

FLORESANS TEMELLİ BAZI NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, SENSÖR VE ADSORPSİYON UYGULAMALARI

Prof. Dr. Aysel ÇİMEN

Doç. Dr. Ali BİLGİÇ

Genel Yayın Yönetmeni / Editor in Chief • C. Cansın Selin Temana

Kapak & İç Tasarım / Cover & Interior Design • Serüven Yayınevi

Birinci Basım / First Edition • © Aralık 2025

ISBN • 978-625-8682-25-0

© copyright

Bu kitabın yayın hakkı Serüven Yayınevi'ne aittir.

Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin almadan hiçbir yolla çoğaltılamaz.

The right to publish this book belongs to Serüven Publishing. Citation can not be shown without the source, reproduced in any way without permission.

Serüven Yayınevi / Serüven Publishing

Türkiye Adres / Turkey Address: Kızılay Mah. Fevzi Çakmak 1. Sokak

Ümit Apt No: 22/A Çankaya/ANKARA

Telefon / Phone: 05437675765

web: www.seruyenyayinevi.com

e-mail: seruyenyayinevi@gmail.com

Baskı & Cilt / Printing & Volume

Sertifika / Certificate No: 42488

**FLORESANS TEMELLİ BAZI
NANOPARTİKÜLLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,
SENSÖR VE ADSORPSİYON
UYGULAMALARI**

**PROF. DR. AYSEL ÇİMEN
DOÇ. DR. ALİ BİLGİÇ**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	1
KISALTMALAR.....	3
SEMBOLLER.....	5
1. GİRİŞ	7
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	10
2.1 Krom ve Özellikleri	10
2.1.1 Kromun oksidasyon basamakları.....	10
2.1.2 Kromun kullanım alanları.....	13
2.1.3 Krom ve bileşiklerinin canlılar üzerindeki etkileri	14
2.1.4 Cr(VI) ve kontakt dermatit	15
2.1.5 Cr(VI)'nın sağlık üzerine diğer olumsuz etkileri	16
2.2 Nanoteknoloji.....	17
2.2.1 Nanoteknolojinin uygulama alanları	18
2.2.2 Nanopartiküller	19
2.2.4 Demir oksit nanopartiküller	22
2.2.5 Demir oksit nanopartiküllerin sentez yöntemleri.....	25
2.2.5.1 Birlikte çöktürme yöntemi	25
2.2.5.2 Termal bozulma yöntemi	26
2.2.5.3 Mikroemülsiyon yöntemi.....	26
2.2.5.4 Hidrotermal sentez yöntemi	27
2.2.5.5 Sonokimyasal yöntem	27
2.2.5.6 Sol-jel yöntemi	27
2.2.6 Demir oksit nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu	28
2.3 Lüminesans Kavramı.....	30
2.3.1 Floresans	31
2.3.2 Fosforesans	32
2.4 Organik Floresan Moleküller	33
2.4.1 BODIPY bileşikleri.....	33
2.5 Sensörler	34

2.5.1 Fiziksel sensörler	37
2.5.1.1 Manyetik sensörler	38
2.5.1.2 Termal sensörler	38
2.5.1.3 Basınç sensörleri	38
2.5.2 Kimyasal sensörler	38
2.5.2.1 Biyosensörler	39
2.5.2.2 Gaz sensörleri	40
2.5.2.3 Elektrokimyasal sensörler	40
2.5.2.4 Optik sensörler	41
2.6 Adsorpsiyon	43
2.6.1 Adsorpsiyon çeşitleri	43
2.6.1.1 Kimyasal adsorpsiyon	43
2.6.1.2 Fiziksel adsorpsiyon	44
2.6.1.3 İyonik adsorpsiyon	45
2.6.2 Adsorpsiyona etki eden faktörler	45
2.6.2.1 pH'ın etkisi	45
2.6.2.2 Sıcaklığın etkisi	45
2.6.2.3 Tanecik boyutunun ve yüzey alanının etkisi	46
2.6.2.4 Nem 'in etkisi	46
2.6.2.5 Çalkalama (karıştırma) hızının etkisi	46
2.6.2.6 Adsorban miktarının etkisi	46
2.6.2.7 Temas süresinin etkisi	47
2.6.2.8 Adsorbatın başlangıç konsantrasyonunun etkisi	47
2.6.2.9 Adsorbatın çözünürlüğe etkisi	47
2.6.3 Adsorpsiyon izotermi	48
2.6.3.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi	48
2.6.3.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi	50
2.6.3.3 Dubinin-Raduskevich adsorpsiyon izotermi	51
2.6.4 Adsorpsiyon kinetiği	52
2.6.4.1 Yalancı birinci derece kinetik model	53

2.6.4.2 Yalancı ikinci derece kinetik model	54
2.6.5 Adsorpsiyon termodinamiği	55
3. MATERYAL ve METOD	58
3.1 Materyal	58
3.1.1 Kullanılan aletler ve cihazlar	58
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler	59
3.1.3. Kullanılan çözeltiler.....	60
3.2 Metod	61
3.2.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA nanopartiküllerin sentezi	62
3.2.4. Bodipy bileşiğinin sentezi.....	63
3.2.5. Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerin sentezi	64
3.3 Sensör Çalışmaları	66
3.3.1 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak metal iyonlarına duyarlılıklarının incelenmesi	66
3.3.2 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak pH değerlerinin incelenmesi	66
3.3.3 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak cevap verme sürelerinin belirlenmesi	66
3.3.4 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak metal seçiciliklerinin belirlenmesi.....	67
3.3.5 Bağlanma stokiyometrisi	67
3.3.6 Tayin limiti	67
3.4 Adsorpsiyon Çalışmaları	68
3.4.1 Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	68
3.4.2 Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	69
3.4.3 Cr(VI) iyonlarının başlangıç derişimi ve temas süresinin etkisi.....	69
3.4.4 Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi.....	69
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	70
4.1 Karakterizasyon	70

4.1.1 FT-IR analizleri	70
4.1.2 XRD analizi	74
4.1.3 TEM analizleri	75
4.1.4 SEM ve EDX analizleri.....	78
4.1.5 Termal (TGA) analizleri	80
4.2 Sensör Çalışmalarının Sonuçları	82
4.2.1 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak metal iyonlarına duyarlılıklarının tespiti.....	82
4.2.2 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak pH değerlerinin tespiti	88
4.2.3 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak cevap verme sürelerinin tespiti	89
4.2.4 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak metal seçiciliklerinin tespiti.....	90
4.2.5 Bağlanma stokiyometrisi	92
4.2.6 Tayin limiti	93
4.3 Adsorpsiyon Çalışmalarının Sonuçları.....	94
4.3.1 Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna manyetik floresans nanopartikül miktarlarının tespiti.....	94
4.3.2 Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna pH değerlerinin tespiti	97
4.3.3 Cr(VI) iyonlarının başlangıç derişimi ve temas sürelerinin tespiti	99
4.3.4 Sıcaklığın Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisinin tespiti	105
4.4 Adsorpsiyon Kinetikleri.....	107
4.5 Adsorpsiyon İzotermi.....	110
4.5.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	110
4.5.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	111
4.5.3 Dubinin-Raduskevich (D-R) adsorpsiyon izotermi.....	113
5. SONUÇ.....	117
KAYNAKLAR.....	122

ÖNSÖZ

Yirmi birinci yüzyılın getirdiği teknolojik kolaylıklar ve endüstriyel devrim, insan yaşamını benzeri görülmemiş bir hızla değiştirirken, gezegenimizin ekolojik dengesi üzerinde de telafisi güç tahribatlar oluşturmıştır. Hızla artan nüfus, kontrolsüz kentleşme ve modern tarım uygulamaları, doğal su kaynaklarımızın kimyasal yapısını değiştirmekte ve “ağır metal kirliliği” kavramını küresel bir tehdit olarak gündemimizin merkezine yerleştirmektedir. Bu tehditler arasında, özellikle endüstriyel atık sularda sıklıkla rastlanan, yüksek toksisite, kanserojen ve mutajenik etkileriyle bilinen Krom (VI) türleri hem sucul yaşam hem de insan sağlığı için en kritik tehlikelerden biri olarak öne çıkmaktadır.

Bu kitap, çevre kirliliği ile mücadelede geleneksel yöntemlerin ötesine geçerek, nanoteknoloji ve fotokimya disiplinlerinin sunduğu yenilikçi çözümlere odaklanmaktadır. Krom (VI) gibi tehlikeli türlerin sadece tespit edilmesi değil, aynı zamanda ortamdan uzaklaştırılması da çevresel iyileştirme süreçlerinin vazgeçilmez bir parçasıdır. Geleneksel kromatografik ve spektroskopik yöntemler, yüksek hassasiyet sunsalar da karmaşık numune hazırlama süreçleri, yüksek maliyetleri ve yerinde (in-situ) analizlere imkân tanınamaları nedeniyle pratik uygulamalarda sınırlı kalmaktadır. Bu noktada, “akıllı malzemeler” olarak nitelendirilebilecek çok fonksiyonlu nanoyapıların geliştirilmesi, çevre kimyası alanında yeni bir çağın kapılarını aralamaktadır.

Bu çalışmanın temel motivasyonu; yüksek duyarlılığa sahip floresans sensör teknolojisi ile manyetik ayırma kolaylığını tek bir nanoplatformda birleştirmektir. Çalışma kapsamında, BODIPY (bor-dipirrometen) floroforunun üstün fotofiziksel özellikleri, silika kaplı manyetik ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) nanopartiküllerin yapısal avantajlarıyla entegre edilmiştir. Sentezlenen özgün nanomalzemeler ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY), sulu ortamlarda Cr (VI) iyonlarına karşı gösterdikleri yüksek seçicilik ve hassasiyet ile umut verici sonuçlar ortaya koymuştur.

Bu eser, sadece bir sentez ve karakterizasyon raporu olmanın ötesinde; bir problemin tespiti, çözüm için moleküler düzeyde bir tasarımın kurgulanması ve bu tasarımın hem “sensör” hem de “adsorban” olarak çift yönlü (dual) uygulamasının detaylı analizini içermektedir. Kitap boyunca okuyucu; nanopartiküllerin termal kararlılığından yüzey morfolojisine, floresans sönümlenme mekanizmalarından adsorpsiyon termodinamiğine

kadar uzanan kapsamlı bilimsel bir yolculuğa tanıklık edecektir. Özellikle geliştirilen malzemelerin, karmaşık metal karışımları içerisinde dahi Cr (VI) iyonunu ayırt edebilmesi ve işlem sonrasında harici bir mıknatıs yardımıyla ortamdan kolayca uzaklaştırılabilmesi, çalışmanın endüstriyel uygulanabilirliği açısından taşıdığı potansiyeli gözler önüne sermektedir. Çalışmanın endüstriyel kuruluşlara akademik çevrelere ve konuya ilgi duyan tüm paydaşlara faydalı olması ümit edilmektedir.

Bu çalışma Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından (03-D-19) desteklenmiştir.

