

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KATI FAZ OLARAK METAL ORGANİK ÇERÇEVELERİN
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EZGİ ZEKİYE AKTÜRK

DENİZLİ, OCAK - 2023

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**KATI FAZ OLARAK METAL ORGANİK ÇERÇEVELERİN
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EZGİ ZEKİYE AKTÜRK

DENİZLİ, OCAK - 2023

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
tarafından 2022FEBE037 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Ezgi Zekiye AKTÜRK

ÖZET

**KATI FAZ OLARAK METAL ORGANİK ÇERÇEVELERİN
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
EZGİ ZEKİYE AKTÜRK
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ABDULLAH AKDOĞAN)

DENİZLİ, OCAK - 2023

Bu tezde, di-2-etilhekzil fitalatın (DEHP) zenginleştirilmesi için dispersif mikro katı faz ekstraksiyonuna (d_μSPE) dayanan bir yöntem geliştirilmiştir. Endokrin bozucu olarak bilinen fitalatlar, bağ yapılarından dolayı çevreye kolayca taşınarak insanlar ve diğer canlılarda birikime neden olmaktadır. Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) gibi çeşitli kurum ve kuruluşların fitalatlar için belirlediği migrasyon limitleri bulunmaktadır. Bu bağlamda, çeşitli gıda ve çevresel örneklerde fitalat geçişinin ve bununla ilgili çevresel etkilerin izlenmesi büyük önem taşımaktadır.

DEHP, sentezlenen metal organik çerçeve (MOF-5) ile zenginleştirilmiş ve dedektörü kütle spektrometresi olan gaz kromatografisi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. Literatürde belirlenen şartlarda sentezlenen adsorbanın yapısal özellikleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) tekniği, X-ışını difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Katı faz ekstraksiyonunu optimize etmek için model çözelti kullanılmıştır. Çalışma koşullarında katı faz miktarı, elüsyon çözücü türü ve hacmi, pH, tuz miktarı ve örnek hacmi parametreleri taranmıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmalar sonunda, 10 mL örnek hacminde 15 mg MOF-5 ile alıkonulan DEHP, 0,5 mL Metanol:Asetonitril (1:1 oranında) ile elüe edilmiştir. Bu koşullar altında, DEHP için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 5,3 ng mL⁻¹ ve 17,5 ng mL⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yöntemin zenginleştirme faktörü 20, kantitatif geri kazanımı >%90 bulunmuş ve kalibrasyon grafiğinin regresyon değeri 0,9993 olarak belirlenmiştir. Yöntem, musluk suyu, maden suyu, deniz suyu ve endüstriyel atık su olmak üzere çeşitli gıda ve çevresel örneklerde uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğunun testi için ayrıca bazı gerçek örneklerde standart ekleme yapılmış ve geri kazanımlar %90'ın üzerinde hesaplanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon kapasitesi ve izoterm çalışmaları da yürütülmüş, adsorpsiyon kapasitesi 16,26 mg/g ve izotermin de MOF-5 için Langmuir izotermine uyduğu yani tek tabakada adsorpsiyon yaptığı görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELEER: Metal Organik Çerçeveler, Katı Faz Ekstraksiyonu, Organik Bileşikler, Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS)

ABSTRACT

INVESTIGATION OF USING METAL ORGANIC FRAMEWORKS AS SOLID PHASE

MSC THESIS

EZGİ ZEKİYE AKTÜRK

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMICAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF. DR. ABDULLAH AKDOĞAN)

DENİZLİ, JANUARY 2023

In this thesis, a method based on dispersive microsolid phase extraction (d μ SPE) was developed for di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) enrichment. Phthalates, known as endocrine disruptors, are easily transported to the environment due to their bond structure, causing accumulation in humans and other living organisms. Various institutions and organizations such as the Turkish Food Codex and the European Food Safety Authority (EFSA) have migration limits for phthalates. In this context, it is of great importance to monitor the transmission of phthalate to various food and environmental samples and related environmental effects.

DEHP was enriched with the synthesized metal-organic framework (MOF-5) and analyzed by gas chromatography (GC-MS) with detector mass spectrometry. The structural properties of the adsorbent synthesized under the conditions specified in the literature were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) technique, X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (FESEM). The model solution was used to optimize the solid phase extraction. The solid phase amount, elution solvent type and volume, pH, salt amount and sample volume parameters were scanned under operating conditions. At the end of the studies carried out in this context, DEHP retained with 15 mg MOF-5 in 10 mL sample volume was eluted with 0,5 mL Methanol:Acetonitrile (1:1 ratio). Under these conditions, the LOD and LOQ values for DEHP were calculated as 5,3 ng mL⁻¹ and 17,5 ng mL⁻¹, respectively. The enrichment factor of the method was found to be 20, the quantitative recovery was >%90 and the regression value of the calibration chart was determined as 0.9993. The method has been applied to a variety of food and environmental samples, including tap water, mineral water, sea water and industrial wastewater. In order to test the accuracy of the method, standard additions were made to some real samples and the recoveries were calculated over 90%. In addition, the adsorption capacity and isotherm studies were also carried out, the adsorption capacity was 16,26 mg/g and it was observed that the isotherm conformed to the Langmuir isotherm for MOF-5, that is, it adsorption in a single layer.

KEYWORDS: Metal Organic Frameworks, Solid Phase Extraction, Organic Compounds, Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. FİTALATLAR.....	3
2.1 Fitalatların Yapısı ve Özellikleri	3
2.2 Fitalatların Kullanım Alanları	6
2.3 Fitalat Esterlerinin İnsan Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri	7
2.4 Fitalatlarla İlgili Yasal Mevzuatlar.....	9
2.5 Fitalat Esterlerinin Analiz Yöntemleri	11
2.6 Ekstraksiyon Yöntemleri	12
2.6.1 Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)	12
2.6.2 Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu (dSPE).....	13
2.6.3 Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu (d _u SPE)	14
3. METAL ORGANİK ÇERÇEVELER.....	15
3.1 MOF Üretim Yöntemleri.....	16
3.1.1 Oda Koşulları Sentez Yöntemi	16
3.1.2 Solvotermal Yöntem	17
3.1.3 Hidrotermal Yöntem	18
3.1.4 Elektrokimyasal Yöntem	18
3.1.5 Mekanokimyasal Sentez Yöntemi	19
3.1.6 İyonotermal Sentez Yöntemi	19
3.1.7 Sonokimyasal Sentez Yöntemi	20
4. LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR.....	22
5. MATERYAL VE METOT	26
5.1 Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar.....	26
5.2 Tez Kapsamında Hazırlanan Çözeltiler.....	26
5.2.1 Stok Standart Çözeltilerin Hazırlanması.....	27
5.2.2 pH Parametresinde Kullanılan Çözeltiler	27
5.3 Tez Kapsamında Kullanılan Aletler ve Cihazlar.....	28
5.3.1 GC-MS Çalışma Koşulları.....	29
5.4 Tez Kapsamında Kullanılan Gerçek Örnekler	28
5.5 Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu İle DEHP'nin Önderiştirilmesi.....	28
5.5.1 MOF-5 Sentezi.....	28
5.5.2 MOF-5 Yardımıyla DEHP'nin Tayini	29
6. BULGULAR	32
6.1 Sentezlenen MOF-5'in Karakterizasyonu	32
6.2 d _u SPE Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonuna Ait Bulgular.....	37
6.2.1 Katı Faz Miktarının Ekstraksiyona Etkisi.....	38
6.2.2 Elüsyon Çözücü Türünün ve Hacminin Ekstraksiyona Etkisi.....	38
6.2.3 Adsorpsiyon Süresinin Ekstraksiyona Etkisi	38

6.2.4	pH Değerinin Ekstraksiyona etkisi	39
6.2.5	Tuz Miktarının Ekstraksiyona Etkisi	42
6.2.6	Örnek Hacminin Ekstraksiyona Etkisi.....	43
6.2.7	Adsorpsiyon Kapasitesi ve Adsorpsiyon İzotermi	44
6.3	Yöntemin Analitik Olarak Geçerliliğinin İncelenmesi	47
6.4	Gerçek Örnek Analizleri.....	47
7.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR	49
8.	KAYNAKÇA	55
9.	ÖZGEÇMİŞ	62



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Fitalatların Genel Kimyasal Yapısı	3
Şekil 2.2: Yüksek Molekül Ağırlıklı Fitalatlar	6
Şekil 2.3: Düşük Molekül Ağırlıklı Fitalatlar	6
Şekil 2.4: Fitalatların İnsanlarda Meydana Getirdiği Rahatsızlıklar	8
Şekil 2.5: GC-MS Cihazının Şematik Gösterimi	11
Şekil 2.6: DEHP'nin m/z Oranına Göre Ayrımı	12
Şekil 2.7: Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi Şematik Gösterimi	13
Şekil 2.8: Dispersif Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi Şematik Gösterimi	14
Şekil 3.1: MOF'un Temel Yapısı	15
Şekil 3.2: MOF-5 Kübik Yapısı	16
Şekil 3.3: Oda Koşulları Sentez Yöntemi Şematik Gösterimi	17
Şekil 3.4: Solvotermal Yöntem Şematik Gösterimi	17
Şekil 3.5: Elektrokimyasal Sentez Yöntemi Şematik Gösterimi	18
Şekil 3.6: Mekanokimyasal Sentez Yöntemi Şematik Gösterimi	19
Şekil 3.7: İyonotermal Sentez Yöntemi Şematik Gösterimi	20
Şekil 3.8: Sonokimyasal Sentez Yöntemi Şematik Gösterimi	21
Şekil 5.1: Analizlerde Kullanılan GC-MS Cihazı	28
Şekil 5.2: Sentezlenen MOF-5'in Görüntüsü	28
Şekil 5.3: DEHP Tayini İşlem Basamakları	29
Şekil 6.1: x250'de Çekilmiş MOF-5'e Ait FESEM Görüntüsü	32
Şekil 6.2: x500'de Çekilmiş MOF-5'e Ait FESEM Görüntüsü	33
Şekil 6.3: x1500'de Çekilmiş MOF-5'e Ait FESEM Görüntüsü	33
Şekil 6.4: x5000'de Çekilmiş MOF-5'e Ait FESEM Görüntüsü	34
Şekil 6.5: MOF-5'e Ait EDS Analiz Sonucu	35
Şekil 6.6: Yapılan Çalışmada Elde Edilen MOF-5'e Ait IR Spektrumu	36
Şekil 6.7: MOF-5'in Referans Çalışmadan Alınan IR Spektrumu	36
Şekil 6.8: MOF-5'e Ait XRD Analiz Sonucu	38
Şekil 6.9: Katı Faz Miktarının Ekstraksiyona Etkisi	38
Şekil 6.10: Elüsyon Çözücü Türünün Ekstraksiyona Etkisi	37
Şekil 6.11: Elüsyon Çözücü Hacminin Ekstraksiyona Etkisi	38
Şekil 6.12: Adsorpsiyon Süresinin Ekstraksiyona Etkisi	39
Şekil 6.13: pH Değerinin Ekstraksiyona Etkisi	42
Şekil 6.14: Tuz Miktarının Ekstraksiyona Etkisi	43
Şekil 6.15: Örnek Hacminin Ekstraksiyona Etkisi	44
Şekil 6.16: Adsorpsiyon Kapasitesi Grafiği	45
Şekil 6.17: Langmuir İzoterm Grafiği	46
Şekil 6.18: Freundlich İzoterm Grafiği	46
Şekil 6.19: DEHP'nin Kalibrasyon Grafiği	45
Şekil 6.20: DEHP İçermeyen Örnek Matriksi Kullanılarak Çizilen Kalibrasyon Grafiği	47
Şekil 6.21: Farklı Derişimlerde DEHP İlave Edilmiş Maden Suyu Örneğine Ait GC-MS Kromatogramı	48
Şekil 7.1: MOF-5 ile DEHP Arasında Beklenen Adsorpsiyon Mekanizması ..	51

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Yaygın Olarak Kullanılan Fitalatların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
Tablo 2.2: Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Fitalatların Log K _{OW} Değerleri	5
Tablo 2.3: Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Fitalatların Kullanım Alanları.....	7
Tablo 2.4: EFSA'nın Belirlediği TDI Değerleri	10
Tablo 2.5: Türk Gıda Kodeksi'nde Yer Alan Fitalatlarla İlgili Kısıtlamalar ve SML Değerleri.....	10
Tablo 5.1: GC Çalışma Şartları	29
Tablo 5.2: MS Çalışma Şartları.....	29
Tablo 6.1: dμSPE - GC-MS Yönteminin Analitik Başarım Ölçütleri	48
Tablo 6.2: Gerçek Örneklerin Analiz Sonuçları.....	50

SEMBOL LİSTESİ

1D	:	Tek Boyutlu
2D	:	İki Boyutlu
3D	:	Üç Boyutlu
°C	:	Derece Celcius
μ	:	Mikro
μg	:	Mikrogram
μL	:	Mikrolitre
μm	:	Mikrometre
Å	:	Angström
ACN	:	Asetonitril
BBzP	:	Bütil Benzil Fitalat
BET	:	Brunner Emmet Teller Yüzey Alanı
C	:	Karbon
cm	:	Santimetre
CP	:	Klorofenol
DAP	:	Dialil Fitalat
DCHP	:	Disiklohekzil Fitalat
DEHP	:	Di-2-etilhekzil Fitalat
DEP	:	Dietil Fitalat
DIBP	:	Diizobütil Fitalat
DIDP	:	Diizodesil Fitalat
DINP	:	Diizononil Fitalat
dm	:	Desimetreküp
DMP	:	Dimetil Fitalat
DnBP	:	Di-n-bütil Fitalat
DnHP	:	Di-n-hekzil Fitalat
DnOP	:	Dioktil Fitalat
DOP	:	Di-n-oktil Fitalat
DPP	:	Dipentil Fitalat
DμSPE	:	Dispersif Mikro Katı Faz Ekstraksiyonu
dSPE	:	Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu
EDS	:	Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi
EFSA	:	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
EI	:	Elektron Çarpması
FESEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	:	Gram
GC-MS	:	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
HBA	:	Hidrojen Bağlı Alıcısı
HBD	:	Hidrojen Bağlı Vericisi
HCl	:	Hidroklorik Asit
HPLC	:	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
k_a	:	Örnek Matriksiyle Elde Edilmiş Doğru Eğimi
k_b	:	Çözücüyle Elde Edilmiş Doğru Eğimi
kg	:	Kilogram
kHz	:	Kilohertz
kV	:	Kilovolt

L	:	Litre
LC-MS	:	Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
LLE	:	Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu
LOD	:	Gözlenebilme Sınırı
Log K_{ow}	:	N-oktanol/su bölme katsayısı
LOQ	:	Tayin Sınırı
m	:	Metre
MΩ	:	Megaohm
mA	:	Miliamper
MeOH	:	Metanol
mg	:	Miligram
MHz	:	Megahertz
mL	:	Mililitre
mm	:	Milimetre
mmol	:	Milimol
MOF	:	Metal Organik Çerçeve
MS	:	Kütle Spektrometresi
MSMS	:	Tandem Kütle Spektrometresi
MSPE	:	Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu
m/z	:	Kütle/Yük oranı
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
ng	:	Nanogram
O	:	Oksijen
pKa	:	Asitlik Sabiti
ppb	:	Milyarda x Kısım
ppm	:	Milyonda x Kısım
PVC	:	Polivinil Klorür
PVDF	:	Poliviniliden Florür
REACH	:	Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması
rpm	:	Dakikada Devir Sayısı
RSD_r	:	Tekrarlanabilirlik Bağlı Standart Sapmalar
RSD_R	:	Orta Kesinlikteki Bağlı Standart Sapmalar
SCAN	:	Tam Tarama Modu
SDÖ	:	Sıvı Destekli İlave
SIM	:	Seçimli İyon Modu
SML	:	Spesifik Migrasyon Limiti
SPE	:	Katı Faz Ekstraksiyonu
SPME	:	Katı Faz Mikroekstraksiyonu
TDI	:	Tolere Edilebilir Günlük Alım Değerleri
Zn	:	Çinko

ÖNSÖZ

Öncelikle yüksek lisans eğitimimdeki danışman hocam Prof. Dr. Abdullah AKDOĞAN'a benim için harcadığı tüm zamanı, emeği ve sabrı için teşekkür ederim. Aynı zamanda tezim boyunca danışman hocam ile birlikte bana yardımlarını esirgemeyen, tüm içten desteğiyle yanımda olan Arş. Gör. Mehmet Alperen ERGÜN'e teşekkür ederim.

Son olarak da yalnızca bu tezin yazımında değil, hayatımın her anında bana maddi ve manevi sınırsız destek veren, sonsuz güven ve minnetime sahip olan babam Erkan YİĞİT, annem Serap YİĞİT, eşim Mehmet Ali AKTÜRK, anneannem Aynur SÜRÜCÜ'ye tekrar tekrar teşekkür eder, sevgilerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Günümüzde pratik ve ucuz olmaları nedeniyle tercih edilen plastik maddelerin kullanımı git gide artmaktadır. Plastiklerin yaygın olarak kullanılmaya başlanması, insan ve çevre sağlığı açısından büyük tehlikeleri de beraberinde getirmektedir. Plastik maddelerin yumuşatılmasında kullanılan ve ayrıca endokrin bozucu olarak bilinen fitalatlara maruziyet sonucunda insanlar ve hayvanlarda hormonsal bozukluklar meydana gelirken ekosistemlerde de tahribatlar oluşmaktadır. Bu durum, fitalatların plastik maddelere kovalent bağ gibi güçlü bir bağ ile bağlanmadıkları için çevreye kolayca taşınabilmelerinden kaynaklanmaktadır (Yazıcı 2016).

Gıda ambalajlarından oyuncaklara kadar birçok alanda kullanılan fitalatların tayini için çeşitli teknikler bulunmaktadır. Bunlar, katı ve sıvı faz ekstraksiyonu temelli yöntemlerdir (Özgür 2021). Bu tez kapsamında yürütülen çalışmalarda da DEHP (Di-2-Etilhekzil Fitalat) tayini için dispersif-mikro katı faz ekstraksiyon (dµSPE) yöntemine başvurulmuştur. Bu yöntem sayesinde, daha az miktarda katı faz kullanarak DEHP'nin basit, hızlı ve minimum maliyetli olarak tayini mümkündür. Katı faz temelli ekstraksiyon türlerinde adsorban madde ekstraksiyon verimini ve seçiciliği belirlediği için çok önemlidir. Bugüne kadar, aktif karbon, C18 ve karbon nanotüpler gibi çeşitli malzemeler katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak uygulanmıştır. Ancak bu adsorbanlar, bazı durumlarda bazı analitlerin geri kazanımları için istenilen sonuçları vermekte yetersiz kalmıştır. Bu nedenle yeni malzeme sınıfları ortaya çıkmıştır (Liu ve diğ. 2015).

Metal organik çerçeveler (MOF), organik bağlayıcılarla birbirine bağlanan metal iyonları/kümelerinden oluşan gözenekli malzeme sınıfının bir üyesi olarak ortaya çıkmıştır. Kristal yapılı MOF'lar, ultra yüksek gözeneklilik ve yüksek yüzey alanı gibi üstün özelliklere sahip olmaları ilgiyi üzerine çekmelerini sağlamıştır. Ayrıca bu özellikleri onların adsorban olarak kullanılmalarının yanında depolama, ayırma, ilaç salınımı ve kataliz gibi pek çok alanda tercih edilmelerine sebep olmuştur (Hao ve diğ. 2016). Bu kapsamda sentezlenme açısından pratik olması ve

eşsiz yapısal özellikleri nedeniyle fitalatların dispersif-mikro katı faz ekstraksiyonunda adsorban madde olarak MOF-5 sentezlenmiş ve deneysel çalışmalar MOF-5 kullanılarak yürütülmüştür.

Fitalat esterlerinin analizlenmesinde gaz ve sıvı kromatografi cihazları yaygın bir biçimde kullanılırken bu cihazların dedektörü kütle spektroskopisi ile birleştirilmiş güçlü halleri de yaygın olarak tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalar GC-MS cihazı ile analizlenmiştir.

Kısaca bu çalışmaya değinecek olursak, çevresel örneklerde fitalat varlığının dispersif mikro katı faz ekstraksiyonu (d μ SPE) konvansiyonel yöntemle sentezlenmiş MOF-5'in katı faz olarak kullanılarak önderiştirilmesi ve GC-MS cihazında tayini için yöntem geliştirilmesine dayanmaktadır. Bu kapsamda, MOF-5'in katı faz olarak etkinliği araştırılmıştır.

Tez; fitalatlar, ekstraksiyon yöntemleri ve metal organik çerçeveler hakkında bilgilerin yer aldığı literatür kısmından, sentez ve ekstraksiyon yönteminin bulunduğu materyal metot, deneysel sonuçların/yorumların yer aldığı bulgular ve son olarak tartışma/sonuç bölümlerinden oluşmaktadır.

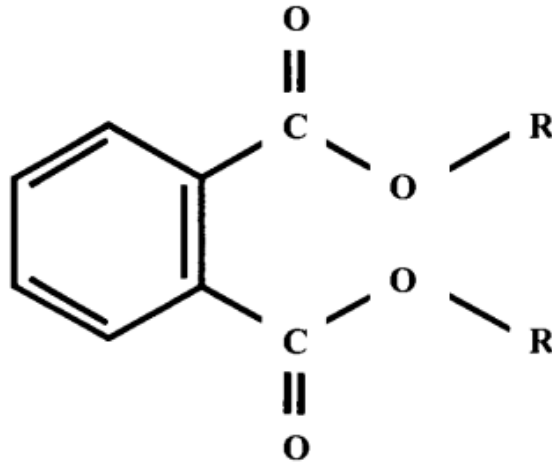
2. FİTALATLAR

2.1 Fitalatların Yapısı ve Özellikleri

Plastik maddelerin, hafif, ucuz ve kolay şekil verilebilme özellikleri nedeniyle günümüzde yaygın olarak tercih edilmeleri ile birlikte onların dayanıklılığını ve esnekliğini arttırmada kullanılan plastikleştirici ajan olarak bilinen fitalatlara maruz kalınması insan sağlığı ve çevre açısından büyük bir tehlike oluşturmaktadır (Alp 2019).

Fitalik asitin di alkil ya da alkil aril esterleri olarak tanımlanan fitalatlar, kokusuz ve renksizdir. Yüksek buharlaşma hızının yanı sıra yüksek yağ oranına sahip olmaları ile bilinmektedir. Suda az çözünmelerinin nedeni olarak yüksek yağ oranı gösterilebilir (Özgür 2021).

Fitalatların genel kimyasal yapısı Şekil 2.1’de yer almaktadır.



Şekil 2.1: Fitalatların genel kimyasal yapısı (Morin 2003)

Fitalik asitin farklı alkollerle esterleştirilmesiyle sentetik olarak elde edilen fitalatlar, kullanılan alkollere bağlı olarak farklı kimyasal-fiziksel özellikler göstermektedir. R ve R' yan zincirliğinin uzunluğuna göre fitalatlar, yüksek molekül ağırlıklı ve düşük molekül ağırlıklı olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı fitalatlar sınıfında yer alan; DnBP (Dibütil Fitalat), BBzP

(Bütıl Benzil Fitalat), DMP (Dimetil Fitalat) ve DEP (Dietil Fitalat) yan zincirlerinde 1-6 karbon atomuna sahipken, yüksek molekül ağırlıklı fitalatlar sınıfında yer alan; DIDP (Diizodesil Fitalat), DINP (Diizononil Fitalat), DEHP (Di-2-Etilhekzil Fitalat) ve DnOP (Dioktil Fitalat) yan zincirlerinde 7-13 karbon atomuna sahip fitalatlardır (Giuliani ve diğ. 2021).

