırlanması

MOF kaplı fiberlerin hazırlanmasında 643,6 ($\pm 0,5$) μm 316 tip paslanmaz çelik tel kullanılmıştır. İlk olarak, paslanmaz çelik tel konsantre HCl ile 65°C'de 50 dakika boyunca aşındırma işlemi yapılarak daha ince hale getirildi. İşlem sonunda çelik tel 156,7 ($\pm 1,6$) μm 'ye kadar inceltirilmiştir. Bu sayede kaplama işleminden sonra fiberde herhangi bir deformasyon olmadan şırınga iğnesinin deliğinden geçebilmesi sağlanmıştır. Daha sonra çelik telin yüzeyinde HCl tamamen giderilinceye kadar sırasıyla saf su ve metanol ile birkaç kez yıkama işlemi yapıldı ve ardından azot atmosferinde kurutuldu. İnceltelen çelik telin yüzeyine MOF'u kaplamak için yüksek sıcaklığa dayanıklı iki bileşenli epoksi yapıştırıcı kullanıldı.

İki bileşenli epoksi yapıştırıcı üretici firma önerisine göre 1:2 (v/v) oranında karıştırılmış ve metanol içerisinde 1:4 (m/m) oranında çözölmüştür. Bu aşamadan sonra, inceltelen telin 1,5 cm'lik kısmı, yapıştırıcı içeren çözeltiye batırılarak yavaşça çıkarılıp epoksi yapıştırıcı ile kaplanması sağlanmıştır. Ardından MOF

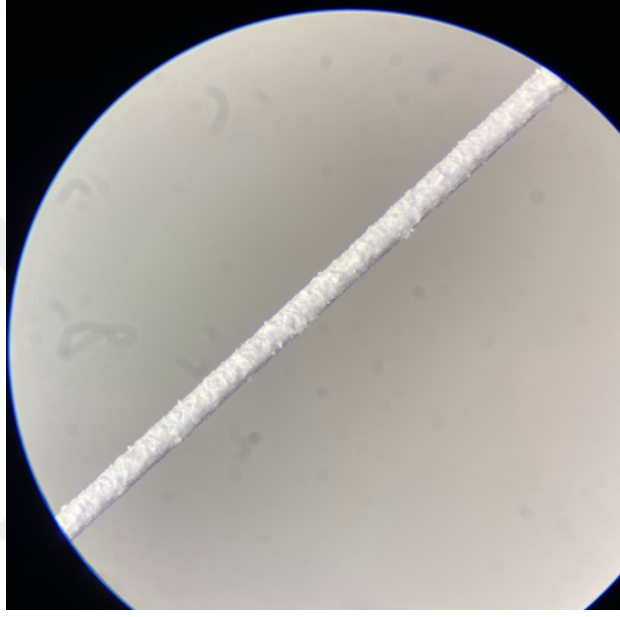
kaplama işleminden önce yapıştırıcıdaki çözücünün iyice buharlaşması için 20 dakika beklendi. Ardından MOF-801 kaplama adımına geçildi.

Bu amaçla kaplama işleminden önce MOF-801 malzemesi etüv içerisinde 110°C 'de 3 saat bekletilerek neminin uzaklaştırılması sağlandı. Sonrasında da homojen kaplamayı gerçekleştirmek için Şekil 3.1'de gösterilen özel olarak üretilen vida kapaklı cam şişenin içerisine MOF-801 aktarılmıştır. Ardından 250 mL/dk akış hızında azot gazı dipteki MOF-801'e doğru vialin tabanının tam merkezine püskürtülerek malzemenin homojen bir toz bulutu halinde dağılması ve yapıştırıcı kaplanmış telin üzerine yapışması sağlandı. Bu esnada kaplanmayan malzemelerin azot akışı ile vialden kaçışını engellemek için kuvars yün sıkı bir şekilde vialin çıkışına yerleştirilmiştir. Bu sayede kaplanmayan malzemelerin geri kazanımı sağlanarak bir sonraki denemede kullanılmıştır.



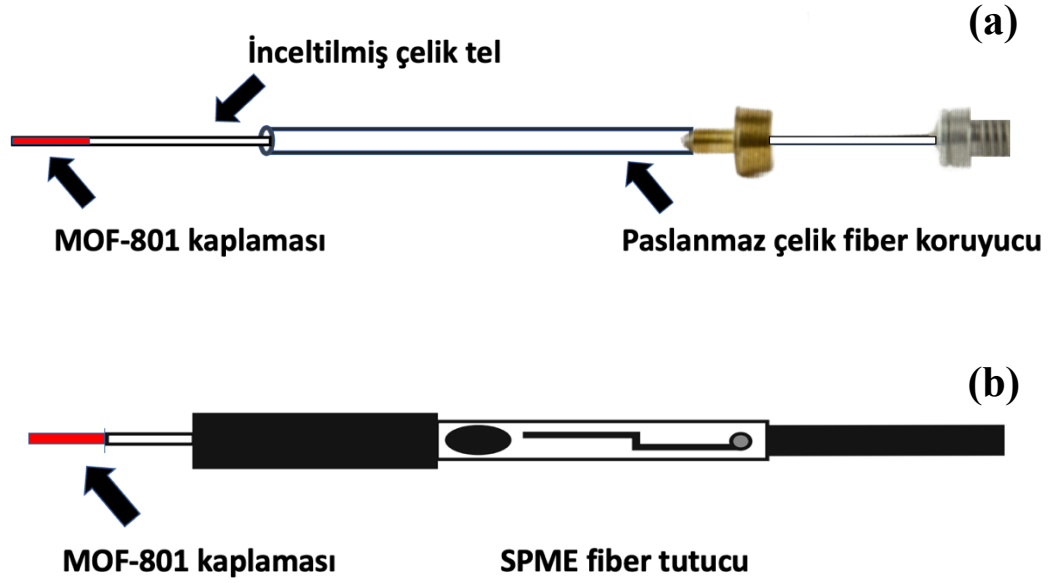
Şekil 3. 1 Kaplama işleminin gerçekleştirildiği özel olarak üretilen vida kapaklı cam şişe

Azot gazının 10 dakika sürekli akışı ile fiber yüzeyinin tamamen kaplanması sağlanmıştır. Kullanılacak fiberin yüzeyinin tamamen MOF-801 ile kaplanması kritiktir. Bu sebeple yüzeyin tamamen kaplanıp kaplanmadığı ışık mikroskobu ile kontrol edilmiştir. Laboratuvar ortamında üretilen SPME fiberin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü Şekil 3.2’de verilmiştir. Uygun olan fiberler epoksi yapıştırıcının kürlenmesi için kaplama yapılan fiberler oda sıcaklığında ağzı kapalı bir kap içerisinde 24 saat boyunca bekletildi.



Şekil 3. 2 MOF-801 kaplı SPME fiberin optik mikroskop altındaki görüntüsü.

Son olarak, MOF kaplı tel, ticari SPME fiber ticari SPME fiber gövdesine yerleştirildikten sonra ticari SPME manuel holder’a monte edildikten sonra SPME fiber ölçüm sistemi tamamlanmıştır (Şekil 3.3). Fiber denemelerde kullanılmadan önce 250°C'ye ayarlanmış GC giriş portunda 1 saat boyunca koşullandırılarak üzerindeki safsızlıklar giderildikten sonra denemelerde kullanılmıştır.



Şekil 3. 3 MOF-801 kaplı SPME fiberin a) ticari fiber gövdesine b) manuel tutucuya montajı.

3.5 BTEX Standartlarının Hazırlanması

Literatürde yer alan tekniğe göre gravimetrik yöntemle sıvı standart BTEX karışımı hazırlandı (Milton et al., 2011). Bu amaçla uygun miktarda BTEX standardından ayrı ayrı kapalı bir kaba eklenerek bir analitik terazide tartılarak bir sıvı standart karışımı hazırlanmıştır. Karışımdaki her bir bileşenin kütlece yüzdeleri hesaplanan standart etiketlenerek karanlık ortamda ve -20°C 'de saklanmıştır. Ardından ihtiyaca göre uygun miktarda sıvı standartları tedlar torbalara eklenerek stok gaz standartları hazırlanmıştır. Bu amaçla uygun hacimde azot Tedlar torbaya alındıktan sonra içine uygun miktarda sıvı BTEX standardından ilave edilerek buharlaşması sağlanır. Homojen bir çözelti elde edilene kadar 10 dakika boyunca beklenerek homojen bir gaz standardının hazırlanması sağlanır. Ardından uygun hacimdeki stok gaz standardı gaz tip bir şırınga ile başka bir Tedlar torbasına aktarılmasıyla uygun derişimdeki daha seyreltik BTEX gaz standartları hazırlandı.

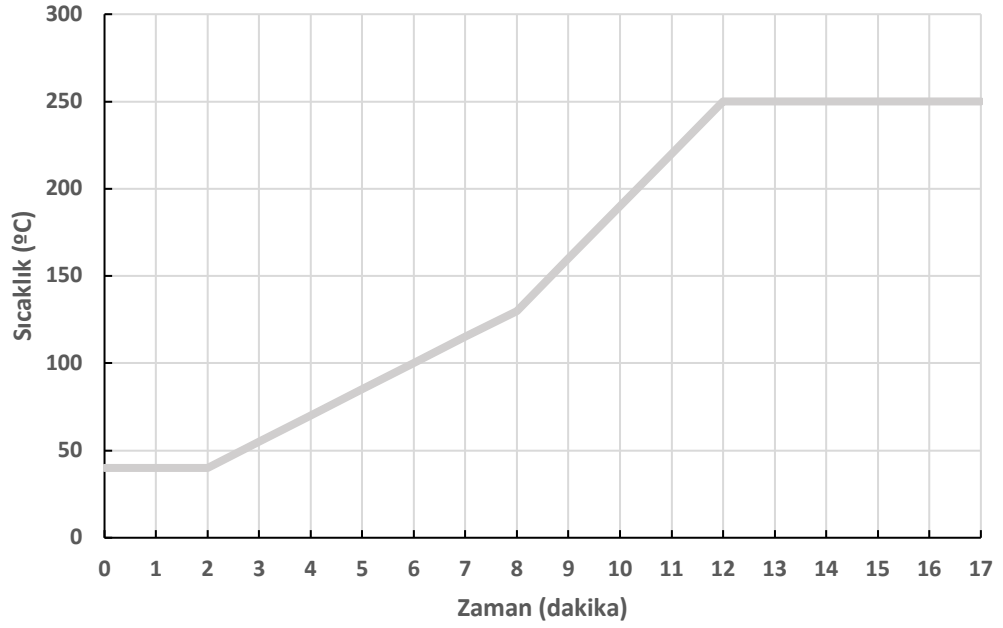
3.6 SPME Prosedürü

Denemeler neticesinde MOF-801 kaplı SPME fiberlerin performansının adsorpsiyondan önce ön koşullandırma yapıldığında performansının ciddi oranda arttığı görülmüştür. Bu sebeple her örnekleme adımından önce GC inlet bloğunda 250°C'de 15 dakika boyunca tutularak ön koşullandırma işlemi yapılmıştır. Ardından ön koşullandırılması tamamlanmış MOF kaplı SPME fiberi, gaz faz BTEX içeren Tedlar torbaya yerleştirilerek örnekleme adımına geçilmiştir. Fiber 15 dakika boyunca numuneye maruz bırakıldıktan sonra, fiberin yüzeyine adsorbe olan BTEX'in termal desorpsiyonu için GC inlet portuna yerleştirilmiştir. Bu amaçla fiber, 250°C'ye ayarlanmış GC inlet portunda 3 dakika bekletilerek desorpsiyon işlemi tamamlanmıştır.

Örnekleme adımı tamamlandıktan sonra kullanılan Tedlar torbaların temizliği için Tedlar torbası azot gazı ile doldurulup vakum pompası ile tamamen boşaltılarak gerçekleştirilmiştir. Tedlar torbalarının tamamen temizlenebilmesi için bu işlem en az beş kez tekrar edilmiştir.

3.7 Gaz Kromatografi Metodu

BTEX bileşenlerini kromatografik olarak en iyi bir şekilde ayırmak için aşağıda yer alan sıcaklık programı uygulanmıştır. Başlangıç sıcaklığı olan 40°C'de iki dakikalık bekletildikten sonra 15°C/dk artışlarla 130°C'ye çıkılmış ve ardından 30°C/dk'lık artışlarla 250°C'ye ulaşma ve bu sıcaklıkta 5 dakika beklenmiştir. Toplam analiz süresi 17 dakikadır (Şekil 3.4). Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır ve optimum akış hızı 1 mL/dakika belirlenmiştir. "Splitless" inlet modunda çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 3. 4 BTEX analizinde uygulanan GC sıcaklık programı

3.8 Hava Örnekleri Analizi

1 L hava örneği, gaz transfer pompası ile boş Tedlar torbasına aktarıldı ve Bölüm 3.6'ya göre SPME fiberi ile örneklendikten sonra GC analizi gerçekleştirilmiştir.

3.9 Yöntemin Validasyonu

Saptama sınırı (LOD: Limit of Detection), $LOD = 3.sd/S$ formülü kullanılarak hesaplandı. Belirtme sınırı ise (LOQ: Limit of Quantification), $LOQ = 10.sd/S$ formülü kullanılarak hesaplandı. Burada yer alan "sd" standart sapmayı, "S" ise kalibrasyon grafiğinden elde edilen eğimi ifade etmektedir (Sharma et al., 2018).



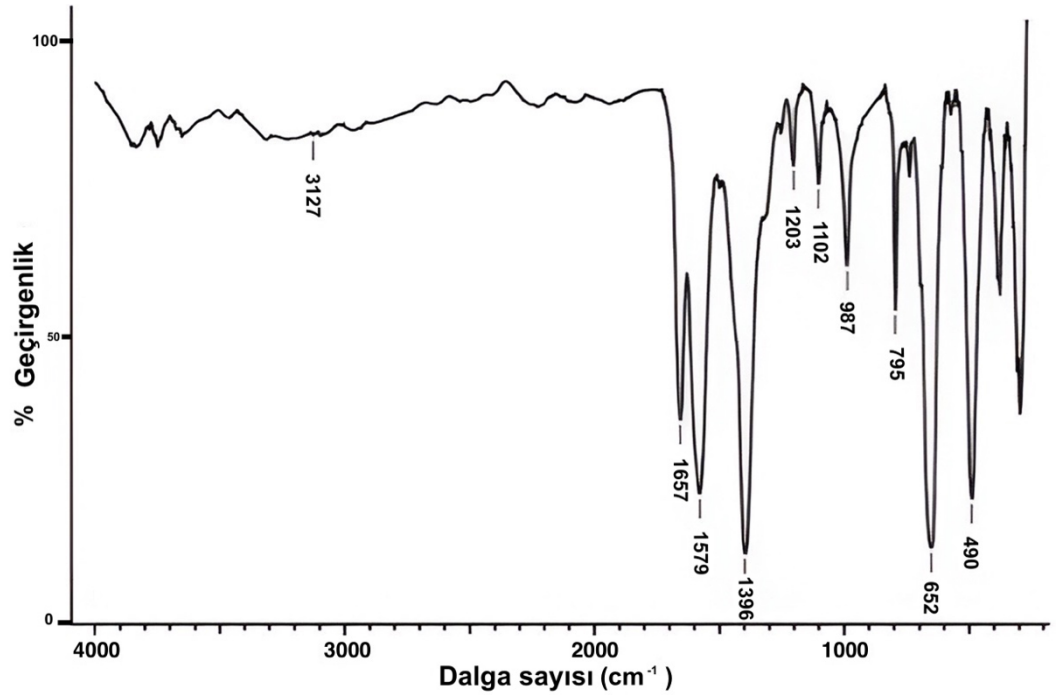
4. SONUÇLAR

4.1 MOF-801'in Adsorbanının Karakterizasyonu

Sentezlenen MOF-801'in fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ortaya çıkarılması SPME uygulamaları için oldukça önemlidir. Bu amaç doğrultusunda MOF-801 maddesinin FTIR, TGA, XRD ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.1 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) analizi

MOF-801'in kimyasal yapısının analizi ATR-FTIR yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. MOF 801'in FTIR spektrumu Şekil 4.1'de gösterilmektedir. 1396 cm^{-1} ve 1579 cm^{-1} 'de gerçekleşen simetrik ve asimetrik gerilmeler karboksilat gruplarının varlığını göstermektedir (Li et al., 2017). 490 cm^{-1} ve 652 cm^{-1} 'deki absorpsiyonlar ise Zr-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Li et al., 2017). 3127 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı, fumarik asit için karboksilik OH'in gerilme titreşimini göstermektedir (Li et al., 2017). Elde edilen bu sonuçlar, daha önce bildirilen MOF-801 IR spektrumları ile oldukça uyumludur (Li et al., 2017).

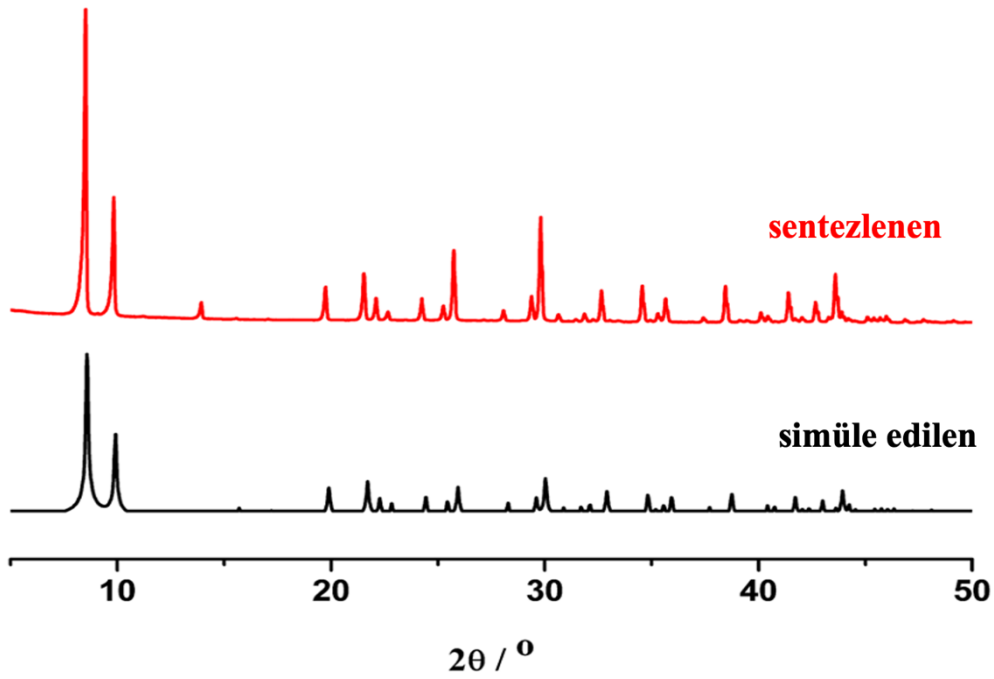


Şekil 4. 1 MOF-801 maddesinin IR spektrumu

4.1.2 X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD) analizi

X-ışını kırınım yöntemi, maddenin kimyasal yapısının kalitatif analizi için uygun yöntemlerden birisidir. Bu yöntem malzemenin kırınım deseni ile numuneyi kolayca tanımlanabilir.

Malzemenin faz saflığını kontrol etmek için MOF-801'in toz XRD modeli 2θ 'da 5° ila 50° aralığında kaydedildi (Şekil 4.2). Toz XRD uyumu için, H. Furukawa ve arkadaşları tarafından bildirilen MOF-801'in tek kristal X-ışını kırınım sonuçları kullanılmıştır (Furukawa et al., 2014). Deneysel toz XRD modellerinin ve bileşiğin simüle edilmiş modellerinin birbiriyle oldukça uyumlu olduğu Şekil 4.2'den görülmektedir. Bu sonuç, MOF-801'in başarılı bir şekilde saf olarak sentezlendiğini göstermektedir.

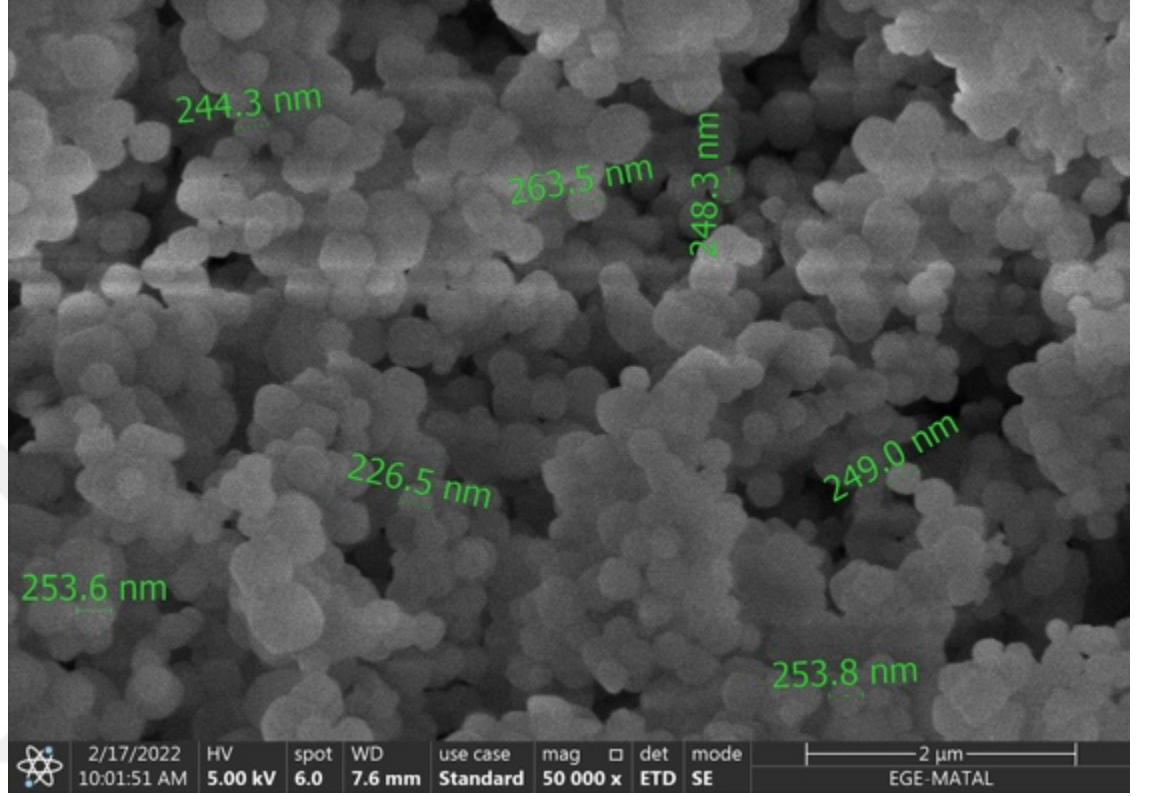


Şekil 4. 2 MOF-801'in simüle edilen ve sentezlenen toz XRD desenleri

4.1.3 Tanecik boyutu karakterizasyonu

MOF-801'in tanecik boyut analizi SEM ölçümleri ile gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.3'teki SEM görüntüsünün yardımıyla fiber yüzeyinde bulunan MOF-801 partiküllerinin boyutu hesaplanmıştır. Elde edilen verilerden MOF-801'in partikül

boyutu 248,4 ($\pm$ 11.4) nm olarak hesaplanmıştır. Bu boyut literatürde verilen tanecik boyutu ile uyumlu olup nano ölçekteki tanecik boyutu malzemenin yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterebileceğini desteklemektedir.