KISALTMALAR

APTMS	: (3-aminopropil) trimetoksisilan
BODIPY	: 4,4-difloro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (bordiprometen)
C_e	: Çözültide Adsorplanmadan Kalan Madde Konsantrasyonu
C_0	: Çözültinin Başlangıç Konsantrasyonu
Cr(III)	: Trivalent krom
Cr(VI)	: Hekzavalent krom
E	: Ortalama Serbest Enerjisi
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
Fe_3O_4	: Süperparamanyetik Manyetit Nanopartikül
$Fe_3O_4@SiO_2$	: Silika Kaplı Manyetik Nanopartikül
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	: Demir(II) Klorür Tetrahidrat
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	: Demir (III) Klorür Hekzahidrat
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
H_2O	: Su
HCl	: Hidroklorik Asit
I	: Geçen Işın Şiddeti
I_0	: Gelen Işın Şiddeti
LOD	: Gözlenebilme (Teşhis) Sınırı
LOL	: Doğrusallık Limiti
LOQ	: Tayin Alt Sınırı
m	: Adsorbent Miktarı
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NH_4OH	: Amonyum Hidroksit
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
q_e	: Birim Adsorban Üzerinde Adsorplanan Madde Miktarı
q_m	: Adsorbentin Maksimum Adsorplama Kapasitesi
q_t	: Herhangi Bir t Anında Adsorbe Edilen Madde Miktarı

R^2	: Korelasyon Katsayısı
R_L	: Dağılma Sabiti
S_1	: Uyarılmış Hal
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
S_0	: Temel Hal
TEA	: Trietilamin
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEOS	: Tetraetilortosilikat
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TMPTA	: N ¹ -(3-trimetoksisililpropil) dietilentriamin
TPED	: N-[3- (trimetoksisilil) propil]-etilendiamin
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür Bölge
XRD	: X Işını Kırınımı
ϵ	: Polanyi potansiyeli

SEMBOLLER

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
atm	: Atmosfer Basıncı
dk	: Dakika
g	: Gram
K	: Kelvin
kJ	: Kilojoul
L	: Litre
M	: Molarite
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
R	: İdeal Gaz Sabiti
sn	: Saniye
T	: Sıcaklık
V	: Hacim
λ	: Dalga boyu

1. GİRİŞ

Günümüzde, endüstriyel gelişmeler, kentleşme ve modern tarım uygulamaları, doğadaki kimyasal içerikte belirgin bir artışa neden olmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından listelenen ana çevre kirleticileri, hidrokarbonlar, fenoller, benzen, toluen, çözücüler ve pestisitler gibi organik bileşiklerin yanı sıra ağır metaller gibi inorganik maddelerdir (Ontañon ve diğerleri, 2015). Ağır metaller gibi inorganik kirleticiler, biyolojik olarak parçalanamayan özellikleri ve potansiyel kanserojen özelliklerinden dolayı ciddi çevresel endişelere neden olmaktadır (He ve diğerleri, 2016; Ma ve diğerleri, 2017; Shi ve diğerleri, 2018). Özellikle endüstriyel faaliyetlerdeki artışlara paralel olarak sulardaki ağır metal kirliliği daha ciddi hale gelmiştir (Sari ve diğerleri, 2009). Ağır metal kirliliğine sebep olan metallerden biri olan krom, insanlar için önemli bir elementtir ve yaygın olarak altı değerlikli [Cr(VI)] ve üç değerlikli [Cr(III)] oksidasyon durumunda bulunmaktadır (Liu ve diğerleri, 2017; Khan ve diğerleri, 2016). Cr(VI) iyon türleri, hiper toksisiteleri ve daha yüksek hareket kabiliyetleri nedeniyle Cr(III) iyon türlerine göre çok daha tehlikelidir (Miretzky ve Cirelli, 2010). Öyle ki Cr(VI), insan sağlığı ve su yaşamı için çok zararlı olan ilk on altı toksik kirleticiden biridir (Islam ve diğerleri, 2019). Örneğin, akut Cr(VI) maruziyeti ishal, bulantı, böbrek yetmezliği, karaciğer hastalıkları, akciğer kanseri, ülser oluşumu ve solunum problemlerine neden olabilmektedir (Zhitkovich, 2011; Saha ve diğerleri, 2011; Ghashghaee ve Farzaneh, 2016). Ayrıca Cr(VI) iyon türlerinin (CrO_4^{2-} ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları) 0,05 mg/L'den daha fazlası mutajenik ve kanserojen olduğu da rapor edilmiştir (Gupta ve Balomajumder, 2015; Akram ve diğerleri, 2017). Cr(VI) iyonlarının çevreye vermiş olduğu tehdidin artması nedeniyle, son zamanlarda bu metal iyonların ortamdaki miktarını azaltmak veya uzaklaştırmak için oldukça hassas ve seçici sensörlere çok fazla önem verilmiştir.

Genel olarak, Cr(VI) iyonlarını tespit etmek için kullanılan yöntemler iyon kromatografisi, spektrofotometri ve atomik absorpsiyon spektroskopisidir (Gomez ve Callao, 2006; Jun-Fei ve Shi-Li, 2019; Zaitoun, 2005). Bu yöntemlerin karmaşık süreç, zaman alıcı ve, yüksek maliyet gibi bazı dezavantajları vardır. Günümüzde optik algılama tekniği ise, gelişmiş ve basit çalışması, basit teknikleri, maliyet düşüklüğü, yüksek seçicilik, hızlı sonuç, gelişmiş duyarlılık, doğrudan görsel algı, biyokimyasal ve kimyasal çalışmalarda yüksek kullanışlılığı nedeniyle önemli bir araştırma alanıdır (Shah, 2018). Nanoteknolojideki gelişmelerle birlikte geçiş ve ağır metal iyonlarının algılanması için floresan kemo-sensörler, biyoloji, kimya, çevre vb. alanlardaki faydalı uygulamaları nedeniyle bu bağlamda çevresel ve biyolojik kullanımlar için büyük önem taşımaktadır. Metal katyonlarının

saptanmasında kullanılan etkili bir floresan kemo-sensör geliştirilmesi, son yıllarda hem kimya hem de biyomedikal uygulamalar için önemli hale gelmiştir. Kemo-sensörlerde kullanılacak olan floresan özelliğine sahip bileşikler arasında, biyolojik ve tıbbi olarak dokuya kolayca nüfuz edebildikleri ve canlı hücreye daha az zarar verebildikleri için bordipirin (BODIPY) türevleri tercih edilmiştir. Ayrıca bu nitelikler, BODIPY floroforunu çeşitli görüntüleme ve sensör uygulamalarında önemli bir araç haline getirmiştir (Topel ve diğerleri, 2015). Özellikle, metal iyonlarını saptamak için BODIPY fonksiyonlu manyetik floresan kemo-sensörler geliştirmek için birçok çalışma yapılmıştır (Lee ve diğerleri, 2009; Son ve diğerleri, 2010; Kang ve diğerleri, 2012; Kursunlu ve diğerleri, 2016).

Diğer taraftan Cr(VI) iyonlarını çeşitli endüstriyel etkenlerden veya su kaynaklarından uzaklaştırmak için kullanılan temel yöntemler arasında kimyasal çökelme (Altaş ve Büyükgüngör, 2008), elektrokimyasal (Gupta ve diğerleri, 2007), iyon değişimi (Shaidan ve diğerleri, 2012), membran filtrasyonu (Juang ve Shiau, 2000), fotolitik degradasyon (Awual ve diğerleri, 2013) ve adsorpsiyon (İslam ve diğerleri, 2019) bulunmaktadır. Bu yöntemlerden adsorpsiyon, yüksek verimliliği, nispeten düşük maliyeti, kullanım kolaylığı ve kirleticileri uzaklaştırma konusundaki güçlü yeteneği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Huang ve diğerleri, 2015). Adsorpsiyon karmaşık bir yüzey olgusuna sahip olmasına rağmen çok yaygın olarak çalışılmaktadır ki birçok kirleticinin endüstriyel atık sularından uzaklaştırılması için etkili ve ekonomik olarak uygulanabilir bir yöntem olduğu gösterilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları tasarım ve işletme açısından esnektir ve çoğu zaman çamur içermeyen yüksek kaliteli atık sular bu yöntemle üretilir. Ayrıca, işlem tersine çevrilebilir, böylece harcanan adsorbanlar bir desorpsiyon işlemi ile rejenere edilebilir.

Kemo-sensörler (Zhu ve diğerleri, 2013; Peng ve diğerleri, 2011) ve adsorpsiyon işlemi için (Zhang ve diğerleri, 2013; Gong ve diğerleri, 2020) destek maddesi olarak birçok madde kullanılmaktadır. Kullanılan bu destek maddelerinden özellikle manyetit (Fe_3O_4) nanopartikül, spesifik manyetik özelliği (Guo ve diğerleri, 2017; Wang ve diğerleri, 2019), biyoyumu, düşük toksisitesi, kolay ve ekonomik sentez süreci nedeniyle son yıllarda çok dikkat çekmiştir (Zhang ve Kong, 2011). Ayrıca dış difüzyon direnci, yüksek aktivite, yüksek yüzey alanı ve Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerin harici bir manyetik alan tarafından sıvı fazlardan hızlı bir şekilde geri kazanımı nedeniyle, Fe_3O_4 bazlı nanomalzemeler atık suların kirleticilerin uzaklaştırılması (Ghorbani ve Kamari, 2019) ve tespit eldimesinde umut verici destek madde olarak birçok alanda ilgi görmektedir. Fakat Fe_3O_4 nanopartikülleri, küçük boyutlu etkileri nedeniyle oldukça kolay oksitlenmekte (Geckeler ve Nishide, 2009) ve bir arada birilmektedir (Khesri Hammadi ve Khodadoust, 2019). Bu Fe_3O_4 nanopartiküllerinin

oksitlenmesini ve bir arada birikmesini önlemek için bazı maddeler ile Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yüzeyini kaplanması gerekir ve genellikle silika (SiO_2) ile kaplanmaktadır (Peng ve diğerleri, 2011). Çünkü silika, kimyasal etkisizlik, toksik olmayan özellikler, mükemmel termal stabilite ve belirgin biyouyumluluğa sahiptir (Iler, 1979). Fe_3O_4 nanopartikül yüzeyi silika ile kaplandıktan sonra, elde edilen manyetik $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparçacığı sadece nanopartiküllerin çözelti içinde birikmesini önleme, daha iyi toksik koruma sağlama, hassas manyetik özelliğe ve kimyasal stabiliteye sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda uygun yüzey modifikasyonu için daha büyük bir potansiyele sahip olmaktadır.

Bu çalışmada, sulu çözeltilerdeki Cr(VI) iyonlarının eş zamanlı tespit edilmesi ve uzaklaştırılması için üç yeni manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikül sentezlenmiştir ve sentezleme işlemlerinin her bir basamağında farklı karakterizasyon işlemlerine kullanılmıştır. Sentezlenen manyetik floresans nanopartiküller ilk olarak, sulu çözelti içerisindeki Cr(VI) iyonunun tespit edilmesi işlemlerinde kullanılmıştır. Üç yeni manyetik floresans nanopartikülün algılama fenomeni ise sulu çözeltilerdeki Cr(VI) iyonlarının eklenerek floresans manyetik nanopartiküllerin yüzeyine immobilize olan BODIPY bileşiğinin floresans şiddetinin söndürülmesine dayanmaktadır. Sentezlenen manyetik floresans nanopartiküller, sulu ortamda diğer metal iyonları varlığında Cr(VI) iyonlarının seçicilik tespiti için başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Diğer taraftan, sentezlenen bu manyetik floresans nanopartiküller, sulu çözeltilerdeki Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanımı araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde çalkalama yöntemiyle; temas süresi, sıcaklık, pH, başlangıç konsantrasyonu ve adsorban miktarının adsorpsiyona etkisine ait parametreler incelenerek adsorpsiyon izotermi, kinetikleri ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında geliştirilen BODIPY ile modifiye edilmiş üç yeni manyetik floresans nanopartikül kullanılarak, sulu çözeltilerdeki Cr(VI) iyonlarının oldukça seçici ve hassas bir şekilde tespit edilebilmesini ve adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması başarılı bir şekilde sağlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Krom ve Özellikleri

Krom sözcüğü, Yunan dilinde renk anlamına gelen chrome'den dilimize gelmiştir ve gümüşümsü renkte olan sert parlak metallere verilen isimdir (Koç, 2019). Krom, yer kabuğunda 21'inci en bol bulunan element ve 6.ncı en çok bulunan geçiş metalidir (Gallios ve Vaclavikova, 2008). Yer kürenin doğal unsurlarından biri olan krom; kimya, metalürji ve refrakter sanayinin vazgeçilmez elementlerinden biridir. Krom metali volkanik alanlarda ve bazı tortul çökeltilerde doğal olarak bulunur. Rusya, Kazakistan, Güney Afrika ve Hindistan'da büyük miktarlarda krom cevherleri bulunmaktadır (Çakır, 2019). Atom numarası 24 olan krom elementi, periyodik tablonun VI B grubunun en önemli metallerden biridir. Krom elementinin genel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir

Çizelge 2.1: Krom elementinin genel özellikleri (Şengül, 2016; Koç, 2019).