Tablo 2.1: Yaygın olarak kullanılan fitalatların fiziksel ve kimyasal özellikleri (Gao ve diğ. 2016)

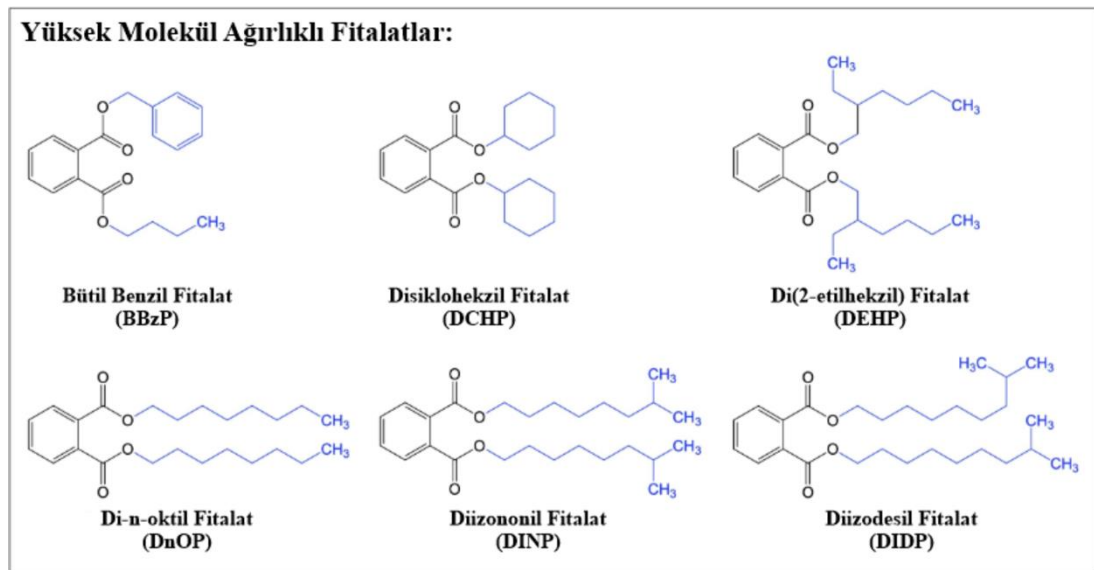
Fitalat Esterleri	Kısa İsimleri	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı	Alkil Zincir Uzunluğu	Suda Çözünürlüğü (mg/L)	Erime Noktası (°C)	Özgül Ağırlık (20°C)
Dimetil fitalat	DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.19	1	4000	5.50	1.19
Dietil fitalat	DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.24	2	1000	-40	1.12
Di-n-bütıl fitalat	DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	4	11.20	-35	1.04
Diizobütıl Fitalat	DiBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	4	200	-58	1.05
Bütıl benzil fitalat	BBP	C ₁₉ H ₂₂ O ₄	312.37	4 ve 6	2.70	-35	1.11
Di-n-oktil fitalat	DOP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.57	8	0.0005	-25	0.98
Di(2-etilhekzil) fitalat	DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.57	8	0.003	-40	0.99
Diizononil fitalat	DINP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.6	9	0.0006	-48	0.97
Diizodesil fitalat	DIDP	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	446.7	10	<0.00013	-46	0.96

Fitalatların sudaki çözünürlüğü ifade etmek için n-oktanol/su bölme katsayısı (Log K_{OW}) kullanılmaktadır. Log K_{OW}, ikili fazı meydana getiren n-oktanol ve suyun denge derişimlerinin oranı olarak tanımlanmaktadır (Yazıcı 2016). Alkil zincirindeki artan karbon sayısı ve buna bağılı olarak artan molekül ağırlığı, Log K_{OW} değerini arttırmaktadır. Log K_{OW} değerinin artması sonucunda, fitalatların sudaki çözünürlüğü düşmekte ve hidrofobik davranış eğiliminde bulunarak yüzeyde adsorblanma daha fazla olmaktadır (Özgür 2021). Bunun sonucu olarak, düşük molekül ağırlığına sahip kısa alkil gruplu fitalatlar suda daha fazla çözünürken, uzun zincirli fitalatlar suda daha az çözünmektedir (Lyche ve diğ. 2009).

Tablo 2.2: Yaygın olarak kullanılan bazı fitalatların Log K_{OW} değerleri (Mihucz ve Z ray 2016)

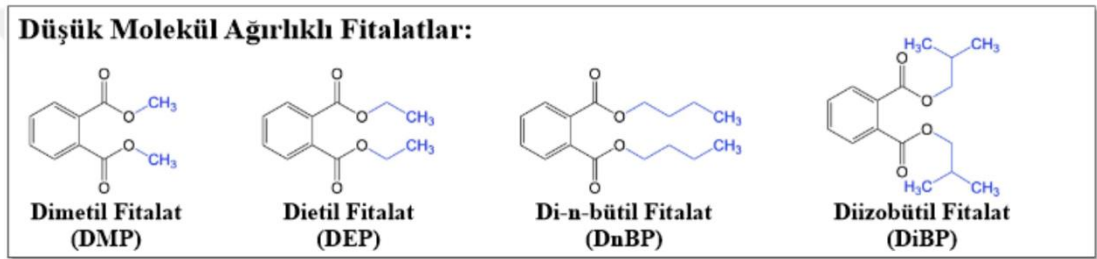
Fitalat Esterleri	Kısa İsimleri	Log K _{OW} Değeri (25�C)
Dimetil fitalat	DMP	1.61
Dietil fitalat	DEP	2.54
Di-n-bütil fitalat	DBP	4.27
Diizobütil Fitalat	DiBP	4.27
Bütil benzil fitalat	BBP	4.70
Di-n-oktil fitalat	DOP	7.73
Di(2-etilhekzil) fitalat	DEHP	7.73
Diizononil fitalat	DINP	8.6

Kimyasallar ve bunların güvenli kullanımına ilişkin AB yönetmeliğine REACH adı verilmektedir. Temel amacı, mevcut kimyasal maddelerle ilişkili tehlikeler ve riskler hakkındaki bilgileri geliştirmektir. Yüksek molekül ağırlıklı fitalatlar, REACH'e (Kimyasalların Kaydı, Değ erlendirilmesi, İ zni ve Kısıtlanması) dahil olup insan sağ lığ ı açısından toksik etki göstermemektedir. Avrupa'da kullanılan fitalatların %80'inden fazlası yüksek molekül ağırlıklı fitalatlardan oluşmaktadır. Avrupa makamları, yaygın olarak kullanılan bu fitalatları sağ lığ a zararlı olarak sınıflandırmaya gerek olmadığı sonucuna varmıştır. REACH Tüzüğü Ek XVII, Madde 52'de yer alan ifadeye göre, bu fitalatların ağıza konulabilen oyuncaklarda ve ocuk ürünlerinde kullanılmaması gerektiğ i belirtilmiştir (Ventrice ve diğ . 2013).



Şekil 2.2: Yüksek molekül ağırlıklı fitalatlar (Juneau 2021)

Düşük molekül ağırlıklı fitalatlar ise REACH'te çok tehlikeli maddeler olarak tanımlanmıştır. Avrupa makamları, hayvan çalışmalarına dayanarak bunları üreme için toksik olarak kabul edilen maddeler olan Kategori 1B'de sınıflandırmıştır. Bu sınıflandırma ile birlikte, kozmetik ürünler, oyuncak, tıbbi cihazlar ve çocuk bakım ürünlerinin üretiminde düşük molekül ağırlıklı fitalatların kullanılması yasaklanmıştır. Buna ek olarak, gıda ürünlerinin işlenmesinde ve paketlenmesinde bu fitalatların kullanılması kontrollü ve özel izinler alınarak yönetilmektedir. Avrupa'nın yanı sıra, Amerika Birleşik Devletleri ve Kanada gibi pek çok ülkede de fitalatları kısıtlayan yasalar mevcuttur (Ventrice ve diğ. 2013).



Şekil 2.3: Düşük molekül ağırlıklı fitalatlar (Juneau 2021)

Fitalatlar, molekül ağırlıklarına göre farklı kullanım alanlarına sahiptir. DEHP (di-2-etilhekzil fitalat) gibi yüksek molekül ağırlıklı fitalatlar, genellikle polivinil klorür (PVC) katkılı ürünlerde plastikleştirici olarak kullanılırken; DEP (Dietil Fitalat), DBP (n-Bütıl Fitalat) ve BBzP (Bütıl Benzil Fitalat) gibi düşük molekül ağırlıklı fitalatlar, çoğunlukla çözücü olarak kullanılır (Cao 2010).

2.2 Fitalatların Kullanım Alanları

BBir plastik türü olan polivinilklorüre (PVC) daha yumuşak ve esnek hale getirmek için eklenen fitalatlar, plastikleştirici olarak 1931'de piyasaya sürülmesinden bu yana dünyada yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. DEHP, 1920'lerin sonunda dünyada tanıtılan ilk fitalat olup, DBP, DEP, DiDP ve DiBP gibi yüksek molekül ağırlıklı fitalatlarla plastik endüstrilerinde kullanılmaktadır. DEHP'nin, küresel tüketiminin 3,07 ton tahmin edilmektedir. Plastikleştiriciler için küresel talep yükselmeye devam etmektedir (Wang ve diğ. 2021).

DEHP ayrıca oksijen maskeleri, kan torbaları, kateter tüpler ve diyaliz makineleri gibi tıbbi ürünlerde kullanılmaktadır (Sampson ve diğ. 2011).

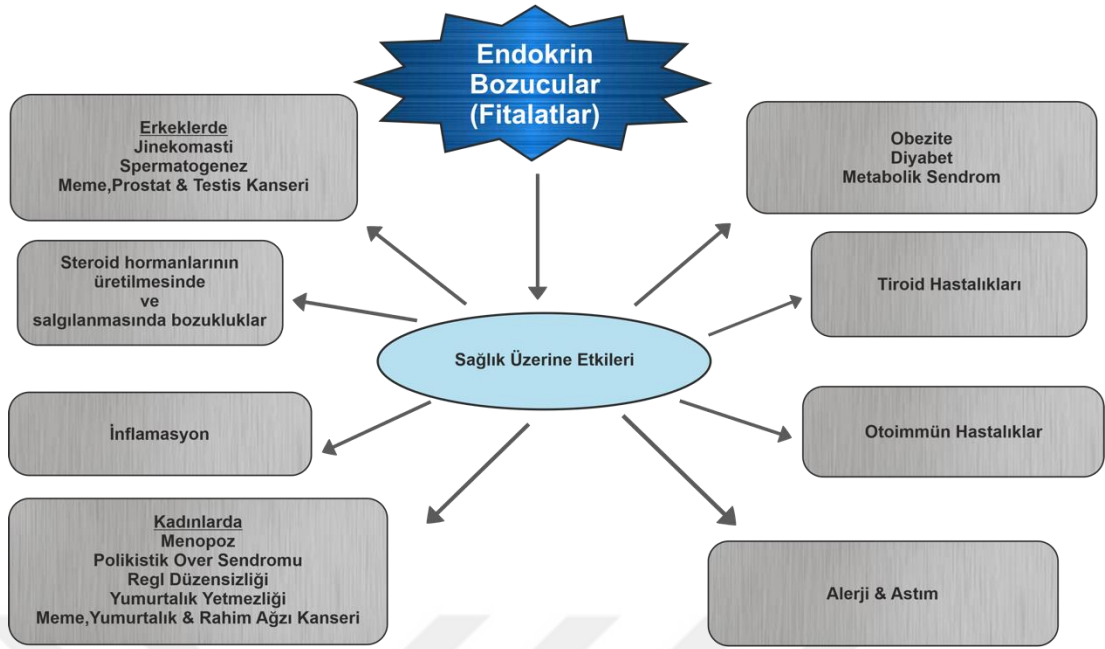
Kısa alkil zincir uzunluğu ve düşük molekül ağırlığına sahip DMP ve DEP gibi fitalatlar, kişisel bakım ürünlerinde bulunmaktadır. Ayrıca DEP, yetişkinlerin yanında bebeklerin ve çocukların bakım ürünlerinde de yer almaktadır. Parfüm, makyaj malzemeleri gibi kozmetik ürünlerinde DMP kadar DBP kullanımı da oldukça yaygındır (Alp 2019).

Tablo 2.3: Yaygın olarak kullanılan bazı fitalatların kullanım alanları (Heudorf ve diğ. 2007)

Fitalat Esterleri	Kısa İsimleri	Kullanım Alanları
Dietil fitalat	DEP	Kişisel bakım ürünleri, kozmetikler
Di-n-bütil fitalat	DBP	PVC plastikler, lateks yapıştırıcılar, kozmetikler, kişisel bakım ürünleri, selüloz plastikler, boyalar için çözücü olarak
Diizobütil Fitalat	DiDP	PVC plastikler, suni deri, oyuncaklar,
Bütil benzil fitalat	BBP	Vinil karolar, gıda taşıma bantları, suni deri, otomotiv kaplamaları, trafik konileri
Di-n-oktil fitalat	DnOP	C6-C10 fitalat karışımlarında, bahçe hortumları, havuz kaplamaları, döşeme karoları, brandalar, gıda işlemlerindeki taşıyıcı bantlar
Di(2-etilhekzil) fitalat	DEHP	Yapı ürünleri, araba ürünleri (vinil döşeme, araba koltukları), ayakkabılar, yağmurluklar, gıda ambalajları, oyuncaklar, tıbbi cihazlar
Diizononil fitalat	DINP	Bahçe hortumları, havuz kaplamaları, yer karoları, brandalar, oyuncaklar
Di-n-hekzil fitalat	DnHP	Alet sapları, döşeme, vinil eldivenler, gıda işlemlerindeki taşıyıcı bantlar

2.3 Fitalat Esterlerinin İnsan Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri

Fitalatların çevreye kolayca salınması insanlar ve diğer canlı organizmalar için maruziyet riski oluşturur. Fitalatlara uzun süre maruz kalınmasının insan üzerindeki etkileri büyük endişe yaratmaktadır. Son yirmi yılda yapılan çalışmalar, fitalatların birincil ve sekonder metabolitlere dönüştürüldüğünde endokrin bozucu kimyasallar olarak hareket ettiğini göstermektedir. Şimdiye kadar, bir dizi sağlık problemi fitalatlara maruz kalınma ile ilişkilendirilmiştir. Bu maruziyet, hormonal bozukluklardan astıma kadar birçok hastalığa neden olmaktadır (Giuliani ve diğ. 2020). Fitalatlara maruziyet sonucu insanlarda meydana gelen hastalıklar Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4: Fitalatların insanlarda meydana getirdiği rahatsızlıklar (Giuliani ve diğ. 2021)

Fitalatların, havada, içme suyunda, nehirlerde, kanalizasyon çamurunda, dip tortularında ve toprakta varlığı tespit edilmiştir. Bu maddeler, üretim sürecinde kullanılan maddelere kimsiyal olarak bağlanmazlar. Ürünlerin yüzeyinden çevreye ve canlı organizmalara kolayca göç ederler. Fitalatların yalnızca üretim esnasında değil ürünlerin kullanımı sırasında da çevreye yayıldığı bildirilmiştir. Ürünlerin kullanımı ve depolanması esnasında sızıntı, migrasyon ve oksidasyon gibi yollarla çevrenin kirlenmesine yol açarlar (Jonsson ve diğ. 2003).

Clara ve diğ. (2010) çalışmalarının neticesinde, bir atık su arıtma tesisine gelen atık sularda ve tesisten ayrılan arıtılmış suyun yüksek miktarlarda fitalat içerdiği gösterilmiştir. Gelen atık sularda $3.4-34 \text{ ng.dm}^{-3}$ DEHP, $0.77-9.2 \text{ ng.dm}^{-3}$ DEP ve $0.31-3.2 \text{ ng.dm}^{-3}$ BBP varlığı tespit edilmiştir. Fitalatların arıtılmış atık suda daha düşük konstrasyonlarda bulunduğu ancak tamamen ortadan kaldırılamadığı bildirilmiştir.

Fitalatların, atık su tesislerinden çökme yoluyla kanalizasyon çamuruna geçişi söz konusudur. Bu nedenle toprak atmosferik birikim ve organik gübrelerin uygulanması sonucu kirlenmektedir. Fitalatlar ekin bitkilerine toprak ortamından bulaşmaktadır. Bitkiler, topraktaki besinleri fitalatlar da dahil olmak üzere kök sistemleri aracılığıyla alırlar. Tarımsal ürünlerin analizi sonucunda, tohum dahil olmak üzere kökten gövdeye kadar her bitki organında fitalatların varlığı

görülmüştür. Kanalizasyon çamurunun tarımsal gübre olarak kullanılması, doğrudan ya da fitalatların besin zincirine katılması yoluyla insan ve çevrede maruziyete yol açmaktadır (Vikelsøe ve diğ. 2002).

Dünyadaki sürünge türlerinin sayısındaki sürekli azalmadan DBP sorumlu tutulmaktadır. 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 ve 10.0 mg.kg⁻¹ gibi çok düşük DBP konsantrasyonlarının, hayvanlarda iç üreme organlarını bozulmalar meydana getirdiği, sertoli hücrelerinin sitoplazmalarında vakuolizasyona, lenfositik infiltrasyonuna ve gonadal disgenezilere yol açtığı görülmektedir. Laboratuvar fareleri üzerinde yapılan bir çalışmada, fitalatların dişilerde üreme organlarının gelişiminden sorumlu olan estradiol hormonunun üretimini azalttığı görülmektedir. Ayrıca maruziyet, insanda testiküler disgeneziye benzeyen hormonal ve metabolik bozuklukların yanı sıra gelişimsel ve üreme bozukluklarına yol açmaktadır. DEHP başta olmak üzere fitalatların erkek kemirgenlerde testis ağırlığının düşmesine, sperm üretiminin azalmasına ve kısırlığa yol açan seminifer tübüllerde atrofi görülmesine neden olduğu bilinmektedir. Kemirgenlerde de fitatlara maruziyeti sonucunda, böbrek, tiroid ve karaciğer hasarlarının yanında karaciğer ve dalakta kanser meydana gelebileceği bildirilmiştir. Erkek farelerin DEHP'ye uzun süreli maruz bırakılmasının, interstisyel hücrelerin işlevinden sorumlu olan testosteron, 17-beta estradiol ve luteinleştirici hormon konsantrasyonlarında %50'den fazla artışa yol açtığı görülmüştür. Leydig hücrelerinin proliferasyonu %40-60 oranında artmaktadır (Przybylisńska ve Wyszowski 2016).

2.4 Fitalatlarla İlgili Yasal Mevzuatlar

Karışımlardaki Avrupa Birliği Komisyonu 2017/19/EC Direktifinde DBP, DEHP, BBP, DINP ve DIDP'nin içinde yer aldığı beş temel fitalatın kullanımına ilişkin kısıtlamalar yer almaktadır. Direktifte yer alan kısıtlamalarda, her bir fitalat için müsaade edilen kullanım ve maksimum migrasyon limiti yer almaktadır. Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) tarafından, bilim adamlarının gıda katkı maddeleri, tatlandırıcılar ve gıda ile temas eden maddeler hakkındaki görüşlerinden yola çıkılarak belirli fitalatlar için tolere edilebilir günlük alım değerleri (TDI) 2005 yılında belirlenmiştir. Fitalatlar üzerindeki kısıtlamalar sadece Avrupa ile sınırlı olmayıp diğer ülkelerde de (örneğin Kanada ve Amerika Birleşik Devletleri)

kullanımlarını kısıtlayan yasalar mevcuttur. Tablo 2.4'te EFSA'nın belirlediği tolere edilebilir günlük fitalat alım değerleri ve 60 kg bir birey için günlük tüketim sınırları yer almaktadır (Ventrice ve diğ. 2013).

Tablo 2.4: EFSA'nın belirlediği TDI değerleri (Silano ve diğ. 2019)

Fitalat Esterleri	Tolere Edilebilir Günlük Alım Değerleri Tolerable Daily Intake (TDI) (mg/kg vücut ağırlığı/gün)	60 kg Birey İçin Günlük Tüketim Sınırı (mg)
DBP	0.01	0.6
DEHP	0.05	3
BBP	0.5	30
DINP	0.15	9
DIDP	0.15	8

Ülkemizde de 25 Aralık 2019 tarihli Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği'nde (Tebliğ No: 2019/44) fitalatların kullanıma ilişkin belirlenen limit değerlere yer verilmiştir. Tablo 2.5'te Türk Gıda Kodeksi'nin fitalatlar için belirlemiş olduğu spesifik migrasyon limitleri yer almaktadır.

Tablo 2.5: Türk Gıda Kodeksi'nde yer alan fitalatlarla ilgili kısıtlamalar ve SML değerleri (Oruç 2020)

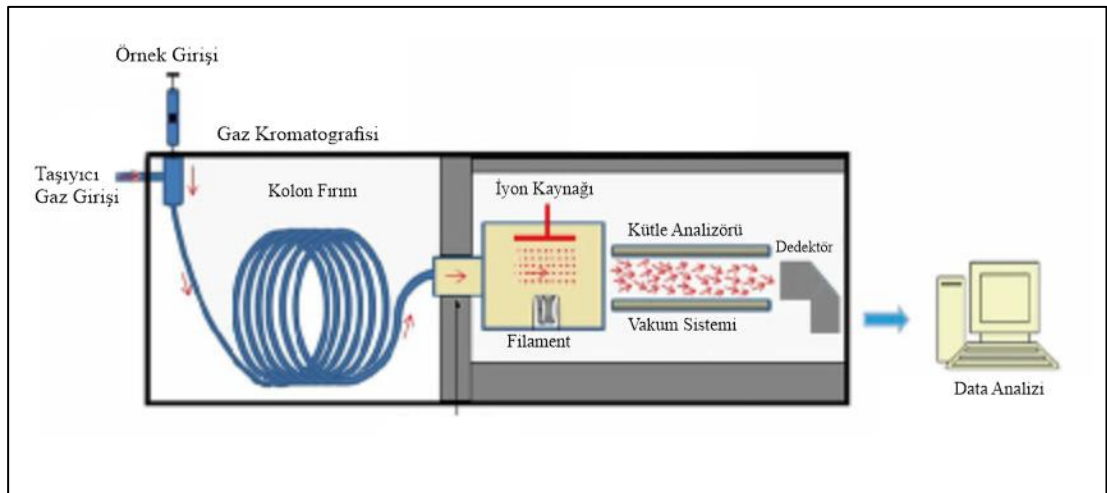
Fitalat Esterleri	Kısıtlama ve Özellikler	Spesifik Migrasyon Limiti (SML) (mg/kg)
DBP	Sadece; (a) Yağsız gıdalarla temas eden tekrarlı kullanılan madde ve malzemelerdeki plastikleştiricilerde (b) Son ürünlerdeki konsantrasyonu %0.05'e kadar olan poliolefinlerde teknik yardım maddesi olarak kullanılır.	0.3
DEHP	Sadece; (a) Yağsız gıdalarla temas eden tekrarlı kullanılan madde ve malzemelerdeki plastikleştiricilerde (b) Son ürünlerdeki konsantrasyonu %0.1'i geçmeyecek şekilde teknik yardım maddesi olarak kullanılır.	1.5
BBP	Sadece;	30
DINP birincil doymuş dallanmış C ₈ -C ₁₀ alkollerle, %60'dan fazla C ₉ 'lu	(a) Tekrarlı olarak kullanılan madde ve malzemelerdeki plastikleştiricilerde (b) Türk Gıda Kodeksi Bebek Formülleri ve Devam Formülleri Tebliği (Tebliğ No:2019/14)'nde tanımlanmış olan bebek formülleri ve devam formülleri veya Türk Gıda Kodeksi Bebek ve Küçük Çocuk Ek Gıdaları Tebliği (Tebliğ No:2007/50)'nde tanımlanmış olan bebek ve küçük çocukların beslenmesinde ek olarak kullanılan işlenmiş tahıl bazlı olan ve tahıl bazlı olmayan ek gıdalar hariç olmak üzere yağsız gıdalarla temas eden tek kullanımlık madde ve malzemelerdeki plastikleştiricilerde (c) Son ürünlerdeki konsantrasyonu %0.1'e kadar teknik yardım maddesi olarak kullanılır.	9
DIDP birincil doymuş C ₉ -C ₁₁ alkollerle, %90'dan fazla C ₁₀ 'lu	(a) Tekrarlı olarak kullanılan madde ve malzemelerdeki plastikleştiricilerde (b) Türk Gıda Kodeksi Bebek Formülleri ve Devam Formülleri Tebliği (Tebliğ No:2019/14)'nde tanımlanmış olan bebek ve küçük çocukların beslenmesinde ek olarak kullanılan işlenmiş tahıl bazlı olan ve tahıl bazlı olmayan ek gıdalar hariç olmak üzere yağsız gıdalarla temas eden tek kullanımlık madde ve malzemelerdeki plastikleştiricilerde (c) Son ürünlerdeki konsantrasyonu %0.1'e kadar teknik yardım maddesi olarak kullanılır.	9

2.5 Fitalat Esterlerinin Analiz Yöntemleri

Fitalatların farklı yöntemlerle (kromatografi, ekstraksiyon, distilasyon vb.) ayrımı sonrası analizi için Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS), Gaz Kromatografisi-Tandem Kütle Spektrometresi (GC-MSMS), Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (LC-MS), Sıvı Kromatografisi-Tandem Kütle Spektrometresi (LC-MSMS) ve HPLC gibi farklı cihazlar kullanılarak analizlenmektedir. MS dedektörüne sahip olan cihazlar, tekrarlanabilirliklerinin yüksek olması ve düşük limitlerde bile doğru sonuç vermeleri gibi avantajlara sahiptir (Özgür 2021).