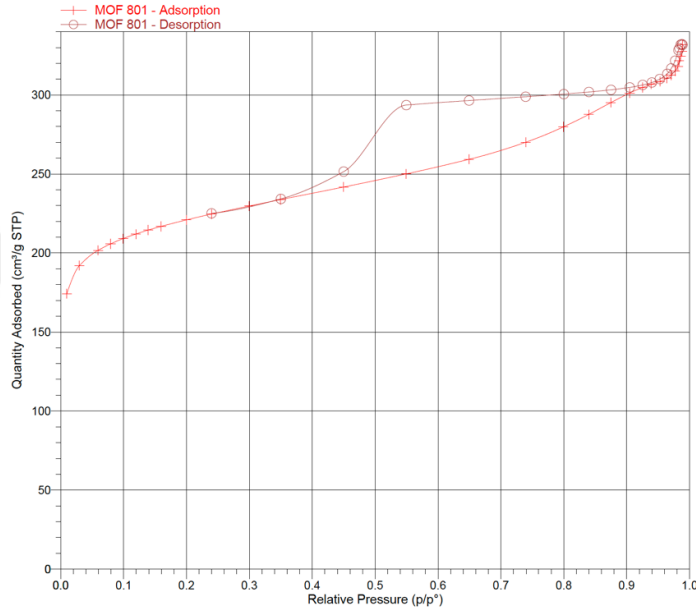


Şekil 4. 3 Fiber üzerindeki MOF-801 partiküllerinin SEM görüntüsü

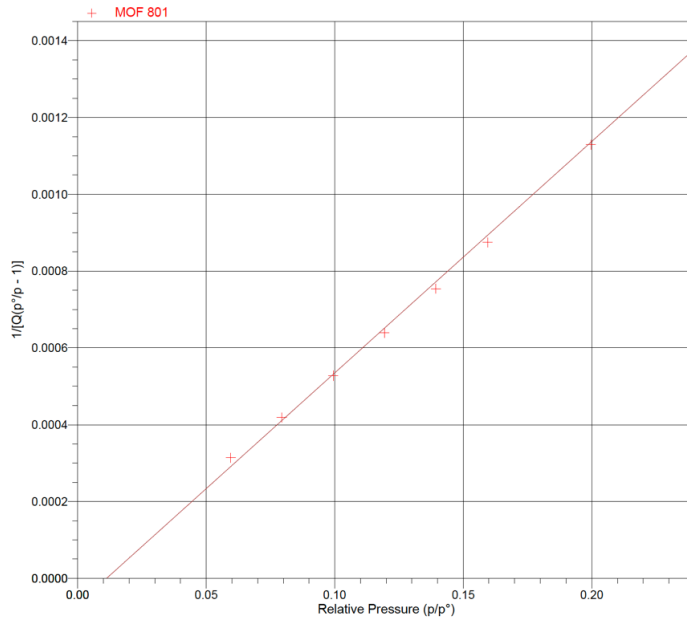
4.1.4 Yüzey alanı ve gözenek çapı karakterizasyonu

Sentezlenen MOF-801'in yüzey alanı ve gözenek boyutu azot adsorpsiyon denemeleri kullanılarak BET yüzey analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey ve gözenek karakterizasyonu çalışmalarından önce 150°C'de 8 saat boyunca MOF 801'e degaze işlemi yapılmıştır. Spesifik yüzey alanı, BET (Brunauer, Emmett ve Teller) kuramına göre hesaplandı (Dollimore et al., 1976). Denemeler 77 K'de gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı hesaplamalarında 0,06-0,24 doğrusal bağıl basınç (p/p°) aralığı seçilmiştir. Elde edilen madzemenin izoterm eğrisi ile BET yüzey alan eğrisi sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te sunulmuştur.

Yapılan hesaplamalar sonucunda MOF-801 sorbentinin yüzey alanı 730,6823 m²/g olarak hesaplanmıştır. Sorbentin gözenek hacmi ise 0,4974 cm³/g olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önce yayınlanan makalelerdeki sonuçlar ile uyum içindedir (Ke et al., 2018). MOF 801'in geniş yüzey alanı ve mikro gözenekli yapısı sayesinde yüksek bir BTEX adsorpsiyon kapasitesi sağlanması beklenmektedir.



Şekil 4. 4 MOF 801 maddesinin izoterm eğrileri



Şekil 4. 5 MOF 801 maddesinin BET yüzey alan eğrisi

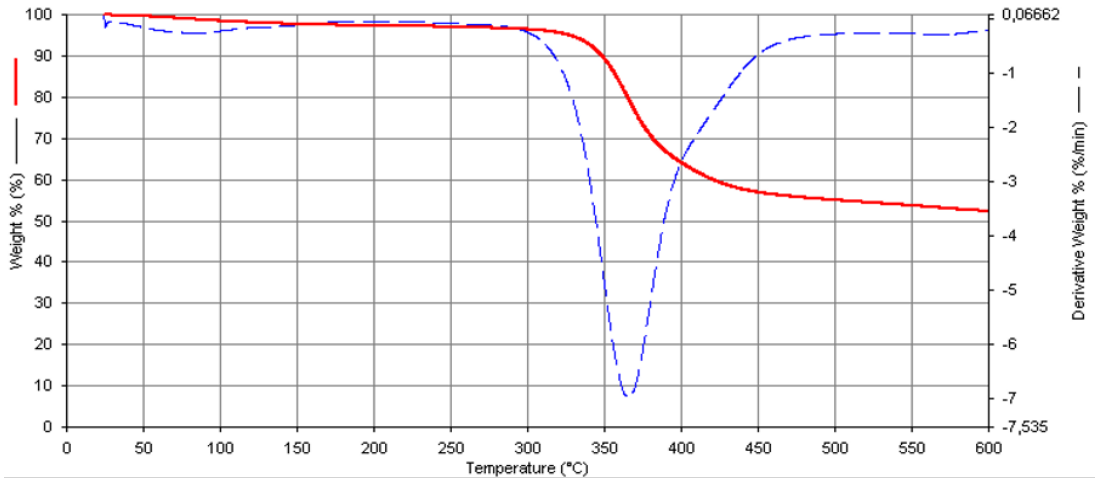
4.2 MOF-801 Kaplı SPME Fiberin Karakterizasyonu

4.2.1 SPME fiberin termal kararlılığı

SPME fiberinin fiziksel dayanımı doğrudan MOF-801 ve epoksi yapıştırıcının termal kararlılığına bağlıdır. Bu malzemelerden herhangi birinin ısı etki ile bozunması fiber ile tekrarlanabilir sonuçların elde edilememesine veya tekrar kullanılmamasına neden olacak ve ayrıca GC sisteminin kirlenmesine neden olacaktır. Bunun yanında desorpsiyon işlemi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde, adsorplanan analitlerin fiber yüzeyinde kalıntı bırakmayacak şekilde tamamen desorpsiyonu sağlanacaktır. Bu sebeple her iki malzemenin de bozunmadan kaldığı maksimum sıcaklığın belirlenmesi oldukça önemlidir.

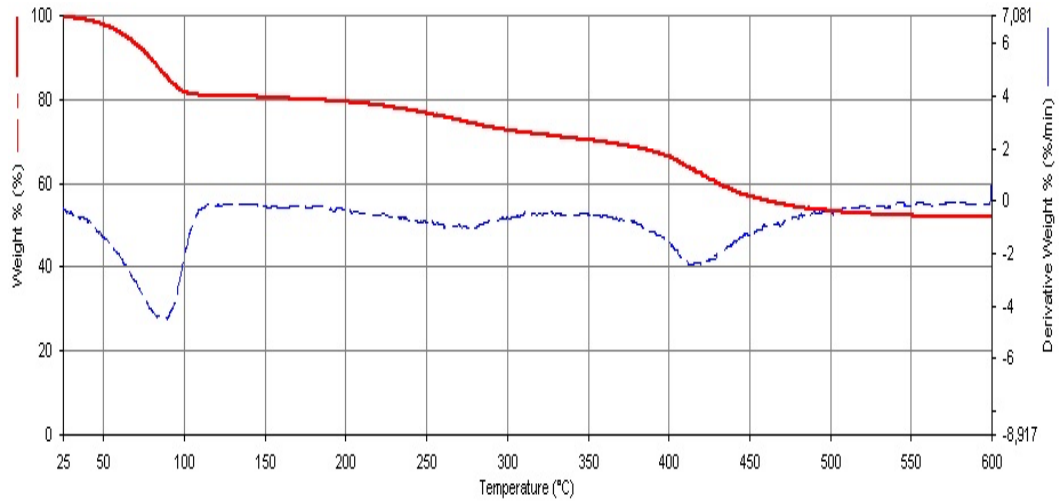
Bu amaçla, hem epoksi yapıştırıcının hem de adsorban malzemelerin termal kararlılığı, oda sıcaklığı ile 600°C arasında incelenmiş ve epoksi yapıştırıcıya ait TG analiz sonuçları Şekil 4.6'da ve MOF-801'e ait TG analizi Şekil 4.7'de verilmiştir.

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi epoksi yapıştırıcı, sırasıyla 90°C ve 350°C'de iki aşamalı termal bozunmaya uğradığı görülmektedir. 90°C gözlenen ilk bozunmada yapıştırıcının yaklaşık %2'lik kütlesi azalması gözlenmiştir. Bu kayıp epoksi yapıştırıcıya adsorplanmış suyun buharlaşmasına bağlanmıştır. 300°C'de başlayan ve 350°C'de maksimuma erişen ve toplam kütlenin yaklaşık %40'lık kısmının kaybedildiği ana bozunma yapıştırıcının termal bozunmasına bağlanmıştır (Şekil 4.6). Bu sonuç epoksinin 300°C'ye kadar sorunsuzca dayanabileceğini göstermektedir.



Şekil 4. 6 Epoksi yapıştırıcının termogravimetrik analizi

Şekil 4.7 görülen MOF-801 ait TG analizi sonucunda sırasıyla 90°C, 275°C ve 420°C'de üç aşamalı termal bozunma olduğu gözlenmiştir. 90°C'de gözlenen %20'lik kayıp MOF-801 gözeneklerine adsorbe olmuş su moleküllerinin desorpsiyonuna bağlanmıştır. Bu yüksek kütle kaybı literatürde belirtildiği gibi büyük oranda su depolaması yapabilen MOF-801'in özelliği ile uyumludur (Canivet et al., 2014; Furukawa et al., 2014; Solovyeva et al., 2018b; Butova et al., 2021b). 275°C'de gözlenen ve MOF'un kütlelerinin yaklaşık %30'unun kaybedildiği ikinci kütle kaybı MOF-801'in gözeneklerinde hapsolmuş fumarik asidin desorpsiyonuna bağlanmıştır. Bu sıcaklık literatürde verilen fumarik asidin buharlaşma sıcaklığı ile paralellik izlemektedir (Cao et al., 2015). MOF-801'in 420°C'de gözlenen ve kütlelerinin %50'sinin kaybedildiği ana kütle kaybı MOF-801'in bozunmasına bağlanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, hem MOF-801'in 400°C'ye kadar sorunsuzca kullanılabileceğini göstermektedir. Elde edilen veriler ışığında daha zayıf bir termal dayanıma sahip olan epoksi reçine sebebi ile SPME fiberin maksimum 300°C'ye kadar kullanılabileceği görülmektedir.

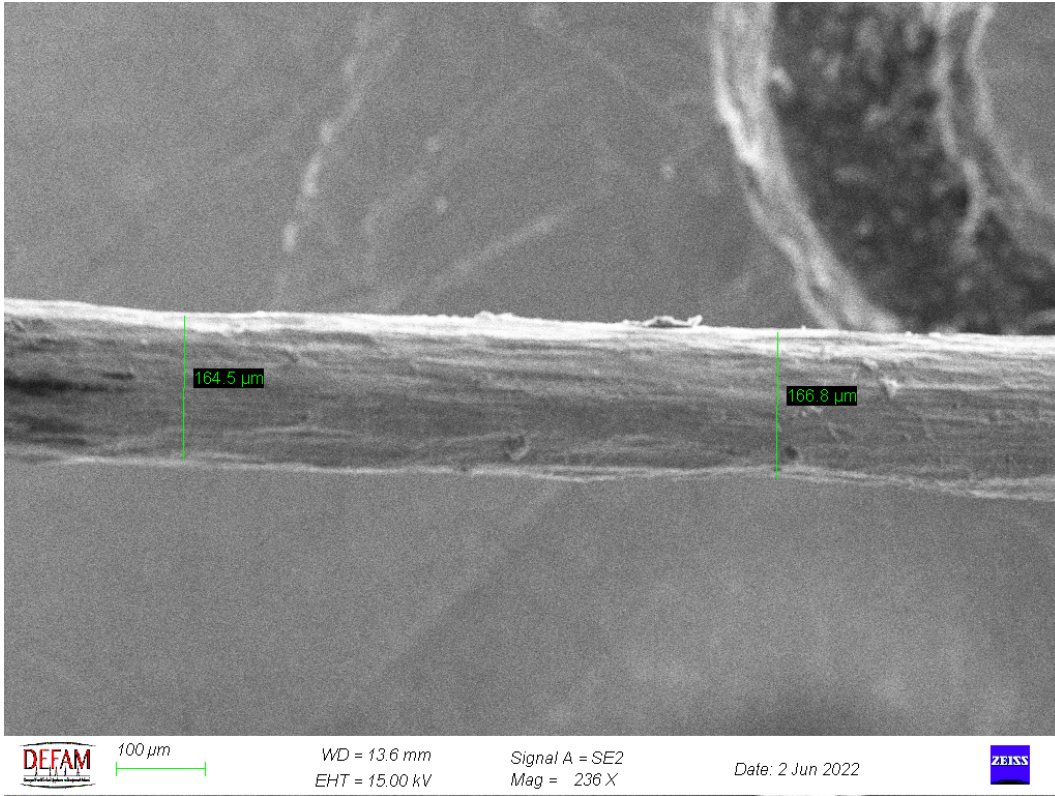


Şekil 4. 7 MOF-801 maddesinin termogravimetrik analizi

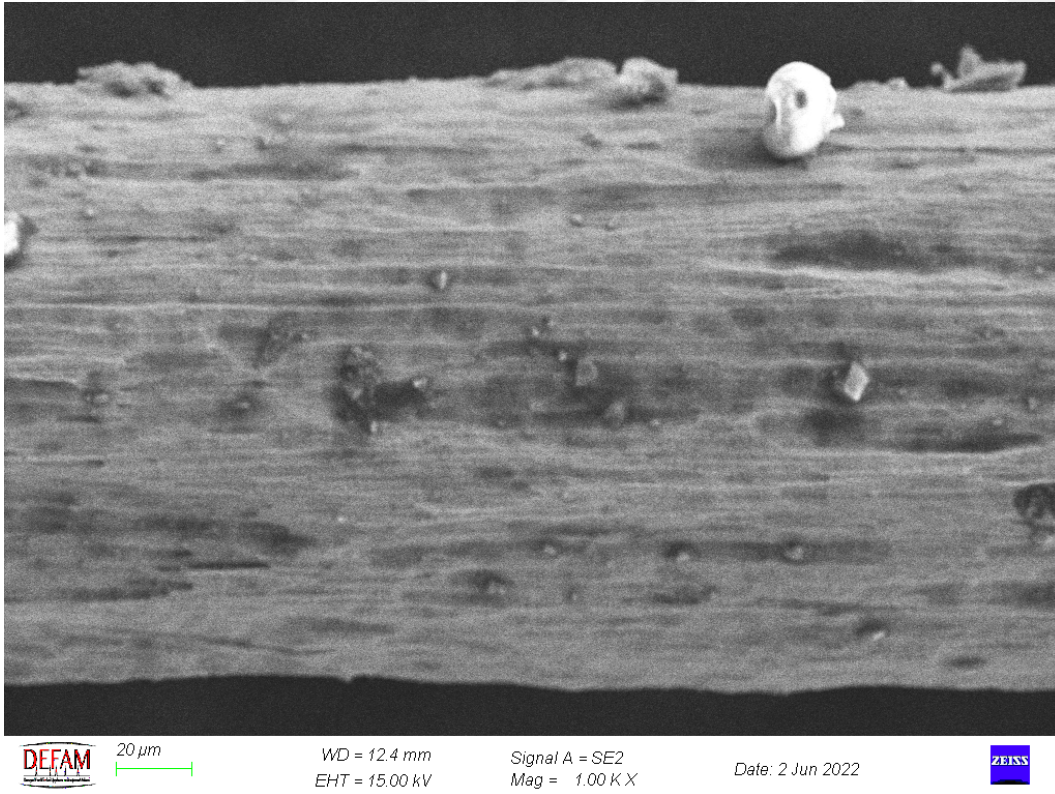
4.2.2 SPME fiberin yüzey morfolojisi

Gözenekli malzemeler genellikle SPME fiberlerin adsorpsiyon kapasitesini artırmak için kullanılır. Ayrıca tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için SPME fiberin üzerindeki kaplamanın homojen olması önemlidir. Bu amaçla SPME fiberin kaplamasının homojenliğini, gözenekli yapının ve film kalınlığının tespit edilmesi için taramalı elektron mikroskop (SEM: Scanning Electron Microscope) analizi gerçekleştirildi. Bu amaçla epoksi yapıştırıcı ve MOF-801 kaplı SPME fiberinin SEM yüzey görüntüleri ayrı ayrı sırası ile Şekil 4.8 ile Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 ile Şekil 4.11’de sunulmuştur.

Şekil 4.8 ve 4.9 incelendiğinde epoksi kaplı SPME fiberin oldukça düzgün ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Yapılan uzunluk ölçümlerinden epoksi kaplı telin toplam kalınlığının yaklaşık olarak 166 μm olduğu tespit edilmiştir. Paslanmaz çelik telin kalınlığının yaklaşık 156,7 $\pm$ 1.6 μm olduğu düşünüldüğünde, epoksi kaplamanın kalınlığının yaklaşık 4.5 μm olduğu belirlenmiştir.



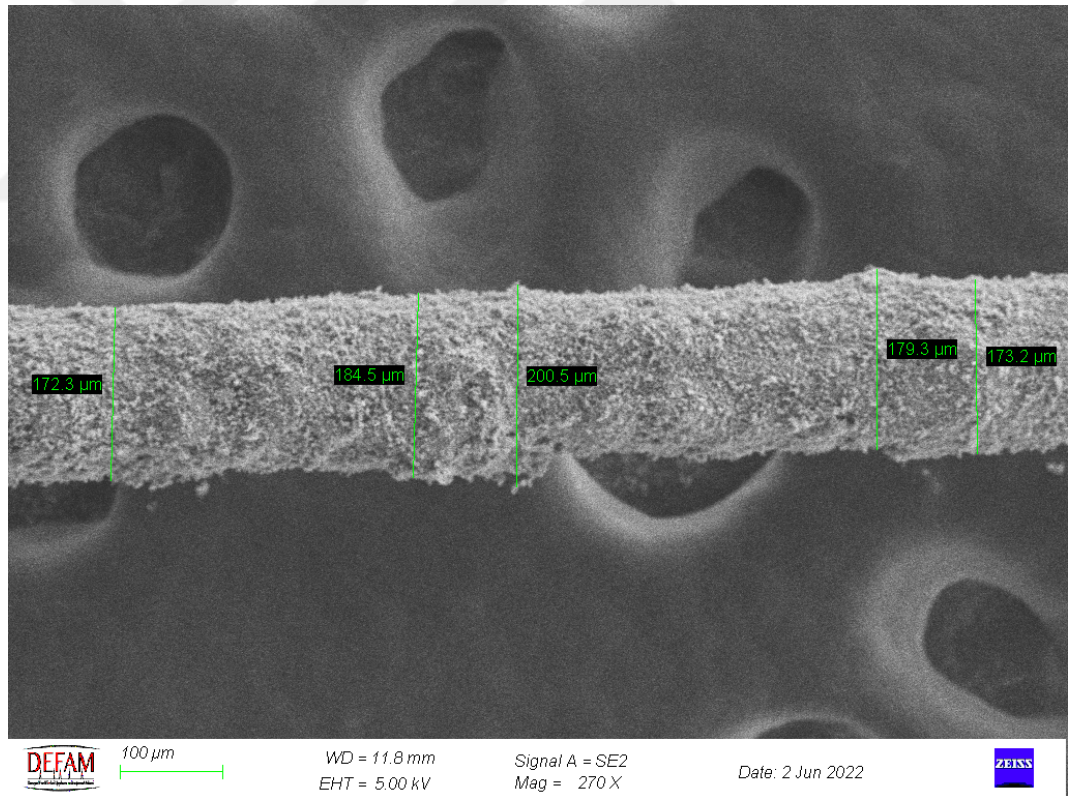
Şekil 4. 8 Epoksi kaplı fiberin SEM görüntüsü (236x büyütme)



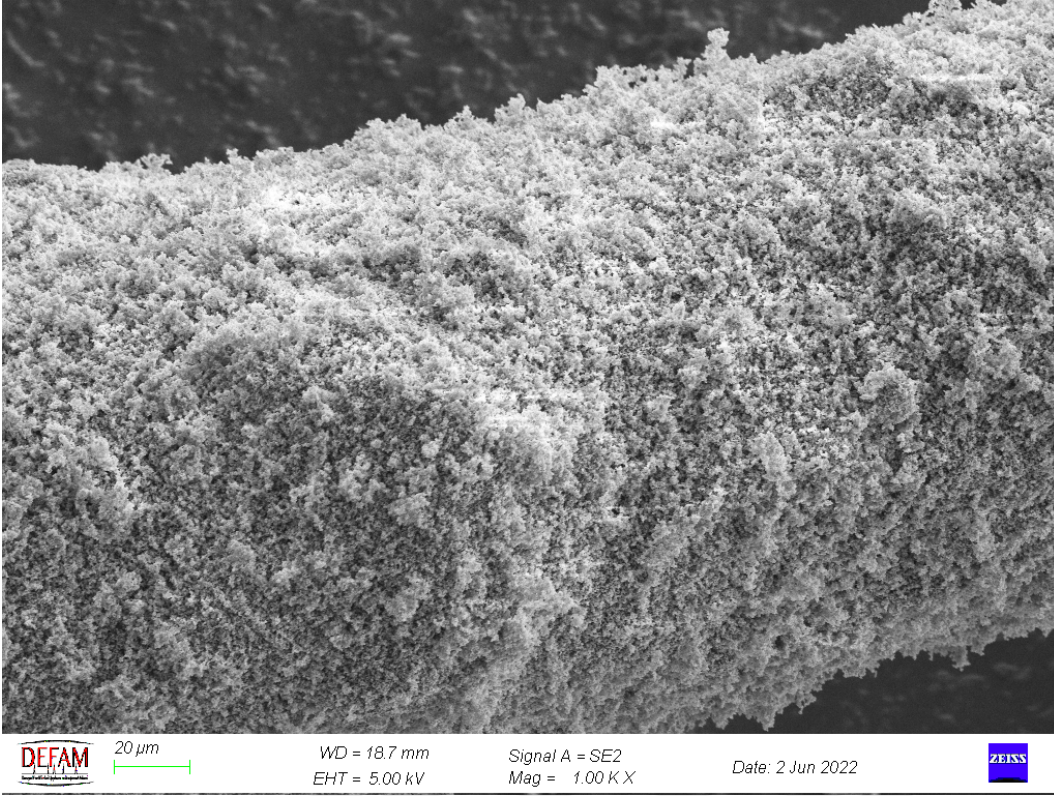
Şekil 4. 9 Epoksi kaplı fiberin SEM görüntüsü (1000x büyütme)

MOF-801 kaplı SPME fiberde ise yüzeyin oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve yüzeyin oldukça homojen olarak kaplandığı görülmektedir (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11). Fiber yüzeyinin gözenekli olması hedef analitlerin analizinde yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini göstermesi beklenmektedir. Buna ilave olarak homojen bir kaplamanın varlığı da analizlerde yüksek tekrarlanabilirliğin elde edileceğini desteklemektedir. MOF kaplı fiberin kalınlığı $182 \pm 10,3 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.8'deki epoksi kaplı fiberin ve Şekil 4.10'daki MOF-801 kaplı fiberin SEM görüntülerinin yardımı ile ölçülen kalınlıklar kullanılarak MOF-801 kaplamanın film kalınlığı hesaplanmıştır. Her iki fiberin kalınlıkları fiberin kalınlığından sadece epoksi kaplı fiberin kalınlığı çıkarıldıktan sonra ikiye bölünerek yüzeydeki film kalınlığının yaklaşık $8,2 \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur.