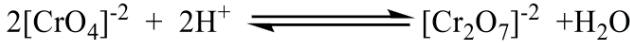
Sembolü	Cr	Yoğunluğu	7.140 g/ml
Kromun diğer isimleri	Krome (chrome) ve Frencktir.	Molar hacmi	7.23 ml mol ⁻¹
Atom Numarası	24	Kaynama noktası	2671°C
Atom Ağırlığı	51.9961 g/mol	Erime noktası	1907°C
Element kategorisi	Geçiş Elementleri	Buharlaştırma Isısı	342 kJmol ⁻¹
Elektron Konfigürasyonu	[Ar] 4s ¹ 3d ⁵	Özgül ısı	0.45 J g ⁻¹ K ⁻¹
Oksidasyon basamakları	6, 3, 2	Elektron ilgisi	64.3 kJmol ⁻¹
Buharlaştırma Entalpisi	339 kJ mol ⁻¹	Elektronegatiflik	1.66 D
Standart elektrot potansiyeli	[E° (aq) Cr/Cr ³⁺] = 0.74 V	Suni radyoaktif izotopları	46-49, 51, 55, 56
Kristal yapısı	Hacim merkezli kübik	Isı iletkenliği (300K)	0.94 W/ cmK
Atomik Yarıçapı	140 pm	Sertlik, Mohs	9

2.1.1 Kromun oksidasyon basamakları

Krom, çok farklı (0 - 6+) oksidasyon basamaklarına sahiptir (Jun-Fei ve Shi-Li, 2019; Alimonti ve diğerleri, 2000). Cr (I), Cr(IV) ve Cr (V) durumu çok nadir görülmektedir. Divalent formdaki “Cr (II)” oldukça kararsız bir yapıdadır ve bu divalent form kolay bir şekilde trivalent forma yani ‘Cr (III)’e yükseltgenir ve kararlı bir forma dönüşmüş olur. Kromun en yaygın görülen iki formu ise, Cr (III) ve Cr(VI) dır. Trivalent formu “Cr (III)”, krom bileşiklerinden en kararlı yapıya sahiptir ve Cr(III) doğal

olarak ferro kromit (FeOCr_2O_3) gibi krom cevherlerinden elde edilir (Johnson ve diğerleri, 2006; Shanker ve diğerleri, 2005). Krom iyonlarının en kararlı ikinci türü ise, hegzavalent “Cr(VI)” formudur. Hekzavalent “Cr(VI)” formu özellikle asidik ortamda çok yüksek oksidasyon özelliğine sahiptir ve çoğunlukla oksihalojenler ve oksitleri ile yapılan bileşiklerinde bulunur (Barceloux ve Barceloux, 1999). Hekzavalent krom formu doğal olarak sadece krokoit (PbCrO_4) mineralinde nadir olarak bulunur (Papp ve Lipin, 2001; Arıca, 2010). Trivalent formu “Cr (III)” ve hegzavalent formu “Cr(VI)” arasındaki ilişki ise, oksidatif ve pH etkenlerine oldukça bağlıdır (Gonzalez ve diğerleri, 2005; Kotaś ve Stasicka, 2000; Kahraman, 2012).

Hekzavalent “Cr(VI)” formları, ortamın pH değeri nötr ve asidik olduğunda, oldukça yükseltgen özelliğe sahiptir. Cr(VI) çözelti ortamlarında baskın olarak dengede, sarı renkli kromat $[\text{CrO}_4]^{2-}$ ve turuncu renkli dikromat $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ anyonları şeklinde bulunur (Kahraman, 2012).

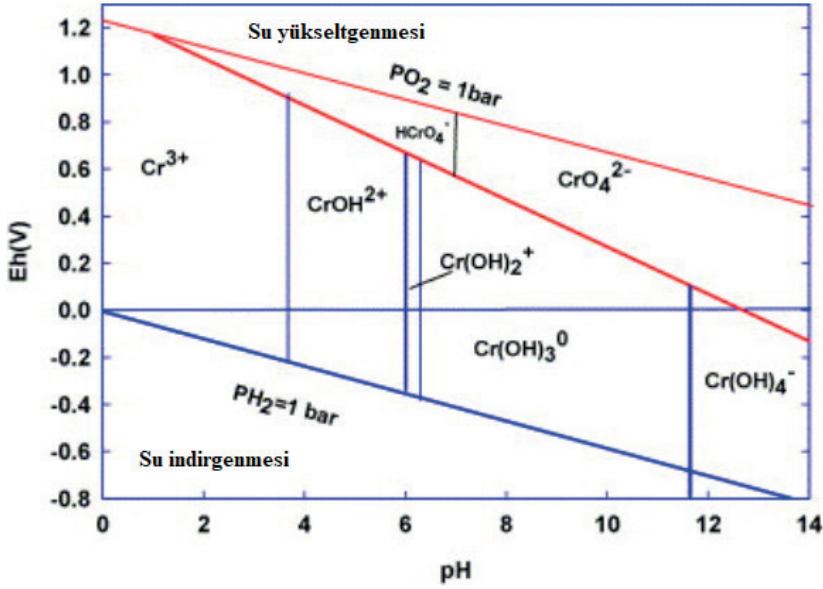


Le Chatelier prensibine göre denge reaksiyonlarında, ortamın asidik olması dengeyi sağa kaydırır ve dikromat $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ anyonları baskın duruma geçer. Ortamın pH değeri 6,5 ve üzerinde ise dengedeki protonlar, ortamdaki hidroksit (OH^-) iyonları ile tüketilir ve denge sola kayar ve kromat $[\text{CrO}_4]^{2-}$ anyonları baskın duruma geçer.



Ortamın pH değeri yükselttikçe, kromat $[\text{CrO}_4]^{2-}$ ve dikromat $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ anyonları orta derecede oksitlenme gücüne sahiptir ve her iki anyon türü düşük pH değerlerinde, oldukça güçlü oksidanlardır (Holleman ve diğerleri, 1985).

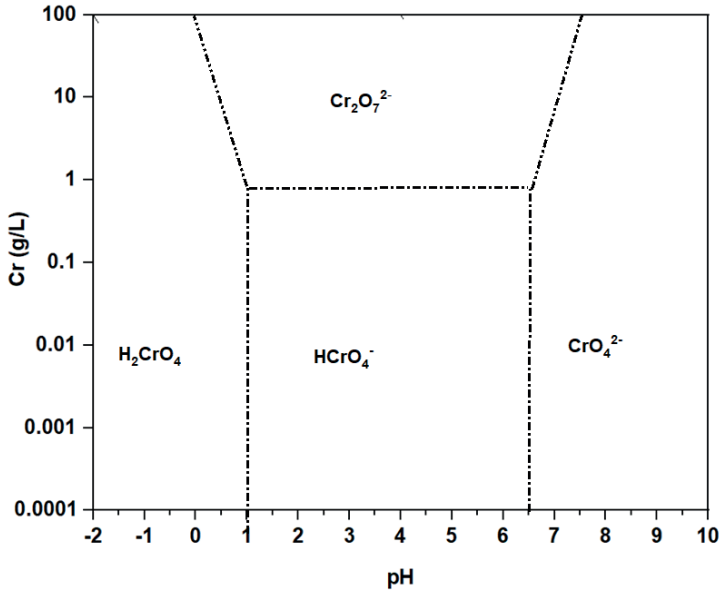
Krom türleri için, Redoks potansiyeli Eh–pH diyagramı denge verileri Şekil 2.1’de verilmiştir (Mohan ve Pittman Jr, 2006) ve elektrot potansiyeli (Eh) ve pH aralıkları içinde mevcut olan farklı oksidasyon durumlarını ve kimyasal formları göstermektedir.



Şekil 2.1: Krom için Eh – pH diyagramı.

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, Cr(III), indirgeyici koşullar altında termodinamik olarak en kararlı oksidasyon durumundadır. Cr(III), pH <3.0’de daha baskındır. pH>3.5 ise, sulu Cr(III) hidrolizi ile üç değerlikli krom hidroksit türleri (Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_4^- , CrOH^{2+} ve Cr(OH)_3) oluşur (Gürbüz, 2007; Mohan ve diğerleri, 2006). Cr(OH)_3 , şekilsiz bir çökelti halinde bulunan tek katı türdür (Cook ve diğerleri, 2000).

Cr(VI) iyon türlerinin dağılım diyagramı Şekil 2.2’de verilmiştir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi (Mohan ve Pittman Jr, 2006), heksavalent krom (Cr(VI)), pH’a bağlı olarak öncelikle kromik asit (H_2CrO_4), hidrojen kromat iyonu (HCrO_4^-) ve kromat iyonunun (CrO_4^{2-}) tuzları olarak bulunur. H_2CrO_4 , yaklaşık 1.0’den düşük pH’larda, HCrO_4^- ise 1.0 ile 6.0 arasındaki pH’larda ve yaklaşık 6.0’dan yüksek pH’larda CrO_4^{2-} halinde bulunur (Mohan ve Pittman Jr, 2006). Diğer taraftan hidrojen kromat (HCrO_4^-) iyonunun konsantrasyonu 1 g/L’den yüksek olması durumunda, iki HCrO_4^- molekülünün su kaybederek birleşmesi sonucu dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) iyonlarının oluştuğu görülmektedir (Gürbüz, 2007; Mohan ve diğerleri, 2006).



Şekil 2.2: Cr(VI) türlerinin dağılım diyagramı.

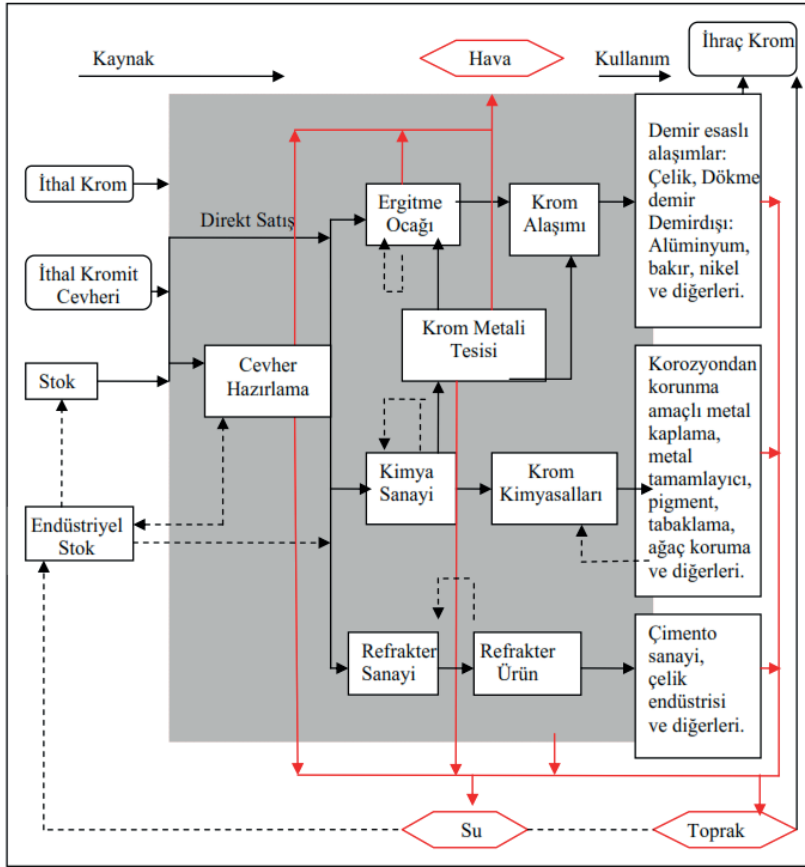
2.1.2 Kromun kullanım alanları

Krom, dericilikte, ahşap malzemelerin korumasında kullanılan kimyasallarda, metal kaplama ve birçok alaşımın yapısında, ısı değiştiricilerde korozyon inhibitörü olarak, cam malzemelerin temizliğinde, soğutma sularındaki pompaları korumada ve tekstil boyalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Kimbrough ve diğerleri,1999; Aysan, 2014).

Krom bileşiklerini kimya, metalürji ve refraktör madde üretim endüstrisi olmak üzere üç ana başlık altında toplamak mümkündür. Dünya genelinde krom cevheri üretiminin %13'ü kimya, %9'u refrakter (yüksek sıcaklıkta çalışmaya dayanabilen malzemelerde) ve %79'u metalürji sanayi kollarında kullanılmaktadır. Metalürji sanayisinde krom cevherinin en önemli kullanım alanları başta metallerin korozyon direncini yükseltmede, demir ve demir dışı alaşımların aşınma, çarpma, sürünme ve sertliğine karşı olan direncini yükseltmede kullanılmaktadır (Onuk, 2007). Refrakter sanayisinde ise, curuf direnci, termal şok dayanıklılığı, mukavemet değerinin uygunluğu, hacim kararlılığı ve yüksek sıcaklıklarda baz ve asite karşı olan dayanıklılığı sebebiyle oldukça çok tercih edilmektedir ve özellikle çelik üretimi yapılırken yüksek sıcaklıklardaki fırınların refrakterlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Onuk, 2007).

Kimya sanayisinde ise kimyasal madde olarak krom, deri tabaklanması ve pigment olarak çok miktarda kullanılmaktadır. Krom bileşikleri cam

yapımında (renk verici), inşaat endüstrisinde (pigment olarak), bilgisayar sanayisinde (manyetik depolamada), yağ endüstrisinde (antikorozif olarak), kaset, bant yapım endüstrisinde (Cr(VI) oksitin kristalize formu), seramik sırlamada, kibrit üretimi, tekstil (boya maddesi olarak) ve birçok alanda pas ve korozyon önleyici olarak kullanılır (Öztekin, 2009; Aysan, 2014). Özetle krom sanayinin birçok alanında çok farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Kromun sanayideki kullanım bölgeleri ve bu bölgelerin sanayideki döngüsü Şekil 2.3'te gösterilmiştir (Onuk, 2007).



Şekil 2.3: Kromun sanayideki kullanım bölgeleri ve bu bölgelerin sanayideki döngüsü.