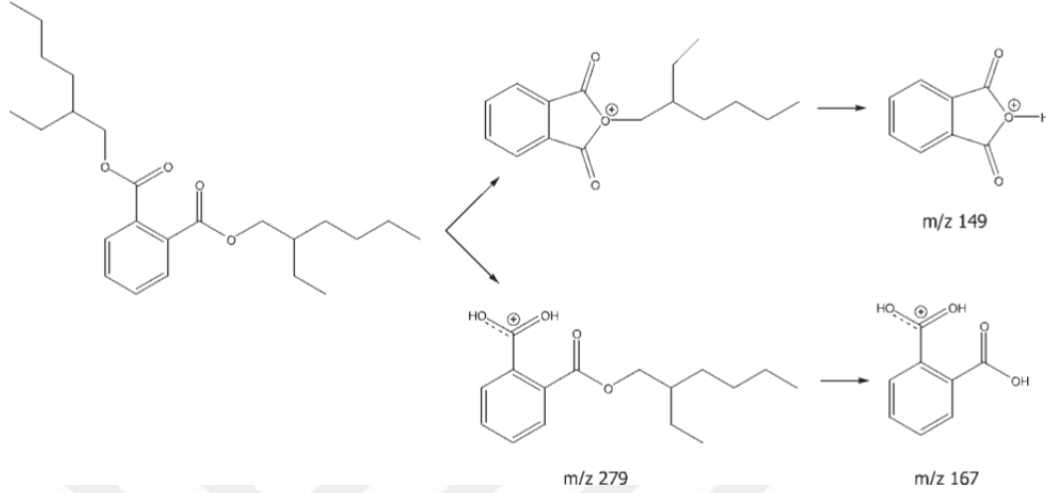
GC-MS, iki tekniğin birleştirilmesiyle oluşturulmuş bir cihazdır. Karışımlardaki bileşenlerin bu iki teknikle nicel ve nitel olarak analizi mümkündür. GC kısmı ile karışımlar bileşenlerine ayrılırken MS dedektörü sayesinde her bir bileşen ayrı ayrı dedekte edilir. Hızlı olması, yöntemin basitliği, ayrımlarda yaygın olarak kullanılabilirliği ve nispeten düşük fiyatı yöntemin tercih edilme nedenleri arasındadır.

Sistemin temel çalışma prensibi ise kısaca şöyledir; Bir GC-MS sistemine verilen örnek, kolon kısmında gaz formuna dönüştürülerek bir aktarma hattı sayesinde kütle spektrometresinin girişine gelir. İyon kaynağına gelen moleküller parçalanır ve iyonlaşır. Kütle/yük (m/z) oranlarına göre birbirinden ayrılan moleküller elektron çoğaltıcı sistemde dedekte edilir (Tuncay 2019).



Şekil 2.5: GC-MS cihazının şematik gösterimi (Emwas ve diğ. 2015)

Şekil 2.6’da deneylerde kullanılan fitalat esteri DEHP’nin (Di-2-Etilhekzil Fitalat) kütle spektrometresinde kütle/yük (m/z) oranına göre ayrımı yer almaktadır.



Şekil 2.6: DEHP’nin m/z oranına göre ayrımı (David ve diğ. 2003)

2.6 Ekstraksiyon Yöntemleri

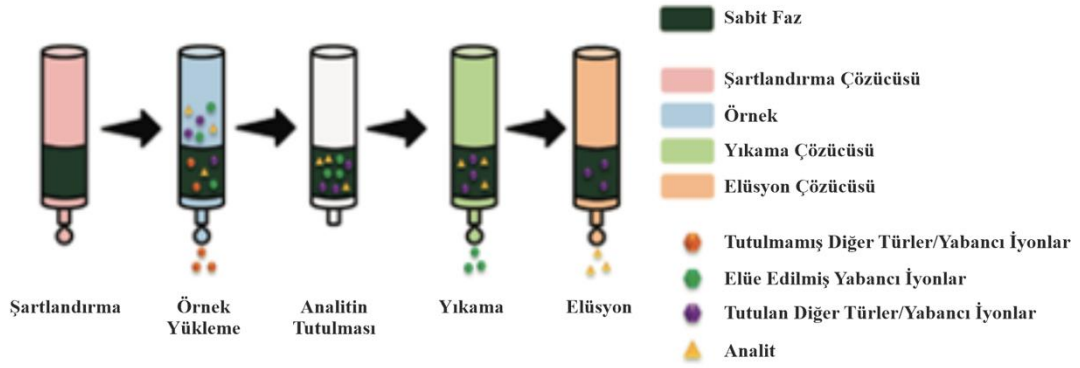
Beraberinde karışık matriks ve/veya düşük miktarda analit bulunan numunelerin analizlerinde daha doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar almak için ekstraksiyon yöntemlerine yaygın olarak başvurulur. Günümüzde, analitin iki faz arasında dağılmasına dayanan sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE) ve katı faz ekstraksiyonları (SPE) en eski ve yaygın kullanılan yöntemlerdir. Bunlara alternatif olarak katı faz mikroekstraksiyon (SPME), dispersif katı faz ekstraksiyonu (dSPE) ve QuEChRES gibi özelleştirilmiş yöntemler de kullanılmaktadır (Oruç 2020).

2.6.1 Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

1970’lerin ortalarında tanıtılan katı faz ekstraksiyonu (SPE), analitleri zenginleştirme ve önderiştirme için örnek hazırlamada en çok kullanılan adsorban temelli teknik olmuştur. 20 yıldan fazla bir süre önce, ayırma bilimi alanında oldukça aktif bir alan oluşturmuştur. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) gibi geleneksel olarak kullanılan diğer tekniklere göre avantajları, hemen hemen birçok laboratuvar

uygulanmasına olanak sağlamıştır (Socas Rodríguez ve diğ. 2015). LLE yöntemi, pahalı, büyük hacimde organik çözücü gerektirmesi ve pratik olmaması gibi dezavantajlara sahiptir. SPE yönteminin, düşük miktarda çözücü gerektirmesi, daha hızlı olması, daha iyi etkinlik ve seçicilik sağlaması LLE'nin yerine tercih edilme sebepleri arasında yer almaktadır (Ścigalski ve Kosobucki 2020).

Yöntemin esası, sıvı fazda yer alan analitin katı bir faz olarak tanımlanan bir adsorban ile arasındaki dağılmaya dayanır. Yöntemde, kolon (adsorban madde ile doldurulmuş) ilk olarak bir çözücü ile şartlandırılır ve daha sonra numune içinden yerçekimi kuvveti yardımıyla akış geçirilir. Bu sayede, katı faz üzerinde analitlerin tutunması sağlanır. Katı faz üzerinde tutunan istenmeyen bileşenleri gidermek için numune yükleme adımından sonra bir yıkama adımı da uygun bir çözücü yardımı ile gerçekleştirilir. Sonrasında, uygun elüsyon çözücüsü kolondan geçirilerek hedef analit adsorban üzerinden elüe edilir ve analiz için uygun hale getirilmiş olur (Demirkıran 2018).



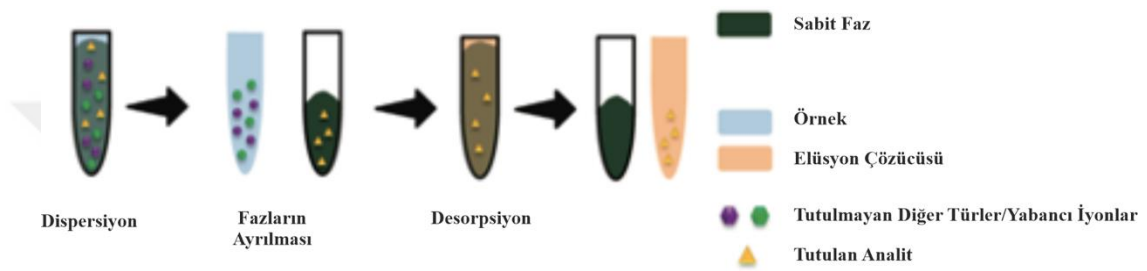
Şekil 2.7: Katı faz ekstraksiyon yöntemi şematik gösterimi (Socas Rodríguez ve diğ. 2015)

2.6.2 Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu (dSPE)

SPE'de, yöntemin en düşük gözlelenebilirlik sınırı (LOD) elde etmek için yüklenecek numune miktarının çok yüksek olması gerekir ve bu da çok uzun ekstraksiyon sürelerini beraberinde getirir. Bu bağlamda, tekniği basitleştiren ve ekstraksiyon/temizleme süresini azaltan tekniğin varyasyonlarından birine dispersif katı faz ekstraksiyonu (dSPE) denir. Bu teknikte, adsorban bir kolon içerisinde

paketlenmeden şartlandırma ve yıkama adımından kaçınılarak analitleri içeren sıvı numune ile doğrudan temas ettirilir. SPE’de numunenin akış hızı, adsorban ile hedef analit arasındaki doğru etkileşimi sağlamak için sabit olması ve kontrol edilmesi gereken kritik bir parametre iken, dSPE’de iki faz arasındaki temas hızlı ve daha efektif olarak gerçekleşmektedir (Socas Rodríguez ve diğ. 2015).

Yöntem, numuneye adsorban ilavesi sonrasında vorteksleme ile adsorpsiyon sağlanarak ve ayırma için santrifüjleme yapılarak gerçekleştirilir (Berkdemir 2019). Şekil 2.8’de dSPE’nin kısaca şematize edilmiş hali görülmektedir.



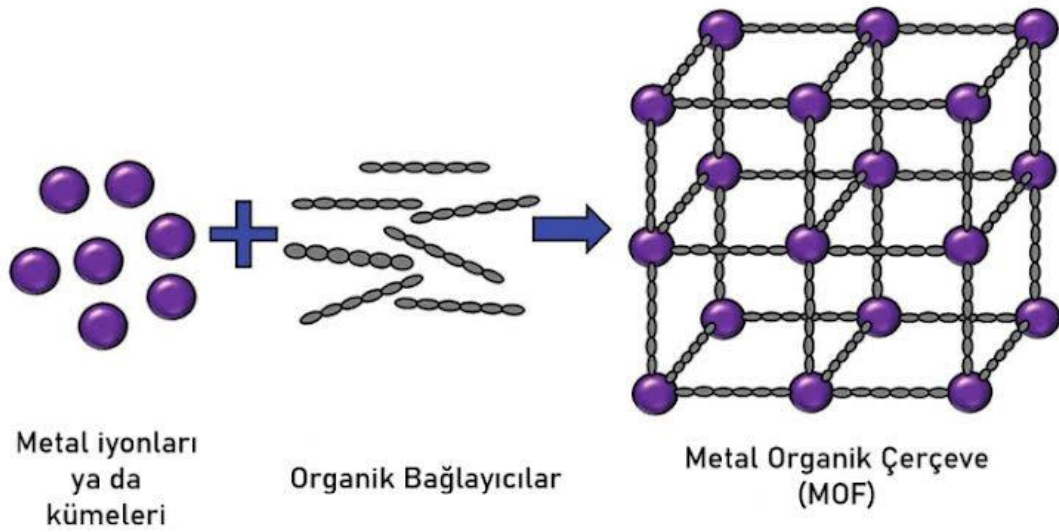
Şekil 2.8: Dispersif katı faz ekstraksiyon yöntemi şematik gösterimi (Socas Rodríguez ve diğ. 2015)

2.6.3 Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu (dµSPE)

Ekstraksiyon teknikleri daha spesifik olarak belirtilirse sıvı ve katı faz ekstraksiyon metotlarının küçültülmesi, analitik metotları hız ve maliyet açısından geliştirdiği için analitik kimyada güncel bir eğilimdir. Bu bağlamda, dµSPE küçük miktarlarda (mg ya da µg) adsorbanların kullanıldığı, nispeten küçük hacimlerde solventler ve ayrıca yüksek zenginleştirme faktörleri ile analit elüsyonuna izin veren bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır. Bu teknik, daha da az zaman almaktadır. Bazı durumlarda, dµSPE ile SPME (katı faz mikroekstraksiyon) yöntemi karıştırılmaktadır. Bununla birlikte, her iki teknik de son derece düşük miktarlarda adsorban kullanılmasına ve küçültülme ile ilgili çeşitli avantajlar sunmasına rağmen, aralarında önemli farklılıklar bulunmaktadır. dµSPE, daha az miktarda adsorban ve numune ile dSPE’nin küçültülmesi iken, SPME ince bir polimerik film ile kaplanmış fiber kullanımını içermektedir (Socas Rodríguez ve diğ. 2015).

3. METAL ORGANİK ÇERÇEVELER

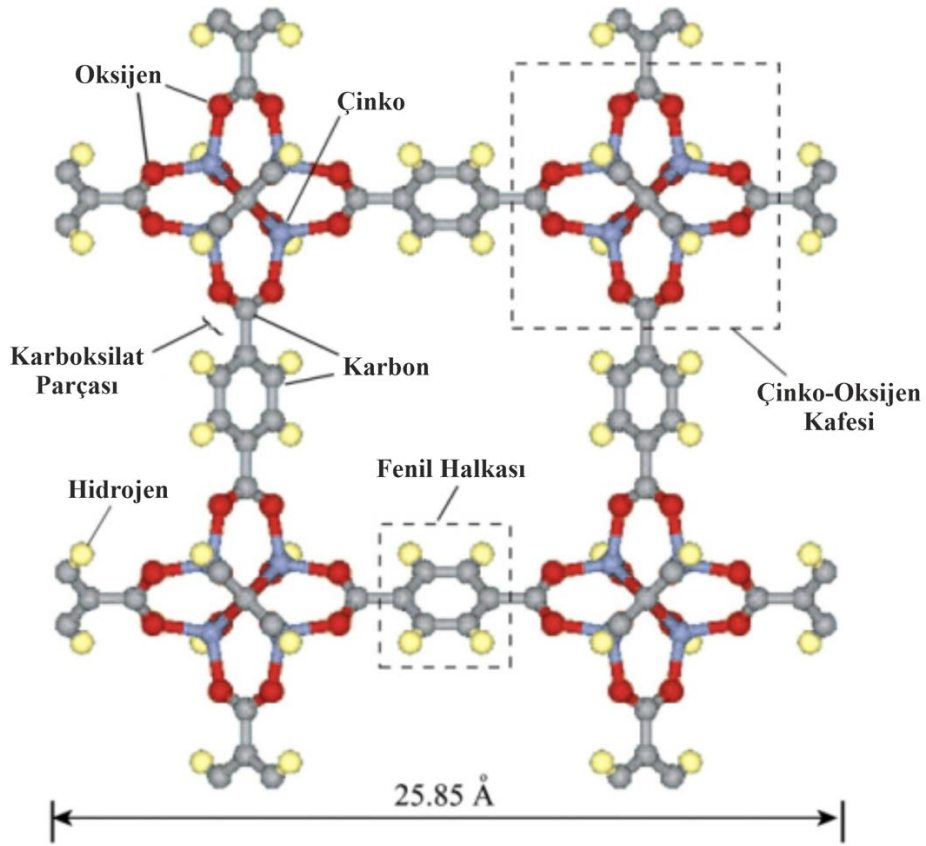
IUPAC tarafından metal organik çerçeve olarak adlandırılan ve MOF olarak kısaltılan bu bileşikler, metal iyonlarının ya da metal kümelerinin organik bağlayıcılarla koordinasyonu sonucu meydana gelen, tek boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) ağlardan oluşan gözenekli kristal yapılardır. Metal organik çerçeve teriminden ilk kez 1995 yılında Yaghi ve diğ. (1995) tarafından yapılan çalışmada bahsedilmiştir. Farklı bağlayıcı ve metal iyonları/metal kümeleri ile oluşturulmuş birçok metal organik çerçeve literatürde yer almaktadır (Öztürk 2015). Çerçeve topolojileri, gözenek yapıları ve boyutları çeşitli metaller ve organik bağlayıcılar seçilerek tasarlanabilir (Han ve diğ. 2020). MOF'un temel yapısına ilişkin bilgi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: MOF'un temel yapısı (Varela ve diğ. 2018)

MOF'lar, inanılmaz büyüklükte yüzey alanına (gözenekli MOF'lar, $7.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e kadar Brunner Emmet Teller (BET) yüzey alanı sergileyebilir), geniş gözenek hacmine, iyi termal ve mekanik kararlılığa, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, gözeneklerin ve boşlukların uyarlanabilir ve sonradan değiştirebilir olması gibi avantajlar sağlayan zengin karbon içeriğine sahip yüksek kristalli malzemelerin bir sınıfıdır. Bu özellikler; gaz depolama, ilaç salınımı, elektrotlar, süperkapasitörler, kataliz ve adsorpsiyon olmak üzere pek çok alanda onların işlevsel olarak

kullanılmasını sağlar (Liu ve diğ. 2015). Şekil 3.2’de MOF-5 yapısının oluşumu örnek olarak verilmiştir.



Şekil 3.2: MOF-5 kübik yapısı (Huang ve diğ. 2006)

3.1 MOF Üretim Yöntemleri

Metal organik çerçeveler genellikle kolay olarak hazırlanmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler. MOF’ların sentezlenmesinde; normal şartlar (oda koşulları), solvotermal, elektrokimyasal, hidrotermal, mekanokimyasal, iyonotermal ve sonokimyasal olmak üzere çeşitli teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır (Stylianou ve diğ. 2014).

3.1.1 Oda Koşulları Sentez Yöntemi

Normal şartlar sentez yöntemi, organik ligantların ve metal iyonlarının ayrı çözücülerde çözülerek, metal kompleks çözeltisinin organik çözeltiye eklenip

kariştırılması esasına dayanır. Karişma sonrasında elde edilen çökelti kurutularak yıkama işlemine tabi tutulur (Öztürk 2015).



Şekil 3.3: Oda koşulları sentez yöntemi şematik gösterimi (Öztürk 2015)

3.1.2 Solvotermal Yöntem

Solvotermal yöntem, oda koşulları sentez yönteminden farklı olarak yüksek sıcaklık (çözücü fazın kaynama noktası üzerinde) ve basınç şartlarında bir otoklav (reaktör) içerisinde kariştırmalı ya da kariştırmaz olarak gerçekteşir (Öztürk, 2015). Başlangıç kimyasallarının farklı morfolojiler meydana getirmesi ihtimaline karşın solvotermal sentez yönteminde dimetil formamid, metanol, etanol ve aseton gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerin yanı sıra çözücü karişımları da tercih edilmektedir (Severgün 2018).



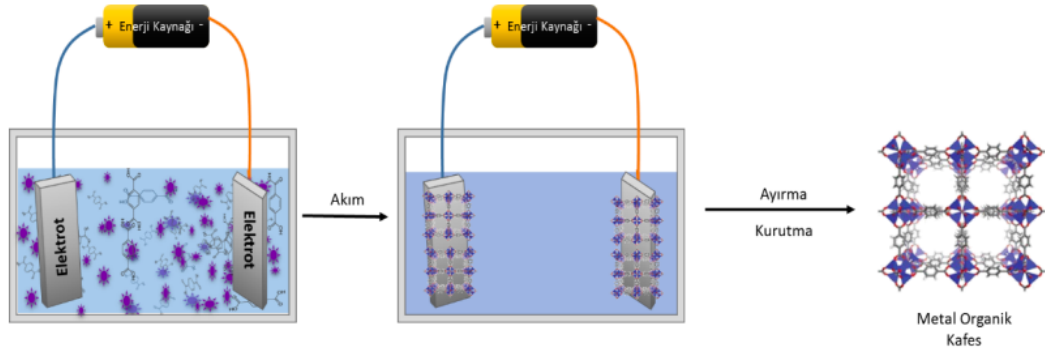
Şekil 3.4: Solvotermal yöntem şematik gösterimi (Öztürk 2015)

3.1.3 Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem, prensip olarak solvotermal yöntemle aynıdır. Ancak bu yöntemi solvotermal yöntemden ayıran nokta çözücü olarak doğrudan su tercih edilmesidir. Kısaca, çözücü olarak su kullanılacaksa sentez yöntemi hidrotermal, eğer su dışında organik bir çözücü kullanılacaksa solvotermal sentez yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Birçok inorganik bileşik ve hibrit malzeme hidrotermal sentez yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir (Yılmaz 2015).

3.1.4 Elektrokimyasal Yöntem

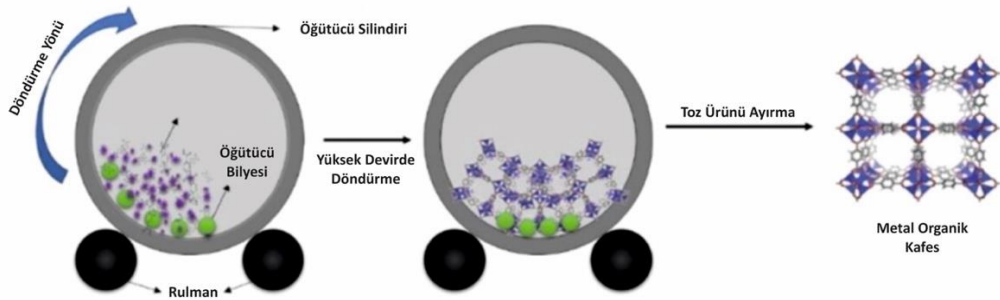
MOF'ların elektrokimyasal olarak sentezi, iletken tuz ile çözünmüş bağlayıcı moleküllerin oluşturduğu reaksiyon ortamına metal kaynağı olarak metal tuzları yerine metal iyonlarının anodik çözünme yoluyla sürekli olarak salınması ile gerçekleşir. Katot üzerinde meydana gelebilecek metal birikimi protik çözücüler yardımıyla engellenir. Ancak bu proseste hidrojen gazı oluşumu gerçekleşir. Bu yöntemle, kesikli reaksiyonlara kıyasla yüksek miktarlarda metal organik çerçeve elde edilmesi endüstriyel prosesler açısından büyük avantaj sağlar. Metal tuzlarına ihtiyaç duyulmamasının yanında basit temizlik ve çalışma ortamı sağlaması bu yöntemin tercih edilme sebepleri arasında gösterilebilir (Lee ve diğ. 2013).