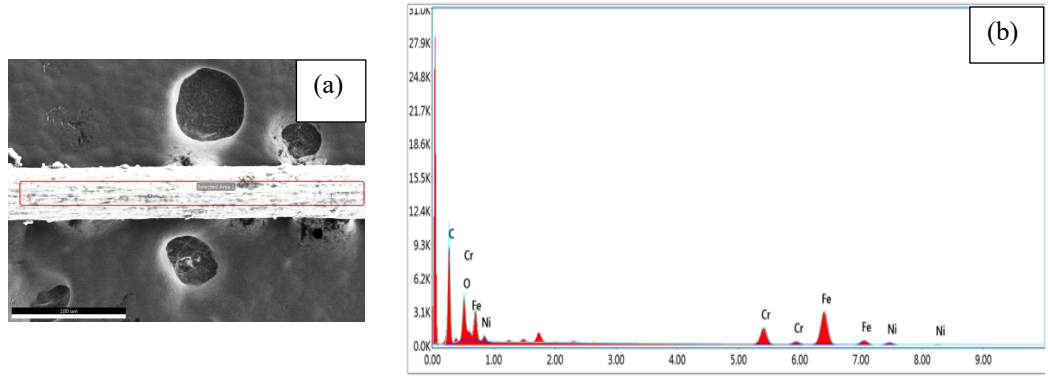
Şekil 4. 10 Epoksi yardımıyla MOF-801 kaplı fiberin SEM görüntüsü (270x büyütme)



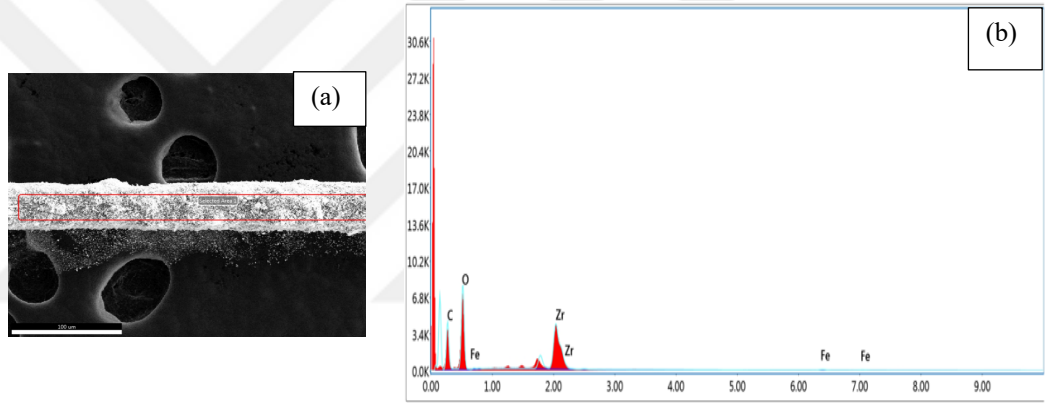
Şekil 4. 11 MOF-801 kaplı fiberin SEM görüntüsü (1000x büyütme)

Epoksi ve MOF kaplı fiberlerin yüzey morfolojisi ve elementel bileşimi EDX analizleri ile tespit edilmiş ve sırası ile Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilmiştir. Elemental kompozisyon tek bir nokta yerine daha iyi bir elemental kompozizasyonun sağlanabilmesi için fiber boyunca geniş bir alandan epoksi ve MOF kaplamalar için sinyaller toplanmıştır ve sırasıyla Şekil 4.12.a ve Şekil 4.13.a’da görülmektedir. Elde edilen EDX spektrumları ise sırası ile Şekil 4.12.b ve Şekil 4.13.b’de sunulmuştur.

Epoksi yapıştırıcı ile kaplanan fiber yüzeyinde Fe, Ni, Cr, Mn, C ve O elementlerinin varlığı tespit edilmiştir (Şekil 4.12.b). Bunun yanında MOF-801’in yapısında bulunan metal ve liganttan kaynaklanan Zr, C ve O elementlerinin olduğu görülmektedir (Şekil 4.13.b). Epoksi kaplamada tespit edilen Cr ve Ni gibi paslanmaz çelik telden kaynaklı olan elementlerin MOF kaplı fiberde gözlenmemesi yüzeyin tamamen MOF-801 ile kaplandığını kanıtlamaktadır.

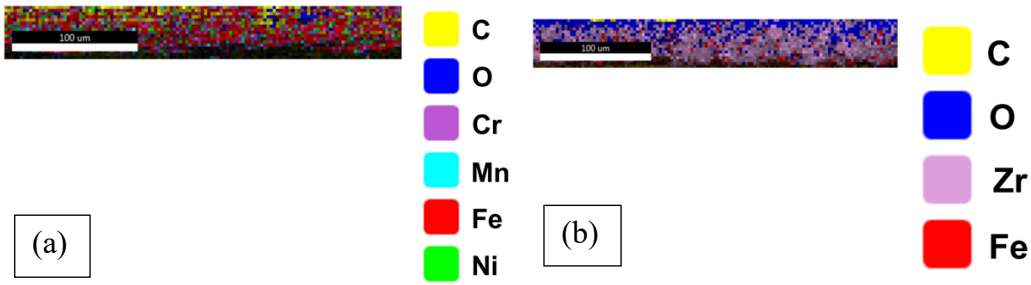


Şekil 4. 12 a) EDX analizi için epoksi kaplı fiberde seçilmiş alan, b) EDX grafiği



Şekil 4. 13 a) EDX analizi için MOF-801 kaplı fiberde seçilmiş alan b) EDX grafiği

Epoksi ve MOF-801 kaplı fiberlerin EDX ölçümlerinden elde edilen spektrumlardan ölçülen elementlerin haritalanması yapılarak Tablo 4.1’de verilmiştir. Epoksi kaplamada gözlenmeyen Zr elementinin yüksek oranda MOF kaplamada gözlenmesi yüzeyin büyük oranda MOF-801 ile kaplı olduğunu destekleyen bir diğer kanıt olduğu görülmektedir (Şekil 4.14).



Şekil 4. 14 EDX ölçümlerinden elde edilen spektrumların haritalanması a) epoksi kaplı fiber
b) MOF-801 kaplı fiber

Tablo 4. 1 EDX analizi ile elde edilen elementel kompozisyon

Element	Epoksi Kaplı (% m/m)	MOF-801 Kaplı (% m/m)
Karbon	35,05	25,25
Oksijen	17,96	31,90
Demir	25,13	2,31
Krom	15,08	-
Nikel	3,27	-
Mangan	3,51	-
Zirkonyum	-	40,54

4.3 Yöntemin Optimizasyonu

Daha duyarlı sonuçlar elde etmek için analit sinyalinin en yüksek sinyal alındığı koşulların yöntemin optimize edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi, desorpsiyon sıcaklığı ve süresi, önkoşullama süresi, örnekleme hacmi ve nem etkisi gibi parametreler optimize edilmiştir.

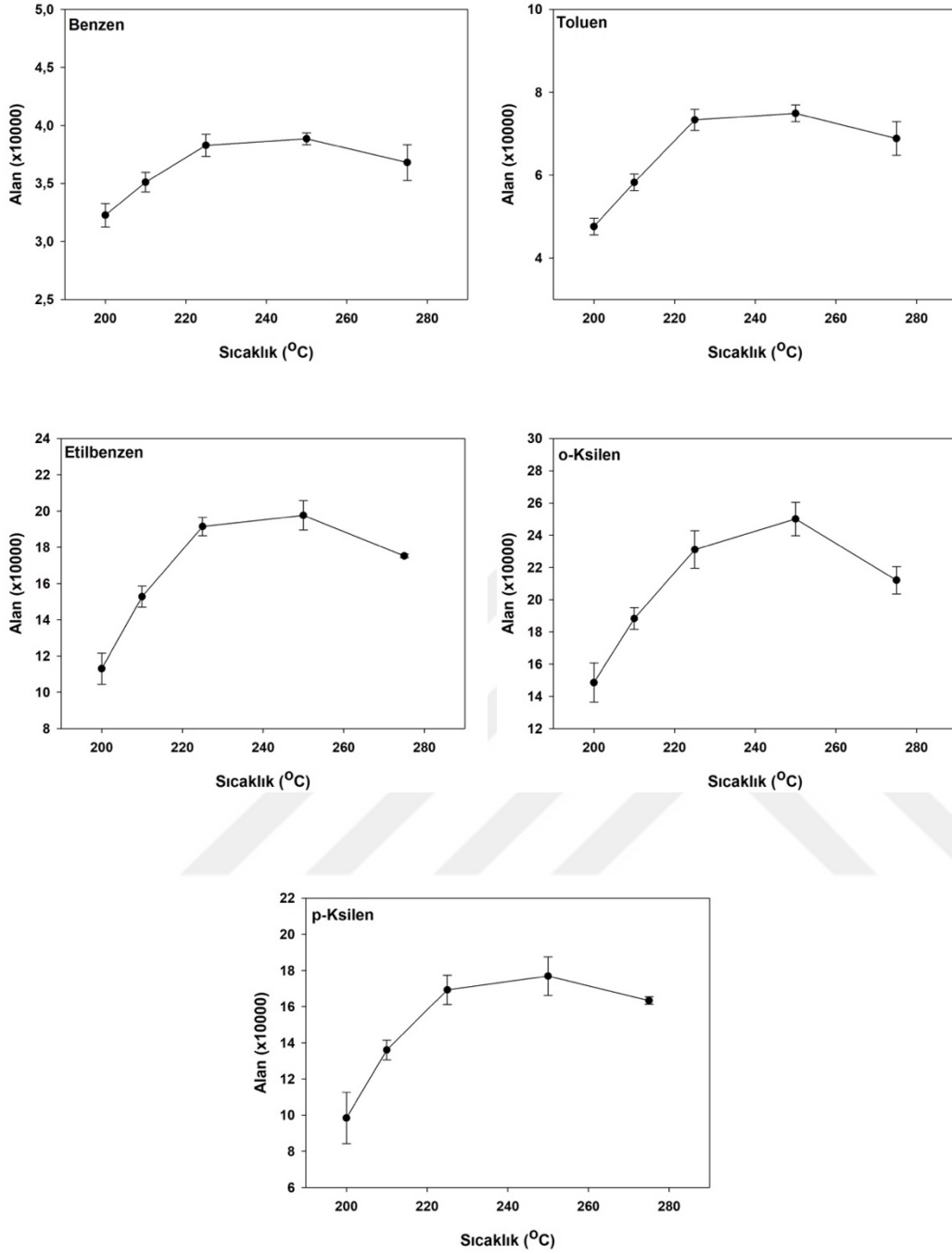
4.3.1 Desorpsiyon sıcaklığı

SPME uygulamalarında analitlerin fiberden termal bozunmaya uğramadan tamamen desorbe edildiği ve kaplamanın herhangi bir deformasyona uğramadığı uygun desorpsiyon sıcaklığının seçilmesi çok önemlidir. Bu nedenle desorpsiyon sıcaklığı optimize edilmesi gerekmektedir. Tüm analitlerin fizikokimyasal özellikleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4. 2 BTEX bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri

Analit	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kaynama noktası (°C)	Buhar basıncı (mmHg)	Henry Yasası Sabiti (kPa.m³/mol)
Benzen	78,11	80,10	95,19	0,557
Toluen	92,13	110,60	28,40	0,660
Etilbenzen	106,16	136,20	4,53	0,843
o-Ksilen	106,16	144,40	6,60	0,551
p-Ksilen	106,16	137,00	3,15	0,690

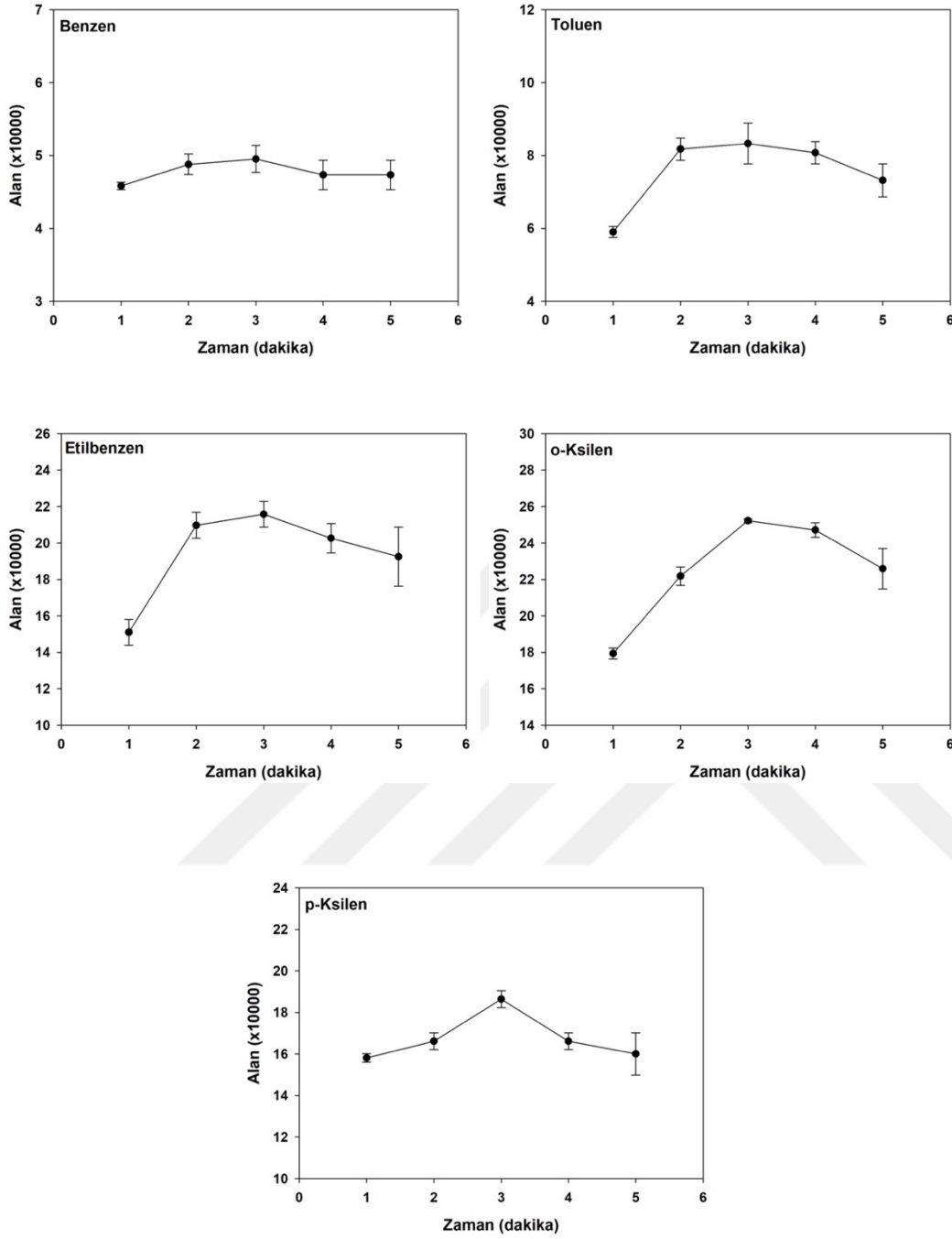
Optimum desorpsiyon sıcaklığını belirlemek için inlet sıcaklığı 200°C’den başlayarak kademeli olarak artırılarak sinyaller kaydedilmiş ve sonuçlar Şekil 4.15’te verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi tüm analitlerin sinyalinin desorpsiyon sıcaklığının 250°C’ye ulaşana kadar arttığı ve daha yüksek desorpsiyon sıcaklığına çıkıldığında tüm analitlerde bir sinyal düşüşünün olduğu gözlenmiştir. Bu durum fiberin enjeksiyon bloğuna yerleştirilirken ortaya çıkabilecek kaçaklara bağlanmıştır. Bu nedenle optimum desorpsiyon sıcaklığı 250°C olarak belirlenmiş ve bundan sonraki denemelerde bu sıcaklık kullanılmıştır.



Şekil 4. 15 Özütleme verimine desorpsiyon sıcaklığının etkisi (standart gaz karışımı: benzen (33,65 mg/m³), toluen (32,82 mg/m³), etilbenzen (36,30 mg/m³), p-ksilen (30,43 mg/m³), o-ksilen (39,06 mg/m³))

4.3.2 Desorpsiyon süresi

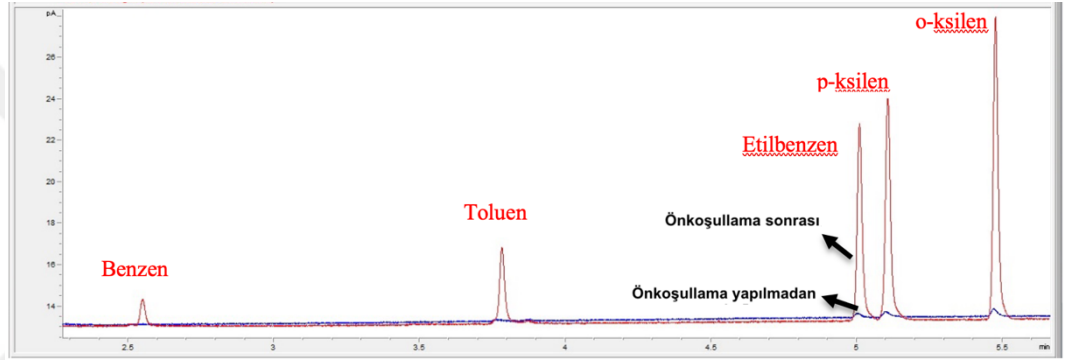
GC inlet bloğuna yerleştirilen fiberden analitlerin tamamen desorbe edilmesi ve dolayısı ile de en yüksek sinyalin elde edilmesi için desorpsiyon süresinin optimize edilmesi gerekmektedir. Desorpsiyon süresinin optimizasyonu için 250°C desorpsiyon sıcaklığında bir ile beş dakika arasında çalışılmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'da gösterilmektedir. Grafiklerden de anlaşılabacağı üzere benzen, toluen ve etilbenzen bileşikleri için sinyal değerinin iki dakikaya kadar bir artış gösterdiği ve bu süreden sonra benzende sabit kaldığı gözlenirken toluen ve etilbenzen sinyallerinde hafif bir düşüşün olduğu görülmektedir. Bu durum desorpsiyon sırasında SPME fiber gövdesinde sıcaklık artışı ile ortaya çıkabileceği düşünülen kaçaktan kaynaklanabilir. O-ksilen ve p-ksilen sinyalleri ise maksimum pik alanına üç dakikalık desorpsiyon süresinde elde edilmiştir. Bu sürenin diğer bileşiklere kıyasla daha yüksek olması bu bileşiklerin daha yüksek kaynama noktasına sahip olması sebebiyle daha geç desorpsiyonu ile açıklanabilir (Tablo 4.2). Bu sürenin ksilenlerde daha yüksek olması bu maddelerin daha yüksek molekül kütlesine veya daha düşük uçuculuğa sahip olması ile açıklanabilir. Diğer bileşikler ile paralel bir şekilde artan desorpsiyon süresi ile bu bileşiklerde de bir miktar sinyal kaybı gözlenmiştir. Bu durum daha önce bahsedilen SPME fiberdeki kaçığı desteklemektedir. Tüm analitlerin sinyal değeri dikkate alındığında en yüksek sinyal değerine üç dakikalık desorpsiyon süresinde elde edildiği görülmektedir. Bu sebeple bundan sonraki denemeler üç dakikalık desorpsiyon sıcaklığında yürütülmüştür.