2.1.3 Krom ve bileşiklerinin canlılar üzerindeki etkileri

Biyolojik özellikler açısından, Cr (III) canlıların bazı vücut fonksiyonlarında önemli bir role sahipken, Cr(VI) biyolojik sistemler için toksik bir etki göstermektedir (Güngörmüş, 2015). Yaşamın vazgeçilmez bir parçası olan Cr(III), vücuttaki enzimlerin ve hormonların yapısında bulunması hayati önem taşımakta ve hayati fonksiyonların devam edebilmesi için oldukça öneme sahiptir. Bunun bir örneği, Cr(III)'ün

memelilerde yağ ve glikoz metabolizmasını kontrol etmekten sorumlu olmasıdır (Kotas ve Stasicka 2000; Güngörmüş, 2015). Ayrıca Cr(III), insülin direncini tedavi etmek için kullanılan bir maddedir (Idachaba ve diğerleri, 2004). Diğer taraftan Cr(VI) ise toksik özelliğinden dolayı canlılar için çok tehlikelidir. Endüstride kromun yaygın bir şekilde kullanımı sonucu, önemli miktarlarda krom atıklarla çevreye atılmaktadır. Genel olarak sanayisel atık sular içerisindeki krom miktarı 0.5 ile 270 mg/L arasında değişmektedir. Endüstriyel atık sular içerisinde kromun sulu sistemlerde genel olarak en kararlı formları olan Cr(III) ve Cr(VI) iyonları bulunur. Cr(III) formu zararsızdır fakat Cr(VI) formu karsinojenik, mutajenik ve toksik özelliğine sahiptir. Bu özelliklere sahip olan Cr(VI), yer altı sularında kontaminasyona neden olan, besin zincirinde hızlı bir şekilde biriken ve deri tarafından adsorblanan çok kuvvetli bir oksidandır (Güngörmüş, 2009).

2.1.4 Cr(VI) ve kontakt dermatit

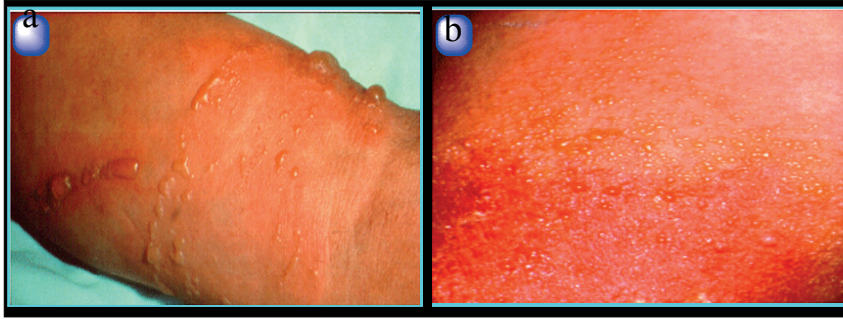
Çalışma sahalarında, kroma maruz kalan çalışanlarda en çok görülen rahatsızlıkların başında kontakt dermatit hastalığı gelmektedir. Çalışanların krom ile temas etmesi sonucu meydana gelen alerjik rahatsızlıklar, endüstrisi gelişmiş olan ülkelerde bile hala oldukça sık görülmektedir (Güngörmüş, 2015). Mesleki hastalıklar arasında yer alan krom kaynaklı kontakt dermatit hastalığı, seramik, deri kaplama, çimento ve krom kaplama gibi endüstrilerde çalışan işçiler arasında oldukça yaygındır. Kontakt dermatit, cildin belirli özel maddelerle temas ettikten sonra cilt üzerinde oluşan bir reaksiyondur. Bu reaksiyonların %20'si alerjik, geri kalan %80'i ise tahriş edici (irritan) reaksiyonlardır. Cilde hassaslaştırıcı bir madde temas ettiğinde ani bir reaksiyon olmaz; şikâyetler genellikle bir ila üç gün sonra başlar. Bir hafta ve daha sonra başlangıcı görmek nadirdir (Güngörmüş, 2015).

Kontakt dermatit hastalığının belirtileri öncelikle deride kuruma, çatlakların ve kızarıklıkların oluşumuyla başlar. Deride kaşıntı ve deri yanmalarına neden olur (Fregert ve Gruvberger, 1973). Gün geçtikçe özellikle deri üzerindeki çatlaklarda sulanmış bir görünüm oluşur. Bu belirtiler daha şiddetli hale gelir ve deri üzerinde su dolu kesecikler meydana gelir. Diğer bir ifadeyle küçük enfeksiyonlara sebep olabilir. Meydana gelen yaralar, alerjen maddeyle en çok temas eden bölgede öncelikle başlar ve hastalığın şiddetine bağlı olarak vücudun diğer bölgelerine yayılabilir. Deri üzerinde oluşan mevcut dermatitin patlaması veya kaşınması sonucu çıkan sıvının, dermatit'e sahip kişinin vücudunun başka bölgesine temas etmesi sonucu yayılmaz ve başka kişiler ile temas etse dahi temas ettiği kişilere bu hastalık bulaşmaz (Güngörmüş, 2015). Kontakt dermatit'e neden olan irritan ve alerjik malzemelere örnekler Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2: *Kontakt dermatite neden olan iritan ve alerjenler.*

İrritanlar	Alerjenler
Sabun/Deterjan	Kromat
Asit/Alkali	Biosidler
Su	Epoksi reçine
Metal işleminde kullanılan sıvılar	Kauçuk kimyasalları
Organik çözücüler	Metakrilat

Şekil 2.4(a)'da iritan etilen oksitin neden olduğu iritan kontakt dermatit, Şekil 2.4(b)'de ise alerjen bir maddenin neden olduğu alerjik kontakt dermatit hastalığıyla ilgili örnekler görülmektedir.



Şekil 2.4: a-) Etilen oksit kaynaklı iritan kontakt dermatit, b-) Alerjik kontakt dermatit.

2.1.5 Cr(VI)'nın sağlık üzerine diğer olumsuz etkileri

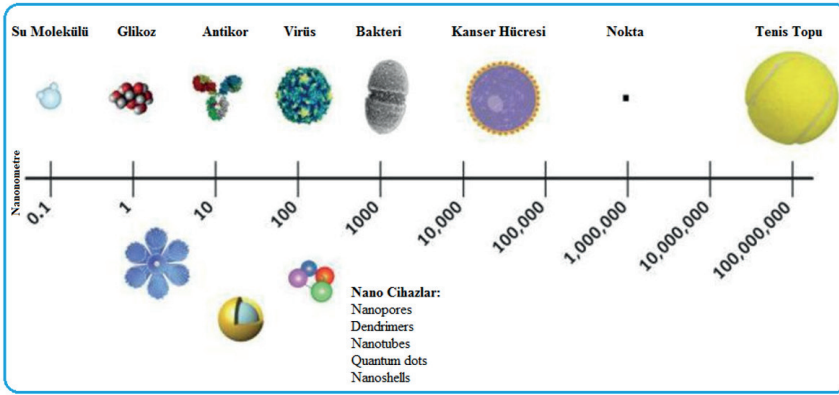
Cr(VI) biyolojik sistemler üzerinde mutajenik ve karsinojenik ve toksik özelliği olan ve deri tarafından adsorblanan çok kuvvetli bir yükseltgendir. Cr(VI)'nın toksikolojik etkisi, hem Cr(VI)'nın kendisinden hem de hücre içinde Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi sırasında oluşan serbest radikallerden kaynaklanmaktadır (Kotas ve Stasicka, 2000). Cr(VI)'nın insan sağlığı üzerindeki ciddi olumsuz etkileri nedeniyle bu konuda birçok araştırma yapılmaktadır. Kromun alerjik kontakt dermatit hastalığı dışında, kanserojen etkileri hakkındaki araştırmalar devam etmektedir. Düşük derişimlerde bile kroma uzun süre maruziyetin akciğer kanserine neden olabileceği belirtilmiş ve bu nedenle A.B.D. Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından içme sularındaki toplam krom seviyesi en fazla 100 µg/L olarak sınırlandırılmıştır (EPA, 1998). İçme sularındaki Cr(VI)'nın kanserojen etkisini görmek üzere Nasyonel Toksikoloji Programı (NTP) tarafından yapılan bir çalışmada, 20 mg ve 80 mg Cr(VI) içeren içme

sularına maruz bırakılan farelerde, oral boşluktaki ve kalın bağırsaktaki tümörleşmenin arttığı gözlemlenmiştir (Gatto ve diğerleri, 2010). Bu sonuca dayanarak Cr(VI)'ya maruz kalan insanlarda da gastrointestinal bölgedeki doku ve organlarda kanserleşme riskinin artacağı öngörülmektedir. İçme sularındaki Cr(VI)'nın olumsuz etkileri yanında solunum yoluyla vücuda alınan Cr(VI)'nın da bronşit, astım, pnömoni hastalıkları ile karaciğerde ve gırtlakta enflamasyon problemlerine ve akciğer kanseri görülme sıklığında artışlara neden olabileceği belirtilmektedir (Kotas ve Stasicka, 2000).

2.2 Nanoteknoloji

“Nanoteknoloji” terimi, Yunanca “cüce” anlamına gelen “nano” önekini temel alır. Daha doğrusu, ‘nano’ kelimesi metrenin 10^{-9} ’u veya milyarda biri anlamına gelir. Nanoteknoloji kelimesi genellikle 1 ile 100 nm arasında bir boyuta sahip malzemeler için kullanılır; bununla birlikte, bu malzemelerin boyutlarının bir sonucu olarak toplu (mikrometrik ve daha büyük) malzemelerden farklı özellikler göstermesi de doğasında bulunmaktadır (Rai ve Ingle, 2012). Bu farklılıklar fiziksel güç, kimyasal reaktivite, elektriksel iletkenlik, manyetizma ve optik etkiler içermektedir. Nanoteknoloji diğer bir ifadeyle, çeşitli yapıların, malzemelerin ve araçların moleküler düzeyde oluşturulması, işlenmesi ve manipüle edilmesi olarak tanımlanmaktadır (Balci, 2006).

Nanoteknoloji, genel olarak “yeni ve benzersiz malzeme ve ürünler yaratmak için nano ölçeğe maddenin manipüle edilmesi sanatı ve bilimi” şeklinde ifade edilir. Modern nanoteknolojinin tarihi, Richard Feynman’ın 1959’da Amerikan Fizik Derneği konferansında “Altta Çok Yer Var” dersiyle başlamıştır (Feynman, 1960; Bhateria ve Singh, 2019). Nanoteknoloji, çevre güvenliğindeki bilimsel ve teknolojik etkiler kavramında neredeyse devrim yaratmıştır. Nanoteknolojinin çevreye orantılı ve algısal olarak uygulanması, suyun iyileştirilmesi ve arıtılması için oldukça önemli hale gelmiştir. Modern nanoteknoloji, ağır metallerin ve ilgili kirleticilerin ortadan kaldırılması, patojenlerin yok edilmesi, azaltılması ve yüksek derecede toksik maddelerin en az toksik hale dönüştürülmesi gibi çeşitli mekanizmalar yoluyla suyun dekontaminasyonu için nanomateryal uygulama sağlamaktadır (Bhateria ve Singh, 2019). Benzersiz özelliklere sahip yeni sensör ve adsorbanın geliştirilmesi için nanoteknoloji çok önemli bir rol oynamıştır ve yeni bir alan açmıştır. Şekil 2.5’te nano ölçek ve nano yapılar görülmektedir.



Şekil 2.5: Nanoölçek ve nano yapılar.

Atom boyutundaki herhangi bir malzemeye müdahale etme yeteneği, şüphesiz birçok bilim dalının karşılıklı olarak etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Nanoteknolojinin kullanıldığı bilim dalları Şekil 2.6'da gösterilmiştir (Zhao ve diğerleri, 2003; Foster, 2005). Teknoloji ve bilimdeki gelişmeler ile, endüstriyel ve bilimsel süreçte mühendislik bilimleri (malzeme, bilgisayar, mekanik, elektronik v.b.) ve fen bilimlerinin (fizik, biyoloji, kimya v.b.) yapacakları disiplinler arası çalışmalar sayesinde nanoteknoloji, kullanım alternatifi oldukça fazla olan bir bilim dalı haline gelmiştir.