Şekil 3.5: Elektrokimyasal sentez yöntemi şematik gösterimi (Severgün 2018)

3.1.5 Mekanokimyasal Sentez Yöntemi

Mekanik kuvvetin, bir kimyasal sentezde kullanılması mekanokimya olarak adlandırılmaktadır. Mekanokimyasal sentez yönteminde, molekül içi bağların mekanik olarak kırılmasının ardından kimyasal reaksiyon meydana gelmektedir. Mekanokimyasal reaksiyonlar, oda koşullarında ve çözücü kullanımı gereksizdir. Bu yöntemle yürütülen çalışmaların birçoğunda, başlangıç maddesi olarak metal tuzları yerine metal oksitler tercih edilmiştir. Bunun sonucu olarak, tek yan ürün olarak su açığa çıkmıştır. Katı reaksiyon ortamına düşük miktarda çözücü ilavesi ise sıvı destekli ilave (SDÖ) olarak nitelendirilmektedir ve metal organik çerçevelerin hızlı bir şekilde elde edilmesi için etkin bir yöntem olarak bildirilmiştir. Düşük miktarda çözücü ilavesi, reaktanların moleküler düzeyde hareketliliğinin artmasına sebep olarak mekanokimyasal reaksiyonların hızlanmasına yol açmaktadır. Mekanokimyasal sentezin, belirli MOF türleriyle sınırlı olması ve büyük miktarda ürün elde etmenin zorluğu bu yöntemin dezavantajları olarak gösterilebilir (Severgün, 2018).

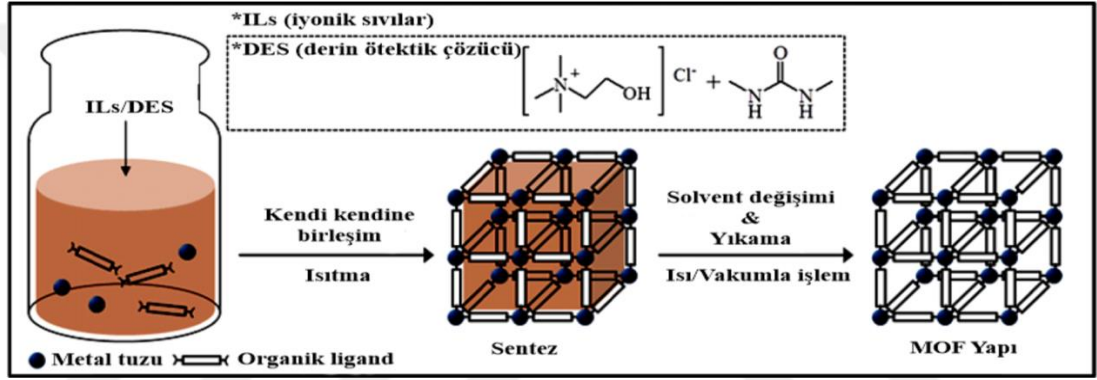


Şekil 3.6: Mekanokimyasal sentez yöntemi şematik gösterimi (Severgün 2018)

3.1.6 İyonotermal Sentez Yöntemi

Metal organik çerçevelerin suda veya organik çözücülerde sentezlenmesinin yanında son yıllarda iyonotermal sentez yöntemiyle iyonik sıvılarda ve ötektik karışımlarda da hazırlanması dikkat çekmektedir. İyonik sıvılar, ihmal edilebilir buhar basıncı, yüksek termal kararlılık, yüksek polarite, kolay geri

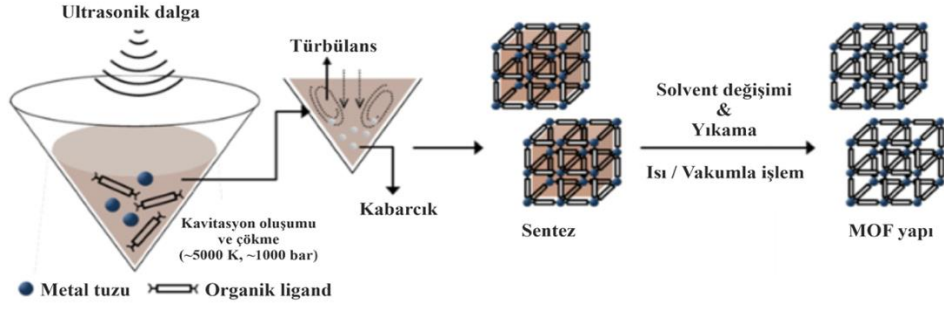
dönüştürülebilirlik ve mükemmel çözünme gibi özelliklerinden dolayı kimyasal sentezler için ön plana çıkmaktadırlar. Katyon ve anyon kombinasyonları değiştirilerek pratik şekilde sonsuz sayıda iyonik sıvı sentezlenebilir. İyonik sıvıların, yüksek maliyet ve toksisite gibi dezavantajları düşük maliyetli, biyouyumlu yeni bir iyonik tür olan derin ötektik çözücülerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Derin ötektik çözücüler, hidrojen bağı alıcısı (HBA) ve hidrojen bağı vericisi (HBD) olmak üzere iki bileşenden meydana gelmektedir. Bu iki bileşenin belirli bir oranda basit bir şekilde karıştırılmasıyla ötektik karışım oluşmaktadır. Ötektik karışımlar, yeni MOF yapılarının büyük ölçekli sentezi için yeni bir alternatif haline gelmiştir (Yılmaz 2015).



Şekil 3.7: İyonotermal sentez yöntemi şematik gösterimi (Lee ve diğ. 2013)

3.1.7 Sonokimyasal Sentez Yöntemi

Sonokimyasal yöntem, moleküllerin ultrasonik radyasyona (20 kHz-10 MHz) tabi tutularak kimyasal değişime uğraması temeline dayanır. Sıvılar ultrasona maruz bırakıldığında kabarcıklar oluşturur ve kabarcıklar büyüyerek çöker. Bu durum kısa ömürlü sıcak noktalara neden olur. Bu sıcaklığın etkisinde kimyasal oluşumlar meydana gelebilir. Sonokimyasal yöntem sayesinde, solvotermal yöntemle göre kristalleşme süresinde azalma ve daha küçük parçacık boyutu sağlanabilir (Son ve diğ. 2008).



Şekil 3.8: Sonokimyasal sentez yöntemi şematik gösterimi (Lee ve diğ. 2013)

4. LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Bu bölümde fitalatların katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak MOF-5 kullanılması ile ilgili literatürde yer alan çalışmalara yer verilmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda, fitalatların önderiştirilmesi ve tayininde MOF-5'in kullanıldığı bir adet çalışma mevcuttur. İncelenen çalışmada da MOF-5 direkt olarak değil MOF-5-C formuna dönüştürülmüş ve bu şekilde fitalatlarda etkinliği araştırılmıştır. Bu sebeple, belirtilen çalışma dışında fitalatlarla ilgili çalışma olmadığı için diğer organik bileşiklerin tayininde kullanılan MOF-5 türevlerine yer verilmiştir.

Liu ve diğ. (2015) yaptıkları çalışmalarında, MOF-5'in doğrudan karbonlaştırılmasıyla elde ettikleri gözenekli karbonu MOF-5-C adlandırmışlardır. MOF-5-C'nin karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM), N₂ adsorpsiyon izotermi ve X-ışını kırınımı yöntemlerini kullanmışlardır. Karakterizasyon sonucunda, MOF-5-C'nin MOF-5'in orijinal gözenekli yapısını koruduğunu, yüksek Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı (1808 m² g⁻¹) ve büyük gözenek hacmi (3.05 cm³ g⁻¹) gösterdiğini bildirmişlerdir. Adsorpsiyon performansını değerlendirmek için, şişelenmiş su, şeftali suyu ve meşrubat numunelerinde dört fitalat esterinin (DEP, DAP, DPP, ve DIBP) katı faz ekstraksiyonu ve ardından HPLC ile analizi için MOF-5-C'yi adsorban olarak kullanmışlardır. Ekstraksiyon verimini etkileyen çeşitli parametreleri taramışlar ve optimum koşullar altında, şişelenmiş su numunesi için 0.1-50.0 ng mL⁻¹ ve şeftali suyu-meşrubat numuneleri için 0.2-50.0 ng mL⁻¹ konsantrasyon aralığında iyi bir doğrusalılık elde etmişlerdir. Yöntemin tespit limitleri (S/N=3), şişelenmiş su için 0.02 ng mL⁻¹ ve şeftali suyu-meşrubat numuneleri için 0.04-0.05 ng mL⁻¹'dir. Yürüttükleri çalışmalar neticesinde, MOF-5-C'nin eser miktardaki fitalat esterleri için mükemmel bir adsorpsiyon yeteneği sergilediğini ve diğer organik bileşiklerin önderiştirilmesinde umut verici bir adsorban olabileceğini göstermişlerdir.

Liu ve diğ. (2016) yaptıkları bir diğer çalışmada, MOF-5'i karbonlaştırmaları sonucunda elde ettikleri gözenekli karbonu manyetik Fe₃O₄ katkılarını yapmışlardır. Sentezledikleri manyetik poroz karbon malzemenin yapısal özellikleri taramalı

elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı ve titreşimli örnek manyetometresi ile karakterize etmişlerdir. Sentezlenen gözenekli karbon, yüksek özgül yüzeye sahip ve güçlü manyetik özelliğe sahiptir. Dört farklı karbamatın manyetik katı faz ekstraksiyonu için adsorban olarak kullanmışlardır. Ekstraksiyon verimini etkileyen parametreler incelenmiştir ve karbamatlar HPLC-UV ile analizlenmiştir. Optimum koşullar altında, ≥ 0.9992 korelasyon katsayıları ile 1-100 ng g⁻¹ konsantrasyon aralığındaki tüm analitler için iyi bir doğrusallık elde etmişlerdir. Tespit limitleri (S/N=3) 0.1 ile 0.2 ng g⁻¹ arasındadır ve standart ekleme yapılmış numunelerin geri kazanımları %89.3 ile %109.7 arasındadır.

Hao ve diğ. (2016), MOF-5-C'yi sentezledikten sonra Fe₃O₄ manyetik nanopartiküller ile kaplamışlardır. Ortaya çıkan Fe₃O₄@MOF-5-C, HPLC-UV ile tespiti öncesinde mantar örneklerinden klorofenollerin (CP'ler) manyetik katı faz ekstraksiyonu için katı faz olarak kullanılmıştır. Adsorbanın karakterizasyonunda, taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu ve N₂ adsorpsiyon izotermelerini kullanmışlardır. Deneysel optimizasyon sonrasında, adsorban miktarı 8.0 mg, ekstraksiyon süresi 10 dak, numune hacmi 50 mL, desorpsiyon çözücüsü olarak 0.4 mL alkali metanol ve numune pH'ı 6 olarak belirlenmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, 0.9923 ve 0.9963 arasındaki korelasyon katsayıları ile 0.8-100.0 ng g⁻¹ aralığındaki analitler için iyi bir doğrusallık elde etmişlerdir. Gözlenebilme sınırları (S/N=3) 0.25-0.30 ng g⁻¹ aralığında ve bağıl standart sapma %6.8'in altında bulunmuştur. Sonuç olarak, Fe₃O₄@MOF-5-C'nin mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermişlerdir.

Hu ve diğ. (2013), Fe₃O₄ katkılı MOF-5 sentezlemişlerdir. MOF-5'in Fe₃O₄ nanoparçacıkları ile kombinasyonu, manyetik dekantasyon ile gözenekli malzemenin kolayca çekilmesine olanak sağlamıştır. Sentezlenen malzeme, hem Fe₃O₄ nanoparçacıklarının manyetik özelliklerini hem de metal organik çerçevenin yüksek gözenekliliğini bir araya getirerek, eser miktardaki analitlerin manyetik katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi için uygun bir aday adsorban haline getirmiştir. Sentezlenen adsorbanın potansiyel uygulamaları, sırasıyla GC-MS ve LC/MS-MS öncesinde çevresel, gıda ve bitki örneklerinden elde edilen polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve giberellik asitlerin önderiştirilmesiyle araştırıldı. Sonuçlar incelendiğinde, manyetik MOF-5'in bu analitlerin her ikisi için de üstün

zenginleştirme kapasitesi sergilediği görülmüştür. Yöntem, iyi hassasiyet (bağıl standart sapmalar %1.7-9.7 arasında), düşük dedeksiyon limitleri (polisiklik aromatik hidrokarbonlar için 0.91-1.96 ng L⁻¹ ve giberellik asit için 0.006-0.08 µg L⁻¹) ve iyi doğrusallık (korelasyon katsayıları ≥ 0.9949) göstermiştir. Partiden partiye ekstraksiyon RSD'leri 2.9-11.2% olarak bildirilmiştir. Manyetik MOF-5'in, ekstraksiyonda performans açısından tekrar kullanım için yeterince sağlam olduğu belirtilmiştir.

Ma ve diğ. (2018), HPLC ile birleştirilmiş basit bir manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemini, dört çeşit heterosiklik pestisit (karbendazim, triadimefon, klorfenapir ve fenpiroksimat) çevresel su örneklerinden ekstraksiyonu ve tayini için geliştirmişlerdir. Metal organik çerçeve sınıfının bir üyesi olan MOF-5, manyetik katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır. Manyetik katı faz ekstraksiyonu verimliliğini etkileyen manyetik MOF-5 miktarı, ekstraksiyon süresi, desorpsiyon çözücü türü ve hacmi, desorpsiyon süresi, tuz konsantrasyonu ve pH gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında, MSPE-HPLC yöntemi hızlı ayırma, basit analiz, 0.9992'den yüksek korelasyon katsayıları ile karbendazim ve triadimefon için 0.3-500.0 µg L⁻¹ ve klorfenapir ve fenpiroksimat için 0.1-500.0 µg L⁻¹ aralığında mükemmel doğrusallık göstermektedir. Gözlenebilirlik sınırı 0.04-0.11 µg L⁻¹ ve tayin sınırı 0.13-0.35 µg L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Yöntem, su kaynaklarından alınan örneklerle başarıyla uygulanmış ve %80.2 ile %108.33 arasında geri kazanımlar elde etmişlerdir.

Zhaou ve diğ. (2017), Fe@MOF-5 adını verdikleri manyetik nanomalzemenin hazırlanmasında silika kaplanmış sıfır değerlikli demir ve MOF-5 kullanmışlardır. Sentezlenen malzemenin morfolojisi ve yapısı, transmisyon elektron mikroskobu ve X-ışınımı kırınımı ile karakterize edilmiştir. N- ve S- içeren polisiklik aromatik hidrokarbonların HPLC ile analizlenmesinden önce manyetik katı faz ekstraksiyonu için uygun bir nanomalzeme olduğu gösterilmiştir. Tespit sınırları 25-33 ng L⁻¹ aralığındadır. Yöntemi doğrulamak için dört gerçek su örneği kullanılmıştır. Örneklerin konsantrasyonu 5-10 ppb olacak şekilde standart ilavesi yapılmış ve geri kazanımları %92.6 ile %97.3 arasında (n=3) bulunmuştur. Fe@MOF-5'in polisiklik aromatik hidrokarbonlar için mükemmel adsorpsiyon kapasitesine ve çevresel kirleticilerin izlenmesi açısından büyük bir potansiyele sahip

olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, elde edilen nanomalzeme düşük maliyetlerle basit bir şekilde sentezlenebilmektedir.



5. MATERİYAL VE METOT

Bu tez kapsamında, gıda ve çevresel örneklerde gıda kontakt materyali olarak bilinen DEHP'nin (Di-2-Etilhekzil Fitalat) metal organik çerçeve yapısı MOF-5'in katı faz olarak kullanılmasıyla katı faz ekstraksiyonu ve kromatografik (GC-MS) tayini için yöntem geliştirilmesi çalışmaları yürütülmüştür.

5.1 Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar

MOF-5 sentezinde kullanılan; $\geq 99.8\%$ N,N-Dimetilformamid Merck firmasından, $\geq 99\%$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (çinko nitrat heksahidrat) ve $\geq 98\%$ Tereftalik asit Sigma Aldrich firmasından, $\geq 99-99.4\%$ kloroform Riedel-de Haën'den temin edilmiştir.

DEHP (Di-2-Etilhekzil Fitalat) fitalat standartı, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Çözeltilerin hazırlanmasında ve deney prosedüründe kullanılan $\geq 99.8\%$ metanol Isolab ve kromatografik saflıkta asetonitril Riedel-de Haën firmasından tedarik edilmiştir. Ayrıca pH çalışmalarında kullanılan %37'lik HCl Isolab ve NaOH Merck'ten satın alınmıştır.

Deneyisel çalışmalarda ve cam malzemelerin temizliğinde $18 \text{ M}\Omega$ dirence sahip ters osmozla elde edilen ultra saf su kullanılmıştır. Cihaz Human Power Iplus markadır.

5.2 Tez Kapsamında Hazırlanan Çözeltiler

Bu kısımda deneylerde kullanılan sırasıyla ana stok standart çözeltisi, ara stok standart çözeltisi, pH parametresinde kullanılan NaOH, HCl ve tampon çözeltilerinin hazırlanmaları hakkında bilgiler yer almaktadır.

5.2.1 Stok Standart Çözeltilerin Hazırlanması

Ana stok standart derişimi $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ olacak şekilde, standarttan $10,15 \mu\text{L}$ alınarak metanol ile 10 mL 'ye tamamlandı. Ara stok standart çözeltisi $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ derişiminde, ana stok standart çözeltisinden $500 \mu\text{L}$ alınarak 5 mL balon jode metanol ile tamamlanarak hazırlandı. Kalibrasyon grafiğinde yer alan $0,1, 0,5, 1, 2$ ve $4 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'lik konsantrasyonlar ara stok standart çözeltisinden seyreltme ile hazırlanmıştır. Çalışma çözeltileri ana stok çözeltiden seyreltilerek günlük olarak hazırlanmış ve $+4^\circ\text{C}$ 'te muhafaza edilmiştir.

5.2.2 pH Parametresinde Kullanılan Çözeltiler

$0,1 \text{ M } 250 \text{ mL}$ NaOH çözeltisi, 1 g NaOH tartılıp üzerine 250 mL olacak şekilde ultra saf su ile tamamlanarak hazırlandı.

$0,1 \text{ M } 250 \text{ mL}$ HCl çözeltisi, $2,08 \text{ mL}$ HCl alınıp 250 mL olacak şekilde ultra saf su ile tamamlanarak hazırlandı.

Tampon çözeltiler ise şu şekilde hazırlanmıştır;

pH 2 Tamponu: $3,12 \text{ g}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak az miktar suda çözüldü ve üzerine $0,245 \text{ mL}$ %85'lik H_3PO_4 eklenerek damıtık su ile 100 mL 'ye tamamlandı.

pH 4 Tamponu: $3,12 \text{ g}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bir miktar saf suda çözülüp damıtık su ile 100 mL 'ye tamamlandı.

pH 6 Tamponu: $11,7 \text{ g}$ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ az miktar suda çözüldü. Üzerine $0,5 \text{ mL}$ derişik CH_3COOH eklenip su ile 100 mL 'ye tamamlandı.

pH 8 Tamponu: $10,7 \text{ g}$ NH_4Cl az miktar saf suda çözüldü ve üzerine $0,8 \text{ mL}$ derişik NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL 'ye tamamlandı.

pH 10 Tamponu: 6 g NH_4Cl tartılıp az miktar suda çözüldü ve üzerine $5,7 \text{ mL}$ derişik NH_3 eklendi, damıtık su ile 100 mL 'ye tamamlandı.

5.3 Tez Kapsamında Kullanılan Aletler ve Cihazlar

Deneylerdeki tüm tartımlar Denver Instrument marka APX-200 model 0.1 mg hassasiyetteki analitik terazide gerçekleştirilmiştir. Velp Scientifica marka ZX Classic model vorteks cihazı, adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesinde kullanılmıştır. Ayırma işlemi için Hettich Zentrifugen marka EBA-20 model santrifüj cihazı kullanılmıştır. MOF-5 sentezinde Nüve marka FN 055 Model kuru hava sterilizatöründen faydalanılmıştır. Çözeltilerin pH ölçümleri, Isolab marka pH 710 model pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Elüentin azot atmosferinde uçurulmasında Teknosem marka blok termostat cihazı kullanılmıştır.

DEHP'nin kromatografik olarak tayini, ayırmalı-ayırmasız (split-splitless) enjektör sisteminden oluşan (AOC 20i model oto enjektörlü AOC 20s otomatik örnekleme) Shimadzu marka GC-2010 model gaz kromatografisi ile birleştirilmiş Shimadzu QP-2010 model kütle spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir. GC'de kolon türü olarak Rtx-5MS (Restek) kolon (%95 dimetil polisiloksan, %5 difenil ince film kaplı 30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm boyutlarında) kullanılmıştır. Sistemde taşıyıcı gaz, %99.9 saflıkta helyumdur. Shimadzu GLC Ltd. marka moleküler elek ve oksijen tuzaklarından taşıyıcı gaz (helyum) geçirilerek sisteme gönderilmektedir. Cihazda tüm analizler, 70 eV'luk elektron çarpması (EI: electron impact) modunda gerçekleştirildi.



Şekil 5.1: Analizlerde kullanılan GC-MS cihazı

5.3.1 GC-MS Çalışma Koşulları

DEHP'nin kromatografik olarak analizlenmesi GC-MS cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Yürütülen çalışmada, tam tarama (SCAN) ve seçimli iyon modu (SIM) senkronik olarak uygulandı. Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de GC-MS'in çalışma koşulları hakkında bilgiler yer almaktadır.

Tablo 5.1: GC çalışma şartları (Özgür 2021)

GC-2010

Kolon Fırın Sıcaklığı, °C	70		
Enjektör Sıcaklığı, °C	250		
Enjeksiyon Modu	Splitless (Ayırmaz)		
Split Oranı	-1		
Enjeksiyon Hacmi, µL	1		
Kolon Akış, mL/dak	0,80		
Taşıyıcı Gaz	Helyum, 1 mL/dakika akış hızında		
Kolon Sıcaklık Programı	Sıcaklık artış oranı °C/dak	Sıcaklık °C	Tutma süresi
		70	1
	75	280	12,6

Tablo 5.2: MS çalışma şartları (Özgür 2021)

MS

İyon Kaynağı Sıcaklığı, °C	280
Ara Yüzey Sıcaklığı, °C	250
Başlangıç Zamanı, Dakika	2
Bitiş Zamanı, Dakika	20
ACQ Modu	SIM (DEHP için 149,279)
Başlangıç, M/Z	40
Bitiş, M/Z	510

5.4 Tez Kapsamında Kullanılan Gerçek Örnekler

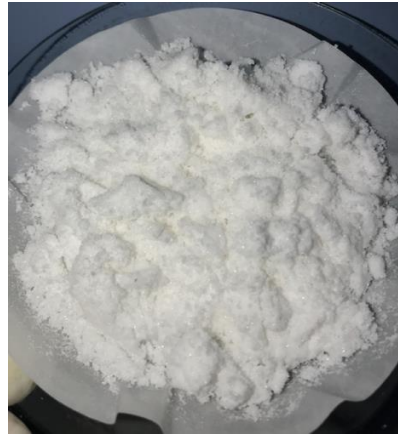
Gerçek örnek çalışmalarında, Denizli sanayisinden temin edilen endüstriyel atık su, Ege Denizi'nden alınmış su numunesi, Sırma marka maden suyu ve Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'ndan alınan musluk suyu fitalat ester varlığının tayininde kullanılmıştır.

5.5 Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu İle DEHP'nin Önderiştirilmesi

Dispersif katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle DEHP'nin önderiştirilmesi için ilk olarak MOF-5 sentezlenmiş ve ardından adsorban olarak kullanımı incelenmiştir.