Şekil 4. 16 Özütleme verimine desorpsiyon süresinin etkisi (standart gaz karışımı: benzen (33,65 mg/m³), toluen (32,82 mg/m³), etilbenzen (36,30 mg/m³), p-ksilen (30,43 mg/m³), o-ksilen (39,06 mg/m³))

4.3.3 Önkoşullama süresi

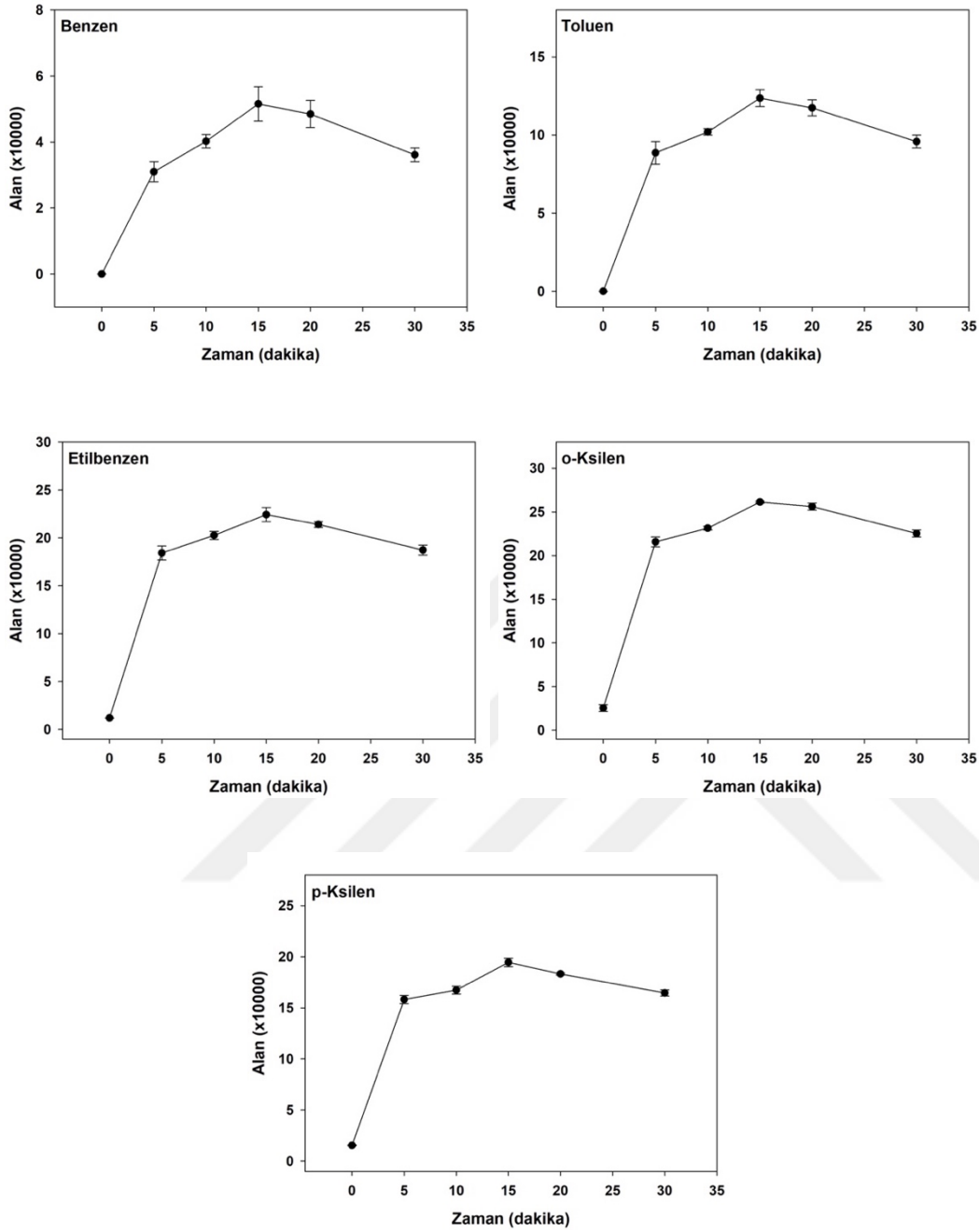
Fiberin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına rağmen hedef analitler için düşük sinyal değerlerinin beklenenden düşük olması sebebi ile fiberde beklentiler esnasında adsorbe olmuş bazı türlerin kapasiteyi doldurarak analitlerin düşük adsorpsiyonuna neden olabilecekleri düşünülmüştür. Bu durumun önüne geçebilmek için örnekleme adımından önce fiberin bir önkoşullama işlemine tabi tutulmasına karar verilmiştir. Bu amaçla 250°C'deki GC inlet bloğunda beş dakika ile 30 dakika aralığında değişen bir önkoşullama işlemi uygulanmış ve beş dakikalık ön koşullamadan sonra sinyal değişimini Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4. 17 MOF-801 fiberi için 5 dakika 250°C'de önkoşullamanın pik alanlarına etkisi

Önkoşullamanın ciddi bir sinyal artışına sebep olması nedeniyle beş ile 30 dakikalık önkoşullama sürelerinde sinyal değişimleri incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.18'de verilmiştir. Görüldüğü gibi 15 dakikalık önkoşullama süresine kadar ciddi bir sinyal artışı gözlenmiştir. Bu durum TG verilerinde de bahsedilen adsorplanan yüksek nem içeriğinin desorpsiyonu ve daha fazla analitin adsorpsiyonu ile açıklanabilir. Daha uzun sürelerde sinyal azalması fiber yüzeyindeki MOF'un yüksek sıcaklık ve basınç altında gözenek çapında küçülme gibi yapısal değişime veya kaplamanın dökülmesine bağlanabilir.

Tamamen aktif bir kaplama yüzeyi elde etmek ve analitlerin fiberin yüzeyinden daha yüksek verimle özütlenmesi için, fiberin önkoşullama süresi 250°C'de 15 dakika olarak belirlenmiştir.

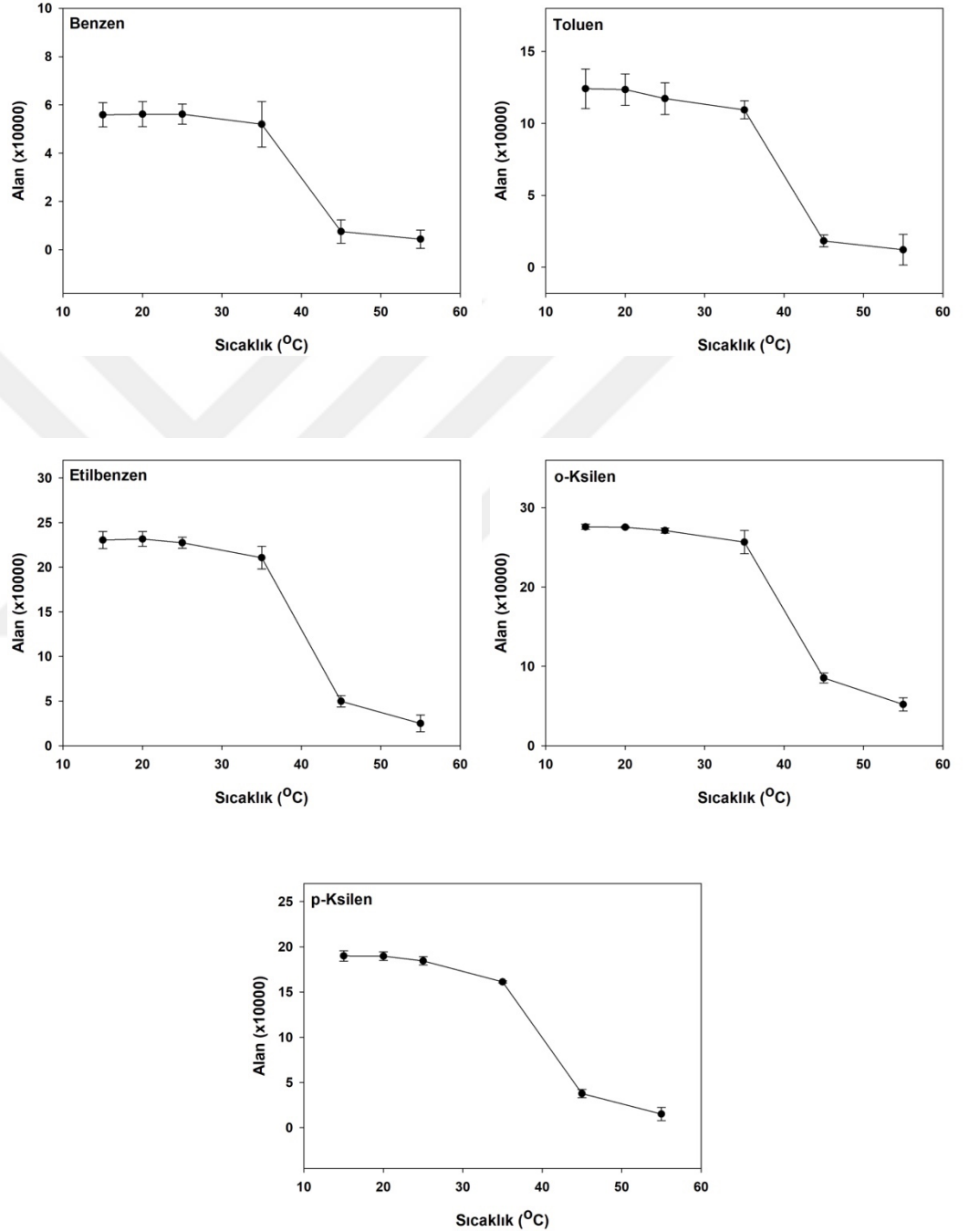


Şekil 4. 18 Özütleme verimine önkoşullama süresinin etkisi (standart gaz karışımı: benzen ($33,65 \text{ mg/m}^3$), toluen ($32,82 \text{ mg/m}^3$), etilbenzen ($36,30 \text{ mg/m}^3$), p-ksilen ($30,43 \text{ mg/m}^3$), o-ksilen ($39,06 \text{ mg/m}^3$))

4.3.4 Özütleme sıcaklığı

SPME örneklemesinde ortam sıcaklığı önemli bir parametredir. Kimi durumda analitlerin sıcaklıkla adsorpsiyon verimleri artarken kimi durumda sıcaklık artışıyla azalma gözlenebilir. Bu sebeple örnekleme yapıldığı özütleme

sıcaklık etkisi araştırılmalıdır. Bu kapsamda özütleme sıcaklığının etkisini genel olarak 18°C-21°C'yi de içerisinde alacak şekilde geniş bir aralık olan 15°C ile 55°C aralığında çalışılmıştır (Şekil 4.19) (Barnard et al., 2022).



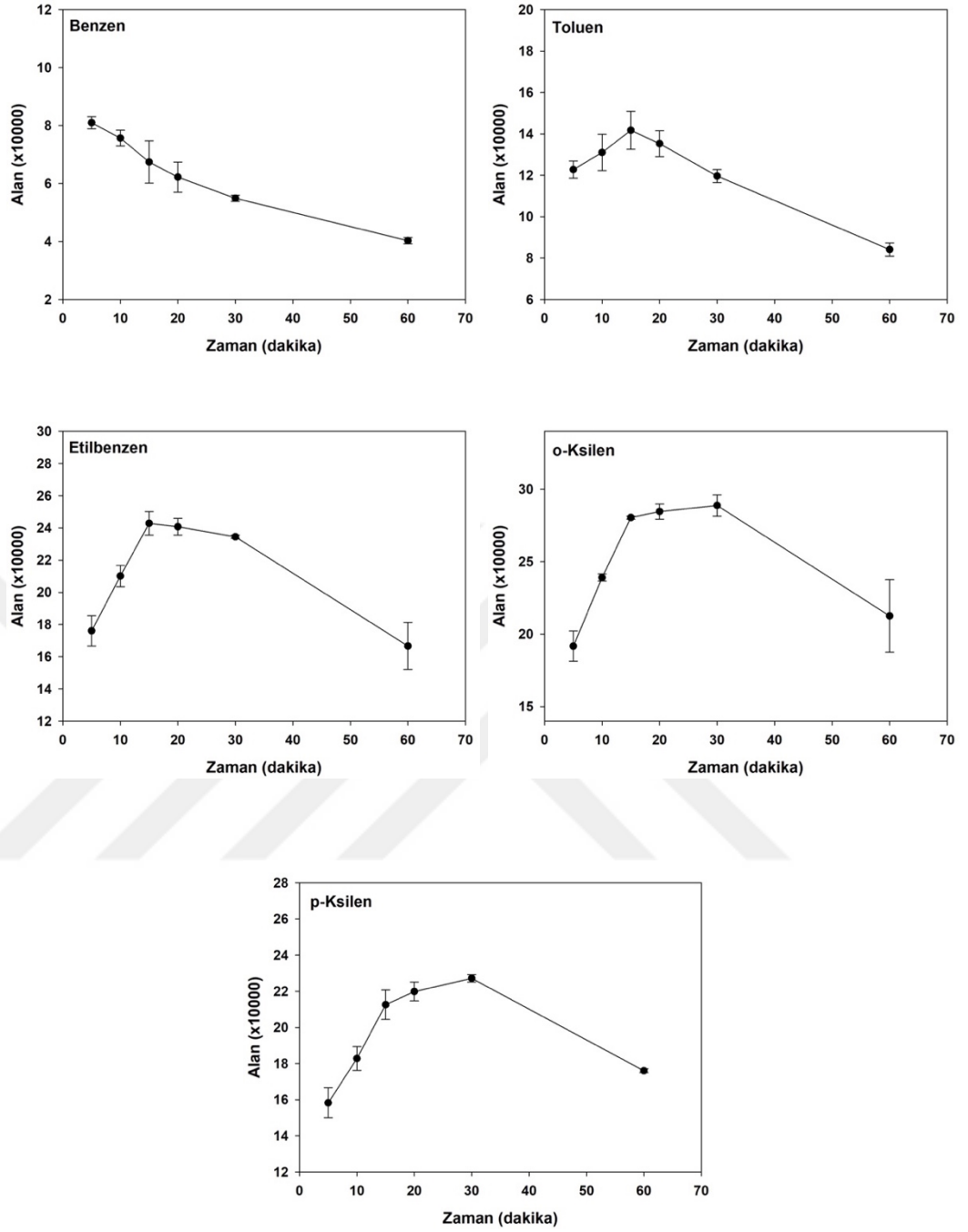
Şekil 4. 19 Özütleme verimine asdsorpsiyon sıcaklığının etkisi (standart gaz karışımı: benzen (33,65 mg/m³), toluen (32,82 mg/m³), etilbenzen (36,30 mg/m³), p-ksilen (30,43 mg/m³), o-ksilen (39,06 mg/m³))

Tüm analitler için özütleme verimi 15°C ile 35°C arasında genel olarak sabit bir değişim göstermesine rağmen çok küçük bir azalma görülmektedir (Şekil 4.19). Örneklem sıcaklığı 35°C'yi aştığında ise özütleme veriminde hızlı bir azalma görülmüştür. Bu durum analitlerin adsorpsiyonunun ekzotermik bir tepkime olduğunu ve artan sıcaklıkla adsorpsiyon desorpsiyon dengesinin desorpsiyon yönüne kaydığını göstermektedir (Makhathini & Rathilal, 2017).

Termal konfor olarak ideal iç ortam sıcaklığı 18°C ile 21°C arasında olması sebebi ile önerilen yöntemle hedeflenen analitlerin analizi örneklem ortamının sıcaklığında herhangi bir ayarlama yapılmadan gerçekleştirilebileceğini göstermektedir (Barnard et al., 2022).

4.3.5 Örneklem süresi

Optimizasyon çalışmalarındaki en önemli parametrelerden birisi de analitlerin fiber üzerine özütlenmesi süresinin optimizasyonudur. Yüksek duyarlılıklar elde etmek için örneklem süresinin optimize edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla 5 ile 60 dakika arasında örneklem süresi çalışılmış ve sonuçlar Şekil 4.20'de sunulmuştur.



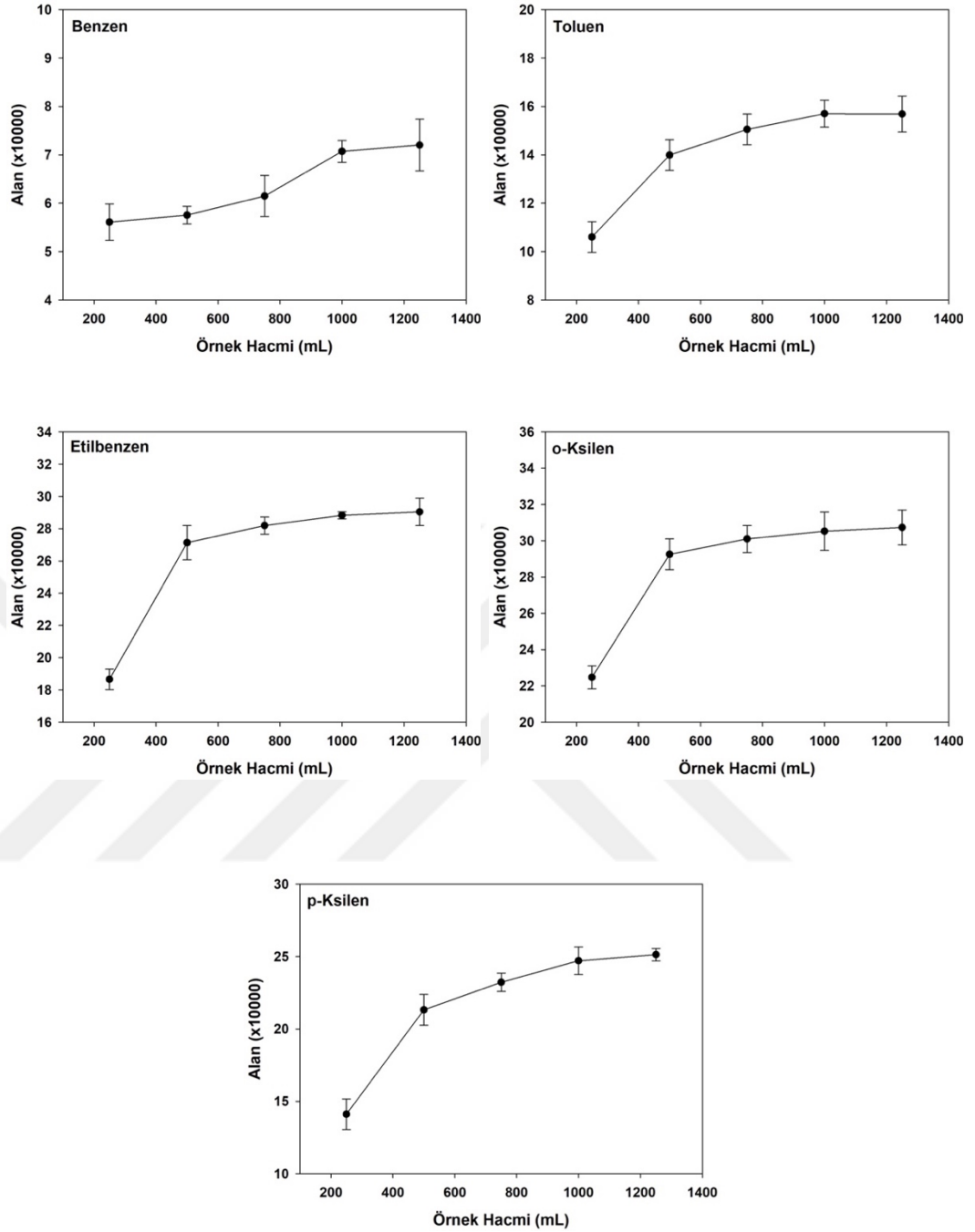
Şekil 4. 20 Özütleme verimine özütleme süresinin etkisi (standart gaz karışımı: benzen (33,65 mg/m³), toluen (32,82 mg/m³), etilbenzen (36,30 mg/m³), p-ksilen (30,43 mg/m³), o-ksilen (39,06 mg/m³).

Benzen haricinde hedeflenen analitlerin ekstraksiyon verimliliği 15 dakikaya kadar artmıştır. Benzenin SPME fibere zayıf adsorpsiyonu nedeniyle, hedeflenen analitlerde en düşük sinyal yoğunluğu gözlemlendi. Bu durum, diğer analitlerin

yarışmalı adsorpsiyonu nedeniyle fibere zayıf adsorbe olmuş benzenin diğeri analitler tarafında desorbe edilmesi ile açıklanabilir. Benzen, hedeflenen bileşikler arasında çok düşük limitlerde bile oldukça zararlı olması sebebi ile kapalı ortamlarda çok düşük konsantrasyonlarda izlenmesi gerekmektedir (Sekar et al., 2019). Öte yandan, hedef analitler arasında en düşük sinyal şiddeti benzen için elde edilmiştir. Bunun yanında benzenin 5 ile 10 dakikalık örnekleme sürelerinde kaydedeğeri bir sinyal kaybı olmadığı görölmektedir. Bu veriler ışığında benzenin maksimum sinyal verdiği aralıkta diğeri bileşikler için yüksek sinyal alınan süre olan 10 dakika örnekleme süresi optimum olarak seçilmiştir.