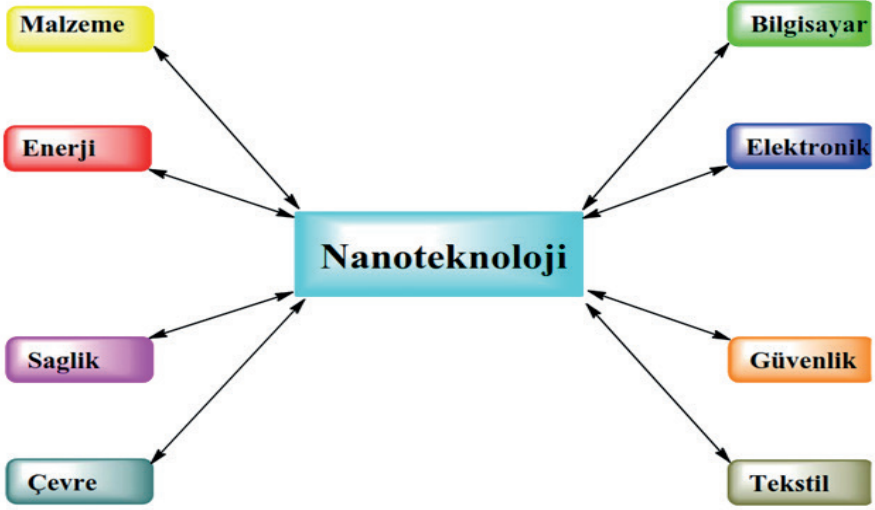


Şekil 2.6: Nanoteknolojinin etkileşimli olduğu bilim dalları.

2.2.1 Nanoteknolojinin uygulama alanları

Nanoteknoloji günümüzde, gıda sektöründen elektroniğe, malzeme biliminden biyoteknolojiye, kimyadan fiziğe birçok teknoloji ve endüstri alanında yeni malzemelerin üretilmesinde öncelikle uygulanmakta ve hayatımızın vazgeçilmezi haline gelerek önemi giderek artmaktadır. Nanoteknoloji günlük hayatımızda kullandığımız malzemelerin bir kısmında yerini almışken, bir kısmı ise problemlere çözüm olabilmek

amacıyla araştırma aşamasındadır. Nanoteknolojinin alternatif kullanım ve uygulama alanları Şekil 2.7’de göstermektedir (Aybarç, 2007).

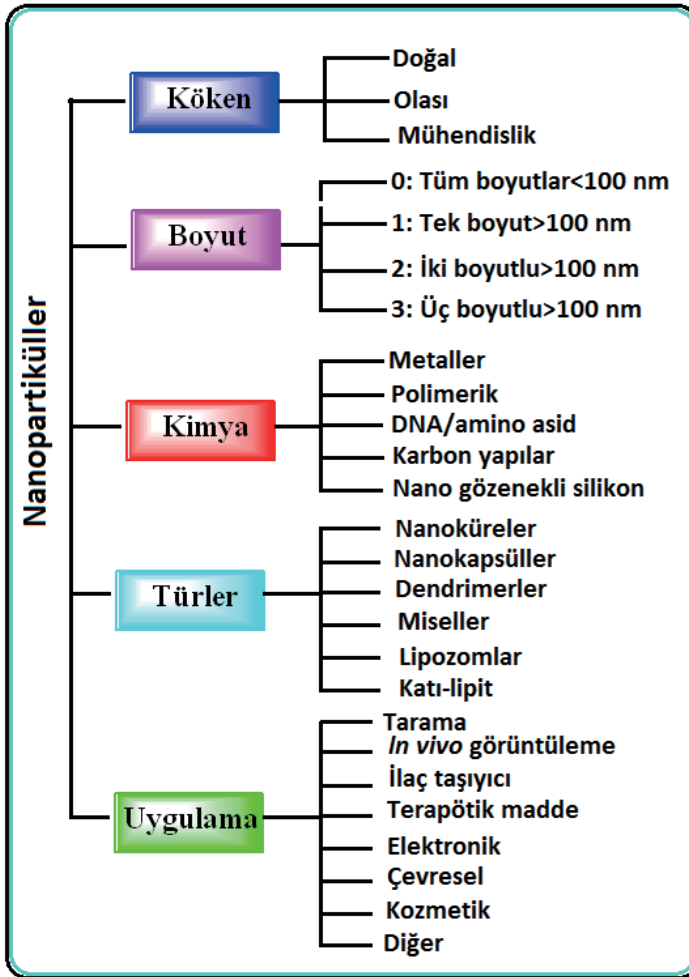


Şekil 2.7: Nanoteknolojinin alternatif kullanım alanları.

2.2.2 Nanopartiküller

Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar genel olarak nanolifler, nanopartiküller, nanotüpler, nano ince filmler veya nanokristaller gibi sınıflara ayrılmaktadır (Manivasagan ve diğerleri, 2016).

“Nanopartikül” terimi, boyutu 1-100 nm arasında bulunan nanoyapıların temel elementleri olarak tanımlanmaktadır (Bharat ve diğerleri, 2019; Sirelkhatim ve diğerleri, 2015). Diğer bir ifadeyle nanopartikül, toplu malzemelere kıyasla birçok yeni özelliğe sahip olan inorganik veya organik malzemelerden yapılmış, kullanılan terime göre 1 ila 100 nm arasında değişen çaplara sahip şeklinde ifade edilmiştir (NPS örnekleri yüzlerce nanometre boyutunda olmasına rağmen) (LaConte ve diğerleri, 2005). Nanopartiküllerin sınıflandırılması ise; kökenlerine, kimyalarına, boyutlarına, türlerine ve uygulamalarına göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırılma Şekil 2.8’de gösterilmiştir (Singh, 2016; Bulmuş, 2019).



Şekil 2.8: Nanopartiküllerin sınıflandırılması.

Metal nanopartiküller, hem temel bilimlerde yeni bir alan açtıkları hem de potansiyel teknolojik uygulamaları nedeniyle son yıllarda oldukça ilgi görmektedir. Metal nanopartiküller, genişliği, uzunluğu ve kalınlığı 1-100 nm boyutuna sahip nano boyutlu metalleri ifade etmek için kullanılır. Metal nanopartiküller, çeşitli metallerle birlikte organik ve inorganik malzemeler içeren nano ölçekli maddeden (1-100 nm) oluşmaktadır (Narayan ve diğerleri, 2019; Iravani, 2011; Murphy ve diğerleri, 2005). Bunlar geçiş metallerini, yarı iletkenleri, alkali metalleri vb. içermektedir.

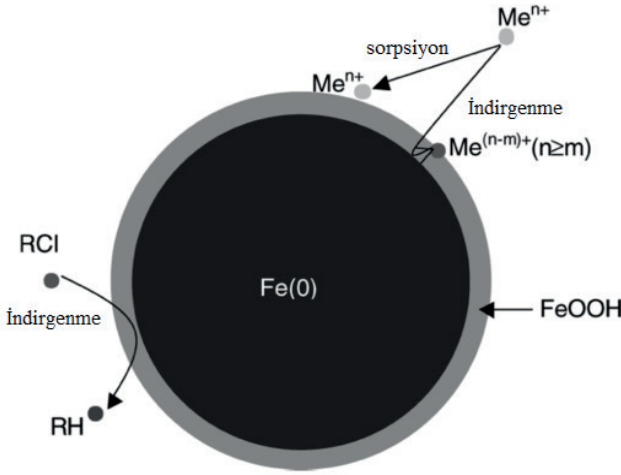
Metal nanopartiküllerden özellikle metal oksit nanopartikülleri daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yangın bir şekilde kullanılmasının sebebi, metal oksit nanopartiküllerin yapısındaki oksijenin, yapının

iyonik yapıdan kovalent yapıya geçmesini sağlamasıdır. Metal/metal oksit nanopartiküllerinin, şekil, bağlama ve boyut parametreleri çok fazla çeşitlilik gösterir; bu çeşitlilikten dolayı, metal nanopartiküller için geniş skalada üretim yapılmaktadır. Buna bağlı olarak, metal oksitlerin çeşitli özelliklere ve yapılaraya sahip olmalarından dolayı, saf maddelere göre daha kompleks olup ve doğaya göre yapılarının değişebilmeleri nanopartiküllerin sentezi için önem arz etmektedir (Ercan, 2019). Ayrıca, metal oksit nano yapıların manyetik, fiziksel ve optik özellikleri gibi yapılarındaki değişikliklerden dolayı, bu nano yapılar kullanım alanlarında da çeşitlilik göstermektedir (Ercan, 2019). Metalik nanopartiküller özellikle yüksek katalitik etkilere sahip olması nedeniyle pil yapımında, adsorpsiyon ve katalizör uygulamalarında, mühendislik alanında kullanılmaktadır.

Metal ve metal oksit nanopartiküllerden demir oksit (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), titanyum dioksit (TiO_2), bakır (II) oksit (CuO), silika (SiO_2) ve çinko (II) oksit (ZnO) gibi metal oksitler kullanım alanları bakımından oldukça fazla öneme sahiptir. Özellikle metal oksit olarak ele alınan demir oksit nanopartiküller katalitik, manyetik, yüksek elektrik ve yüksek reaktivite gibi özelliklere sahip olmaları, nitro aromatikler, böcek öldürücüler, altı değerlikli krom, arsenik, civa ve kurşun gibi ağır metal olarak bilinen kirleticileri uzaklaştırmada (Fawcett ve diğerleri, 2017) ve teknolojinin diğer birçok alanında kullanılmaktadır.

2.2.3 Demir nanopartiküller

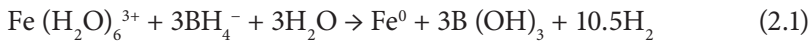
Nano ölçekli sıfır değerli metaller, yüksek indirgeme ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalarından dolayı, çevresel iyileştirme ve antimikrobiyal etki için potansiyel malzemeler olarak, son teknolojik malzemeleri temsil etmektedir (Bhateria ve Singh, 2019). 1980'lerden bu yana, nano ölçekli sıfır değerlikli metallerin sudaki kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında etkili ve redüktörler kategorisinde bulunması, araştırmacıları oldukça büyülemiştir. Demirin standart redoks potansiyeli -0.44 V 'dir ($E_0 = -0.44 \text{ V}$). Bundan dolayı, sudaki oksitlenmiş kirleticilerle reaksiyona girdiğinde oldukça etkili bir indirgeyicidir (Xue ve diğerleri, 2017). Sıfır değerli demir nanopartiküllerinin çekirdek kabuğu modeli Şekil 2.9'da verilmiştir (Li ve diğerleri, 2006).



Şekil 2.9: Sıfır değerlikli demir nanopartiküllerinin çekirdek-kabuk modeli.

Demirin çekirdek-kabuk yapıları (Şekil 2.9) ağır metal eliminasyonu ve dönüşümü için avantajlıdır. Metalik çekirdek bir elektron kaynağı olarak ve indirgeme karakteri olarak işlev görürken, oksit kabuğu kirleticileri elektrostatik etkileşimler ve yüzey kompleksi yoluyla emebilir ve uygun elektron metalik çekirdekten yüzeye geçebilir (Liu ve Zhang, 2014). Çekirdek esas olarak sıfır değerlikli demirden oluşur ve çevresel kirleticilerle reaksiyonlar için azaltıcı güç sağlar. Kabuk, sıfır değerlikli demirin oksidasyonu sonucu demir oksitler / hidroksitler içerir. Kabuk, kimyasal kompleks oluşumu (örneğin, kemisorpsiyon) için bir platform oluşturur (Li ve diğerleri, 2006).

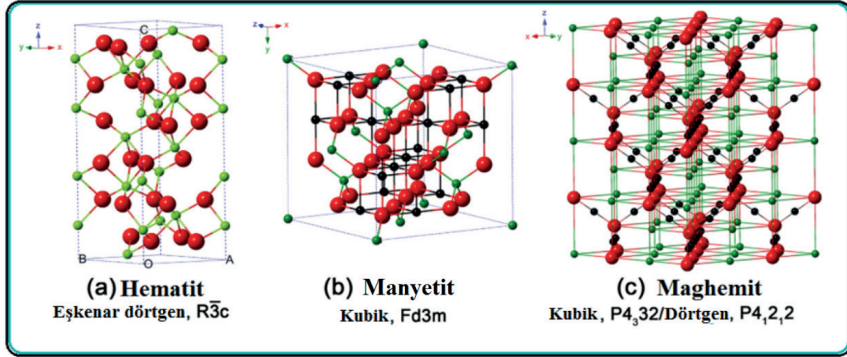
Sıfır değerlikli demirin (Fe^0) dış demir oksit ve iç çekirdeğinin kalınlığının sırasıyla 10 ve 20 nm olduğu gözlenmiştir (Tanboonchuy ve diğerleri, 2011). Kabuk esas olarak manyetit (Fe_3O_4) ve genellikle maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) veya lepidokrosit ($\gamma\text{-FeOOH}$) ile oluşur (Phenrat ve diğerleri, 2016; Hardiljeet ve diğerleri, 2013). Nano demir, hava ile temas ettiğinde oldukça reaktif olduğu için (Ali, 2016) yüzey reaktivitesi düşüktür. Demir nanopartiküller sıfır değerlikli demirin (indirgeme) ve demir hidroksitlerin (kompleks oluşumu) çift özelliklerini gösterir (Bhateria ve Singh, 2019). Aşağıdaki Denklem 2.1'deki demir nanopartiküllerinin sentez mekanizması, Fe(II) veya Fe(III) tuzunun sulu bir ortamda sodyum borhidrür ile indirgenmesini içerir.