5.5.1 MOF-5 Sentezi

Liu ve diğ. (2015), sentez yönteminden yola çıkılarak MOF-5 sentezlendi. 34.0 mmol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 12.0 mmol tereftalik asitin 70 mL N,N-Dimetilformamid içerisinde çözünmesi sağlandı. İki çözelti birbirine eklenerek manyetik karıştırıcıyla ısıtıcıyla 1 saat boyunca $120^\circ C$ 'de ısıtılıp karıştırılması sağlandı. Ardından çökmenin gerçekleşebilmesi için çözelti 24 saat boyunca $120^\circ C$ 'de etüv içerisinde bekletildi. Her 12 saatte bir kloroformunu değiştirme koşuluyla 24 saat kloroform içerisinde bekletilerek beraberinde bulunan safsızlıkların giderilmesi sağlandı. Kloroform içerisinden alınan sentez, 2 saat boyunca $80^\circ C$ 'de etüv içerisinde kurutuldu.

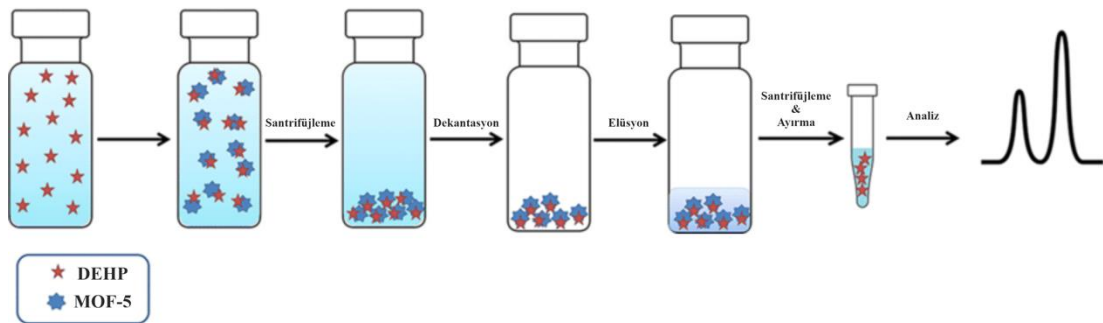


Şekil 5.2: Sentezlenen MOF-5'in görüntüsü

5.5.2 MOF-5 Yardımıyla DEHP'nin Tayini

Dispersif-mikro katı faz ekstraksiyon yöntemi (d μ SPE) ile DEHP'nin GC-MS cihazıyla analizlenmesi gerçekleştirilmiştir. Model çözelti üzerinden yürütülen çalışmalarla ideal ekstraksiyon koşullarının belirlenmesi için katı faz miktarı, elüsyon çözücü türü ve miktarı, vorteks süresi, pH etkisi, tuz etkisi ve örnek hacmi parametreleri ekstraksiyon verimleri esas alınarak optimize edildi.

15 mg katı faz (MOF-5) tartılıp 10 mL model çözelti içeren deney tüpü içerisine aktarıldı ve 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olacak şekilde 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ara stok standarttan ekleme yapıldı. Hazırlanan model çözelti (3 paralel olarak çalışıldı), 3 dakika boyunca 1200 rpm'de vortekslendi. Ardından 2 dakika 3000 rpm'de santrifüje tabi tutuldu. Dibe çöken katı faz üzerinde yer alan sulu faz alınıp atıldı ve üzerine 1:1 olacak şekilde 250 μL metanol ve 250 μL asetonitril ilavesi yapıldı. Benzer şekilde vorteks ve santrifüj işlemleri tekrarlandı. Hidrofilik PVDF 0.22 μm filtre kullanılarak enjektör ile çekildi ve mikropipet kullanılarak alınıp viallere aktarıldı. Analizlenmek üzere GC-MS'e otomatik örnekleme ile 1 μL enjekte edildi.



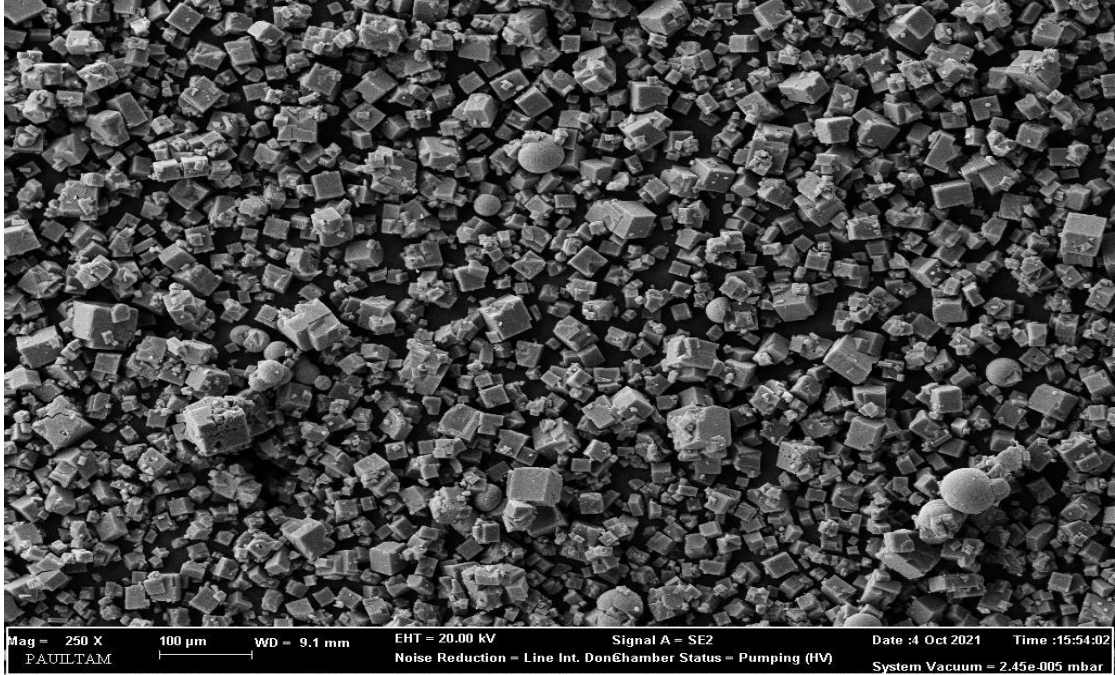
Şekil 5.3: DEHP tayini işlem basamakları (Manousi ve diğ. 2021)

6. BULGULAR

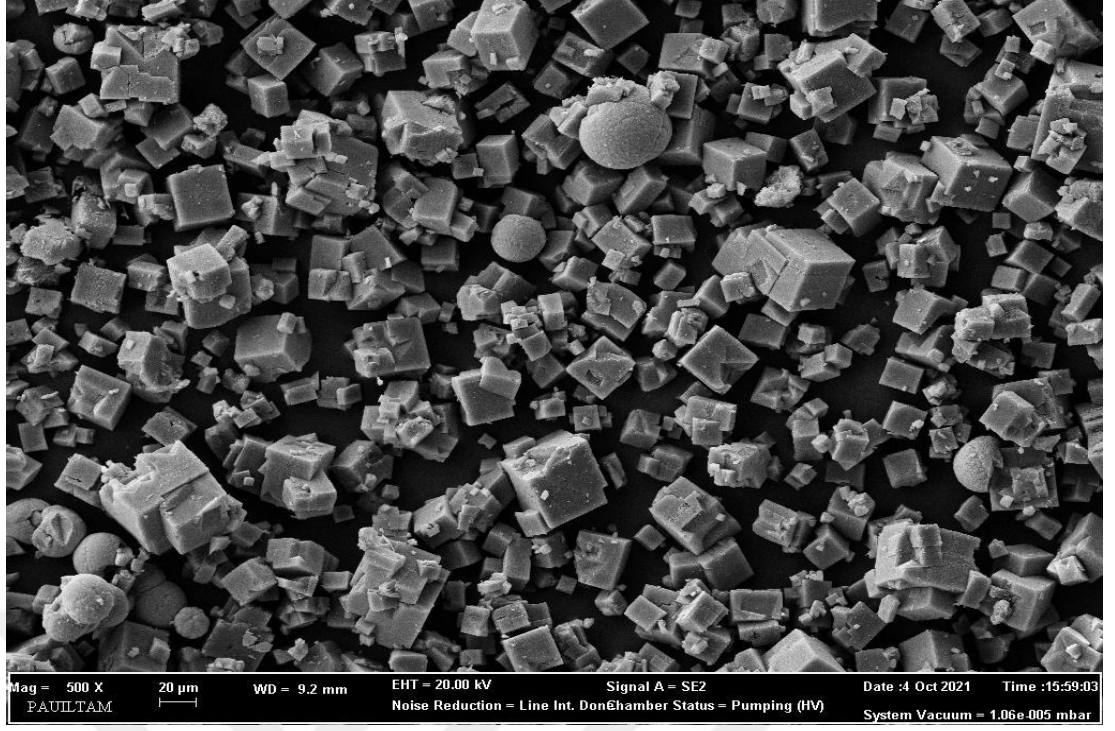
6.1 Sentezlenen MOF-5'in Karakterizasyonu

Sentezlenmiş MOF-5'in yapısal özellikleri için GNR marka, APD 2000 PRO model difraktometre (XRD, İtalya) ve Zeiss Supra 401 alan emisyon taramalı elektron mikroskopu (FESEM, Almanya) kullanılmıştır. XRD sistemi, 0.1 tarama hızıyla CuK α radyasyonu (1.54059 Å) kullanılarak 40 kV ve 30 mA'da gerçekleştirilmiştir. Alan emisyon taramalı elektron mikroskopu (FESEM) görüntüleri, 15 kV'de ölçülmüştür. Ayrıca Thermo marka cihaz ile FT-IR analizi de karakterizasyonda kullanılmıştır.

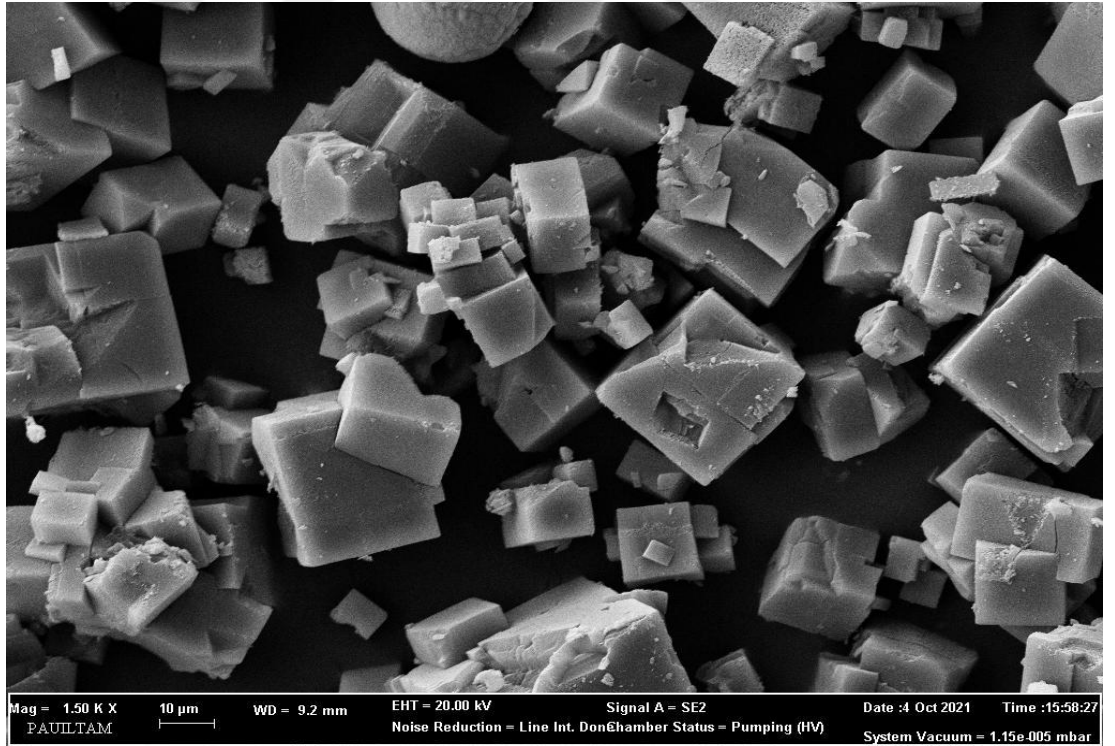
MOF-5'in boyutu, morfolojisi ve mikro yapıları hakkında bilgi almak için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FESEM) kullanıldı. Şekil 6.1'de farklı büyütme oranlarında çekilmiş MOF-5 yapısına ait FESEM görüntüleri yer almaktadır.



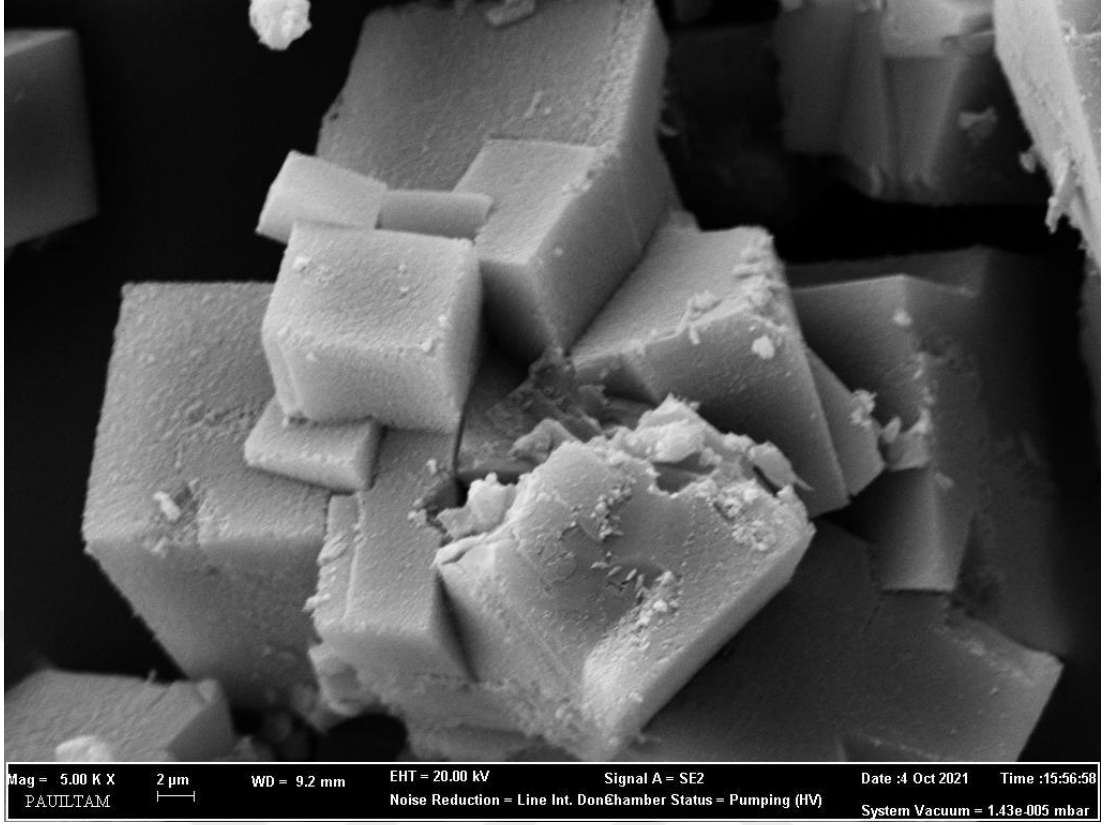
Şekil 6.1: x250'de çekilmiş MOF-5'e ait FESEM görüntüsü



Şekil 6.2: x500'de çekilmiş MOF-5'e ait FESEM görüntüsü

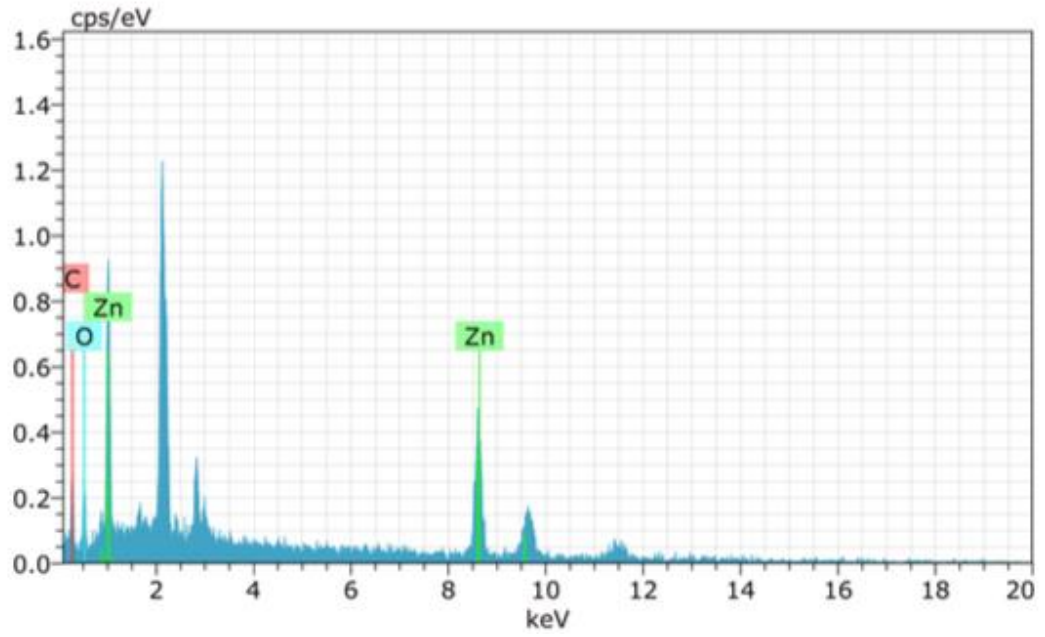
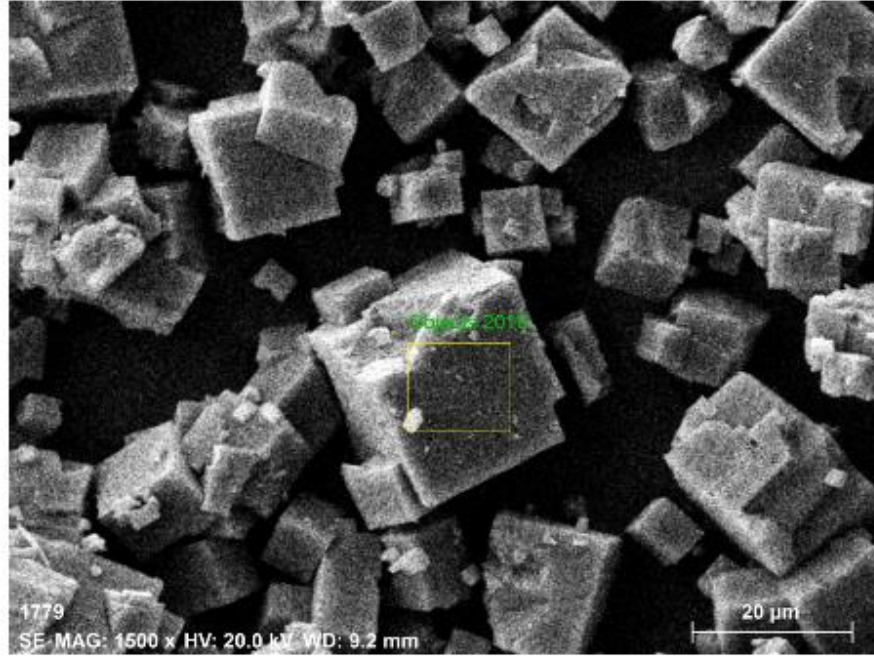


Şekil 6.3: x1500'de çekilmiş MOF-5'e ait FESEM görüntüsü



Şekil 6.4: x5000'de çekilmiş MOF-5'e ait FESEM görüntüsü

FESEM'den alınan görüntülere bakıldığında, yapıda yer alan kübik yapılar MOF-5'in başarıyla sentezlendiğinin bir kanıtı olarak gösterilebilir. Ayrıca FESEM'e bağlı EDS ünitesi kullanılarak MOF-5 yapısının elementel içeriği hakkında bilgi alınmıştır. Analiz verilerine göre, MOF-5 yapısında, %62.59 Zn, %26.62 C, %10.79 O yer almaktadır.

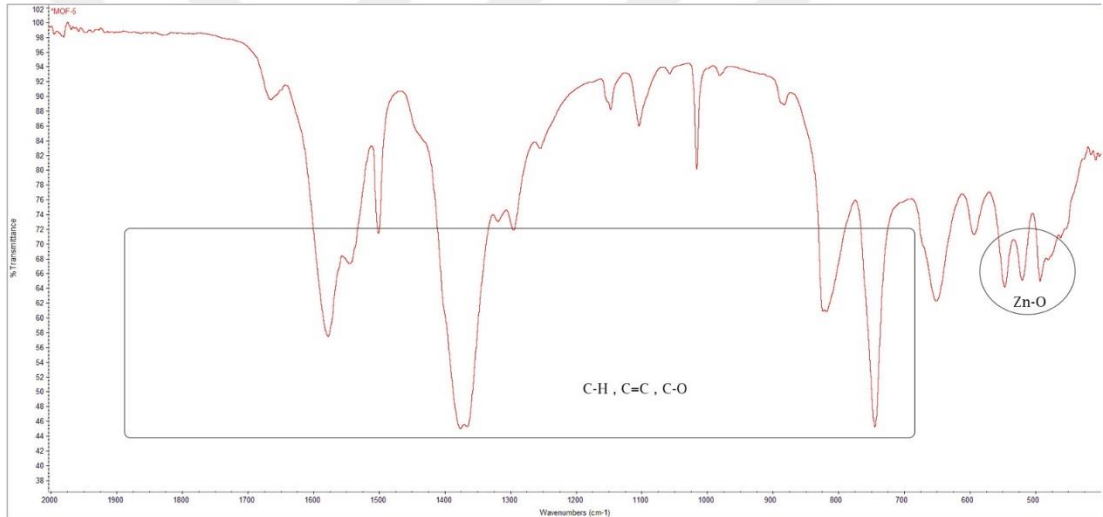


Spectrum: Objects 2018

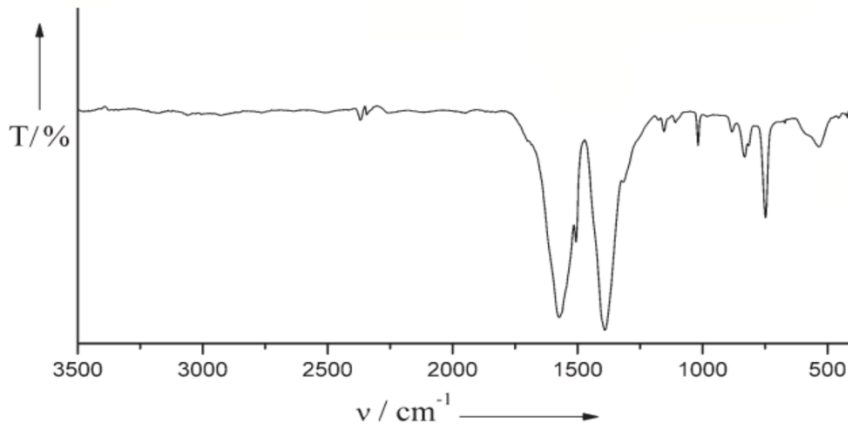
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Zn	30	K-series	26.05	62.59	24.87	1.01
C	6	K-series	11.08	26.62	57.60	3.70
O	8	K-series	4.49	10.79	17.53	1.57
N	7	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			41.62	100.00	100.00	

Şekil 6.5: MOF-5'e ait EDS analiz sonucu

500-2000 cm^{-1} arasında ölçülen MOF-5'in FTIR spektrumu Şekil 6.6'da yer almaktadır. MOF-5 malzemesinin spektrumuna bakıldığında, 1400-1700 cm^{-1} aralığındaki bölge C-O gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1300-1400 cm^{-1} ve 1500-1580 cm^{-1} aralıklarındaki pikler sırasıyla karboksilikteki COO gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmesine karşılık gelmektedir. 700-1200 cm^{-1} aralığındaki titreşimler tereftalat bileşiklerinin varlığını temsil etmektedir. 1010-1250 cm^{-1} aralığındaki pikler organik bağlayıcı olarak kullanılan tereftalik asitin benzen halkasında bulunan C-H gruplarına karşılık gelmektedir. 400-530 cm^{-1} aralığındaki karakteristik pikler tetrahedral koordineli Zn_4O kümesinin Zn-O titreşimini göstermektedir (Hermes ve diğ. 2006). Sonuç olarak, yapılan bu karakterizasyon çalışmasında ana IR titreşim pikleri önceki çalışmalarla aynı değerlere sahiptir ve MOF-5'in varlığını doğrulamaktadır.