4.3.6. Örnekleme hacmi

Yüksek duyarlılık için optimize edilmesi gereken bir diğeri parametre ise örnek hacmidir. Bu durum fiberin kapasitesi ile doğrudan alakalıdır. Bu amaçla örnekleme hacminin optimizasyonu çalışmalarında her analitin derişimleri sabit tutularak 250 mL ile 1250 mL örnek hacimleri arasında incelenmiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4. 21 Özütleme verimine örnekleme hacminin etkisi (standart gaz karışımı: benzen (33,65 mg/m³), toluen (32,82 mg/m³), etilbenzen (36,30 mg/m³), p-ksilen (30,43 mg/m³), o-ksilen (39,06 mg/m³))

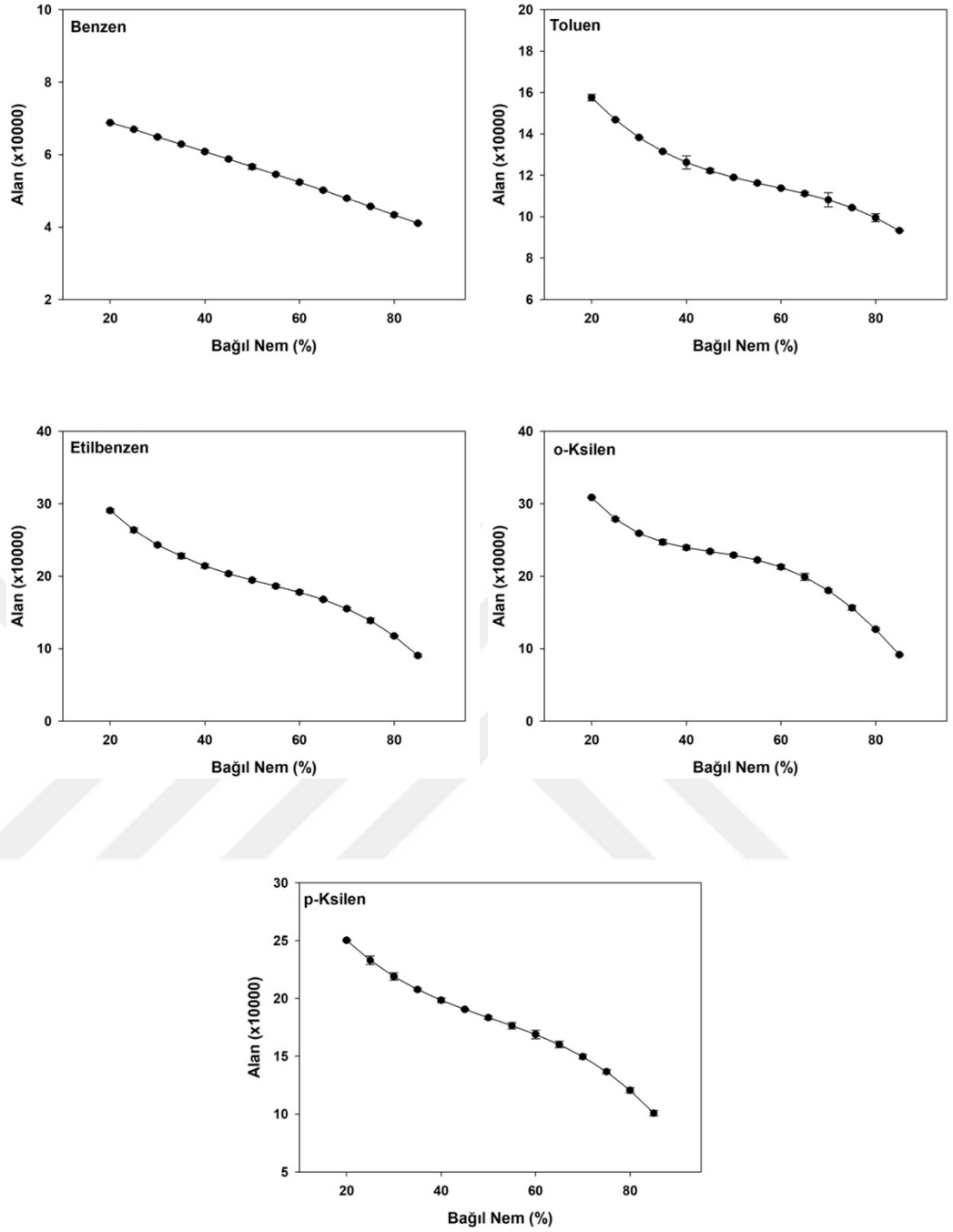
Analitlerin pik alanlarındaki değişim incelendiğinde 500 mL örnek hacmine kadar benzen hariç diğer bileşiklerin ciddi bir sinyal artışı gösterdiği gözlenmektedir. Maksimum sinyal değerine toluende, etilbenzen ve o-ksilen’de

750 mL’de, p-ksilen ve benzende ise 1000 mL örnek hacminde ulaşıldığı görülmektedir. Bu hacimlerden sonra tüm analitlerin sinyallerinde önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle geliştirilen metot için optimum örnekleme hacmi 1000 mL olarak belirlenmiştir.

4.3.7 Bağlı nem etkisi

Yapılan araştırmalar UOB analiz sonuçlarını etkileyen önemli faktörlerden birisi de bağlı nem (relative humidity, RH) olduğunu göstermektedir (Arundel et al., 1986). Bununla birlikte MOF-801’in büyük oranda nem adsorpladığı gösterilmiştir (Solovyeva et al., 2018b; Butova et al., 2021b). Zaten TG analizleri MOF-801’in büyük oranda nemi adsorpladığını desteklemektedir. Bu sebeple ortam havasında bulunan nem, analitlerin adsorpsiyonu ile yarışmalı bir adsorpsiyona girebilir ve analitlerin adsorpsiyonuna girişim yapabilir. Bu kapsamda nemin BTEX analizine etkisi mutlaka incelenmelidir.

Ortam havasının bağlı nemi genellikle 20°C’de %40 ile %60 arasında değişmektedir (Arundel et al., 1986). Bu nedenle, iç ortamda BTEX’in yüksek duyarlılıkta ölçümü için bağlı nemin etkisinin araştırılması çok önemlidir. Bu amaçla saf azot ortamına uygun miktarda su eklenip buharlaştırılarak uygun bağlı neme sahip hava hazırlanmış ve ardından sıvı BTEX standardı eklenerek nem oranı belirli gaz standartları hazırlanmıştır. Bağlı nemin hedeflenen analitlerin özütleme verimleri üzerindeki etkisi %20 RH ile %85 RH arasında araştırıldı ve sonuçlar Şekil 4.22’de sunulmuştur.



Şekil 4. 22 20°C ortam sıcaklığında özütlemeye verimine bağıl nemin (%RH) etkisi (standart gaz karışımı: benzen (33,65 mg/m³), toluen (32,82 mg/m³), etilbenzen (36,30 mg/m³), p-ksilen (30,43 mg/m³), o-ksilen (39,06 mg/m³))

Sonuçlar, artan bağıl nem ile tüm analitlerin özütlemeye verimlerinin %100'ün üzerinde bir düşüş gösterdiği görülmektedir. Benzenin sinyalinde artan nem ile birlikte lineer bir azalma gözlenirken diğer bileşikler için eksponansiyel bir azalma görülmektedir. Bu sonuç, beklendiği gibi suyun ve hedef analitlerin MOF-801

üzerine yarışmalı bir şekilde adsorbe olması ile açıklanabilir (Furukawa et al., 2014). Bu nedenle, dış kalibrasyon ile analizin yapıldığı durumda BTEX analizi için kalibrasyon eğrisinin ve numune ortamının bağıl nem ve sıcaklık değerlerinin aynı olması gerekmektedir. Fakat BTEX'in doğru miktar tayininin yapılabilmesi için sıcaklık ayarlansa bile her bir %RH için ayrı bir kalibrasyon eğrisi oluşturmak zahmetli bir durum olacaktır. Geliştirilen yöntemle daha doğru sonuçlar elde etmek için hava numuneleri tedlar torbalara doldurulmadan önce nemi uygun bir kurutucudan geçirildikten sonra analiz edilebilir (Cariou & Guillot, 2006). Bu durumda seçilen adsorbanın BTEX adsorpsiyonunu yapmadığı mutlaka test edilmelidir. Bunun dışında ek bir örnek hazırlama adımı uygulanmadan da BTEX derişimleri tespit edilebilir.

İlk yol, analiz edilecek örneğin sıcaklığını 20°C'ye getirerek bağıl neme göre bir düzeltme faktörü ile çarpılmasıdır. Bunun için ilgili bileşiğe ait 20°C'de ve %20 RH'da elde edilen sinyal değeri, o bileşiğin aynı sıcaklıktaki farklı %RH değerlerine bölünerek her bir bileşik için düzeltme faktörleri hesaplanabilir. Örneğin 20°C'ye getirildikten sonra ölçülen RH değerine göre uygun katsayı ile çarpılıp derişim değerleri hesaplanabilir. Bununla ilgili belirlenen düzeltme faktörleri Tablo 4.3'te sunulmuştur.

İkinci yol ise, örnek ortamına standart katma yapılarak analiz sonuçlarının bulunmasıdır (Bader & Morris, 1980). Bu yöntemde örnek ortamındaki girişimler katılan standartlarda da aynı olacağından daha doğru sonuçların bulunmasına olanak sağlayacaktır.

Tablo 4. 3 20°C'deki bağıl nem değerleri için nem düzeltme faktörleri

%RH	Benzen	Toluen	Etilbenzen	p-Ksilen	o-Ksilen
20	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
25	1,027	1,073	1,102	1,074	1,108
30	1,060	1,139	1,195	1,142	1,191
35	1,094	1,198	1,275	1,205	1,250
40	1,131	1,248	1,357	1,261	1,289
45	1,171	1,290	1,429	1,313	1,318
50	1,214	1,325	1,494	1,364	1,347
55	1,262	1,355	1,560	1,418	1,388
60	1,314	1,385	1,635	1,482	1,451
65	1,372	1,418	1,733	1,563	1,551
70	1,436	1,457	1,874	1,673	1,712
75	1,507	1,510	2,096	1,832	1,976
80	1,587	1,583	2,474	2,076	2,440
85	1,677	1,689	3,220	2,484	3,377

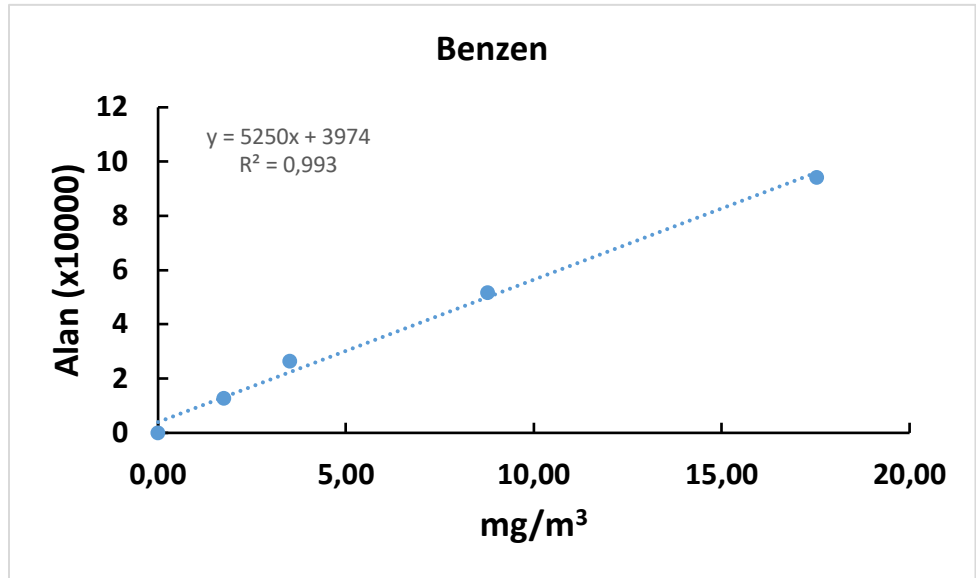
Teorinin test edilmesi amacıyla nemi ölçülen bir örneğin içerisine standart katma yapılar ve doğrudan dış kalibrasyon uygulanarak analizler gerçekleştirilmiş ve standart katma ile ve dış kalibrasyonla da düzeltme faktörü kullanıldıktan sonra derişimler bulunmuş ve sonuçlar Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4. 4 20°C ve %20RH'da benzen (33,65 mg/m³), toluen (32,82 mg/m³), etilbenzen (36,30 mg/m³), p-ksilen (30,43 mg/m³), o-ksilen (39,06 mg/m³) için bulunan derişimler.

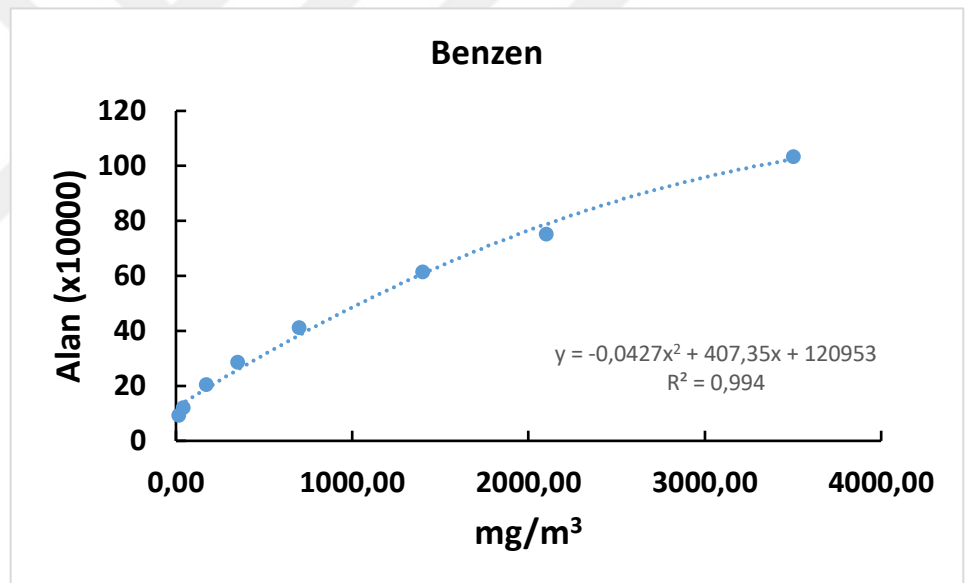
Analit	Eklenen Derişim (mg/m ³)	Dış Kalibrasyonla Bulunan Değer / % Hata	Standart Katma İle Bulunan Değer / % Hata
Benzen	33,65	32,46 / 3,54	32,85 / 2,38
Toluen	32,82	31,89 / 2,83	32,12 / 2,14
Etilbenzen	36,30	34,98 / 3,64	37,21 / 2,51
o-Ksilen	30,43	29,34 / 3,58	30,68 / 0,82
p-Ksilen	39,06	37,95 / 2,84	38,79 / 0,69

4.4. Analitlerin Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması

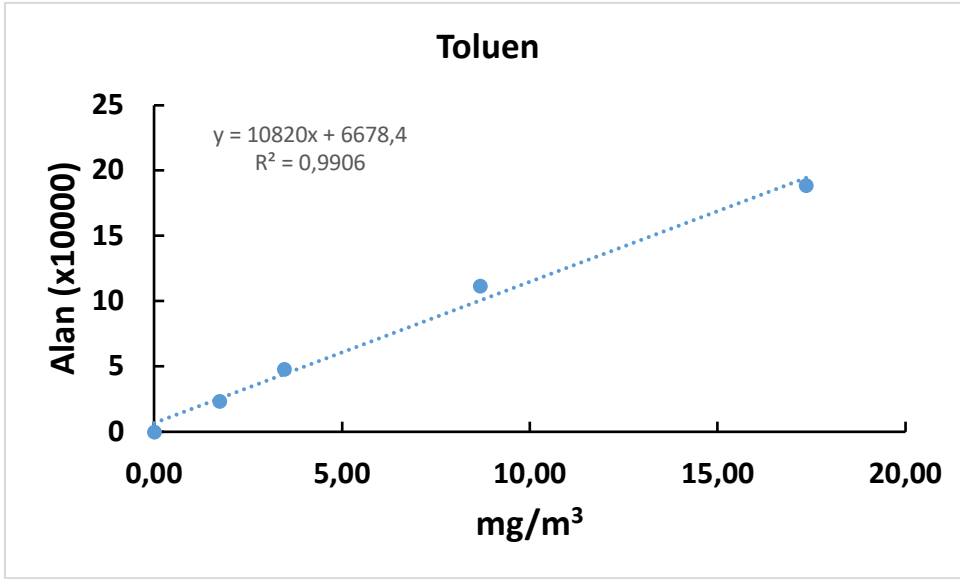
Optimum koşullar altında geliştirilen yöntemin kalibrasyon eğrileri 1 mg/m³ ile 3500 mg/m³ arasında 20°C ve %20 RH aralığında kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.23 ile Şekil 4.32 arasında verilmiştir. Tüm analitlerin düşük derişim aralığında lineer bir değışim gösterirken daha yüksek derişimlerde polinomsal bir değışim gösterdiği gözlenmiştir. Eğrisel bir artışın sebebi fiber yüzeyinde kullanılan MOF-801'in adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına ve yüksek derişimlerde daha az analiti adsorplamasına bağlanmıştır.



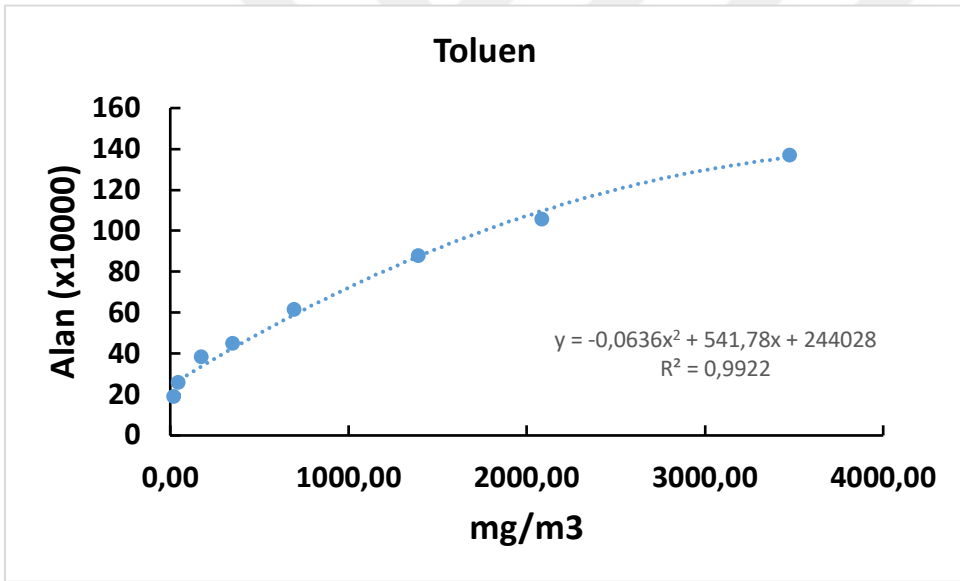
Şekil 4. 23 Benzen için düşük derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi



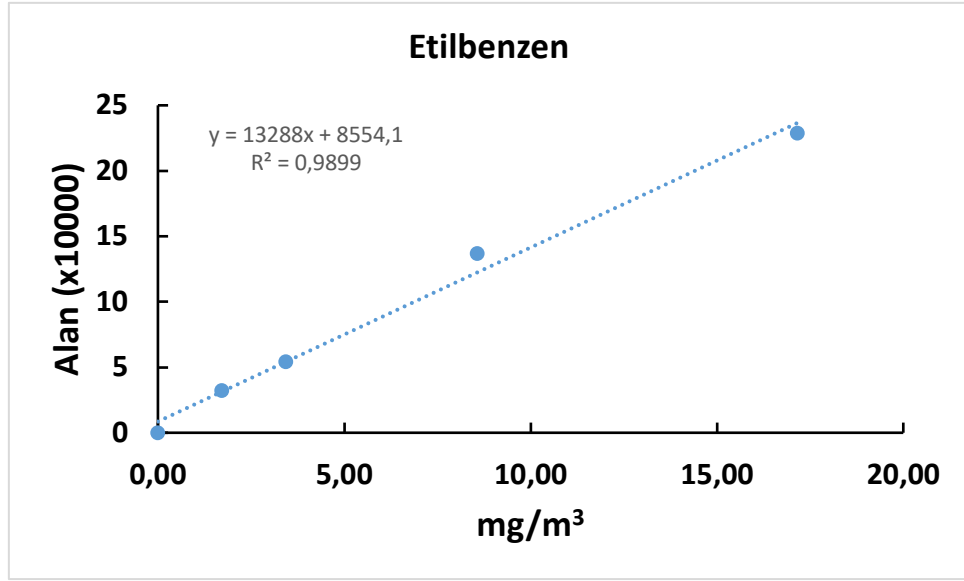
Şekil 4. 24 Benzen için yüksek derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi



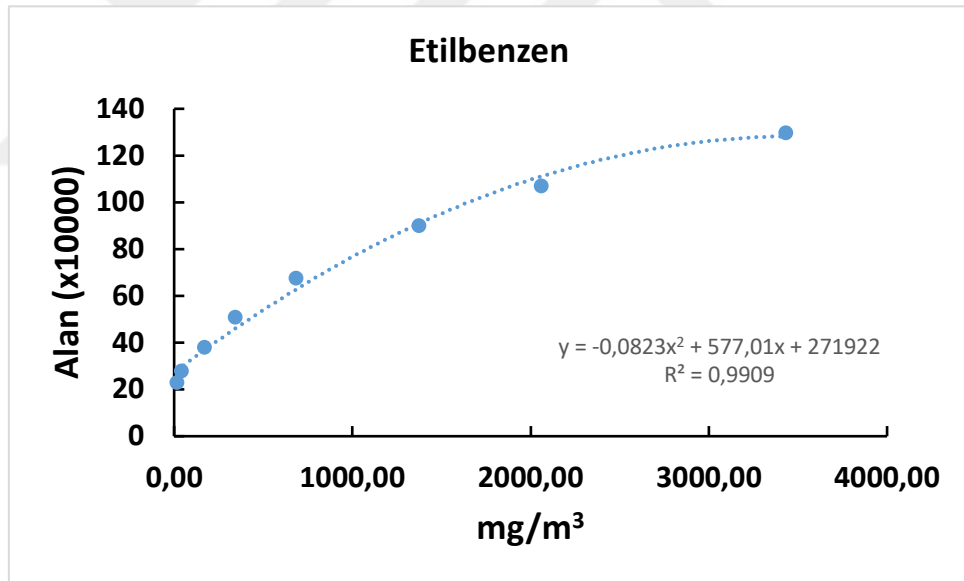
Şekil 4. 25 Toluen için düşük derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi



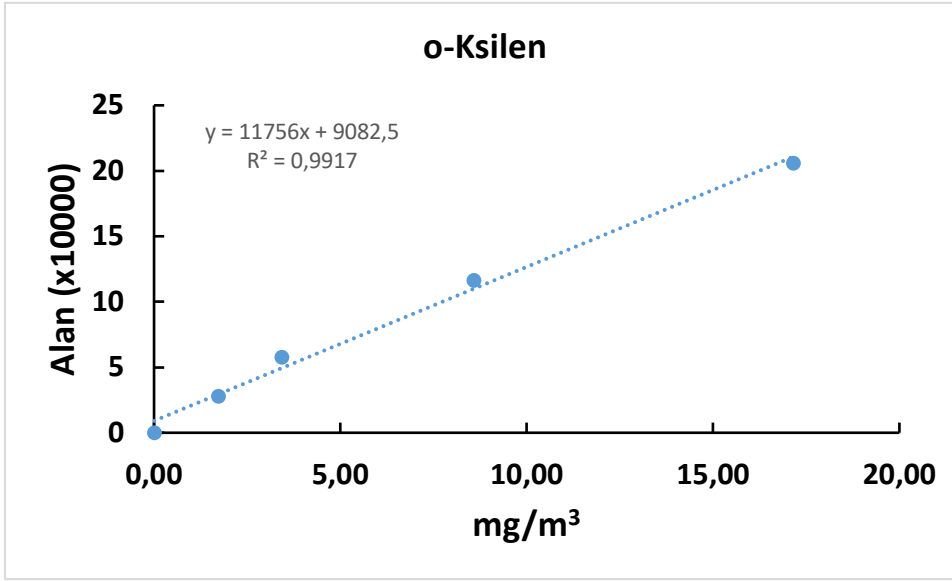
Şekil 4. 26 Toluen için yüksek derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi



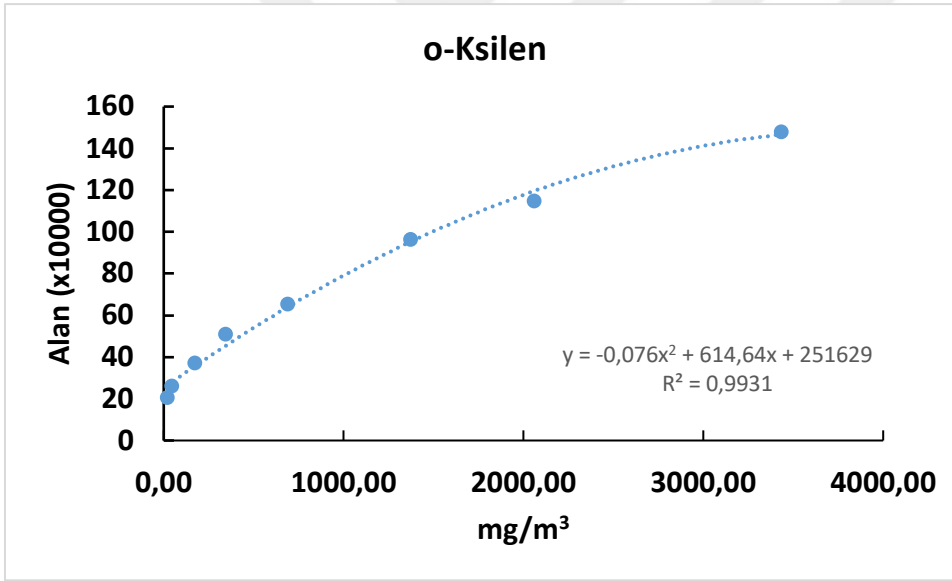
Şekil 4. 27 Etilbenzen için düşük derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi



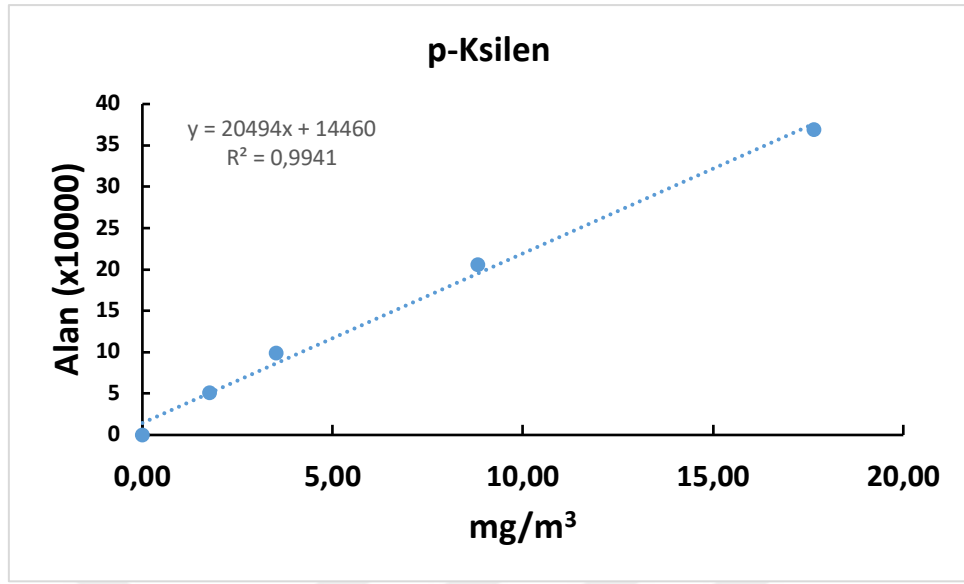
Şekil 4. 28 Etilbenzen için yüksek derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi



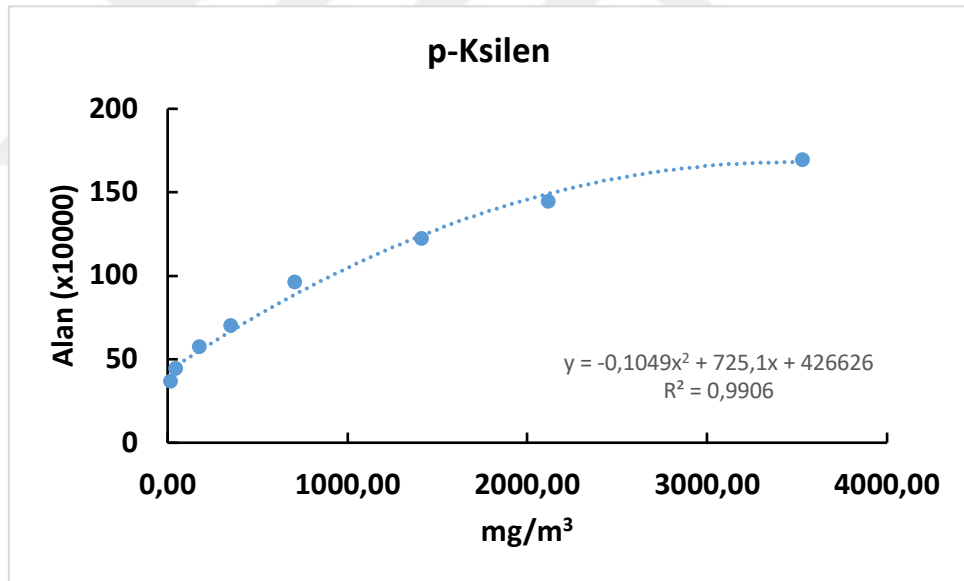
Şekil 4. 29 o-Ksilen için düşük derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 4. 30 o-Ksilen için yüksek derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 4. 31 p-Ksilen için düşük derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 4. 32 p-Ksilen için yüksek derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisi

4.5 Yöntemin Analitik Parametreleri

Elde edilen kalibrasyon grafikleri kullanılarak yöntemin analitik parametreleri her bir bileşik için hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 4.5'te özetlenmiştir. LOD ve LOQ hesaplamaları düşük derişim aralığında elde edilen kalibrasyon eğrisine göre yapılmıştır.

Geliştirilen yöntemin hedeflenen analitler için LOD değerleri $12,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ila $48,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişim gösterirken LOQ değerleri ise $41,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ila $161,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında olduğu görölmektedir.

Tablo 4. 5 Yöntemin analitik parametreleri

Analit	LOD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Lineer Aralık	Polinomsal Aralık
			($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Denklem R^2	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Denklem R^2
Benzen	27,1	90,3	90,3 – 17520 $y = 5250x + 3974$ $R^2: 0,9930$	17520-3504710 $y = -0,0427x^2 + 407,35x + 120953$ $R^2 = 0,9940$
Toluen	21,7	72,2	72,2 – 17360 $y = 10820x + 6678,4$ $R^2: 0,9906$	17360-3472680 $y = -0,0636x^2 + 541,78x + 244028$ $R^2 = 0,9922$
Etilbenzen	12,4	41,3	41,3 – 17160 $y = 13288x + 8554,1$ $R^2: 0,9899$	17160-3433070 $y = -0,0823x^2 + 577,01x + 271922$ $R^2 = 0,9909$
o-Ksilen	48,3	161,1	161,1 – 17160 $y = 11756x + 9082,5$ $R^2: 0,9941$	17160-3430930 $y = -0,076x^2 + 614,64x + 251629$ $R^2 = 0,9931$
p-Ksilen	26,2	87,2	87,2 – 17660 $y = 20494x + 14460$ $R^2: 0,9941$	17660-3530770 $y = -0,1049x^2 + 725,1x + 426626$ $R^2 = 0,9906$

Beş ardışık tekrar için elde edilen gün içi bağıl standart sapma (RSD) (standart gaz karışımı: benzen ($8,76 \text{ mg}/\text{m}^3$), toluen ($8,68 \text{ mg}/\text{m}^3$), etilbenzen ($8,58 \text{ mg}/\text{m}^3$), p-ksilen ($8,83 \text{ mg}/\text{m}^3$), o-ksilen ($8,58 \text{ mg}/\text{m}^3$) değerleri Tablo 4.6'da

verilmiştir. Görüldüğü gibi yöntemin genel SPME yöntemleri ile kıyaslandığında yöntemin RSD'sinin %2,66 ila %4,05 arasında değiştiği ve oldukça yüksek bir kesinliğe sahip olduğu görülmektedir (Sankar et al., 2015).

Tablo 4. 6 SPME fiberinin gün içi tekrarlanabilirliği (standart gaz karışımı: benzen (8,76 mg/m³), toluen (8,68 mg/m³), etilbenzen (8,58 mg/m³), p-ksilen (8,83 mg/m³), o-ksilen (8,58 mg/m³))

Analit	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	4. Ölçüm	5. Ölçüm	% RSD
Benzen	48348,41	51385,74	47592,43	49432,15	48513,56	2,66
Toluen	110429,75	117342,67	106624,06	112512,94	109441,67	3,22
Etilbenzen	137480,12	147243,03	131489,66	141662,02	133945,27	4,05
o-Ksilen	117121,66	126243,71	111890,03	119034,76	116354,75	3,97
p-Ksilen	207131,44	218351,30	198961,28	213713,01	202924,72	3,38

Yöntemin diğer önemli bir parametresi olan günlerarası tekrarlanabilirlik değerleri ardışık beş gün için üç paralel analiz gerçekleştirilerek yapılmış ve sonuçlar ilgili günün ortalamaları alınarak hesaplanmıştır. Her bir analit için yapılan hesaplamalar sonucunda günler arası tekrarlanabilirliğin %3,77 ila %6,34 arasında değiştiği bulunmuştur (Tablo 4.7). Bu durumun fiberin oldukça sağlam bir sinyal değerine sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 4. 7 SPME fiberinin günler arası tekrarlanabilirliği (standart gaz karışımı: benzen (8,76 mg/m³), toluen (8,68 mg/m³), etilbenzen (8,58 mg/m³), p-ksilen (8,83 mg/m³), o-ksilen (8,58 mg/m³))

Analit	1. Gün	2. Gün	3. Gün	4. Gün	5. Gün	% RSD
Benzen	50230,12	46296,55	48195,02	51222,09	49023,34	3,77
Toluen	113731,45	104444,40	107381,22	116934,61	115096,11	4,28
Etilbenzen	143213,52	129573,78	134265,14	151312,09	142672,04	5,40
o-Ksilen	120465,21	106923,12	116954,51	130423,09	120523,58	6,34
p-Ksilen	211182,39	192582,33	204628,57	222004,62	207411,17	4,59

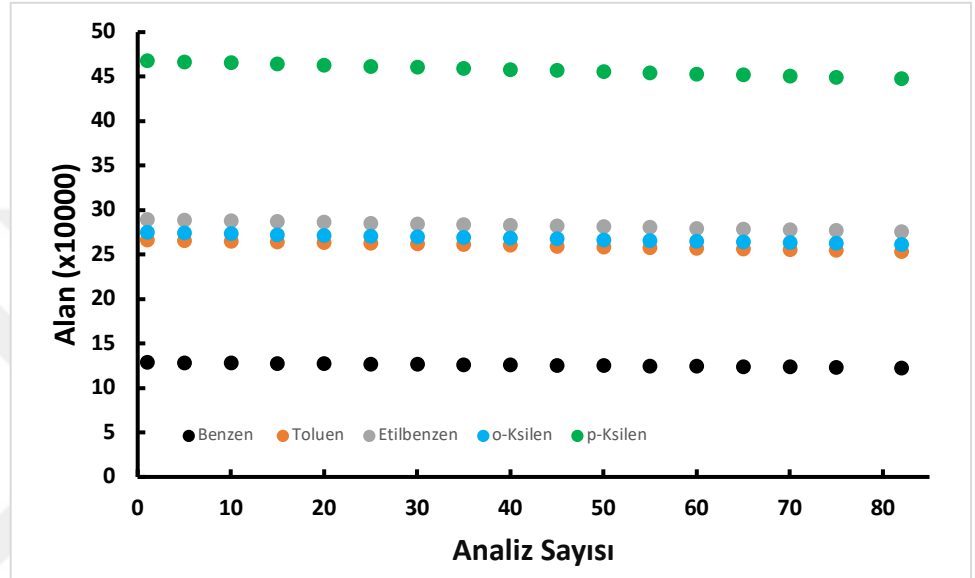
Diğer önemli parametre ise farklı fiberler ile elde edilen değerlerin birbirine yakınlığıdır. Bu amaçla üç farklı MOF-801 kaplı SPME fiber hazırlanarak fiberden fibere tekrarlanabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Her bir fiber ile analizler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçların ortalamalarının RSD değerleri karşılaştırılmıştır (Tablo 4.8). Her bir analitin farklı fiberlerde elde edilen sinyal değerleri karşılaştırılmış ve %7,51 ila %11,17 arasında değişen oldukça iyi RSD değerleri bulunmuştur. Bu durum fiberlerin oldukça tekrarlanabilir olarak hazırlandığını göstermektedir.

Tablo 4. 8 Fiberler arası tekrarlanabilirlik (standart gaz karışımı: benzen (17,52 mg/m³), toluen (17,36 mg/m³), etilbenzen (17,16 mg/m³), p-ksilen (17,66 mg/m³), o-ksilen (17,16 mg/m³))

Analit	1. Fiber	2. Fiber	3. Fiber	% RSD
Benzen	108612,73	84482,11	90225,28	10,90
Toluen	204003,59	169697,70	190622,48	7,51
Etilbenzen	259753,72	204789,03	226423,72	9,82
o-Ksilen	230712,32	175023,78	207791,03	11,17
p-Ksilen	417222,31	323676,06	372112,06	10,30

4.6 MOF-801 Fiberinin Kullanım Ömrü

Fiberin kullanım ömrü SPME fiber uygulamalarında mutlaka çalışılması gereken bir konudur. Bu amaçla her bir analitin enjeksiyon sayısına göre sinyal değişimi Şekil 4.33’de verilmiştir. Görüldüğü gibi fiber ile 82 tane analizden sonra bile hala sinyalin %5’ten az bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Daha yüksek deneme sayılarında bile fiberin hala stabil kalacağı düşünülmektedir.

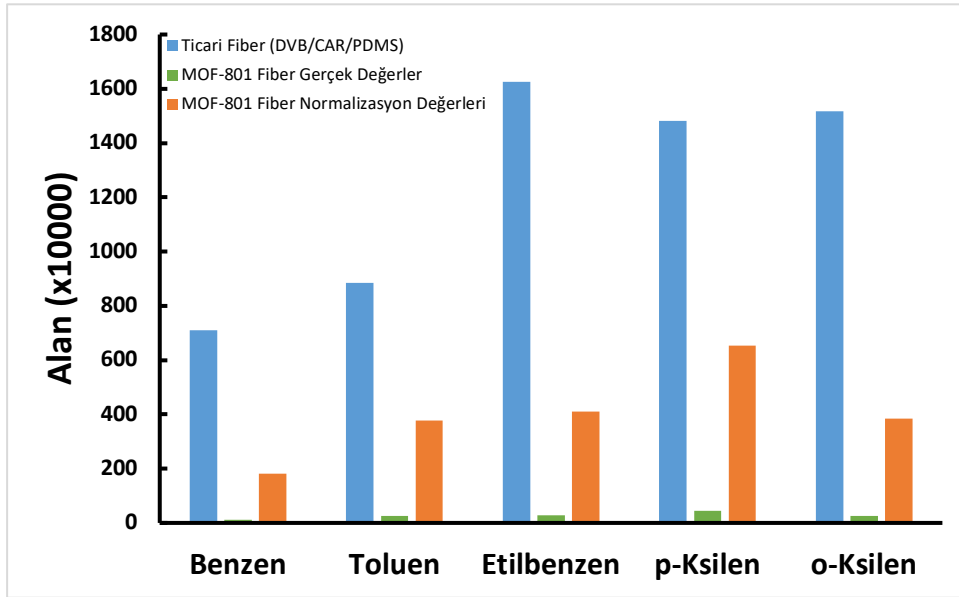


Şekil 4. 33 Fiberin kullanım ömrü

4.7 MOF-801 SPME Fiberinin Ticari Fiberle Karşılaştırılması

Laboratuvar ortamında yapımı gerçekleştirilen MOF-801 kaplı fiber ile piyasada ticari olarak bulunan DVB/CAR/PDMS fiber ile karşılaştırma çalışması yapılmıştır. Ticari SPME fiberinin oldukça yüksek bir sinyal değerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.34). Her iki fiberin adsorpsiyon fazlarının hacimleri dikkate alındığında ticari fiberin yaklaşık 14,7 kat daha yüksek adsorpsiyon fazına sahip olduğu görülmektedir. Bu sebeple MOF-801 için elde edilen değer kaplama hacimlerine bölünerek normalize edilmiştir. Elde edilen gerçek değerlere ait sonuçlar ve kaplama hacimlerine göre normalize edilen değerler Şekil 4.34’te karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Normalize edilen değerler karşılaştırıldığında ticari fiberin geliştirilen MOF-801 fiberine göre hala daha yüksek bir sinyal değeri vermesine rağmen karşılaştırılabilir bir sinyal değeri verdiği görülmektedir. Bunun

yanında MOF-801 SPME fiberinin düşük maliyetli olması ve istenilen limitlerde analitleri saptayabilmesi, geliştirilen fiberin avantajları olarak görülmektedir.



Şekil 4. 34 MOF-801 fiberi ile ticari fiberin karşılaştırılması (standart gaz karışımı: benzen (43,81 mg/m³), toluen (43,41 mg/m³), etilbenzen (42,91 mg/m³), p-ksilen (44,13 mg/m³), o-ksilen (42,89 mg/m³))

4.8 Yöntemin Hava Örneklerine Uygulanması

Yöntemin başarısı gerçek örneklerle uygulanarak test edilmiştir. Bu amaçla Ege Üniversitesi Kimya Bölümünde yer alan ofis, koridor ve laboratuvar ortam havalarında BTEX analizleri gerçekleştirilmiştir. Her bir örnekten üç örnek alınarak farklı derişimlerde standartlar eklenerek denemeler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.9’da verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda tüm hava örnekleri için LOD değerinin altında sonuçlar elde edilmiştir. Geliştirilen yöntemin geri kazanım çalışmaları standart ekleme yöntemi ile her bir analit için 1 mg/m³, 5 mg/m³, ve 15 mg/m³ olacak şekilde üç derişimde standart kapma yapılmış ve geri kazanım değerlerinin %87,5 ila %103,2 aralığında değişen kabul edilebilir değerler elde edilmiştir (Tablo 4.9). Bu sonuçlar geliştirilen yöntemin hava örneklerine sorunsuzca uygulanabileceğini destekleyen bir kanıttır.

Tablo 4. 9 Hava örnekleri analizi

Analit	Ofis (µg/m³)	Koridor (µg/m³)	Laboratuvar (µg/m³)	Geri Kazanım 1 mg/m³ (%)	Geri Kazanım 5 mg/m³ (%)	Geri Kazanım 15 mg/m³ (%)
Benzen	<LOD	<LOD	<LOD	87,5 ± 1,9	93,6 ± 4,4	105,8 ± 9,2
Toluen	<LOD	<LOD	<LOD	97,1 ± 8,9	89,2 ± 3,7	92,3 ± 6,8
Etilbenzen	<LOD	<LOD	<LOD	101,6 ± 9,9	103,2 ± 5,8	94,2 ± 8,9
p-Ksilen	<LOD	<LOD	<LOD	97,3 ± 8,8	91,7 ± 6,1	103,1 ± 4,9
o-Ksilen	<LOD	<LOD	<LOD	88,3 ± 6,2	92,9 ± 8,7	97,2 ± 4,5



5. TARTIŞMA

Metal organik kafes yapılar hayatımıza girdiğinden bu yana birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. İlk yıllarda sentez ile ilgili yayın sayılarında artış gözlemlenirken günümüzde daha çok uygulama alanlarına ilgi kaymıştır. SPME uygulamalarında MOF'ların kullanımı ile ilgili dünyada sınırlı sayıda çalışma olmakla birlikte ülkemizde bu konuyla ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez, metal organik kafes yapılardan MOF-801'in SPME fiberde bir adsorban malzeme olarak kullanıldığı ilk çalışmadır. Bu fiberler ile iç ortam havasında bulunan uçucu organik bileşiklerden en bilinenleri arasında yer alan BTEX analizleri için uygulaması kolay, çevre dostu, ucuz ve duyar bir yöntem geliştirilmiştir. Bu kapsamda metal organik kafes yapılar arasında yer alan MOF-801 başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu çalışmada SPME fiberi için adsorban malzeme olarak seçilmesinin sebebi, MOF'ların sahip olduğu kendine has eşsiz özellikleridir. MOF'ların bu özellikleri arasında gözenekli yapısı ve ayarlanabilen gözenek boyutları, geniş yüzey alanları, hedef analitlere uygun ligant ve metal seçilerek sentezlenebilmeleri yer almaktadır.

Geliştirilen yöntemin validasyon çalışmaları yapılarak hava örneklerindeki uçucu organik bileşiklerinin analizi için en uygun koşullar tespit edilmiştir. Optimum koşullar altında kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Kalibrasyon grafikleri $41,3-17660 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aralığında doğrusal değişim gösterirken daha yüksek derişimlerde polinomsal değişim göstermiştir. Bu durum ise adsorban malzemesinin kapasitesinin dolmasına bağlanmıştır.

Farklı ortamlardan alınan gerçek hava örneklerinin analizi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntemle iç ortamlarda bulunan ve insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen BTEX varlığının hassas ve etkin bir şekilde analiz edilebileceği yapılan deneylerle kanıtlanmıştır.