2.2.4 Demir oksit nanopartiküller

Bilinen sekiz demir oksit arasında (Cornell ve Schwertmann, 2003), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Şekil 2.10) sıcaklığa bağlı faz geçişini içeren polimorfizmi gösterdiklerinden en çok

kabul gören adaylar olarak bulunmaktadır (Wu ve diğerleri, 2015). Bununla birlikte, bu demir oksitler, kendilerini teknik ve biyomedikal uygulamalar için popüler adaylar haline getiren benzersiz biyokimyasal, manyetik, katalitik ve diğer özelliklere sahiptir.



Şekil 2.10: Hematit, manyetit ve maghemit'in kristal yapısı ve kristalografik verileri (siyah top Fe²⁺, yeşil top Fe³⁺ ve kırmızı top O²⁻dir).

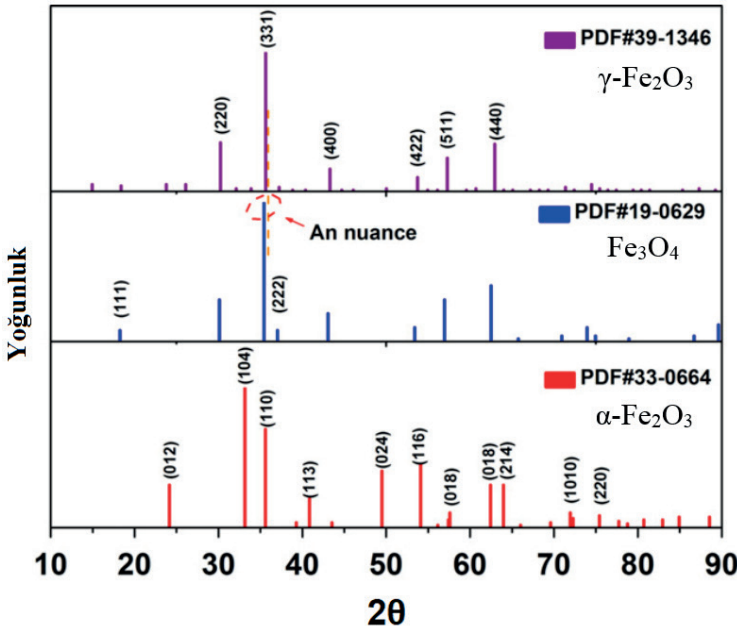
Hematit (Şekil 2.10 (a)), demir oksidin en kararlı şeklidir. Çevre dostu, toksik olmayan, biyouyumlu, ekonomik ve korozyona karşı yüksek direnci nedeniyle katalizörlerde, pigmentlerde ve gaz sensörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.10 (a)'da gösterildiği gibi, hematit, eşkenar dörtgen sistem uzay grubu R-3c'de n tipi yarı iletken özelliklere (2.1 eV bant aralığı) sahip olarak kristallendirilmektedir. Dökme hematitte, Neel sıcaklığı $T_N \approx 960$ K, Morin geçişi $T_M \approx 263$ K'de gerçekleşir. T_M 'yi aşan malzeme zayıf ferromanyettir, T_M 'den daha düşük ise malzeme anti-ferromanyettir. Morin sıcaklığı, partikül boyutundaki azalma ile azalır ve 10 nm boyutunda veya daha küçük boyutlardaki partiküller için kaybolur (Tadic ve diğerleri, 2009). Hematit nanopartikülleri oktil eter ve oleik asit ile kaplamak ve sentezlemek için çok kolay kimyasal yollar kullanılmaktadır. Morin geçişinin mevcudiyeti ve yokluğu, küçük parçacık boyutuna, yani 7-25 nm'ye bağlı manyetik karakteristiklerdeki değişiklikten etkilendiği gözlenmiştir (Bhushan ve diğerleri, 2012).

Şekil 2.10 (b)'de gösterildiği gibi manyetit, 32 adet O²⁻ iyonuna dayanan ve yön boyunca sıkıca paketlenmiş yüz merkezli kubik spinel yapıya sahiptir (Martínez ve diğerleri, 2012). Manyetit hem iki değerlikli hem de üç değerlikli demir içerdiği için diğer demir oksitlerinin çoğundan farklıdır. Manyetit, tüm Fe²⁺ iyonlarının oktahedral alanlarının yarısını kapladığı ve Fe³⁺ 'ün kalan oktahedral alanlar ve tetrahedral alanlar arasında eşit olarak bölündüğü kubik yakın paketlenmiş oksit iyonları dizisinden oluşan kubik ters spinel yapıya sahiptir (Wu ve diğerleri, 2015). Stokiyometrik manyetitte Fe(II) / Fe(III) = 1/2 dir ve iki değerlikli demirler kısmen veya tamamen diğer iki değerlikli iyonlarla (Co, Mn, Zn, vb.) değiştirilebilir. Bu nedenle,

manyetit hem n hem de p tipi yarı iletken olabilir. Bununla birlikte, manyetit, küçük bant aralığı (0.1 eV) nedeniyle demir oksitler arasında en düşük özdirençtedir (Boxall ve diğerleri, 1996).

Şekil 2.10 (c)'de gösterildiği gibi, maghemit'in yapısı kübiktir; maghemitin her birimi 32 adet O^{2-} iyonu, $21\frac{1}{3}$ Fe^{3+} iyonu ve $2\frac{1}{3}$ boş pozisyon içerir. Oksijen anyonları küp dolu bir diziye yol açarken ferrik iyonlar tetrahedral bölgeler (birim hücre başına sekiz Fe iyonu) ve oktahedral bölgeler (geri kalan Fe iyonları ve boş alanlar) üzerine dağıtılır. Bu nedenle, maghemit tamamen oksitlenmiş manyetit olarak kabul edilebilir ve 2.0 eV bant aralığına sahip n tipi bir yarı iletkendir (Wu ve diğerleri, 2015).

Hematit (33-0664), manyetit (19-0629) ve maghemit'in (39-1346) standart toz kırınım dosyalarından X-ışını kırınımı (XRD) pik çizgileri Şekil 2.11'da verilmiştir. Şekil 2.11'da görüldüğü gibi, maghemit'in ($\gamma-Fe_2O_3$) manyetit'e benzer bir kristal yapısı vardır. Maghemit'in kübik formunun difraktogramı, bir miktar daha yüksek açılara doğru kayması ile manyetitiki ile aynıdır. Tavlama işleminin, farklı kristal fazlı demir oksitlerin çoğu sentezinde önemli bir adım olması dikkat çekicidir. Tavlama işleminin oksitlenmesi veya azaltılmasıyla diğer tiplerden herhangi bir tipte demir oksit elde edilebilir. Bu nedenle, XRD modelleri manyetik demir oksit nanopartiküllerin kristal yapısını ve tiplerini belirlemek için temel bir karakterizasyon tekniğidir (Wu ve diğerleri, 2015).



Şekil 2.11: Hematit ($\alpha-Fe_2O_3$) (33-0664), manyetit (Fe_3O_4) (19-0629) ve maghemit'in ($\gamma-Fe_2O_3$) (39-1346) standart toz kırınım dosyalarından x-ışını kırınımı (XRD) pik çizgileri.

2.2.5 Demir oksit nanopartiküllerin sentez yöntemleri

Son yıllarda, demir oksit nanopartiküllerin sentezi için çok sayıda araştırma yapılmıştır ve birçok raporda şekil kontrollü, stabil, biyouyumlu ve monodispers (tüm parçacıkların kolloidal dağılımda aynı özellikte ve büyüklükte olması durumu) demir oksit nanopartikülleri üretmek için etkili sentez yaklaşımları tanımlanmıştır. Birlikte çökeltme, termal ayrışma, hidrotermal ve solvotermal sentezler, sol-gel sentezi, mikroemülsiyon, ultrason ışınlaması ve biyolojik sentez gibi en yaygın yöntemlerin hepsi yüksek kaliteli demir oksit nanopartiküllerin sentezlemek için uygulanmıştır. Bu yöntemler sulu ve susuz yollarla gerçekleştirilebilir. Sulu yaklaşımlar düşük maliyetleri ve sürdürülebilirlikleri açısından caziptir; bununla birlikte, boyut seçimi olmadan doğrudan suda çözünür monodispers manyetik demir oksit nanopartiküllerin elde edilmesinde genel bir zorluk vardır. Sulu olmayan yaklaşımlarda ise, genellikle sadece polar olmayan çözücüler içinde çözülen demir oksit nanopartiküller elde edilmiştir. Yaygın olarak kullanılan demir oksit nanopartiküllerin sentez yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

2.2.5.1 Birlikte çöktürme yöntemi

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ veya Fe_3O_4 nanopartiküllerini elde etmek için en geleneksel yöntem olarak, birlikte çökeltme yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde demir oksit nanopartikülleri, yüksek sıcaklıkta veya oda sıcaklığında oldukça bazik çözeltiler içindeki 1:2 mol oranında Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının karışımından oluşur.

Fe_3O_4 'ün çökmesinin 8 ile 14 arasında bir pH'da olması beklenir. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenecek olan nano partiküllerin şekli ve boyutu, kullanılan tuzun türüne (perkloratlar, nitratlar, sülfatlar, klorürler), ortamın pH'ına, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığına, Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının oranına ve baz çözeltisinin damlatılma hızı gibi reaksiyon koşullarına bağlıdır (Jolivet ve diğerleri, 2004; Gündoğdu, 2016). Birlikte çökeltme reaksiyonu, eş zamanlı çekirdekleşme, büyüme ve kabalaşma süreçlerini içerir (Cushing ve diğerleri, 2004). Sulu çözeltide çökeltilmiş demir oksit nanopartiküller, ayrıntılı olarak araştırılma konusu olmaya hala devam etmektedir. Metallerin sulu veya susuz çözeltiden çökertilmesi tipik olarak metal katyonlarının kimyasal olarak indirgenmesini gerektirir. İndirgeyici ajanlar, en yaygın olanları gaz halinde H_2 , çözülmüş ABH_4 (A = alkali metal), hidrazin hidrat ($\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$) ve hidrazin dihidroklorür ($\text{N}_2\text{H}_4\text{2HCl}$) olan birçok şekilde bulunur. Çözeltiden, çökeltilen metallerin türü, sadece Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} gibi geçiş metalleri iyonlarının ilk sırasını değil, aynı zamanda birçok ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalini de içerir. Birlikte çöktürme yönteminin diğer yaygın olarak kullanılan ismi ise kimyasal çöktürmedir.

2.2.5.2 Termal bozulma yöntemi

Termal bozunma, yüksek kaliteli monodispers manyetik demir oksit nanopartikülleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılan diğer bir yöntemdir. Bu yöntem yüksek kaynama noktasına sahip organik çözücülerde oleik asit varlığında demir komplekslerinin yüksek sıcaklıkta karıştırılmasına dayanmaktadır. Bu yöntemde sık kullanılan demir kompleksli hammaddeler $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (acac =asetilasetonat), $\text{Fe}(\text{cup})_3$ (cup =N-nitrozofenilhidroksilamin) veya $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 'tir. Organik fazda, bu hammaddeler dâhil olmak üzere organometalik bileşikler nispeten yüksek sıcaklıklarda (200-300 °C) stabilize ve oksidasyon sonucu eş boyutlu ve büyük oranlarda demir oksit nanopartiküller elde edilir. Termal bozunma yöntemi ile elde edilen demir oksit parçacıkları dar bir boyut dağılımına sahiptir ve sadece polar olmayan çözücüler içinde çözünebilirken yüksek oranda monodispersiyona uğramıştır.

2.2.5.3 Mikroemülsiyon yöntemi

Mikroemülsiyon tekniği istenen kalitede (boyut, şekil vb.) süperparamanyetik demir oksit nanopartiküllerin sentezi için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Mikroemülsiyonlar termodinamik olarak çok kararlıdır, bir yağ fazında dağılmış nanoboyutlu su damlacıklarından oluşur ve su/yağ ara yüzünde yüzey aktif madde molekülleri tarafından stabilize edilir. Diğer bir ifadeyle, birbirine karışmayan iki sıvının (su ve yağ) yüzey aktif madde ortamında, isotropik olarak dağılmasıdır. Bu nedenle mikroemülsiyon (yağ içinde su veya su içinde yağ) sistemi üç fazdan oluşur. Bu fazlar, yağ fazı, sulu faz ve yüzey aktif madde (bu yağ ve su fazları arasında tek bir tabaka) fazıdır. Yüzey aktif maddenin rolü, çekirdeklenme, yığılma ve büyümeyi sınırlama işlevi gören benzersiz bir mikro çevre sağlamaktır. Yüzey aktif maddelerin hidrofilik baş kısımları sulu fazda, hidrofobik kısımları yağ fazında çözünür. Nanopartikülün boyutu (1-100 nm aralığı) sürfaktan konsantrasyonu ve mikroemülsiyonun dağılmış fazının değişmesiyle değiştirilebilir (Tang ve diğerleri, 2003).