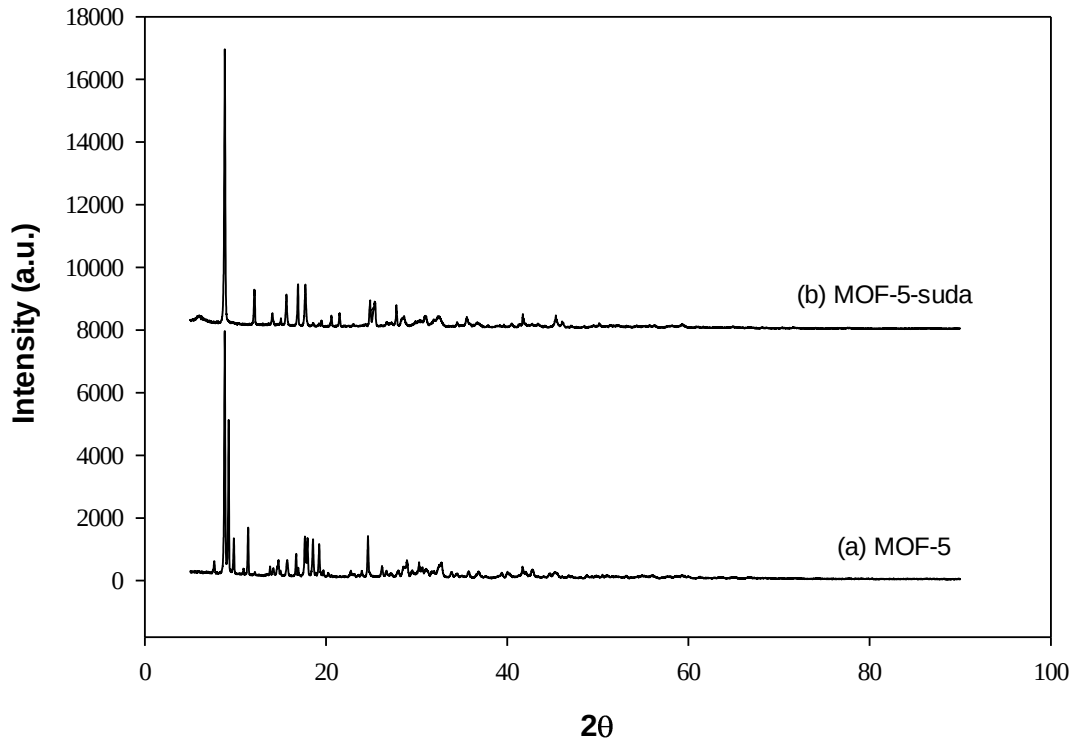


Şekil 6.6: Yapılan çalışmada elde edilen MOF-5'e ait IR spektrumu



Şekil 6.7: MOF-5'in referans çalışmadan alınan IR spektrumu

XRD analizinde MOF-5'in kristal yapıda olduğunu ve sentez sonucunu destekleyen kırınım lar yer almaktadır. Şekil 6.8'de MOF-5'e ait XRD analiz sonucu yer almaktadır. Şekilden görüldüğü üzere, dört ana kırınım noktasının (6.8° , 9.7° , 13.7° ve 15.4°) literatürle karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca keskin tepe noktaları, MOF-5'in iyi bir kristalliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ek olarak, küçük tepe noktaları (31.5° , 34.6° ve 36.1°) MOF-5'te eser miktarda ZnO varlığını göstermektedir. Son olarak, MOF-5 malzemesi bir hafta boyunca saf su içerisinde bekletilmiş ve XRD sonuçlarının suda bekletilmeden analizi gerçekleştirilmiş MOF-5 ile benzer olduğu, yapıda büyük farklılıkların meydana gelmediği görülmüştür.



Şekil 6.8: MOF-5'e ait XRD analiz sonucu

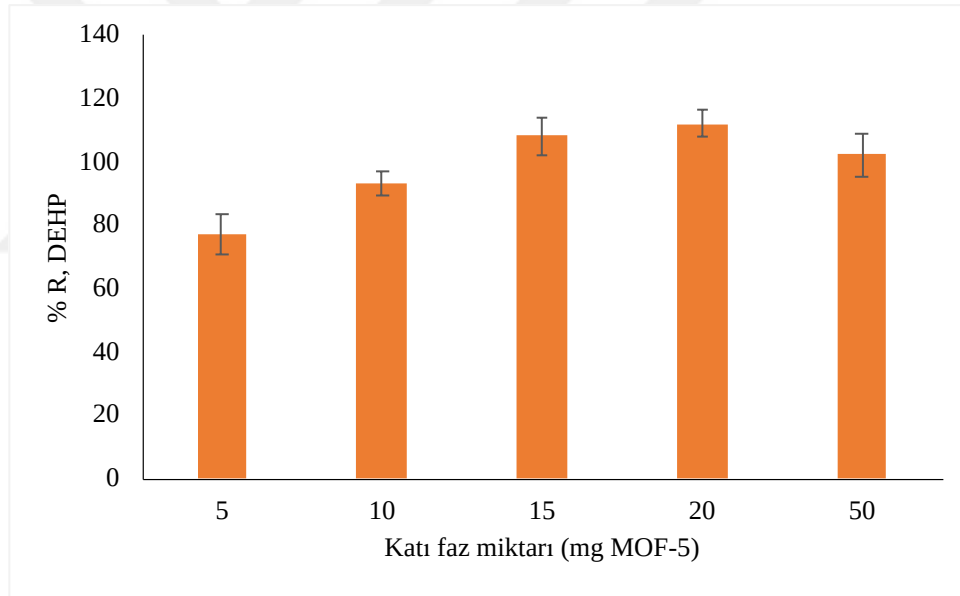
6.2 dμSPE Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonuna Ait Bulgular

Bu bölümde, dispersif-mikro katı faz ekstraksiyon (dμSPE) yönteminin optimizasyonu için katı faz miktarı, elüsyon çözücü türü ve hacmi, pH değeri, tuz

miktarı ve örnek hacmi parametreleri ile yapılmış çalışmalara ait bulgulara yer verilmiştir.

6.2.1 Katı Faz Miktarının Ekstraksiyona Etkisi

Katı faz miktarı, ekstraksiyonu etkileyen önemli parametreler arasında yer almaktadır. Deneylerde, 5, 10, 15, 20 ve 50 mg katı faz miktarları denenmiş ve daha az madde miktarıyla yüksek geri kazanım değeri 15 mg ile çalışmalar yürütüldüğünde bulunmuştur. Şekil 6.9'da verilen sonuçlar incelendiğinde, 15 mg katı faz miktarından sonra geri kazanım miktarının %100 olduğu görülmüştür. Daha düşük katı faz miktarlarında geri kazanım değerleri kantitatif değildir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalar için katı faz miktarı 15 mg olarak seçilmiştir.

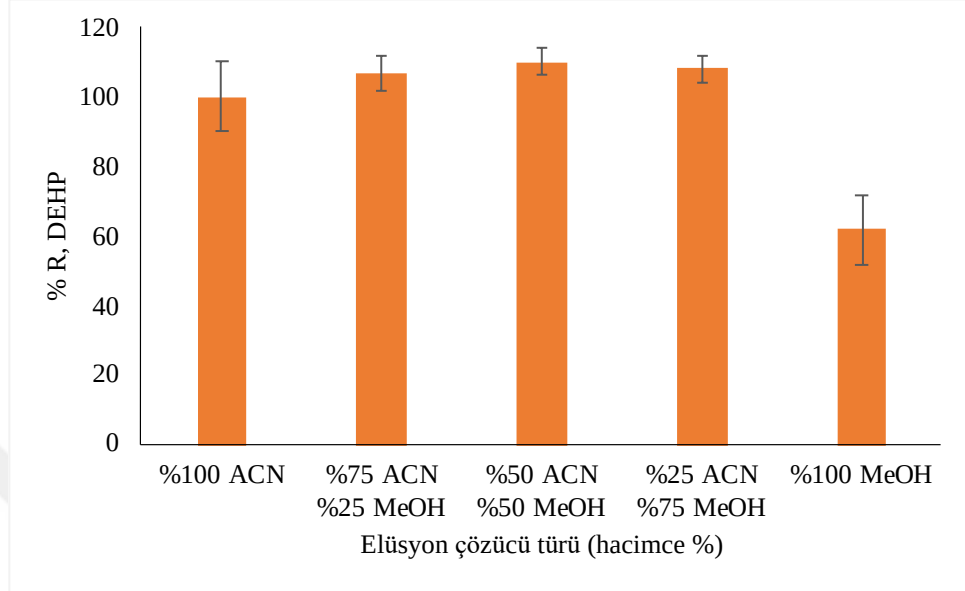


Şekil 6.9: Katı faz miktarının ekstraksiyona etkisi (model çözeltide 1 ppm DEHP, 10 mL örnek hacmi, %50MeOH-%50ACN hacminde 0,5 mL elüsyon çözücüsü, pH 8'de vorteks ile 3 dakika ve 1600 rpm çalkalama)

6.2.2 Elüsyon Çözücü Türünün ve Hacminin Ekstraksiyona Etkisi

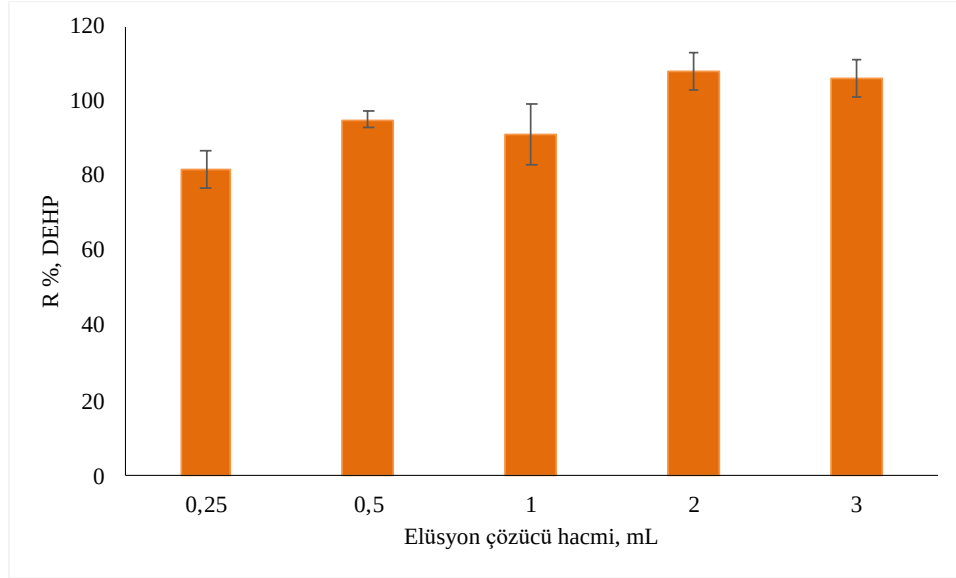
Elüsyon çözücü türü, katı fazdan hedef analitlerin elüsyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Farklı analitlerin organik çözücülerde farklı çözünürlüklere sahip olmasının sebebi analitlerin kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. Bu deneyde elüent çözücü olarak metanol ve asetonitril kullanılmıştır. Ayrıca bu iki çözeltinin

farklı miktarlardaki karışım hali de incelenmiştir. Şekil 6.10’da gösterildiği gibi %50 asetonitril-%50 metanol karışımının elüsyon gücü daha fazladır. Bu nedenle, çözücü olarak %50 asetonitril-%50 metanol karışımı seçilmiştir.



Şekil 6.10: Elüsyon çözücü türünün ekstraksiyona etkisi (model çözeltide 1 ppm DEHP, 15 mg katı faz, 10 mL örnek hacmi, pH 8’de vorteks ile 3 dakika ve 1600 rpm çalkalama)

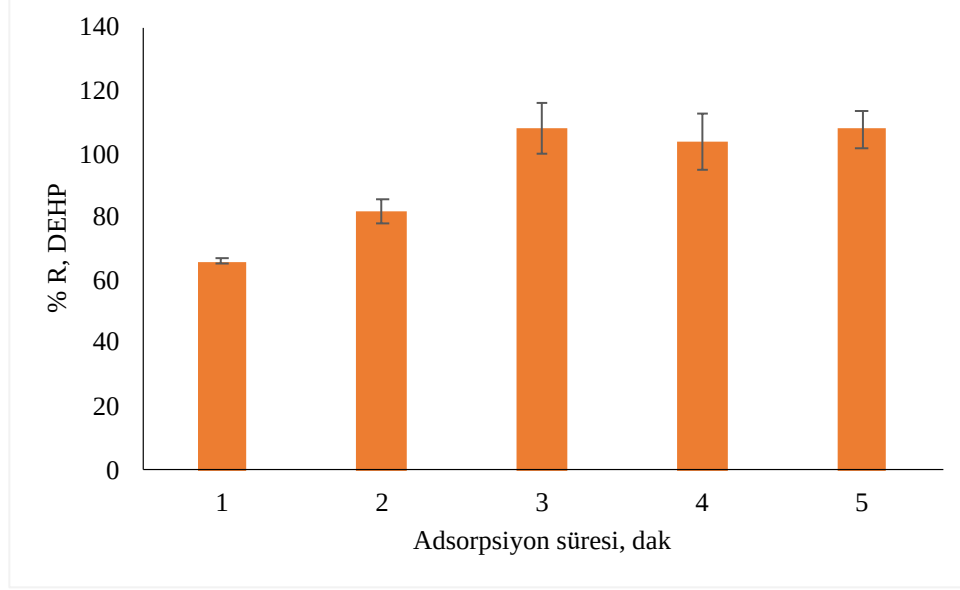
Model analitin katı fazdan tamamen elüe edilmesini sağlamak için seçilmiş elüsyon çözücüsünün hacmi de taranmıştır. Elüent hacmi geri kazanım çalışmalarında zenginleştirme faktörünü değiştirdiği için önemli bir parametredir. Elüent olarak seçilen %50 asetonitril-%50 metanol hacmi de araştırılmıştır. Yüksek örnek hacmi ve düşük elüent hacmi, yüksek zenginleştirme faktörü anlamına gelmektedir. Bu çalışmada, elüent hacminin 0,25-3 mL aralığındaki etkisi incelenmiştir. Şekil 6.11’de gösterildiği gibi, çözücü hacmi 0,5 mL’ye yükseldiğinde fitalatlar katı fazdan etkili bir şekilde elüe edilmektedir. Bu nedenle sonraki deneylerde elüent hacmi 0,5 mL %50 asetonitril-%50 metanol kullanılmıştır.



Şekil 6.11: Elüsyon çözücü hacminin ekstraksiyona etkisi (model çözeltide 1 ppm DEHP, 15 mg katı faz, 10 mL örnek hacmi, %50MeOH-%50ACN elüsyon çözücüsü, pH 8’de vorteks ile 3 dakika ve 1600 rpm çalkalama)

6.2.3 Adsorpsiyon Süresinin Ekstraksiyona Etkisi

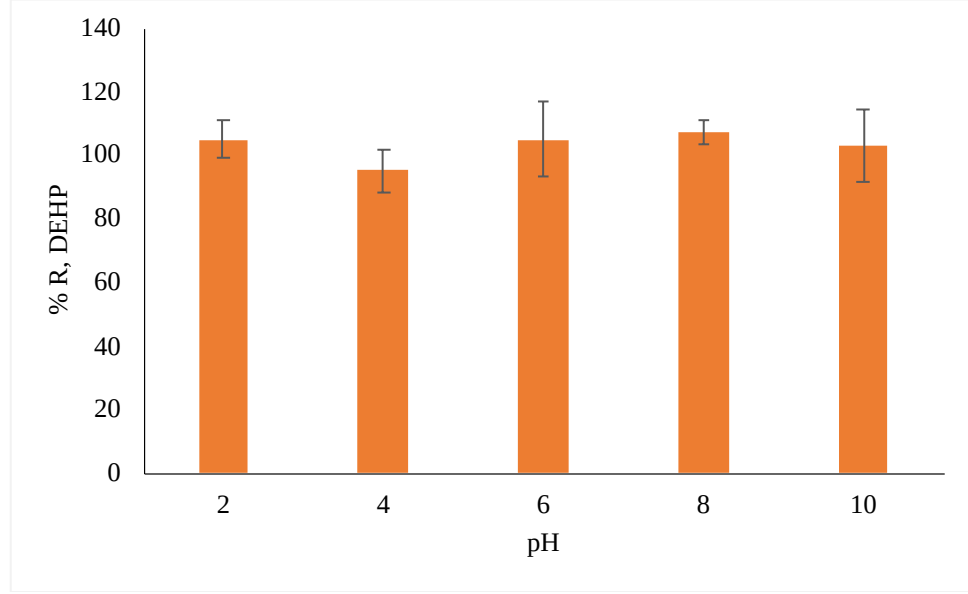
Temas süresi, analitlerin adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu etkileyen parametrelerden bir diğeridir. dμSPE yönteminde DEHP’nin MOF-5 üzerine adsorplanması için vorteks ile farklı sürelerde (1-2-3-4-5 dakika) çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel veriler göz önüne alındığında, vorteks ile 3 dakika muameleden sonra geri kazanım değeri %108 olarak bulunmuştur. 4 ve 5 dakika vorteks ile muamelede de yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir ancak önerilen yöntemin hızlı olması önemli bir etken olduğu için adsorpsiyon süresi 3 dakika olarak seçilmiştir. Analitlerin desorpsiyonunda da temas şekli olarak vorteks ve temas süresi olarak 3 dakika ile çalışmalar yürütülmüştür.



Şekil 6.12: Adsorpsiyon süresinin ekstraksiyona etkisi (model çözeltide 1 ppm DEHP, 15 mg katı faz, 10 mL örnek hacmi, 0,5 mL hacminde %50MeOH-%50ACN elüsyon çözütüsü, pH 8)

6.2.4 pH Değerinin Ekstraksiyona etkisi

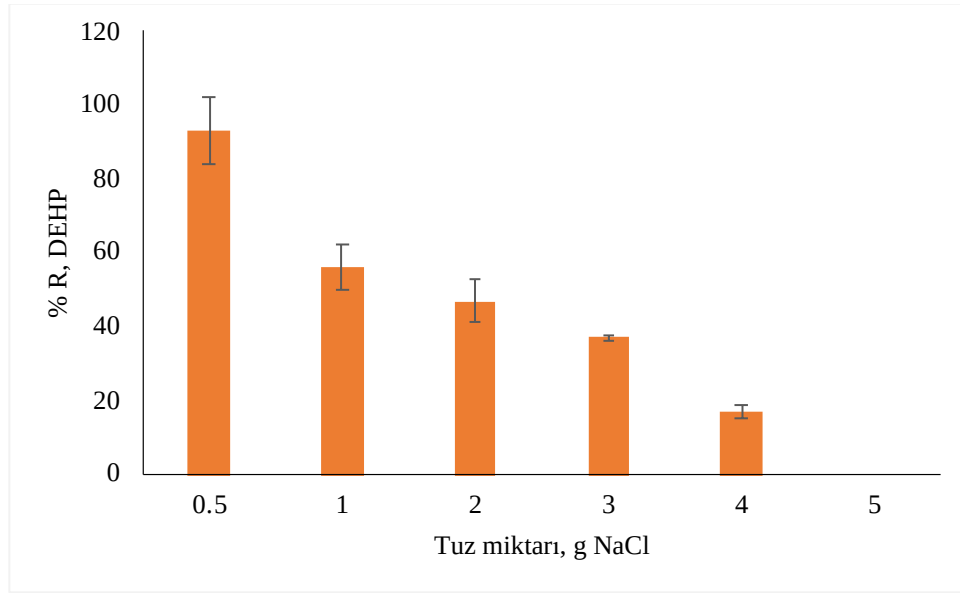
Örnek çözeltisinin pH'ı, analitlerin mevcut durumunu belirlediği ve adsorbanın yüzey yükünü etkilediği için katı faz ekstraksiyon yöntemlerinde önemli bir rol oynar (Liu ve diğ. 2015). DEHP pKa değeri -6.7 olan bazik bir bileşiktir. Bu nedenle fitalatların bir türü olan DEHP ve adsorban arasındaki etkileşimlerin örnek çözeltisinin pH'ından etkilenmesi mümkündür. Örnek çözelti pH'ının DEHP'nin ekstraksiyonu üzerindeki etkisi pH 2 ve 10 pH aralığında incelenmiştir. Sonuç olarak, örnek çözeltisi pH'ı 2'den 10'a değiştirildiğinde, DEHP için ekstraksiyon geri kazanımlarının önemli bir değişiklik göstermediği görülmektedir. Ek olarak, tampon çözelti hazırlanarak pH ayarlamaları yapıldığında katı fazın yapısında bozulmalar meydana gelerek malzeme çalışmamıştır.



Şekil 6.13: pH değerinin ekstraksiyona etkisi (model çözeltide 1 ppm DEHP, 15 mg katı faz, 10 mL örnek hacmi, %50MeOH-%50ACN hacminde 0,5 mL elüsyon çözütüsü, vorteks ile 3 dakika ve 1600 rpm çalkalama)

6.2.5 Tuz Miktarının Ekstraksiyona Etkisi

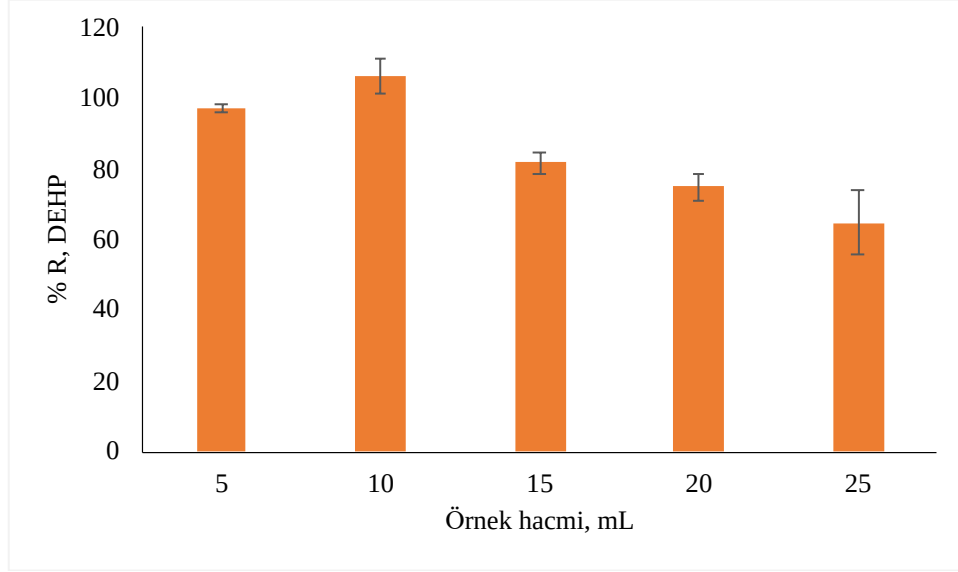
Tuz ilavesi, ekstraksiyon verimini arttırmak için kullanılan genel bir olgudur. Parametre, su örneklerine tuz ilavesi ile suyun iyonik şiddetinin artması ve organik bileşiklerin ve polar analitlerin sudaki çözünürlüğünün azalmasıyla ekstraksiyon veriminin artırılması esasına dayanır (Akdoğan 2011). Deneylerde tuz olarak NaCl kullanılmış ve ekstraksiyon verimine etkisi tartışılmıştır. Model üzerinden yürütülen çalışmada, 0,5, 1, 2, 3, 4 ve 5 g NaCl miktarı denenmiştir. Sonuçlara bakıldığında, 0,5 g NaCl ilavesinden sonra ekstraksiyon verimlerinde düşüş meydana gelmiştir. Ayrıca 5 g NaCl ilavesi ile yapılan çalışmada tuzun doygunluğa geldiği için tam olarak çözünmediği gözlemlenmiştir. Yürütülen diğer deneysel çalışmalara NaCl ilavesi yapılmadan devam edilmiştir.