MOF-801 ile yapılan bu çalışma SPME uygulamalarında MOF'ların kullanımının önemi vurgulanmıştır. Farklı metallerin ve farklı ligantların seçimi ile sentezlenebilen MOF'lar ile bu alanda seçici analizler yapılabilir. Önümüzdeki yıllarda adını çok daha sık duyacağımız bu malzemelerin hava örneklerindeki uçucu organik bileşiklerin analizinde çok büyük bir potansiyeli bulunmaktadır.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abumaizar, R.J., Kocher, W. and Smith, E.H.**, 1998, Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media, *Journal of Hazardous Materials*, 60: 111-126 pp.
- Aggarwal, A.L., Raiyani, C. v, Patel P G Sh, P.D. and Chatterjee, S.K.**, 1982, Assessment of exposure to benzo(a)Pyrene in air for various population groups in Ahmedabad, *Atmospheric Environment*, 16: 867-870 pp.
- Ahmed Abdul-Wahab, S.A., En, S.C.F., Elkamel, A., Ahmadi, L. and Yetilmezsoy, K.**, 2015, A review of standards and guidelines set by international bodies for the parameters of indoor air quality, *Atmospheric Pollution Research*, 6(5): 751–767 pp.
- Alkordi, M.H., Liu, Y., Larsen, R.W., Eubank, J.F. and Eddaoudi, M.**, 2008, Zeolite-like metal-organic frameworks as platforms for applications: On metalloporphyrin-based catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 130(38): 12639–12641 pp.
- Allen, J.G., MacNaughton, P., Laurent, J.G.C., Flanigan, S.S., Eitland, E.S. and Spengler, J.D.**, 2015, Green Buildings and Health, *Current environmental health reports*, 2(3): 250–258 pp.
- Allendorf, M.D., Bauer, C.A., Bhakta, R.K. and Houk, R.J.T.**, 2009, Luminescent metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 38(5): 1330–1352 pp.
- Allouhi, A., el Fouih, Y., Kousksou, T., Jamil, A., Zeraouli, Y. and Mourad, Y.**, 2015, Energy consumption and efficiency in buildings: Current status and future trends, *Journal of Cleaner Production*, 109: 118–130 pp.
- Arundel, A. v, Sterling, E.M., Biggin, J.H. and Sterling, T.D.**, 1986, Indirect health effects of relative humidity in indoor environments, *Environmental Health Perspectives*, 65: 351-361 pp.
- Bader and Morris.**, 1980, A systematic approach to standard addition methods in instrumental analysis, *Journal of Chemical Education*, 57: 703-706 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Balkhyour, M.A., Chakroun, R. and Faidi, F.,** 2023, Evaluation of environmental and biological monitoring methods for toluene exposure assessment in paint industry, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 30(2) pp.
- Baltussen, E., Cramers, C.A. and Sandra, P.J.F.,** 2002, Sorptive sample preparation - A review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373(1–2): 3–22 pp.
- Barnard, L.T., Howden-Chapman, P., Clarke, M. and Ludolph, R.,** 2022. “Report of the systematic review on the effect of indoor cold on health.”, <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/275839/WHO-CED-PHE-18.03-eng.pdf> (Erişim tarihi: 27 Aralık 2022)
- Batterman, S., Metts, T., Kalliokoski, P. and Barnett, E.,** 2002, Low-flow active and passive sampling of VOCs using thermal desorption tubes: Theory and application at an offset printing facility, *Journal of Environmental Monitoring*, 4(3): 361–370 pp.
- Batterman, S.A., Zhang-, -Guo-Zheng and Baumann, M.,** 1998, Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters, *Atmospheric Environment*, 32(10): 1647-1655 pp.
- Baya, M.P. and Siskos, P.A.,** 1996, Evaluation of anasorb CMS and comparison with Tenax TA for the sampling of volatile organic compounds in indoor and outdoor air by breakthrough measurements, *Analyst*, 121: 303-307 pp.
- Berkowitz, C.M., Spicer, C.W. and Doskey, P. v.,** 2005, Hydrocarbon observations and ozone production rates in Western Houston during the Texas 2000 Air Quality Study, *Atmospheric Environment*, 39(19): 3383–3396 pp.
- Bian, Y., Zhang, Y., Zhou, Y., Li, G. hui and Feng, X. song.,** 2021, Progress in the pretreatment and analysis of N-nitrosamines: an update since 2010, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 61(21): 3626–3660 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bianchin, J.N., Nardini, G., Merib, J., Dias, A.N., Martendal, E. and Carasek, E.,** 2012, Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using a new sampling strategy combining different extraction modes and temperatures in a single extraction solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry procedure, *Journal of Chromatography A*, 1233: 22–29 pp.
- Bolden, A.L., Kwiatkowski, C.F. and Colborn, T.,** 2015, New look at BTEX: Are ambient levels a problem. *Environmental Science and Technology*, 49(9): 5261–5276 pp.
- Brown, D.R., Alderman, N., Weinberger, B., Lewis, C., Bradley, J. and Curtis, L.,** 2014, Outdoor wood furnaces create significant indoor particulate pollution in neighboring homes, *Inhalation Toxicology*, 26(10): 628–635 pp.
- Brown', S.K., Sim2, M.R., Abramson2, M.J. and Gray3, C.N.,** 1994, Concentrations of volatile organic compounds in indoor air-A Review, *Indoor Air*, 4: 123–134 pp.
- Butova, V. v., Pankin, I.A., Burachevskaya, O.A., Vetlitsyna-Novikova, K.S. and Soldatov, A. v.,** 2021, New fast synthesis of MOF-801 for water and hydrogen storage: Modulator effect and recycling options, *Inorganica Chimica Acta*, 514 pp.
- Cal, M.P., Roodb, M.J. and Larsor, S.M.,** 1996, Removal of VOCs from humidified gas streams using activated carbon cloth, *Gas Seperation and Purification*, 10: 117-121 pp.
- Camel, V. and Caude B', M.,** 1995, Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air, *Journal of Chromatography A*, 710: 3-19 pp.
- Canivet, J., Fateeva, A., Guo, Y., Coasne, B. and Farrusseng, D.,** 2014, Water adsorption in MOFs: Fundamentals and applications, *Chemical Society Reviews*, 43(16): 5594–5617 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cao, Y.Q., Zhu, L., Li, X., Cao, Z.Y., Wu, D. and Li, A.D.,** 2015, Growth characteristics of Ti-based fumaric acid hybrid thin films by molecular layer deposition, *Dalton Transactions*, 44(33): 14782–14792 pp.
- Cariou, S. and Guillot, J.M.,** 2006, Double-layer Tedlar bags: A means to limit humidity evolution of air samples and to dry humid air samples, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384(2): 468–474 pp.
- Carrer, P., Wargocki, P., Fanetti, A., Bischof, W., de Oliveira Fernandes, E., Hartmann, T., Kephalopoulos, S., Palkonen, S. and Seppänen, O.,** 2015, What does the scientific literature tell us about the ventilation-health relationship in public and residential buildings? *Building and Environment*, 94(P1): 273–286 pp.
- Cavalcante, R.M., de Andrade, M.V.F., Marins, R. v. and Oliveira, L.D.M.,** 2010, Development of a headspace-gas chromatography (HS-GC-PID-FID) method for the determination of VOCs in environmental aqueous matrices: Optimization, verification and elimination of matrix effect and VOC distribution on the Fortaleza Coast, Brazil, *Microchemical Journal*, 96(2): 337–343 pp.
- Celeiro, M., Dagnac, T. and Llompart, M.,** 2018, Determination of priority and other hazardous substances in football fields of synthetic turf by gas chromatography-mass spectrometry: A health and environmental concern, *Chemosphere*, 195: 201–211 pp.
- Chandler, B.D., Cramb, D.T. and Shimizu, G.K.H.,** 2006, Microporous metal-organic frameworks formed in a stepwise manner from luminescent building blocks, *Journal of the American Chemical Society*, 128(32): 10403–10412 pp.
- Chary, N.S. and Fernandez-Alba, A.R.,** 2012, Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 32: 60–75 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, B., Liang, C., Yang, J., Contreras, D.S., Clancy, Y.L., Lobkovsky, E.B., Yaghi, O.M. and Dai, S.,** 2006, A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes, *Angewandte Chemie - International Edition*, 45(9): 1390–1393 pp.
- Chen, W., Zhang, Z., Hou, L., Yang, C., Shen, H., Yang, K. and Wang, Z.,** 2020, Metal-organic framework MOF-801/PIM-1 mixed-matrix membranes for enhanced CO₂/N₂ separation performance, *Separation and Purification Technology*, 250 pp.
- Chiang, Y.-C., Chiang, P.-C. and Huang, C.-P.,** 2001, Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon, *Carbon*, 39: 523-534 pp.
- Choi, J., Lin, L.C. and Grossman, J.C.,** 2018, Role of Structural Defects in the Water Adsorption Properties of MOF-801, *Journal of Physical Chemistry C*, 122(10): 5545–5552 pp.
- Clougherty, J.E., Houseman, E.A. and Levy, J.I.,** 2011, Source apportionment of indoor residential fine particulate matter using land use regression and constrained factor analysis, *Indoor Air*, 21(1): 53–66 pp.
- Criado-García, L., Garrido-Delgado, R., Arce, L., López, F., Peón, R. and Valcárcel, M.,** 2015, Simultaneous determination of benzene and phenol in heat transfer fluid by head-space gas chromatography hyphenated with ion mobility spectrometry, *Talanta*, 144: 944–952 pp.
- Crom, J., Claeys, S., Godayol, A., Alonso, M., Anticó, E. and Sanchez, J.M.,** 2010, Sorbent-packed needle microextraction trap for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes determination in aqueous samples, *Journal of Separation Science*, 33(17–18): 2833–2840 pp.
- Cunningham, M.J., Roos, C., Gu, L. and Spolek, G.,** 2004, Predicting psychrometric conditions in biocontaminant microenvironments with a microclimate heat and moisture transfer model - Description and field comparison, *Indoor Air*, 14(4): 235–242 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Daifullah, A.A.M. and Girgis, B.S.,** 2002, Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX, *Colloids and Surfaces A*, 214: 181-193 pp.
- Das, M. and Aneja, V.P.,** 2003, Regional analysis of nonmethane volatile organic compounds in the lower troposphere of the southeast United States, *Journal of Environmental Engineering*, 1085-1103 pp.
- Davidson, C.J., Hannigan, J.H. and Bowen, S.E.,** 2021, Effects of inhaled combined Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX): Toward an environmental exposure model, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 81 pp.
- Demeestere, K., Dewulf, J., de Witte, B. and van Langenhove, H.,** 2007, Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices, *Journal of Chromatography A*, 1153(1-2): 130-144 pp.
- Dettmer, K. and Engewald, W.,** 2002, Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373(6): 490-500 pp.
- Dollimore, D., Spooner, P. and Turner, A.,** 1976, The BET method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas, *Surface Technology*, 4: 121-160 pp.
- Duarte-Davidson, R., Courage, C., Rushton, L. and Levy, L.,** 2001, Benzene in the environment: An assessment of the potential risks to the health of the population, *Occupational and Environmental Medicine*, 58(1): 2-13 pp.
- Edwards, R.D., Jurvelin, J., Koistinen, K., Saarela, K. and Jantunen, M.,** 2001, VOC source identification from personal and residential indoor, outdoor and workplace microenvironment samples in EXPOLIS-Helsinki, Finland, *Atmospheric Environment*, 35: 4829-4841 pp.
- Emmandi, R., Sastry, M.I.S. and Patel, M.B.,** 2014, Low level detection of Benzene in Food Grade Hexane by Ultraviolet Spectrophotometry, *Food Chemistry*, 161: 181-184 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Engewald, W. and Dettmer, K.,** 2003, Ambient air analysis of volatile organic compounds using adsorptive enrichment, *Chromatographia*, 57: 339-347 pp.
- Es'haghi, Z., Ebrahimi, M. and Hosseini, M.S.,** 2011, Optimization of a novel method for determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in hair and waste water samples by carbon nanotubes reinforced sol-gel based hollow fiber solid phase microextraction and gas chromatography using factorial experimental design, *Journal of Chromatography A*, 1218(21): 3400–3406 pp.
- Even, M., Juritsch, E. and Richter, M.,** 2021, Measurement of very volatile organic compounds (VVOCs) in indoor air by sorbent-based active sampling: Identifying the gaps towards standardization, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 140 pp.
- Férey, G.,** 2008, Hybrid porous solids: Past, present, future, *Chemical Society Reviews*, 37(1): 191–214 pp.
- Fernandes, A.N., Gouveia, C.D., Grassi, M.T., Crespo, J.D.S. and Giovanela, M.,** 2014, Determination of monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in surface waters from a brazilian subtropical hydrographic basin, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92(4): 455–459 pp.
- Fishbein, L.,** 1985, An overview of environmental and toxicological aspects of aromatic hydrocarbons IV. Ethylbenzene, *The Science of the Total Environment*, 44: 269-287 pp.
- Freiberg, S. and Zhu, X.X.,** 2004, Polymer microspheres for controlled drug release, *International Journal of Pharmaceutics*, 282(1–2): 1–18 pp.
- Frysiner, G.S., Gaines, R.B. and Ledford, E.B.,** 1999, Quantitative determination of BTEX and total aromatic compounds in gasoline by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC). *HRC Journal of High Resolution Chromatography*, 22(4): 195–200 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Furukawa, H., Gándara, F., Zhang, Y.B., Jiang, J., Queen, W.L., Hudson, M.R. and Yaghi, O.M.**, 2014, Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials, *Journal of the American Chemical Society*, 136(11): 4369–4381 pp.
- Gall, E.T., Carter, E.M., Earnest, C.M. and Stephens, B.**, 2013, Indoor air pollution in developing countries: Research and implementation needs for improvements in global public health, *American Journal of Public Health*, 103(4) pp.
- Gallego, E., Roca, F.J., Perales, J.F. and Guardino, X.**, 2010, Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carboxen X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs), *Talanta*, 81(3): 916–924 pp.
- Gautrois, M., Brauers, T., Koppmann, R., Rohrer, F., Stein, O. and Rudolph, J.**, 2003, Seasonal variability and trends of volatile organic compounds in the lower polar troposphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(13) pp.
- Gionfriddo, E., Gruszecka, D., Li, X. and Pawliszyn, J.**, 2020, Direct-immersion SPME in soy milk for pesticide analysis at trace levels by means of a matrix-compatible coating, *Talanta*, 211 pp.
- Gong, X., Xu, L., Huang, S., Kou, X., Lin, S., Chen, G. and Ouyang, G.**, 2022, Application of the NU-1000 coated SPME fiber on analysis of trace organochlorine pesticides in water, *Analytica Chimica Acta*, 1218 pp.
- Hakkarainen, M., Gröning, M. and Albertsson, A.C.**, 2003, Solid-phase microextraction (SPME) in polymer characterization - Long-term properties and quality control of polymeric materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 89(3): 867–873 pp.
- Haleem Khan, A.A. and Mohan Karuppaiyl, S.**, 2012, Fungal pollution of indoor environments and its management. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 19(4): 405–426 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hanrahan, L.P., Anderson, H.A., Dally, K.A., Eckmann, A.D. and Kanarek, M.S.**, 1985, Formaldehyde concentrations in Wisconsin mobile homes. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 35(11): 1164–1167 pp.
- Harper, M.**, 2000, Sorbent trapping of volatile organic compounds from air, *Journal of Chromatography A*, 885: 129-151 pp.
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M.H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I. and Sillanpää, M.**, 2020, Methods for preparation and activation of activated carbon: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 18(2): 393–415 pp.
- Helmig, D.**, 1996, Artifact-free preparation, storage and analysis of solid adsorbent sampling cartridges used in the analysis of volatile organic compounds in air, *Journal of Chromatography A*, 732: 414-417 pp.
- Helmig, D. and Greenberg, J.P.**, 1994, Automated in situ gas chromatographic-mass spectrometric analysis of ppt level volatile organic trace gases using multistage solid-adsorbent trapping, *Journal of Chromatography A*, 677: 123-132 pp.
- Hodgson, A.T. and Levin, H.**, 1990, Volatile organic compounds in indoor air: A review of concentrations measured in North America since 1990, *Lawrence Berkeley National Laboratory*, 1-31 pp.
- Horcajada, P., Márquez-Alvarez, C., Rámila, A., Pérez-Pariente, J. and Vallet-Regí, M.**, 2006, Controlled release of Ibuprofen from dealuminated faujasites. *Solid State Sciences*, 8(12): 1459–1465 pp.
- Hsu, J.P., Miller, G. and Moran, V.**, 1991, Analytical Method for Determination of Trace Organics in Gas Samples Collected by Canister, *Journal of Chromatographic Science*, 29: 83-88 pp.
- Iacomì, P., Formalik, F., Marreiros, J., Shang, J., Rogacka, J., Mohmeyer, A., Behrens, P., Ameloot, R., Kuchta, B. and Llewellyn, P.L.**, 2019, Role of structural defects in the adsorption and separation of c3 hydrocarbons in zr-fumarate-mof (mof-801), *Chemistry of Materials*, 31(20): 8413–8423 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Isaeva, V.I. and Kustov, L.M.,** 2010, The application of metal-organic frameworks in catalysis (review). *Petroleum Chemistry*, 50(3): 167–180 pp.
- Ishizaki, A., Saito, K., Hanioka, N., Narimatsu, S. and Kataoka, H.,** 2010, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in food samples by automated on-line in-tube solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography-fluorescence detection, *Journal of Chromatography A*, 1217(35): 5555–5563 pp.
- Jang, J.-Y., Droz, P.O. and Kim, S.,** 2001, Biological monitoring of workers exposed to ethylbenzene and co-exposed to xylene, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 74: 31-37 pp.
- Janiak, C.,** 2003, Engineering coordination polymers towards applications, *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, 3(14): 2781–2804 pp.
- Jeon, J., Park, J.H., Wi, S., Yun, B.Y., Kim, T. and Kim, S.,** 2020, Field study on the improvement of indoor air quality with toluene adsorption finishing materials in an urban residential apartment, *Environmental Pollution*, 261 pp.
- Jones, A.P.,** 1999, Indoor air quality and health, *Atmospheric Environment*, 33: 4535–4564 pp.
- Kandyala, R., Raghavendra, S.P. and Rajasekharan, S.,** 2010, Xylene: An overview of its health hazards and preventive measures, *Journal of Oral and Maxillofacial Pathology*, 14(1): 1 pp.
- Kataoka, H., Lord, H.L., Yamamoto, S., Narimatsu, S. and Pawliszyn, J.,** 2000, Development of automated in-tube SPME/ LC / MS method for drug analysis. *Journal of Microcolumn Separations*, 12(9): 493–500 pp.
- Kataoka, H. and Saito, K.,** 2011, Recent advances in SPME techniques in biomedical analysis, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 54(5): 926–950 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ke, F., Peng, C., Zhang, T., Zhang, M., Zhou, C., Cai, H., Zhu, J. and Wan, X.,** 2018, Fumarate-based metal-organic frameworks as a new platform for highly selective removal of fluoride from brick tea, *Scientific Reports*, 8(1) pp.
- Kelly, T.J. and Holdren, M.W.,** 1995, Applicability of canisters for sample storage in the determination of hazardous air pollutants, *Atmospheric Environment*, 29: 2595-2608 pp.
- Khajeh, M., Moosavi-Movahedi, A.A., Shakeri, M., Musavi Zadeh, F., Khajeh, A. and Bohlooli, M.,** 2015, Dispersive solid phase extraction combined with dispersive liquid-liquid extraction for the determination of BTEX in soil samples: Ant colony optimization-artificial neural network, *Journal of Chemometrics*, 29(4): 245–252 pp.
- Kim, J., Chen, B., Reineke, T.M., Li, H., Eddaoudi, M., Moler, D.B., O’Keeffe, M. and Yaghi, O.M.,** 2001, Assembly of metal-organic frameworks from large organic and inorganic secondary building units: New examples and simplifying principles for complex structures, *Journal of the American Chemical Society*, 123(34): 8239–8247 pp.
- Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S.I.,** 2004, Functional porous coordination polymers, *Angewandte Chemie - International Edition*, 43(18): 2334–2375 pp.
- Kondo, M., Yoshitomi, T., Seki, K., Matsuzaka, H. and Kitagawa, S.,** 1997, Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: $\{[M_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ (M = Co, Ni, Zn), *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, 36(16): 1725–1727 pp.
- Kot, A., Zabiega•a, B., Namies, J., Cena Zabiega•a, B. and Namies Ènik Nik, J.,** 2000, Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water, *Trends in Analytical Chemistry*, 19: 446-459 pp.
- Koziel, J.A. and Pawliszyn, J.,** 2001, Air sampling and analysis of volatile organic compounds with solid phase microextraction. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 51(2): 173–184 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kroupa, A., Dewulf, J., van Langenhove, H. and Viden, I.,** 2004, Breakthrough characteristics of volatile organic compounds in the -10 to +170°C temperature range on Tenax TA determined by microtrap technology, *Journal of Chromatography A*, 1038(1–2): 215–223 pp.
- Krylov, V.A., Mosyagin, P. v, Mikhirev, D.A., Eremin, S.A. and Krylov, A. v.,** 2010, Determination methods of organic compounds in air. *Russian Chemical Reviews*, 79(6): 531–542 pp.
- Kumar, A. and Viden, I.,** 2007, Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air, *Environmental Monitoring and Assessment*, 131(1–3): 301–321 pp.
- Kuppler, R.J., Timmons, D.J., Fang, Q.R., Li, J.R., Makal, T.A., Young, M.D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W. and Zhou, H.C.,** 2009, Potential applications of metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, 253(23–24): 3042–3066 pp.
- Kuranchie, F.A., Angnunavuri, P.N., Attiogbe, F. and Nerquaye-Tetteh, E.N.,** 2019, Occupational exposure of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) to pump attendants in Ghana: Implications for policy guidance, *Cogent Environmental Science*, 5(1) pp.
- Lahoz-Martín, F.D., Martín-Calvo, A. and Calero, S.,** 2014, Selective separation of BTEX mixtures using metal-organic frameworks, *Journal of Physical Chemistry C*, 118(24): 13126–13136 pp.
- Li, J.R., Kuppler, R.J. and Zhou, H.C.,** 2009, Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 38(5): 1477–1504 pp.
- Li, Q., Liu, Q., Zhao, J., Hua, Y., Sun, J., Duan, J. and Jin, W.,** 2017, High efficient water/ethanol separation by a mixed matrix membrane incorporating MOF filler with high water adsorption capacity. *Journal of Membrane Science*, 544: 68–78.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, Q.L., Yuan, D.X. and Lin, Q.M.**, 2004, Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples, *Journal of Chromatography A*, 1026(1–2): 283–288 pp.
- Lian, X. and Yan, B.**, 2016, A lanthanide metal-organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants, *RSC Advances*, 6(14): 11570–11576 pp.
- Liao, Q., Zhang, Y., Ma, R., Zhang, Z., Ji, P., Xiao, M., Du, R., Liu, X., Cui, Y., Xing, X., Liu, L., Dang, S., Deng, Q. and Xiao, Y.**, 2022, Risk assessment and dose-effect of co-exposure to benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, and styrene (BTEXS) on pulmonary function: A cross-sectional study. *Environmental Pollution*, 310 pp.
- Llompарт, M., Celeiro, M., García-Jares, C. and Dagnac, T.**, 2019, Environmental applications of solid-phase microextraction. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 112: 1–12 pp.
- Llompарт, M., Sanchez-Prado, L., Pablo Lamas, J., Garcia-Jares, C., Roca, E. and Dagnac, T.**, 2013, Hazardous organic chemicals in rubber recycled tire playgrounds and pavers, *Chemosphere*, 90(2): 423–431 pp.
- Lu, C., Su, F. and Hu, S.**, 2008, Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions, *Applied Surface Science*, 254(21): 7035–7041 pp.
- Luengas, A., Barona, A., Hort, C., Gallastegui, G., Platel, V. and Elias, A.**, 2015, A review of indoor air treatment technologies. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(3): 499–522 pp.
- Ma, Z., Yuan, T., Fan, Y., Wang, L., Duan, Z., Du, W., Zhang, D. and Xu, J.**, 2020, A benzene vapor sensor based on a metal-organic framework-modified quartz crystal microbalance. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 311 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Macneill, M., Kearney, J., Wallace, L., Gibson, M., Héroux, M.E., Kuchta, J., Guernsey, J.R. and Wheeler, A.J.,** 2014, Quantifying the contribution of ambient and indoor-generated fine particles to indoor air in residential environments. *Indoor Air*, 24(4): 362–375 pp.
- Makhathini, T.P. and Rathilal, S.,** 2017, Investigation of BTEX compounds adsorption onto polystyrenic resin, *South African Journal of Chemical Engineering*, 23: 71–80 pp.
- Malgorzata Gawrys, ', Fastyn, P., Gawl, J., Gierczak, T. and Niedzielski, J.,** 2001, Prevention of water vapour adsorption by carbon molecular sieves in sampling humid gases, *Journal of Chromatography A*, 933: 107-116 pp.
- Maroni, M., Seifert, B. and Lindvall, T.,** 1995, Indoor Air Quality. A Comprehensive Reference Book, Elsevier, Amsterdam.
- Martin, D. and Ruiz, J.,** 2007, Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid matrixes by solid-phase microextraction coupled to a direct extraction device, *Talanta*, 71(2): 751–757 pp.
- Martinis, B.S., Martins Ruzzene, M.A. and Santos Martin, C.C.,** 2004, Determination of ethanol in human blood and urine by automated headspace solid-phase microextraction and capillary gas chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 522(2): 163–168 pp.
- Masih, A., Lall, A.S., Taneja, A. and Singhvi, R.,** 2016, Inhalation exposure and related health risks of BTEX in ambient air at different microenvironments of a terai zone in north India, *Atmospheric Environment*, 147: 55–66 pp.
- McClenny, W.A., Pleil, J.D., Evans, G.F., Oliver, K.D., Holdren, M.W. and Winberry, W.T.,** 1991, Canister-based method for monitoring toxic vocs in ambient air, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 41(10): 1308–1318 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- McKernan, L.T., Wallingford, K.M., Hein, M.J., Burge, H., Rogers, C.A. and Herrick, R.,** 2008, Monitoring microbial populations on wide-body commercial passenger aircraft. *Annals of Occupational Hygiene*, 52(2): 139–149 pp.
- Mcnamara, M., Thornburg, J., Semmens, E., Ward, T. and Noonan, C.,** 2013, Coarse particulate matter and airborne endotoxin within wood stove homes, *Indoor Air*, 23(6): 498–505 pp.
- Menon, V.C. and Komarneni, S.,** 1997, Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review, *Journal of Porous Materials*, 5: 43-58 pp.
- Milton, M.J.T., Vargha, G.M. and Brown, A.S.,** 2011, Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures, *Metrologia*, 48(5) pp.
- Mohammadyan, M. and Ashmore, M.R.,** 2005, Personal exposure and indoor PM_{2.5} concentrations in an urban population, *Indoor and Built Environment*, 313–320 pp.
- Mølhave, L., Clausen, G., Berglund, B., de Ceaurriz, J., Kettrup, A., Lindvall, T., Maroni, M., Pickering, A.C., Risse, U., Rothweiler, H., Seifert, B. and Younes, M.,** 1997, Total Volatile Organic Compounds (TVOC) in indoor air quality investigations, *Indoor Air*, 7(4): 225–240 pp.
- Morris, R.E. and Wheatley, P.S.,** 2008, Gas storage in nanoporous materials, *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(27): 4966–4981 pp.
- Muller, S. and Oehme, M.,** 1990, Analysis of C₁-and C₂-Halocarbons in Ambient Air from Remote Areas using Stainless Steel Canister Sampling, Cold Trap Injection HRGC, and a Static Calibration Technique, *Journal of High Resolution Chromatography*, 13: 34-39 pp.
- Muñoz, B., Rámila, A., Pérez-Pariente, J., Díaz, I. and Vallet-Regí, M.,** 2003, MCM-41 organic modification as drug delivery rate regulator, *Chemistry of Materials*, 15(2): 500–503 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Nakayama, K. and Morimoto, K.**, 2007, Relationship between, lifestyle, mold and sick building syndromes in newly built dwellings in Japan, *International Journal of Immunopathology and Pharmacology*, 20: 35-43 pp.
- Namieśnik, J., Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M. and Wasik, A.**, 2005, Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: A review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(2): 279–301 pp.
- Nash, D.G. and Leith, D.**, 2010, Use of passive diffusion tubes to monitor air pollutants, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 60(2): 204–209 pp.
- Navazo, M., Durana, N., Alonso, L., García, J.A., Ilardia, J.L., Gómez, M.C. and Gangoiti, G.**, 2003, Volatile organic compounds in urban and industrial atmospheres: Measurement techniques and data analysis, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 83(3): 199–217 pp.
- Ochiai, N., Daishima, S. and Cardin, D.B.**, 2003, Long-term measurement of volatile organic compounds in ambient air by canister-based one-week sampling method, *Journal of Environmental Monitoring*, 5(6): 997–1003 pp.
- Ochiai, N., Tsuji, A., Nakamura, N., Daishima, S. and Cardin, D.B.**, 2002, Stabilities of 58 volatile organic compounds in fused-silica-lined and SUMMA polished canisters under various humidified conditions, *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6): 879–889 pp.
- Ockwig, N.W., Delgado-Friedrichs, O., O’Keeffe, M. and Yaghi, O.M.**, 2005, Reticular chemistry: Occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks, *Accounts of Chemical Research*, 38(3): 176–182 pp.
- Omer, A.M.**, 2008, Energy, environment and sustainable development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(9): 2265–2300 pp.
- OSHA/benzene.** “Substance Safety Data Sheet, Benzene.”
<https://www.osha.gov/laws-regs/regulations/standardnumber/1910/1910.1028AppA> (Erişim tarihi: 5 Aralık 2022).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- OSHA/ethylbenzene.** “Substance Safety Data Sheet, Ethylbenzene”
<https://www.osha.gov/chemicaldata/13> (Erişim tarihi: 11 Ocak 2023)
- OSHA/toluene.** “Substance Safety Data Sheet, Toluene”
<https://www.osha.gov/chemicaldata/89> (Erişim tarihi: 11 Ocak 2023)
- OSHA/Xylenes.** “Substance Safety Data Sheet, Xylene”.
<https://www.osha.gov/chemicaldata/228> (Erişim tarihi: 11 Ocak 2023)
- Pate, B., Jayanty, R.K.M., Peterson, M.R. and Evans, G.F.,** 1992, Temporal stability of polar organic compounds in stainless steel canisters, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 42(4): 460–462 pp.
- Paul Choudhury, S., Feng, Z., Gao, C., Ma, X., Zhan, J. and Jia, F.,** 2020, BN quantum dots decorated ZnO nanoplates sensor for enhanced detection of BTEX gases, *Journal of Alloys and Compounds*, 815 pp.
- Poole, C.F.,** 2007, Editorial on ‘Configurations and calibration methods for passive sampling techniques’ by G. Ouyang and J. Pawliszyn, *Journal of Chromatography A*, 1168(1–2): 225 pp.
- Rajan, S.T. and Malathi, N.,** 2014, Health hazards of xylene: A literature review, *Journal of Clinical and Diagnostic Research*, 8(2): 271–274 pp.
- Restek.** “Gas Sampling Bags.”
https://f.hubspotusercontent00.net/hubfs/2603456/gas_sampling_bags.pdf
(Erişim tarihi: 5 Aralık 2022)
- Revalde, G., Sholupov, S., Ganeev, A., Pogarev, S., Ryzhov, V. and Skudra, A.,** 2015, Use of radiation sources with mercury isotopes for real-time highly sensitive and selective benzene determination in air and natural gas by differential absorption spectrometry with the direct Zeeman effect, *Analytica Chimica Acta*, 887: 172–178 pp.
- Rimoli, M.G., Rabaioli, M.R., Melisi, D., Curcio, A., Mondello, S., Mirabelli, R. and Abignente, E.,** 2008, Synthetic zeolites as a new tool for drug delivery, *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 87(1): 156–164 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Robson, R.**, 2008, Design and its limitations in the construction of bi- and polynuclear coordination complexes and coordination polymers (aka MOFs): A personal view, *Dalton Transactions*, (38): 5113–5131 pp.
- Rojas-Bracho, L., Suh, H.H., Catalano, P.J. and Koutrakis, P.**, 2004, Personal exposures to particles and their relationships with personal activities for chronic obstructive pulmonary disease patients living in Boston, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 54(2): 207–217 pp.
- Rosi, N.L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J. and Yaghi, O.M.**, 2003, Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, *Science*, 300: 1127-1129 pp.
- Rudolph, J., Muller, K.P. and Koppmann, R.**, 1990, Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels, *Analytica Chimica Acta*, 236: 197-211.
- Rumchev, K., Brown, H. and Spickett, J.**, 2007, Volatile Organic Compounds: Do they present a risk to our health?, *Reviews on Environmental Health*, 22: 39-55.
- Rushi, A.D., Datta, K.P., Ghosh, P.S., Mulchandani, A. and Shirsat, M.D.**, 2014, Selective discrimination among benzene, toluene, and xylene: Probing metalloporphyrin-functionalized single-walled carbon nanotube-based field effect transistors, *Journal of Physical Chemistry C*, 118(41): 24034–24041 pp.
- Ryan, P.H., Brokamp, C., Fan, Z.-H. and Rao, M.**, 2015, Analysis of Personal and Home Characteristics Associated with the Elemental Composition of PM 2.5 in Indoor, Outdoor, and Personal Air in the RIOPA Study, *Health Effects Institute*, 1-50 pp.
- Salonen, J., Kaukonen, A.M., Hirvonen, J. and Lehto, V.P.**, 2008, Mesoporous silicon in drug delivery applications, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97(2): 632–653 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sankar, R., Ravisankar, P., Naga Navya, C., Pravallika, D. and Navya, D.,** 2015, A Review on Step-by-Step Analytical Method, *IOSR Journal of Pharmacy*, 10: 7-19 pp.
- Schmidbauer, N. and Oehme, M.,** 1986, Improvement of a Cryogenic Preconcentration Unit for C2-Cs Hydrocarbons in Ambient Air at ppt Levels, *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications*, 9: 502-505 pp.
- Schröder, F., Esken, D., Cokoja, M., van den Berg, M.W.E., Lebedev, O.I., van Tendeloo, G., Walaszek, B., Buntkowsky, G., Limbach, H.H., Chaudret, B. and Fischer, R.A.,** 2008, Ruthenium nanoparticles inside porous [Zn₄O(bdc)₃] by hydrogenolysis of adsorbed [Ru(cod)(cot)]: A solid-state reference system for surfactant-stabilized ruthenium colloids, *Journal of the American Chemical Society*, 130(19): 6119–6130 pp.
- Seifi, L., Torabian, A., Kazemian, H., Bidhendi, G.N., Azimi, A.A., Nazmara, S. and Alimohammadi, M.,** 2011, Adsorption of BTEX on Surfactant Modified Granulated Natural Zeolite Nanoparticles: Parameters Optimizing by Applying Taguchi Experimental Design Method, *Clean - Soil, Air, Water*, 39(10): 939–948 pp.
- Sekar, A., Varghese, G.K. and Ravi Varma, M.K.,** 2019, Analysis of benzene air quality standards, monitoring methods and concentrations in indoor and outdoor environment, *Heliyon*, 5(11) pp.
- Sharma, S., Goyal, S. and Chauhan, K.,** 2018, A review on analytical method development and validation, *International Journal of Applied Pharmaceutics*, 10(6): 8–15 pp.
- Sing, K.S.W.,** 2004, Characterization of porous materials: Past, present and future, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 3–7 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J. & Siemieniowska, T.,** 1985, Reporting physisorption data for gas/solid systems-with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57: 603-619 pp.
- Solovyeva, M. v., Gordeeva, L.G., Krieger, T.A. and Aristov, Y.I.,** 2018, MOF-801 as a promising material for adsorption cooling: Equilibrium and dynamics of water adsorption, *Energy Conversion and Management*, 174: 356–363 pp.
- Sonawane, B., Snyder, R., Beatty, P., Granville, G. and Meek, B.,** 2000, Assessing the health risks of benzene: A report on the benzene state-of-the-science workshop, *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A*, 61(5–6): 307–338 pp.
- Soppimath, K.S., Aminabhavi, T.M., Kulkarni, A.R. and Rudzinski, W.E.,** 2001, Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices, *Journal of Controlled Release*, 70: 1-20 pp.
- Sothivelr, K., Bender, F., Josse, F., Yaz, E.E. and Ricco, A.J.,** 2016, Sensor-Based Estimation of BTEX Concentrations in Water Samples Using Recursive Least Squares and Kalman Filter Techniques, *Marquette University Publications*.
- Souza Silva, E.A., Risticvic, S. and Pawliszyn, J.,** 2013, Recent trends in SPME concerning sorbent materials, configurations and in vivo applications, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 43: 24–36 pp.
- Spengler, J.D., Samet, J.M. and McCarthy, J.F.,** 2001, Indoor Air Quality Handbook, The McGraw-Hill Comp., New York.
- Spengler, J.D. and Sexton, K.,** 1983, Indoor Air Pollution: A Public Health Perspective, *Science*, 221: 9-17 pp.
- Stuer-Lauridsen, F.,** 2005, Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment, *Environmental Pollution*, 136(3): 503–524 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Suh, M.P., Cheon, Y.E. and Lee, E.Y.**, 2008, Syntheses and functions of porous metallosupramolecular networks, *Coordination Chemistry Reviews*, 252(8–9): 1007–1026 pp.
- Sundell, J.**, 2004, On the history of indoor air quality and health, *Indoor Air*, 14: 51–58 pp.
- Thurston, G.D.**, 2016, Outdoor Air Pollution: Sources, Atmospheric Transport, and Human Health Effects, In *International Encyclopedia of Public Health*. Elsevier Inc.: 367–377 pp.
- Tichenor~, B.A. and Sparks', L.E.**, 1996, Managing Exposure to Residential and Office Indoor Air Pollutants in Environments, *Indoor Air*, 6: 259–270 pp.
- Tsai, J.H., Hsu, Y.C. and Yang, J.Y.**, 2004, The relationship between volatile organic profiles and emission sources in ozone episode region - A case study in Southern Taiwan, *Science of the Total Environment*, 328(1–3): 131–142 pp.
- Uchida, Y., Nakatsuka, H., Ukail', H., Watanabe, T., Liu, Y.-T., Huang, M.-Y., Wang, Y.-L., Zhu, F.-Z., Yin, H. and Ikedal, M.**, 1993, Symptoms and signs in workers exposed predominantly to xylenes, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 64: 597–605 pp.
- Vallet-Regí, M., Balas, F. and Arcos, D.**, 2007, Mesoporous materials for drug delivery, *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(40): 7548–7558 pp.
- Vievard, J., Amoikon, T.L.S., Coulibaly, N.A., Devouge-Boyer, C., Arellano-Sánchez, M.G., Aké, M.F.D., Djeni, N.T. and Mignot, M.**, 2022, Extraction and quantification of pesticides and metals in palm wines by HS-SPME/GC–MS and ICP-AES/MS, *Food Chemistry*, 393 pp.
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J. and Morrison, G.**, 2005, Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 24(10): 845–868 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wallace, L.A., Mitchell, H., O'Connor, G.T., Neas, L., Lippmann, M., Kattan, M., Koenig, J., Stout, J.W., Vaughn, B.J., Wallace, D., Walter, M., Adams, K. and Liu, L.J.S.,** 2003, Particle concentrations in inner-city homes of children with asthma: The effect of smoking, cooking, and outdoor pollution, *Environmental Health Perspectives*, 111(9): 1265–1272 pp.
- Wang, X., Huang, L., Yuan, N., Huang, P., Du, X. and Lu, X.,** 2022, Facile fabrication of a novel SPME fiber based on silicone sealant/hollow ZnO@CeO₂ composite with super-hydrophobicity for the enhanced capture of pesticides from water, *Microchemical Journal*, 183: 108-118 pp.
- Web of Science.** “Web of Science.” <https://www.webofscience.com/> (Erişim tarihi: 1 Aralık 2022)
- Weckhuysen, B.M. and Yu, J.,** 2015, Recent advances in zeolite chemistry and catalysis, *Chemical Society Reviews*, 44(20): 7022–7024 pp.
- Westland, J.L. and Dorman, F.L.,** 2013, Comparison of SPME and static headspace analysis of blood alcohol concentration utilizing two novel chromatographic stationary phases, *Forensic Science International*, 231(1–3) pp.
- Wolkoff, P., Clausen, P.A., Jensen, B., Nielsen, G.D. and Wilkins, C.K.,** 1997, Are We Measuring the Relevant Indoor Pollutants? *Indoor Air*, 7: 92–106 pp.
- World Health Organization.,** 2022a, “Air Pollution” https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1 (Erişim tarihi: 10 Aralık 2022)
- World Health Organization.,** 2022b, “IARC Monographs On The Identification of Carcinogenic Hazards to Humans” <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications> (Erişim tarihi: 5 Aralık 2022)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wyss, A.B., Jones, A.C., Bølling, A.K., Kissling, G.E., Chartier, R., Dahlman, H.J., Rodes, C.E., Archer, J., Thornburg, J., Schwarze, P.E. and London, S.J., 2016, Particulate matter 2.5 exposure and self-reported use of wood stoves and other indoor combustion sources in urban nonsmoking homes in Norway. *PLoS ONE*, 11(11) pp.
- Xu, Jiaqiang, Wang, L., Cha, X., Wu, Y., Xu, Jin, Cheng, Z. and Xiang, Q., 2018, Superhydrophobic Polymerized n-Octadecylsilane Surface for BTEX Sensing and Stable Toluene/Water Selective Detection Based on QCM Sensor, *ACS Omega*, 3(2): 2437–2443 pp.
- Yaghi, O.M., Ockwig, N.W., Chae, H.K., Eddaoudi, M. and Kim, J., 2003, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, 423: 705-714 pp.
- Yu, B., Yuan, Z., Yu, Z. and Xue-song, F., 2022, BTEX in the environment: An update on sources, fate, distribution, pretreatment, analysis, and removal techniques, *Chemical Engineering Journal*, 435 pp.
- Yue, X., Ma, N.L., Sonne, C., Guan, R., Lam, S.S., van Le, Q., Chen, X., Yang, Y., Gu, H., Rinklebe, J. and Peng, W., 2021, Mitigation of indoor air pollution: A review of recent advances in adsorption materials and catalytic oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 405 pp.
- Zhang, H., Ma, J., Chen, D., Zhou, J., Zhang, S., Shi, W. and Cheng, P., 2014, Microporous heterometal-organic framework as a sensor for BTEX with high selectivity, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(48): 20450–20453 pp.
- Zhao, D., Yuan, D. and Zhou, H.C., 2008, The current status of hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Energy and Environmental Science*, 1(2): 222–235 pp.
- Zhou, H.C., Long, J.R. and Yaghi, O.M., 2012, Introduction to metal-organic frameworks, *Chemical Reviews*, 112(2): 673–674 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zou, R.-Q., Sakurai, H. and Xu, Q., 2006, Preparation, Adsorption Properties, and Catalytic Activity of 3D Porous Metal–Organic Frameworks Composed of Cubic Building Blocks and Alkali-Metal Ions, *Angewandte Chemie*, 118(16): 2604–2608 pp.



TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince bilgi ve birikimiyle üzerimde büyük emeği olan ve tecrübesiyle her türlü desteği sağlayarak bu tezin oluşmasını sağlayan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Levent PELİT'e çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım süresince bana katkısını esirgemeyen ve değerli görüş ve önerileriyle çalışmama çok büyük katkısı olan Sayın Doç. Dr. Hakan ERER'e teşekkür ederim.

Bu süre zarfında bilgi, deneyim ve önerileriyle tezime katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Nur AKSUNER'e de teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam esnasında Fen Fakültesi olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığı'na ve Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim.

Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine FDK-2020-21637 nolu proje desteği için teşekkür ederim.

Çalışma süresince yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Yalçın KILIÇ, Tuğberk Nail DİZDAŞ, Tuğba YAVUZ, Halil Selman PEKİYİ, Ertan BAYSAL ve Korcan KORBA'ya da minnettarım.

Yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeden beni bugünlere hazırlayan annem Semra BOLAT, babam Rıdvan BOLAT, ablam Sibel KÖSE'ye ve bu süreçte bana her türlü desteği sağlayan eşim İdil BOLAT'a teşekkür ederim.

06 / 02 / 2023

İmzası

Serkan BOLAT



ÖZGEÇMİŞ

Adı : Serkan

Soyadı : BOLAT

Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti

Adres : Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı,
35100, Bornova, İzmir/TÜRKİYE

Eğitim : *Lisans*, Anadolu Üniversitesi, Kimya, 2013.

Yüksek Lisans, Anadolu Üniversitesi, Anorganik Kimya, 2015.