Süperparamanyetik demir oksit nanopartiküllerin sentezi, sodyum bis (2-etilheksil) sülfosüksinat, sodyum dodesil sülfat, setiltrimetilamonyum bromür, polivinilpirolidon kullanılan mikroemülsiyon ve ters muhtelif yollarla elde edilmektedir (Vidal-Vidal ve diğerleri, 2006). Yüksek oranda monodispers demir oksit nanopartiküller, aerosol-OT/n-heksan (Sodyum dioktil sülfosüksinat (Aerosol- OT)) ters misellerinin sulu çekirdeği kullanılarak sentezleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ters miseller, hidrofilik bileşikler, tuzları, vs. çözebilen sulu iç çekirdeğe sahiptir. Bu iç sulu damlacıkların boyutu, W_o parametresi ($W_o = [\text{su}] / [\text{yüzey aktif madde}]$) kontrol edilerek modüle edilmektedir (Gupta ve Gupta, 2005).

Fe^{3+} ve Fe^{2+} tuzlarının oksijensiz bir sulu çözeltisi (molar oran 2:1), n-heksan içerisinde sodyum bis (2-etilheksil) sülfosüksinat (aerosol-OT) tarafından oluşturulan ters misellerin sulu çekirdeğinde çözündürülmüştür. Kimyasal çökeltme, oksijeni giderilmiş bir sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir. Azot gazı varlığında manyetitin düşük sıcaklıkta çökeltilmesiyle daha küçük ve daha homojen partiküller hazırlanmıştır (Willard ve diğerleri, 2004).

2.2.5.4 Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal sentez yöntemi, demir oksit nanopartiküllerin, boyutu ve şekli ile manyetik özellikleri arasında önemli bir korelasyon olmasından dolayı bu yöntem oldukça önemlidir. Hidrotermal reaksiyon, çok yüksek bir basınçta (200 psi) ve sulu bir ortam içeren bir reaktör veya otoklavda yaklaşık 200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilir. Yüksek basınçlı hidrotermal yöntemler, yüksek basınçlarda ve sıcaklıklarda suyun metal tuzlarını hidrolize etme ve dehidrate etme kabiliyetine ve bu koşullarda elde edilen metal oksitlerin suda çok düşük çözünürlüğüne, metal hidroksitlerin ve oksitlerin çok düşük çözünürlüğünden dolayı süper doygunluk üretmesine dayanır. Böylece çok ince kristaller elde edilir (Tavakoli ve diğerleri, 2007). Bu teknik, iyi bir kristal şekil kazanmasına ve serbest tek kristal parçacıkların büyümesine katkıda bulunmasından dolayı hidrotermal sentez yöntemiyle demir oksit nanopartiküllerin elde edilmesinde önemli bir yer almaktadır.

2.2.5.5 Sonokimyasal yöntem

Sonokimyasal yöntem, olağandışı özelliklere sahip yeni malzemeler üretmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Ultrasonun kimyasal etkileri, akustik etki sonucunda sıvı içindeki kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve patlamadan dibe çökmesi şeklinde meydana gelmektedir. Baloncuğun patlayıcı olarak çökmesi, çöken balonun gaz fazında adyabatik sıkıştırma veya şok dalgası oluşumu yoluyla lokalize bölgeler oluşturur. Bu bölgelerde oluşan koşullar deneysel olarak 5000 K, 1800 atm basınç ve 10^{10} K/s'den fazla soğutma oranları ile belirlenmiştir (Tsai ve diğerleri, 2011). Bu koşullar, yeni fazları oluşturmak için uygundur ve topaklanma önlenmekte ve yüksek monodispersif nanopartiküllerin oluşmasına eğilimlidir.

2.2.5.6 Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, metal alkoksitlerin veya alkoksit öncüllerinin hidrolizi ve yoğunlaştırılması yoluyla metal oksidin sentezlenmesi için kullanılan sulu bir kimyasal yoldur ve oksit parçacıklarının bir “sol” da dağılımına yol açar. Daha sonra “sol”, üç boyutlu metal oksit ağının elde edilmesi için çözücü uzaklaştırılması veya kimyasal reaksiyon ile kurutulur veya

“jelleştirilir”(Ansari ve diğerleri, 2017). Su, öncüyü hidrolize etmek için çözücü olarak kullanılır, ancak hidroliz çözücü olarak asit (kolloidal jel üretmek) veya bir baz (polimerik jel formu üretmek) da kullanılabilir. Bu nedenle, istenen yapı ve bileşime sahip nano metal oksit sentezi, öncünün doğasına, iyonik mukavemete, pH ve sıcaklığa bağlıdır (Tavakoli ve diğerleri, 2007). Hidroliz ve yoğunlaşma oranları, nihai ürünlerin özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir. Daha yavaş ve kontrollü hidroliz oranları, daha küçük boyutlu nanopartiküller üretecektir. Örneğin, jellerin 400 °C’lik bir sıcaklıkta doğrudan ısıtılmasından sonra 6 ila 15 nm arasında bir boyutta γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin elde edilebileceği bildirilmiştir (Del Monte ve diğerleri, 1997). Demir oksit nanopartiküllerinin sol-jel metodu kullanılarak sentezlenmesi, ferrik nitrat, ferrik asetilasetonat ve ferrik klorür gibi demir oksit öncülerini kullanır ve demir oksit-silika bileşiği oluşturmak için bir çözücü içinde silika öncüsü ile karıştırılır. Sol-jel işlemi sırasında yaygın yüzey aktif cisminin, yani sodyum dodesilbenzensülfonatın (NaDDBS) eklenmesi, üç boyutlu jel ağı oluşturulmadan sistemin serbest enerjisinde azalma ile kararlı nano boyutta demir oksit nanopartiküller sentezlenmiş olacaktır (Hasany ve diğerleri, 2012).

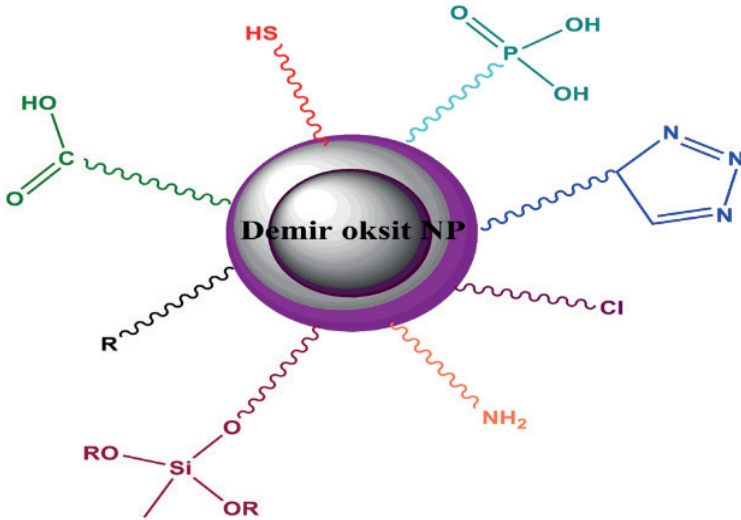
Monodispers sol-jel tekniği kullanılarak farklı demir oksit nanopartikül polimorfları ile büyük ölçekte monodispers demir oksit nanopartikülün (hematit, maghemit ve manyetit) sentezi çok düşük sıcaklıkta kurutma koşullarında küçük bir farkla elde edilebilir (Cui ve diğerleri, 2013). Son zamanlarda, Popovici ve çalışma arkadaşları, silika ıslak jellerinin susuz Fe(II) öncülleri ile emdirilmesi ve ardından jellerin etanol ile süperkritik olarak kurutulmasını içeren yeni bir sentez yolu kullanılarak demir oksit silika kompozitleri üretti (Adschiri ve diğerleri, 1992). Nanokompozitler yüksek doyumluk mıknaatıslanma değeri sergilemiştir ve oda sıcaklığında süperparamanyetiktir. Genel başarının, jelleşmeden sonra öncüllerin emprenye edilmesinden, emprenye edilmeden önce suyun etanol ile dikkatli bir şekilde değiştirilmesinden ve hidratlanmış tuz yerine susuz ferrik tuzun kullanılmasından kaynaklandığına inanılmaktadır (Lam ve diğerleri, 2008).

2.2.6 Demir oksit nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu

Demir oksit nanopartiküller büyük yüzey/hacim oranına sahip olmalarından dolayı, oldukça yüksek yüzey enerjilerine sahiptir. Bu yüksek yüzey enerjilerini en aza indirecek şekilde kümelenme eğilimine neden olmaktadır. Ayrıca, çıplak demir oksit nanopartikülleri, yüksek kimyasal aktivitelere sahiptir ve havada (özellikle manyetit) kolayca oksitlenebilir, bu da genellikle manyetizma kaybına ve dağılabilirliğe neden olur. Bundan dolayı, uygun bir şekilde demir oksit nanopartiküllerin yüzeyinin kaplanması gerekmektedir. Demir oksit nanopartiküllerin

yüzey modifikasyonları, organik bileşikler (dodesil fosfat, hekzadesil fosfat, oleik asit vb.), küçük moleküller (amino asit, sitrik asit, vitamin, siklodekstrin), yüzey aktif maddeler (merkaptopropil trietoksi silan (MPTES), p-aminofenil trimetoksi silan (APTS), 3-aminopropil trietoksi silan (APTES, CPTS vb.), polimerler (jelatin, kitosan, polimetil metakrilat (PMMA) vb.) biyolojik moleküller, inorganik bileşikler (metal, silika, sülfürler, metal oksitler vb.), silika (tetraetoksi silan (TEOS)), metal veya ametaller (gümüş, altın, paladyum, platin vb.), metal oksit (CaO, MgO, ZnO vb.) ve polimerik sentetik veya doğal bileşikler ile gerçekleşir.

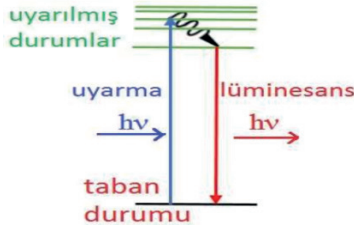
Şekil 2.12’de, demir oksit nanopartiküllerin yüzeylerine bazı grupların modifikasyonu gösterilmektedir. Özellikle silika bileşiklerinden olan alkoksisisilan ve organosilan gruplarının, demir oksit nanopartikül yüzeyine modifikasyonunun oldukça yaygın kullanıldığı bir tekniktir. Modifikasyon sırasında Si-OR grupları, demir oksit nanopartiküllerin yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla etkileşime girmektedirler. Trialkoksisisilan kullanılarak yapılan modifikasyonda ise oluşan demir oksit nanopartikül yüzeyinde aldehid, azid, amin, tiyo gibi gruplar oluşmaktadır. Ayrıca, demir oksit nanopartiküllerin yüzeyinin silika ile kaplanması, yüzeyin küçük organik moleküllere, biyomoleküllere ve polimerlere karşı seçici olmasını sağlamaktadır (Dave ve Chopda, 2014).



Şekil 2.12: Demir oksit nanopartiküllerin yüzey modifikasyonunun şematik gösterimi.

2.3 Lüminesans Kavramı

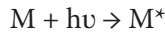
Uyarılmış bir molekül veya atom kararsız haldedir ve fazla enerjisini geri vererek temel haldeki duruma geri dönmek ister. Molekül veya atom, temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tamamını veya bir kısmını ışık yayarak atabilir ve böylece sistemde bir ışıma gözlenir. Bu şekilde meydana gelen ışık yayılması olayına genel olarak lüminesans denir (Doğan, 2010). Diğer bir deyişle, elektronik olarak uyarılmış türlerin görünür bölge, ultraviyole, infrared fotonlarının emisyonu lüminesans olarak ifade edilir. Ayrıca lüminesans, elektromanyetik ışık yayması sebebi ile ışıldama ismiyle de bilinir ve diğer elektromanyetik ışık yayan sistemlerden ayırt edici özelliği ise kaynağın ısısında bir değişme olmadan ışın yaymasıdır. “Soğuk ışık” olarak ifade edilen lüminesans bu yönüyle siyah cisim ışımasından ayrılır. Temel lüminesans oluşum mekanizması Şekil 2.13’te gösterilmiştir.



Şekil 2.13: Moleküler tabanlı uyarma-yayma mekanizması.

Moleküler lüminesans, moleküler düzeyde uyarılmış maddelerin elektromanyetik ışıyım yayması ile ilgilenir (Harris ve Bertolucci, 1989). Moleküler kemilüminesans, fosforesans ve floresans gibi optik yöntemlerde, analizi yapılacak olan analit moleküllerinin emisyon spektrumları, nitel ve nicel bilgileri verecek şekilde uyarılır. Bu yöntemler “moleküler lüminesans” olarak bilinir.