Şekil 6.14: Tuz miktarının ekstraksiyona etkisi (model çözeltide 1 ppm DEHP, 15 mg katı faz, 10 mL örnek hacmi, %50MeOH-%50ACN hacminde 0,5 mL elüsyon çözücüsü, pH 8’de vorteks ile 3 dakika ve 1600 rpm çalkalama)

6.2.6 Örnek Hacminin Ekstraksiyona Etkisi

Örnek hacminin belirlenmesi, analitlerin önderiştirilmesinde ve en yüksek zenginleştirme katsayısının belirlenmesinde önemli parametrelerden bir diğeridir. Örnek hacmi olarak 5, 10, 15, 20 ve 25 mL çalışılmıştır. 10 mL’den sonra ekstraksiyon verimlerinde bir düşüş söz konusu olmuştur. Bu nedenle çalışma hacmi olarak 10 mL seçilmiştir. Ayrıca belirlenen örnek hacminin elüent hacmine bölünmesi ile birlikte deneysel olarak belirlenen deneysel zenginleşme katsayısı 20 olarak bulunmuştur. Elüsyon çözücüsü azot atmosferinde uçurulup 0.1 mL’ye elüsyon çözücü karışımıyla ile tamamlanıp GC-MS’e enjekte edildiğinde, zenginleştirme faktörü 100 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.15: Örnek hacminin ekstraksiyona etkisi (model çözeltide 1 ppm DEHP, 15 mg katı faz, %50MeOH-%50ACN hacminde 0,5 mL elüsyon çözütüsü, pH 8’de vorteks ile 3 dakika ve 1600 rpm çalkalama)

6.2.7 Adsorpsiyon Kapasitesi ve Adsorpsiyon İzotermi

MOF-5’in adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için 2, 4, 8, 16, 32, 64, 100, 128 ve 150 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ’lik DEHP içeren örnek çözeltileri içerisinde 15 mg MOF-5 bulunan deney tüpleri içerisine koyuldu. Ardından mekanik çalkalayıcıda 24 saat boyunca karıştırılarak dengeye erişmesi sağlandı. Sonrasında, GC-MS ile analiz işlemi gerçekleştirildi. Adsorplanan DEHP miktarları (Q_E) aşağıdaki bağıntıdan yola çıkılarak hesaplanmıştır.

$$Q_E = (C_0 - C_E) \cdot V/m \quad (6.1)$$

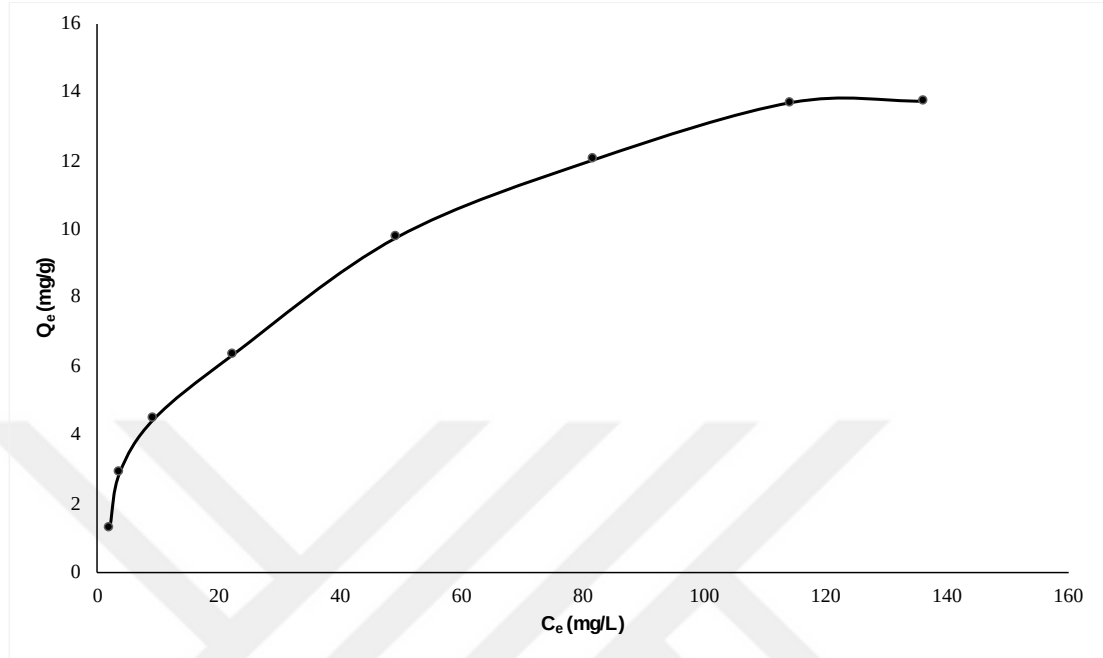
C_0 : Numunedeki analitin başlangıç konsantrasyonu(mg/L)

C_E : Numuneyle adsorban arasında dengedeki analitin konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözelti hacmi (L)

m : Adsorban miktarı (g)

Şekil 6.16'da adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için çizilen grafik yer almaktadır. Grafikten yola çıkılarak, adsorpsiyon kapasitesi 12,63 mg/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.16: Adsorpsiyon kapasitesi grafiği

Irving Langmuir, kimyasal adsorpsiyon için bir izoterm modeli önermiştir. İzoterm, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyonda ve çözeltiden adsorpsiyonda geçerli olmaktadır (Günhan 2006). Bu izoterm aşağıdaki bağıntıyla ifade edilmektedir:

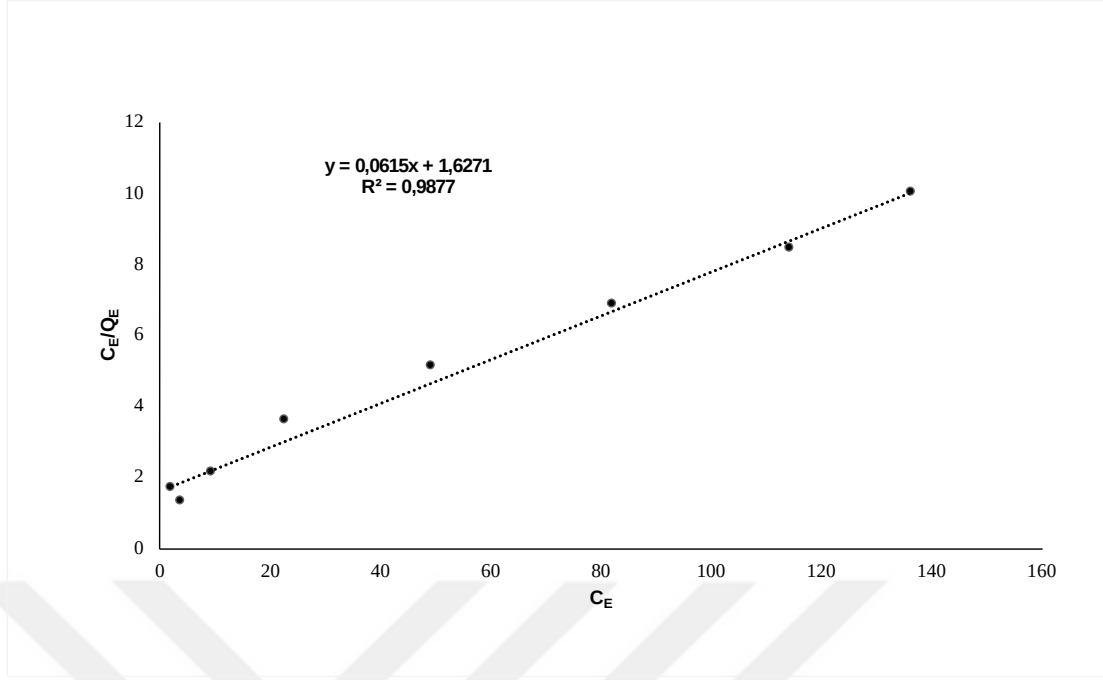
$$\frac{C_0}{Q_E} = \left(\frac{1}{Q_M \cdot b} \right) + \left(\frac{C_0}{Q_M} \right) \quad (6.2)$$

b: Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir izoterm sabiti (L/mg)

Q_E: Adsorbanın birim kütle başına adsorpladığı madde miktarı (mg/m)

Q_M: Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Bağıntıya göre C_E - (C_E/Q_E) grafiğe geçirildiğinde, grafikten yola çıkılarak Q_M ve b elde edilir. Hesaplamalar sonucunda, Q_M değeri 16,26 mg/g, b sabiti ise 0,037 L/mg olarak bulunmuştur.



Şekil 6.17: Langmuir izoterm grafiği

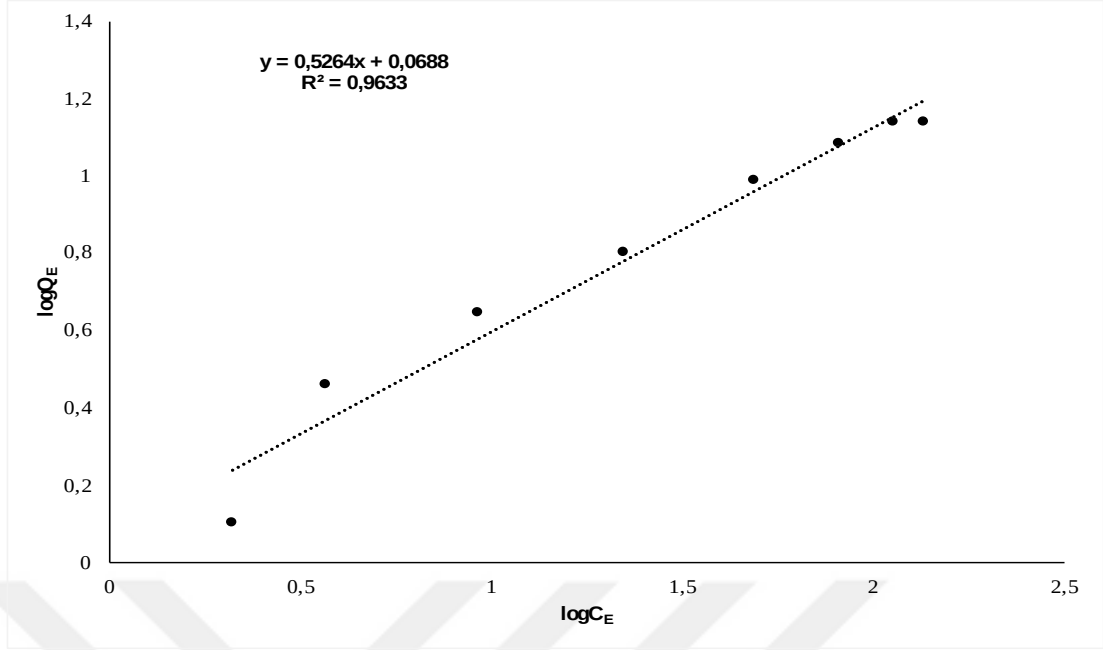
Helbert Max Freundlich, adsorbanın yüzey alanının heterojen olduğunu ve bu nedenle adsorpsiyonun birden fazla katmanda gerçekleşebileceğini ileri sürmüştür. Sistemdeki madde miktarının artmasıyla birlikte adsorbandaki adsorbe edilen madde konsantrasyonunun artacağını belirtmiştir ve doğrusallaştırılmış Freundlich izoterm bağıntısını oluşturmuştur (Ergün 2022).

$$\log Q_E = (\log K_F) + [1/n \cdot (\log C_E)] \quad (6.3)$$

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

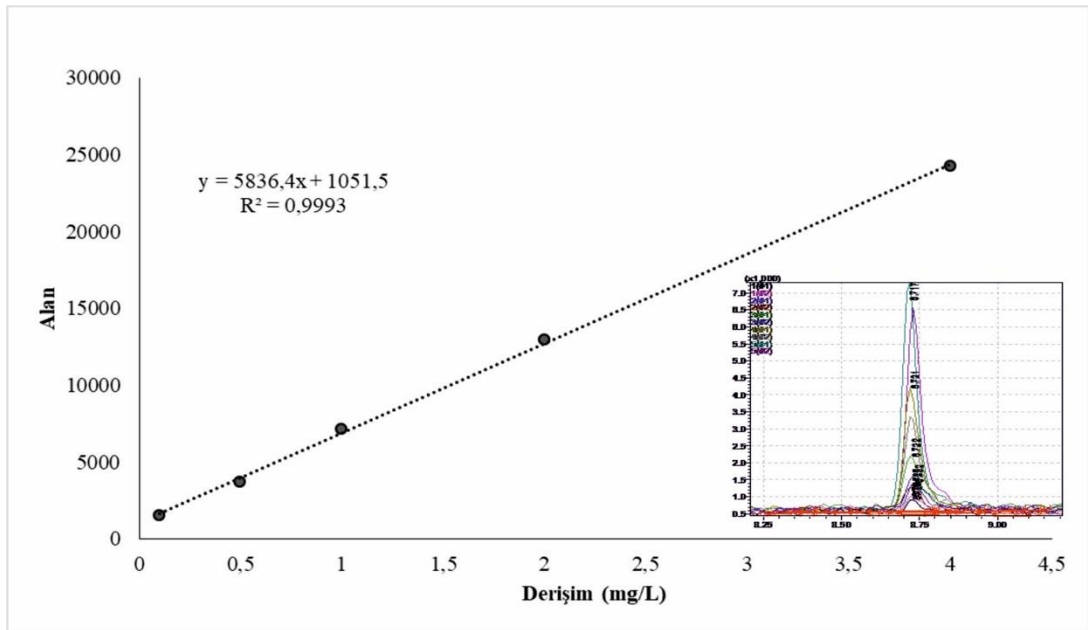
Bağıntıdan yola çıkılarak, $\log Q_E - \log C_E$ (Şekil 6.18) grafiği çizildiğinde, grafiğin eğimi n sabitini verirken kesim noktası ise K_F 'yi vermektedir. Hesaplamalar yapıldığında, n sabiti 1.89 ve K_F değeri 1,17 olarak bulunmuştur. MOF-5 için Langmuir izotermine uyduğu yani tek tabakada adsorpsiyon yaptığı söylenebilir. Freundlich izotermi (adsorbanın birden fazla tabakada adsorpsiyon yapma durumu) sonuçlarına bakıldığında da n sabitinin 1.89 olarak bulunması MOF-5'in tek tabakada adsorpsiyon yaptığına işaret olarak gösterilebilir.



Şekil 6.18: Freundlich izoterm grafiği

6.3 Yöntemin Analitik Olarak Geçerliliğinin İncelenmesi

DEHP'nin GC-MS ile analizlenmesi sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 6.19'da yer almaktadır. Ayrıca Tablo 6.1'de grafiğe ait kalibrasyon aralığı, regresyon eşitliği ve R^2 değeri yer almaktadır.



Yöntemin geçerliliğini belirlemek için yapılan testler, belirlenen optimum koşullarda yapılan deneylerle gerçekleştirilmiştir. Yapılan testlerle, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), kesinlik, doğruluk ve doğrusal aralık belirlenmiştir. LOD ve LOQ değerlerinin belirlenmesinde, optimize edilmiş şartlarda 15 adet kör örnek GC-MS cihazında analizlenmiştir. Sonuçların ortalamasıyla sinyal/gürültü (S/N) oranının 3 katı standart sapması ile toplanarak LOD, 10 katı standart sapması ile toplanarak LOQ değeri kalibrasyon doğrusu denkleminde yerine konulmasıyla hesaplanmıştır. Önerilen yöntemin tekrarlanabilirliği ve ara kesinliği, beş farklı günde ve beş tekrarlı $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ DEHP standart ekleme ile geri kazanım değerleri tek yönlü ANOVA istatistik test ile hesaplanmıştır. dμSPE-GC-MS yöntemine ait tüm analitik veriler Tabla 6.2’de yer almaktadır.

Tablo 6.1: dμSPE - GC-MS yönteminin analitik başarımlar ölçütleri

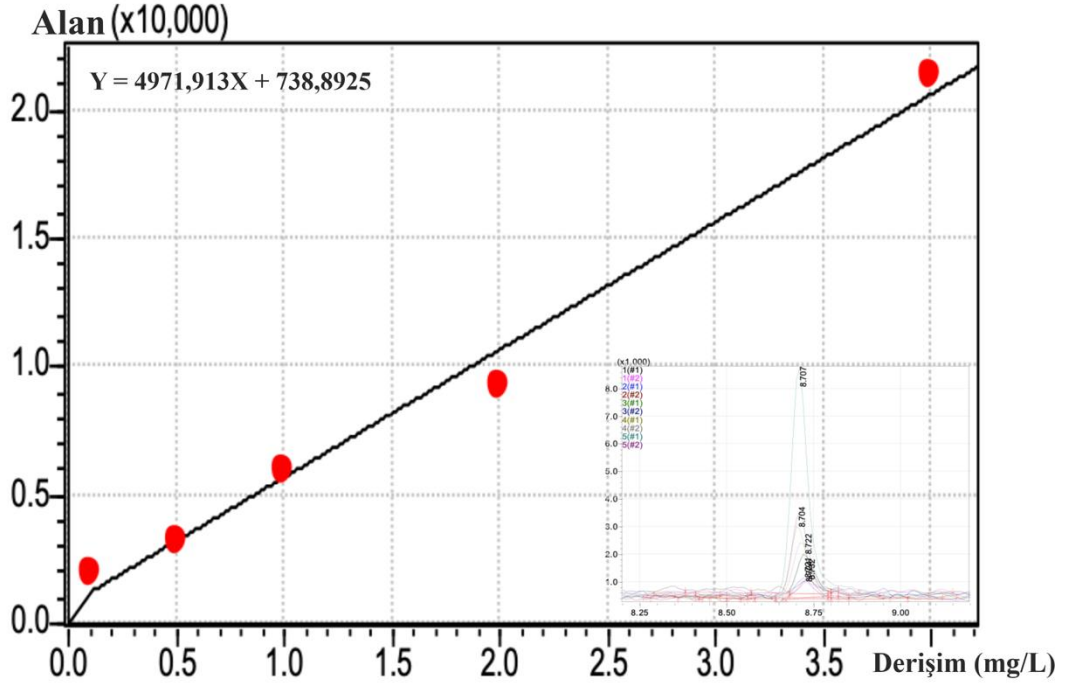
Analitik Başarımlar Ölçütü	DEHP
Kalibrasyon Doğrusu Denklemi	$Y = 5836,4X + 1051,5$
R^2	0,9993
Doğrusal Çalışma Aralığı, mg L^{-1}	0,1-4,0
% Geri Kazanım (%R)	91±4
Deneysel Zenginleştirme Faktörü, EF	20
^a Gözlenebilme Sınırı (LOD, ng mL^{-1}) ($3\sigma, n=15$)	5,3
^b Tayin Sınırı (LOQ, ng mL^{-1}) ($10\sigma, n=15$)	17,5
Günler-içi (tekrarlanabilirlik), (RSD_i)*	4,4
Günler-arası (doğruluk), (RSD_R)*	4,1

^a15 kör örnek çalışıldı. ^b5 farklı günde 5 paralel çalışmanın geri kazanım sonuçlarına tek yönlü ANOVA uygulandı.

Ayrıca optimize edilmiş şartlar için yöntemin matriks etkisi (ME) çalışmaları da yapılmıştır. Bu kapsamda, DEHP içermeyen örnek matriksi kullanılarak çizilen kalibrasyon doğrusunun eğimi (Şekil 6.20) ile direkt standartlarla çizilen kalibrasyon eğrileri (Şekil 6.19) değerlendirilmiştir. Eşitlik 6.4’te verilmiş hesaplamayla matriks etkisi hesaplanmıştır. Eşitlikte yer alan k_a ve k_b , sırasıyla örnek matriksiyle ve çözücüyle elde edilmiş doğru eğimlerini göstermektedir. Matriks etkisi literatürde eşik değer olarak $\pm \%20$ olarak kabul edilmektedir. Bu değerlerin dışında elde edilen sonuç güçlü matriks etkilerini işaret ettiği söylenmektedir (Chen ve Huang 2016; Wang ve diğ. 2017). Yapılan çalışmada bu değer $-\%14,8$ olarak hesaplanmıştır. Bu

da yöntemin matris etkisinin ilgili gerçek örnekler için kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğunu göstermiştir.

$$\%ME = 100 \times \left(\frac{k_a}{k_b} - 1 \right) \quad (6.4)$$

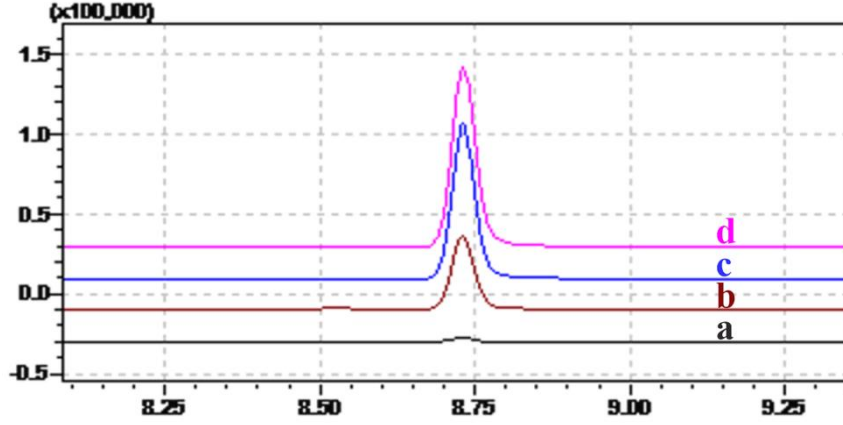


Şekil 6.20: DEHP içermeyen örnek matrisi kullanılarak çizilen kalibrasyon grafiği

6.4 Gerçek Örnek Analizleri

Geliştirilen yöntem, musluk suyu, maden suyu, deniz suyu ve endüstriyel atık su örnekleri üzerinde uygulanmıştır. Musluk suyu örneği Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'ndan direkt olarak analizlenmiştir. Deniz suyu, Ege Denizi'nden alınmıştır ve 1:1 oranında ultra saf su ile seyreltilerek çalışmalar yürütülmüştür. Ambalaj materyali plastik olan maden suyu gazı alındıktan sonra örnek olarak kullanılmıştır. Denizli'de bulunan bir fabrikaya ait endüstriyel atık su örneği ilk olarak vakumlu süzme cihazı kullanılarak süzme işleminden geçirilmiştir ve daha sonrasında analizlenmiştir. Tüm örneklerle optimum ekstraksiyon koşullarında çalışılmıştır. Gerçek örneklerle 3 seri ve her seride 3 paralel olacak şekilde çalışmalar yürütülmüştür. Gerçek örnek çalışmalarında, yöntemi doğrulamak için standart ekleme yöntemi kullanıldı. 100,

200 ve 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ olmak üzere 3 seviyede standart eklemesi yapılmıştır. Şekil 6.21’de maden suyuna 3 seviyede yapılmış standart eklemesi yer almaktadır. DEHP için geri kazanımlar %91 ile %103 aralığında bulunmuştur. Bağıl standart sapma değerleri 4,74’ten küçük olarak hesaplanmıştır.



6.21: Farklı derişimlerde DEHP ilave edilmiş maden suyu örneğine ait GC-MS kromatogramı (a) kör maden suyu örneği, (b) 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ olacak şekilde DEHP ilave edilmiş maden suyu örneği, (c) 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ olacak şekilde DEHP ilave edilmiş maden suyu örneği, (d) 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ olacak şekilde DEHP ilave edilmiş maden suyu örneği

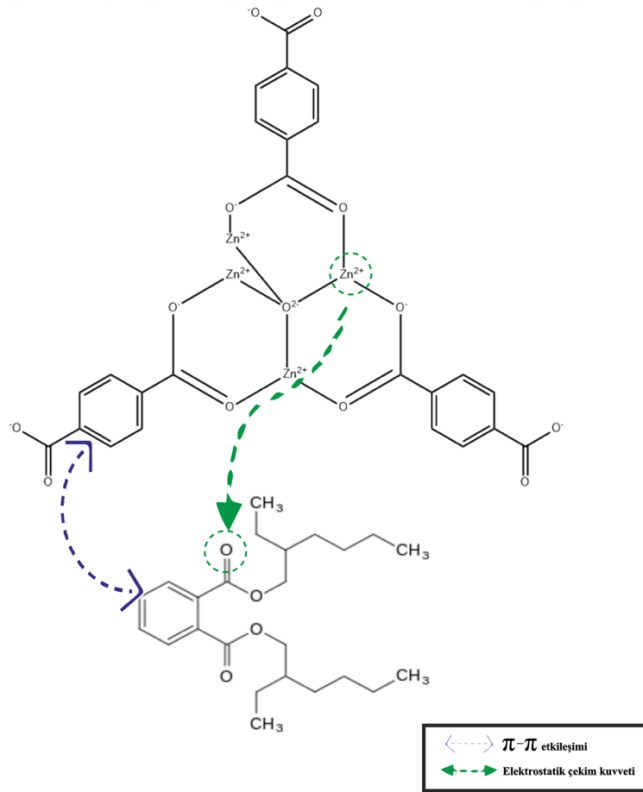
Tablo 6.2: Gerçek örneklerin analiz sonuçları

Örnek	DEHP		
	Eklenen, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan *, $\mu\text{g L}^{-1}$	%R
Musluk suyu	<LOD		
	100	99 $\pm$ 4	99
	200	190 $\pm$ 3	95
	300	273 $\pm$ 2	91
Maden suyu	<LOD		
	100	95 $\pm$ 1	95
	200	201 $\pm$ 5	101
	300	294 $\pm$ 4	98
Deniz suyu	<LOD		
	100	99 $\pm$ 1	99
	200	196 $\pm$ 2	98
	300	303 $\pm$ 1	103
Endüstriyel atık su	-	45 $\pm$ 0,5	
	100	137 $\pm$ 1	92
	200	237 $\pm$ 31	96
	300	339 $\pm$ 1	98

7. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu çalışmada, MOF'un dispersif mikro katı faz olarak kullanıldığı ekstraksiyon yöntemi geliştirilerek di-2-etilhekzilin (DEHP) zenginleştirilmesi hedeflenmiştir. Dispersif mikro katı faz ekstraksiyonu yönteminde, katı faz olarak metal organik çerçeve yapısında olan MOF-5 literatür bilgisine göre oda şartlarında sentezlenmiştir. Sentezlenen katı faz (MOF-5) XRD, FT-IR, FESEM ve EDX ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonucunda, elde edilen verilere göre katı fazın (MOF-5) başarıyla sentezlendiği görülmüştür.

DEHP'nin MOF-5 ile adsorpsiyon sürecinde baskın mekanizmanın elektrostatik kuvvetler olduğu belirtilebilir. Analit ve adsorban arasındaki etkileşim mekanizması (Şekil 7.1) göz önüne alındığında Zn ve O arasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin söz konusu olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 7.1'e bakıldığında analit ve adsorbandaki benzen halkaları π - π etkileşimlerine neden olarak metal organik çerçevenin (MOF-5) DEHP'yi adsorbe etmesi beklenmektedir.



7.1: MOF-5 ile DEHP arasında beklenen adsorpsiyon mekanizması

Zenginleştirme işlemi, büyük hacimli örnek çözeltisi içerisinde yer alan analitin küçük hacimli tayin çözeltisi içerisine alınması esasına dayanır. Zenginleştirme ile birlikte analit, tayin çözeltisi içerisine alınırken aynı zamanda girişim yapabilecek türlerin bertarafı da mümkündür. Geri kazanım verimi zenginleştirme işleminin başarısını belirlemede önemli bir kriterdir. Çalışma da μ SPE-GC-MS yöntemi ile DEHP'nin girişimlerden bağımsız bir şekilde analizi gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen ekstraksiyon yönteminin optimizasyonunda katı faz miktarı, elüsyon çözücü türü ve hacmi, vorteks süresi, örnek hacmi, pH ve tuz miktarının etkisi incelenmiştir.

Yürütülen çalışmalarda daha az atık meydana gelmesi ve yöntemin ekonomik olması istenilen bir durumdur. Minimum miktarda adsorban kullanımı ile birlikte bu koşullar sağlanacağından ekstraksiyon için adsorban miktarı önemli bir parametredir. Son yıllarda oldukça önemli bir konu haline gelen yeşil kimya ve mühendislik uygulamalarında da minimum atık ön plana çıktığı görülmektedir. Bu amaçla, adsorban miktarı parametresi incelenmiş ve minimum madde miktarıyla en yüksek geri kazanım (>%100) 15 mg adsorban madde kullanıldığında elde edilmiştir.

Ekstraksiyon işlemlerinde adsorbanın tutunması ve geri alınması yöntem süresi ile birlikte geri kazanımı da etkilemektedir. Bu nedenle, adsorpsiyon süresi bir diğer parametre olarak araştırılmıştır. 1600 rpm'de 3 dakika boyunca vorteks kullanılması DEHP'nin MOF-5'e tutunması sağlanmış ve aynı parametreler kullanılarak adsorbandan ayrılması sağlanmıştır. 3 dakika adsorpsiyon süresi için geri kazanımlar %100'e yakındır. Ayrıca DEHP'nin MOF-5'ten tamamen elüe edilmesini sağlamak için farklı elüsyon çözücü türleri ve hacimleri kullanılarak yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda ideal elüsyon çözücüsünün %50 asetonitril-%50 metanol olduğu belirlenmiş ve elüsyon çözücüsünün miktarı 0,5 mL olarak çalışıldığında DEHP'nin etkili bir şekilde elüe edildiği sonuçlardan görülmüştür. Parametrelerin ayrı ayrı geri kazanım değerleri %100'e yakın olarak bulunmuştur.

Yüksek zenginleştirme katsayısı, yüksek örnek hacmi ve düşük elüsyon çözücü hacmi ile mümkündür. Bu nedenle örnek hacmi araştırılmış parametrelerden bir diğeridir. 10 mL örnek hacmi ile en yüksek verim (%100'e yakın) elde edilmiştir. 10 mL'den daha yüksek miktarlar kullanıldığında ekstraksiyon veriminde düşüş meydana gelmiştir. Bu nedenle deneysel zenginleştirme katsayısı 20 olarak

hesaplanmıştır. Bu durum yöntemin dezavantajı gibi görünsede, beş tekrarlı deneyde azot atmosferinde elüent uçurulup 0,1 mL'ye elüsyon çözücü karışımıyla tamamlandığında deneysel zenginleştirme faktörünün 100 olabileceği görülmüştür.

Ortam pH'ı adsorban olarak kullanılan malzemenin yapısında değişiklikler meydana getirebileceğinden ekstraksiyon verimini etkileyen bir diğer önemli parametredir. Ortam pH'ı, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak asidik ve bazik olacak şekilde ayarlanarak pH 2-pH 10 aralığında farklı pH'larda çalışılmıştır. pH parametresinin sonuçları incelendiğinde, farklı pH değerlerinde (2-4-6-8-10) verimde (>%95) bir farklılık görülmemiştir. pH parametresi ayrıca tampon çözeltiler kullanılarak çalışılmış ancak tampon çözeltilerle çalışıldığında malzemede bozulma meydana gelmiştir. Bu nedenle tampon çözeltiler ile çalışmalara devam edilememiştir.

Tuz ilavesi ekstraksiyon verimini arttırmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, tuz etkisinin ekstraksiyon verimini incelemek için farklı tuz miktarları (0.5-1-2-3-4-5 g) ile deneyler yapılmış ve sonucunda 0.5 g NaCl ilavesi yapıldığında verim %92 olarak hesaplanmıştır. İlave edilen NaCl miktarı arttıkça verimin giderek düştüğü ve en son 5 g NaCl eklendiğinde çözünmenin doygunluğa ulaşarak ortamda NaCl tuzu kaldığı görülmüştür.

Optimize edilen şartlarda katı fazın tekrar kullanım deneylerinde en fazla 3 defa kullanılabildiği, dördüncü kullanımda geri kazanım değerinin %20'nin altına düştüğü belirlenmiştir.

Yürütülen çalışmalar sonucunda belirlenen optimum koşullar altında, DEHP için gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 5,3 ng mL⁻¹ ve 17,5 ng mL⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yöntemin deneysel zenginleştirme katsayısı 20 olarak belirlenmiştir. Yöntemin kantitatif geri kazanımı >%90 olarak bulunmuş ve kalibrasyon grafiğinin regresyon değeri 0,9993 olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğunun testi için ayrıca bazı gerçek örneklerle standart ekleme yapılmış ve geri kazanımlar %90'ın üzerinde hesaplanmıştır. Önerilen yöntemin tekrarlanabilirliği ve ara kesinliği, beş farklı günde ve beş tekrarlı 1 µg mL⁻¹ DEHP standart ekleme ile geri kazanım değerleri hesaplanmış ve tek yönlü ANOVA istatistik test ile

hesaplandı. Tekrarlanabilirlik bağıl standart sapmalar (RSD_r) ve orta kesinlikteki bağıl standart sapmalar (RSD_R) %4,4 – 4,1 aralığındadır.

MOF-5'in DEHP adsorplama yeteneğini belirlemek için deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiş ve sonrasında Langmuir ve Freundlich izotermine olan uygunluğu araştırılmıştır. Langmuir izotermine Q_M değeri 16,26 mg/g ve Freundlich izotermine K_f değeri 1,71 L/g olarak belirlenmiştir. İzoterm sonuçlarından yola çıkarak MOF-5'in Langmuir izotermine daha uygun olduğu ve tek tabakada adsorpsiyon yaptığı görülmüştür. Ayrıca R^2 değeri 0,9877 olarak bulunmuş ve adsorpsiyon izotermiyle uygun olduğu söylenebilir.

Yapılan çalışmaların sonucunda, MOF-5 adsorban olarak kullanılarak DEHP'nin önderiştirilmesinde, ayrılmasında ve analizinde yöntem geliştirilmiş ve bu yöntemin yüksek hassasiyet ve doğrulukta analizlerde kullanılabileceği öngörülmüştür. Geliştirilen yöntemin en büyük avantajları adsorbanın kolay sentezlenmesi, az miktarda adsorban gerektirmesi ve adsorban malzemenin yüksek yüzey alanına sahip olması verilebilir. Ayrıca yöntem az miktarda adsorban kullanımı gerektirdiğinden çevre için daha az atık meydana gelerek çevre sağlığının korunumu sağlanacaktır. Yöntemin az miktarda adsorban kullanımı gerektirmesi yöntemin ekonomik ve yeşil olmasını sağlamaktadır. Dispersif mikro katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanılan MOF-5'in fitalatlar ve diğer organik kirleticiler için umut verici bir malzeme olduğu söylenebilir.

8. KAYNAKÇA

Akdoğan, A., “Bazı Pestisitlerin Kromatografik Ayrılmaları ve Tayinleri”, Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2011).

Alp, A. C., “Su Ürünleri Tüketiminde Fitalat Esterlerine Maruz Kalınma Düzeyi”, Yüksek Lisans Tezi, *Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Su Ürünleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya, (2019).

Aygün Tuncay, E., “*Salvia pseudoeuphratica* Bitkisinin Sekonder Metabolitlerinin Saflaştırılması, Antioksidan ve Antialzheimer Aktivitelerinin Belirlenmesi ve LC-MS/MS ve GC-MS ile Kimyasal İçeriklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, (2019).

Berkdemir, V., “Aktif Karbon@FexMnyOz Kompoziti ile Eser Metal İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, (2019).

CaO, X. L., “Phthalate Esters in Foods: Sources, Occurrence, and Analytical Methods”, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 9 (1), 21-43, (2010).

Chen, L. and Huang, X., “Sensitive Monitoring of Fluoroquinolones in Milk and Honey Using Multiple Monolithic Fiber Solid-Phase Microextraction Coupled to Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry”, *J Agric Food Chem.*, 64 (45), 8684-8693, (2016).

Clara, M., Windhofer, G., Hartl, W., Braun, K., Simon, M., Gans, O., Scheffknecht, C. and Chovanec, A., “Occurrence of Phthalates in Surface Runoff, Untreated and Treated Wastewater and Fate During Wastewater Treatment”, *Chemosphere*, 78 (9), 1078-1084, (2010).

David, F., Sandra, P., Tienpont, B., Vanwalleghem, F. and Ikonomou, M., “Analytical Methods Review”, (ed: C. A. Staples), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol 3Q, Berlin: Springer, 1-7, (2003).

Demirkıran, G., “Ultra Eser Düzeydeki Uranyum ve Toryumun Katı Faz Ekstraksiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Temel Eczacılık Bilimleri Anabilim Dalı, Van, (2018).

Emwas, A. H., Al-Talla, Z. A., Yang, Y. and Kharbatia, N. M., “Gas Chromatography-Mass Spectrometry of Biofluids and Extracts”, *Methods Mol. Biol.*, 1277, 91-112, (2015).

Ergün, M. A., “Manyetik Nanoparçacık Kullanımıyla Civa Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2022).

Gao, D. W., Wen Z. D., “Phthalate Esters in the Environment: A Critical Review of Their Occurrence, Biodegradation, and Removal During Wastewater Treatment Processes”, *Sci. Total Environ.*, 541, 986-1001, (2016).

Giuliani, A., Zuccarini, M., Cichelli, A., Khan, H. and Reale M., “Critical Review on the Presence of Phthalates in Food and Evidence of Their Biological Impact”, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 17 (16), 1-43, (2020).

Günhan, G., “Bazı Boyarmaddelerin Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İzmir, (2006).

Han, Y., Yang, H. and Guo, X., “Synthesis Methods and Crystallization of MOFs”, (ed: R. Marzouki), *Synthesis Methods and Crystallization*, London: IntechOpen, (2020).

Hao, L., Liu, X. L., Wang, J. T., Wang, C., Wu, Q. H. and Wang, Z., “Metal-Organic Framework Derived Magnetic Nanoporous Carbon as an Adsorbent

for the Magnetic Solid-Phase Extraction of Chlorophenols from Mushroom Sample'', *Chin. Chem. Lett.*, 27 (5), 783-788, (2016).

Hermes, S., Schröder, F., Amirjalayer S., Schmid, R. and Fischer, R. A., "Loading of Porous Metal–Organic Open Frameworks with Organometallic CVD Precursors: Inclusion Compounds of the Type [LnM]a@MOF-5'', *J. Mater. Chem.*, 16, 2464-2472, (2006).

Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V. and Angerer, J., "Phthalates: Toxicology and Exposure'', *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 210 (5), 623-634, (2007).

Hu, Y., Huang, Z., Liao, J. and Li, G., "Chemical Bonding Approach for Fabrication of Hybrid Magnetic Metal-Organic Framework-5: High Efficient Adsorbents for Magnetic Enrichment of Trace Analytes'', *Anal. Chem.*, 85 (14), 6885-6893, (2013).

Huang, B. L., Ni, Z., Millward, A., McGaughey, A. J. H., Uher C., Kaviany, M. and Yaghi, O., "Thermal Conductivity of a Metal-Organic Framework (MOF-5): Part II. Measurement'', *Int. J. Heat Mass Transf.*, 50 (3-4), 405-411, (2006).

Jonsson, S., Ejlerthsson, J. and Svensson, B. H., "Transformation of Phthalates in Young Landfill Cells'', *Waste Manage.*, 23 (7), 641-651, (2003).

Juneau, M., "Phthalates: A Component of Certain Plastics and Cosmetic Products Harmful to Human Health [online]'', (24 November 2021), <https://observatoireprevention.org/en/2021/11/23/phthalates-a-component-of-certain-plastics-and-cosmetic-products-harmful-to-human-health/>, (2021).

Lee, Y. R., Kim, J. and Ahn, W. S., "Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Mini Review'', *Korean J. Chem. Eng.*, 30 (9), 1667-1680, (2013).

Liu, X., Wang, C., Wu, Q. and Wang, Z., “Porous Carbon Derived From a Metal-Organic Framework as an Efficient Adsorbent for the Solid-Phase Extraction of Phthalate Esters”, *J. Sep. Sci.*, 38, 3928-3935, (2015).

Liu, X., Wang, C. and Wu, Q., “Magnetic Porous Carbon-Based Solid-Phase Extraction of Carbamates Prior to HPLC Analysis”, *Microchim. Acta*, 183, 415-421, (2016).

Lyche, J. L., Gutleb, A. C., Bergman, Å., Eriksen, G. S., Murk, A. J., Ropstad, E., Saunders, M. and Skaare J. U., “Reproductive and Developmental Toxicity of Phthalates”, *J. Toxicol. Environ. Health - B: Crit. Rev.*, 12 (4), 225-229, (2009).

Ma, J., Wu, G., Li, S., Tan, W., Wang, X., Li, J. and Chen, L., “Magnetic Solid-Phase Extraction of Heterocyclic Pesticides in Environmental Water Samples Using Metal-Organic Frameworks Coupled to High Performance Liquid Chromatography Determination”, *J. Chromatogr. A.*, 1553, 57-66, (2018)

Manousi, N., Zachariadis, G.A. and Deliyanni, E.A., “On the Use of Metal-Organic Frameworks for the Extraction of Organic Compounds From Environmental Samples”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28, 59015-59039, (2021).

Mihucz, V. G. and Záray, G., “Occurrence of Antimony and Phthalate Esters in Polyethylene Terephthalate Bottled Drinking Water”, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 51 (3), 183-209, (2016).

Morin, A., “Distribution of Phthalate Esters in a Marine Mammal Food Chain from Canada’s Eastern Arctic”, Master Thesis, *Simon Fraser University*, Canada, (2003).

Oruç, Y., “Bazı Paketlenmiş İçecek Türlerinde ve Doğal Kaynak Suyunda Raf Ömrü Boyunca Olası Fitalat Esteri Migrasyonu Tespitinde LC-MS/MS Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Bursa, (2020).

Özgür, A., “Bazı Organik Kirleticilerin Derin Ötektik Çözücülerle Ekstraksiyonu ve Kromatografik Analizleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli, (2021).

Öztürk, Z., “Metal-Organik Çerçevesi Hibrit Kompozit Malzeme Geliştirilmesi ve Hidrojen Depolama Karakteristiği”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2015).

Przybylińska, P. and Wyszowski, M., “Environmental Contamination with Phthalates and Its Impact on Living Organisms”, *Ecol. Chem. Eng. S*, 23 (2), 347-356, (2016).

Sampson, J. and de Korte, D., “DEHP-Plasticised PVC: Relevance to Blood Services”, *Transfus Med*, 21 (2), 73-83, (2011).

Ścigalski, P. and Kosobucki, P., “Recent Materials Developed for Dispersive Solid Phase Extraction”, *Molecules*, 25 (21), 1-26, (2020).

Severgün, O., “Fe₃O₄ Katkılı Demir-Gallik Asit Metal Organik Kafes Destekli Paladyum Katalizörünün Geliştirilmesi ve Heck Reaksiyonu Uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya, (2018).

Silano, V., Barat Baviera, J. M., Bolognesi, C., Chesson, A., Cocconcelli, P. S., Crebelli, R., Gott, D. M., Grob, K., Lampi, E., Mortensen, A., Rivi re, G., Steffensen, I. L., Tlustos, C., Van Loveren, H., Vernis, L., Zorn, H., Cravedi, J. P., Fortes, C., Tavares Poças, M. F., Waalkens-Berendsen, I., Wölfl , D., Arcella, D., Cascio, C., Castoldi, A. F., Volk, K. and Castle, L., “Scientific Opinion on the Update of the Risk Assessment of Di-butylphthalate (DBP), Butyl-benzyl-phthalate (BBP), Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), Di-isononylphthalate (DINP) and Di-isodecylphthalate (DIDP) for Use in Food Contact Materials”, *EFSA Journal*, 17 (12):5838, 1-85, (2019).

Socas-Rodríguez, B., Herrera-Herrera, A.V., Asensio-Ramos, M. and Hernández-Borges, J., “Dispersive Solid-Phase Extraction”, (eds: V. Pino, J.L. Anderson, A. Berthod and A.M. Stalcup), *Analytical Separation Science*, 5, Weinheim: Wiley-VCH, 1525-1570, (2015).

Son, W. J., Kim, J., Kim J. and Ahn W. S., “Sonochemical Synthesis of MOF-5”, *Chem. Commun.*, 47, 6336-6338, (2008).

Stylianou, K.C., Imaz, I. and Maspoch, D., “Metal-Organic Frameworks: Nanoscale Frameworks”, (ed: R. A. Scott), *In Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, New York: Wiley Online Library, (2014).

Varela, A. S., Ju, W. and Strasser P., “Molecular Nitrogen-Carbon Catalysts, Solid Metal Organic Framework Catalysts, and Solid Metal/Nitrogen Doped Carbon (MNC) Catalysts for the Electrochemical CO₂ Reduction”, *Adv. Energy Mat.*, 8 (1703614), 1-35, (2018).

Ventrice, P., Ventrice, D., Russo, E. and De Sarro, G., “Phthalates: European Regulation, Chemistry, Pharmacokinetic and Related Toxicity”, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 36 (1), 88-96, (2013).

Vikelsøe, J., Thomsen, M. and Carlsen, L., “Phthalates and Nonylphenols in Profiles of Differently Dressed Soils”, *Sci. Total Environ.*, 296 (1-3), 105-116, (2002).

Wang, K., Lin, K., Huang, X. and Chen, M., “A Simple and Fast Extraction Method for the Determination of Multiclass Antibiotics in Eggs Using LC-MS/MS”, *J. Agric. Food Chem.*, 65 (24), 5064-5073, (2017).

Wang, Y., Qian, H., “Phthalates and Their Impacts on Human Health”, *Healthc*, 9 (5), 1-9, (2021).

Yaghi, O. M. and Li, H., “Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels”, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (41), 10401-10402, (1995).

Yazıcı, T., “Dietil Fitalat Baskılanmış Mikroküreler ile Sulu Ortamdan Fitalat Esterlerinin Uzaklaştırılması ve Analitik Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Bursa, (2016).

Yılmaz, E., “Synthesis of Metal Organic Frameworks (MOF) by Using Different Solvents and Usage in Liquid Phase Adsorption and as Catalyst”, MSc. Thesis, *Ege University Graduate School Of applied and Natural Sciences*”, Department of Chemical Engineering, İzmir, (2015).

Zhou, Q., Lei, M., Li, J., Liu, Y., Zhao, K. and Zhao, D., “Magnetic Solid Phase Extraction of N- and S- Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at ppb Levels by Using a Zerovalent Iron Nanoscale Material Modified with a Metal Organic Framework of Type Fe@MOF-5, and Their Determination by HPLC”, *Microchim. Acta*, 184 (4), 1029-1036, (2017).