Ultraviyole–görünür (UV-vis) bölge ışınlarının çok atomlu iyonlar veya bir molekül tarafından absorpsiyonu ile molekülün değerlik elektronları veya bağ elektronları temel halden daha yüksek enerji düzeyli bir orbitale geçer ve “uyarılmış molekül (M^*)” oluşur (Saçmacı, 2016).

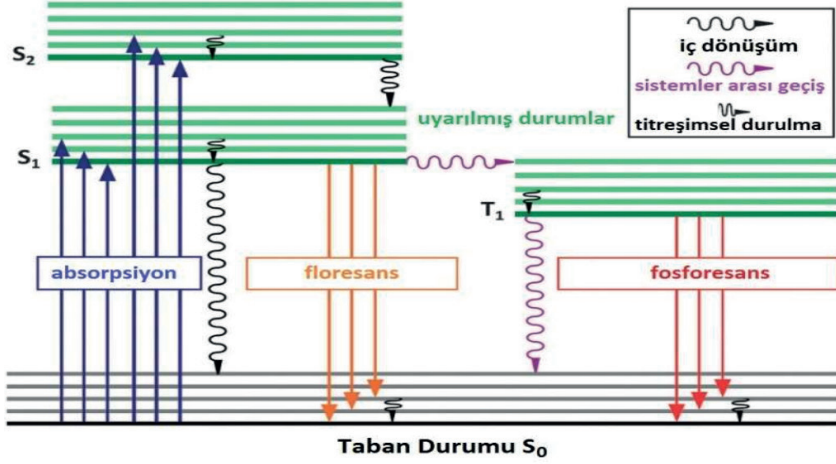


Uyarılmış haldeki molekül $10^{-8} - 10^{-9}$ saniye gibi çok kısa sürede tekrar temel haline dönmektedir ve gerçekleşen bu duruma “durulma” denir. Temel duruma dönüş ışısız veya ışımalı yolla (fosforesans veya floresans) gerçekleşebilir.



Fosforesans ve floresans, uyarılmada fotonların absorpsiyonunu,

absorpsiyon yapan türlerin uyarılmış hallerini meydana getirir. Fotonların emisyonu, uyarılmış halden temel hale geçişiyle birlikte olur ve bu olay fotoluminesans (kemilüminesans, fosforesans, floresans, gecikmeli floresans) olarak adlandırılır. Bu durum ancak ışık ile maddenin etkileşimiyle oluşabilmektedir. Şekil 2.14'te fosforesans ve floresans mekanizmaları Jablonski Diyagramı ile gösterilmiştir.

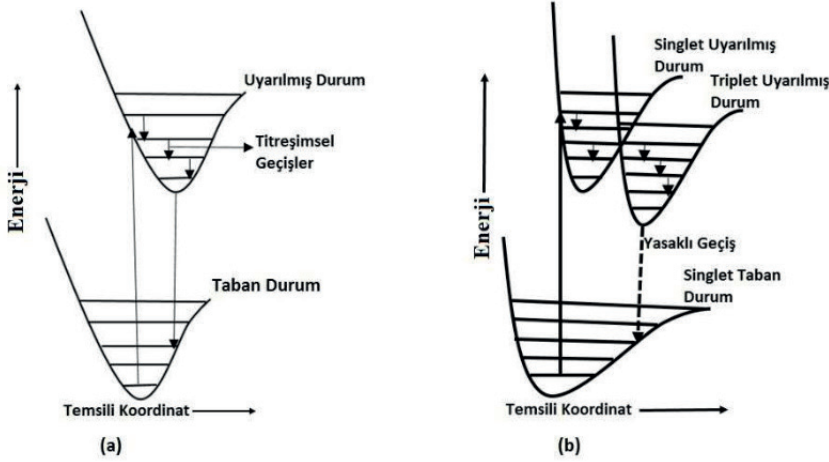


Şekil 2.14: Jablonski Diyagramı ile lüminesans olayının gösterimi.

2.3.1 Floresans

Maddenin ışık enerjisini ya da diğer elektromanyetik dalganın enerjisini absorbe ederek, elektronlarını uyarılmış elektronik enerji seviyesine çıkardıktan sonra tekrar temel hale dönerken yaydığı emisyon olayına floresans olayı olarak ifade edilir (Dincer, 2019). Molekül uygun frekanslı ışık ile uyarıldığında, Şekil 2.14 de görüldüğü gibi taban durumundan ilk uyarılmış duruma çıkar ve uyarılmış olan durumların tamamı kararsız haldedir. Molekül titreşimsel durulma ile birinci uyarılmış elektronik durumun (S_2) taban titreşimsel seviyesine ulaşır (Çoban, 2016). İç dönüşümle spin çokluğu aynı olan diğer singlet enerji düzeyine (S_1) ve titreşimsel durulmalar ile bu enerji düzeyinin taban durumuna gelir. Buradan da (S_0) taban elektronik duruma geçmesiyle birlikte floresans spektrumu elde edilir. Bu sebeple floresans aynı spin çokluğuna sahip durumlar arasında meydana gelen ışımalı geçişlerdir (Çoban, 2016). Bu geçiş izinlidir ve $\Delta S=0$ şartına uygundur. Moleküllerde elektronik dipol etkileşiminde şart olarak $\Delta S=0$ aranır. Singlet-singlet veya triplet-triplet geçişleri izinlidir. Süresi fosforesans ile kıyaslandığında oldukça kısadır ve uyarılma (eksitasyon) ortadan kalkınca floresans olayı 10^{-10} - 10^{-6} s aralığında meydana gelir (Erşan, 2011). Soğurma olayının tersi olarak floresans olayını düşünebiliriz. Aynı bileşiğin floresans ve soğurma spektrumları karşılaştırıldığında, bu

iki spektrumun birbiri üstüne binmiş bir şekilde spektrumları gözlenmez. Bu iki spektrum görüntüleri birbirinin ayna görüntüleri gibidirler. Floresans spektrumu daha uzun dalga boyunda olduğu için daha düşük enerji seviyesine sahiptir. Bunun sebebi titreşim yapabilmesi için gereken zaman (10^{-12} - 10^{-13} s); ortalama veya bozunma ömrü sürelerinden (10^{-8} - 10^{-9} s) daha kısa olmasındandır (Çoban, 2016). Artan titreşimsel enerjinin birçoğu etrafa saçılacak ve uyarılmış haldeki molekül taban durumuna geri gelecektir (Şekil 2.15 (a)).



Şekil 2.15: (a) Floresans ve (b) fosforesans için uyarılmış durumdan taban duruma geçişin şematik gösterimi (Çoban, 2016).

2.3.2 Fosforesans

Fosforesans, başka bir deyişle, farklı spin çokluklarına sahip durumlara sahip titreşimsel seviyeler arasında oluşan ışımalı geçiş tipidir (Çoban, 2016). Foton salınımı olduğu için bu geçişte de ışıma meydana gelmekte ve bu geçişi temsili olarak ifade edecek olursak $T_1 \rightarrow S_0$ veya $T_n \rightarrow S_0$ geçişlerindendir (Şekil 2.14). Geçiş yasak olduğu için molekül uzun süre uyarılmış durumda kalmaktadır. Bu sebeple floresans olayının ömrü yaklaşık olarak 10^{-6} - 10^{-9} s olurken, fosforesans ömrü 10^{-3} saniyeden birkaç saate kadar sürelerde gerçekleşebilmektedir (Çoban, 2016).

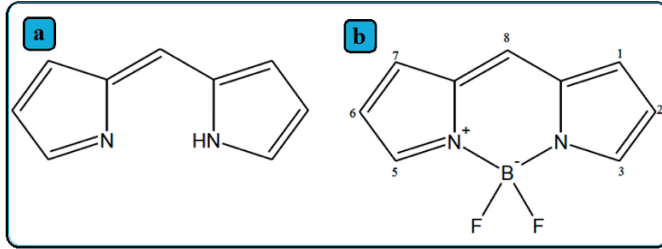
Fosforesans yarı kararlı düzey halinden taban düzeyine geçişte meydana gelmektedir. Maddelerden fosforesans özelliği gösterenlerin birçoğunun taban durumu singlettir. T ve S ise uyarılmış düzeylerdir. Işımalı geçişte S-S geçişi izinlidir. Fakat, T ve S nin potansiyel enerjileri kesişiyorsa ise T ve S' nin kesim noktası civarında molekül ışımsız geçiş yapabilmektedir (Şekil 2.15 (b)).

2.4 Organik Floresan Moleküller

Frederich Herchel tarafından 1845 yılında bulunan floresan moleküller, kimya alanına yeni bir ışık tutmuş ve oldukça dikkat çekmiştir. Bu buluştan bu yana, bilim adamları çeşitli amaçlar için yeni floresan molekülleri keşfetmek için büyük çaba harcamaktadırlar. Bodipy, floresein, rodamin, kumarin ve siyanin boya ları, metal iyonu, anyon sensörleri, protein etiketleme ajanları ve biyolojik süreçlerin izlenmesi gibi uygulamalarda kullanılan en yaygın floresan molekülleridir.

2.4.1 BODIPY bileşikleri

Bor atomu ile dipirometen ligandlarının yaptığı kompleksler bordipirometen (BODIPY) olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16: (a) Dipirometen ligandı, (b) Bordipirometen çekirdeği (BODIPY bileşiği).

1968 yılında Treibs ve arkadaşları tarafından ilk olarak BODIPY bileşikleri sentezlenmiştir ancak sentezlenen bu çekirdek kararsız olarak tanımlanmıştır (Treibs ve diğerleri, 1968). Vos ve arkadaşları tarafından 1977’de, metil grubu içeren pirol kullanılarak kararlı yapıya sahip BODIPY bileşikleri sentezlenmiştir ve daha sonra bu bileşikler üzerindeki çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 1999 yılında sentezlenen BODIPY bileşiğin spektroskopik ve kristal yapısı özelliklerinin açığa çıkarılması ile bu bileşikler yoğun ilgi görmüştür. BODIPY bileşikleri, kimyasallara ve ışığa karşı oldukça dayanıklı, yüksek kuantum verimleri ve özellikle görünür bölgedeki emisyonları sebebiyle, florofor maddeler arasında yer almaktadırlar (Özkul, 2019).

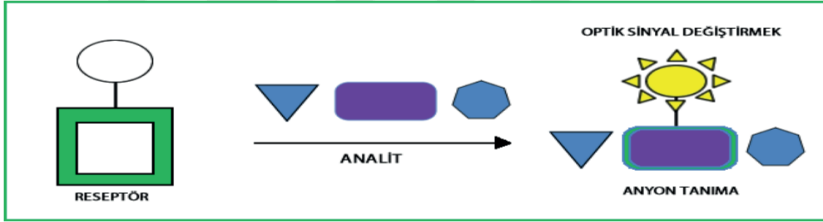
BODIPY çekirdeğinin ışıma ve soğurma özellikleri çözücü polaritesine ve pH değerine çok duyarlı olmasa da yapıya bağlanacak yan gruplar ile BODIPY çekirdeğinin foto-fiziksel özelliklerinin değiştiği gözlemlenmiştir (Küçüköz, 2016). Bu değişim genellikle yan grup ile BODIPY çekirdeği arasında gerçekleşen elektron aktarımına bağlıdır. Bu sebeple BODIPY çekirdeğine bağlanacak yan gruplar oldukça önem arz eder ve istenilen uygulama alanına göre yan grup seçimi yapılmaktadır. BODIPY çekirdeğine alıcı/verici özelliği bulunan fonksiyonel gruplar eklenerek, asit-baz ve

anyon/katyon indikatörleri olarak kullanılmak üzere birçok BODIPY bileşikleri sentezlenmiştir (Sevinç ve diğerleri, 2014; Özkul, 2019). BODIPY bileşikleri, akıllı devre anahtarları, lazer boyaları, polimerler, ışık toplama sistemleri, enerji transfer kasetleri, boyar madde ile duyarlaştırılmış güneş pilleri gibi birçok alanda kullanımları bulunmaktadır.

2.5 Sensörler

Hissetmek anlamına gelen sensör kelimesi, İngilizce “to sense” kelimesinden gelmektedir. Türkçede ise sensör kelimesi yerine duyurga veya algılayıcı kelimeleri kullanılmaktadır (Işık, 2013). Sensörler, dışarıdan gelen bir uyarıyı (nem, ses, ışık, ısı, kuvvet, basınç, uzaklık, pH, ivme ve elektrik gibi kimyasal ya da fiziksel büyüklükleri) ölçülebilen ve işlenebilen elektrik sinyallerine dönüştürür.

Çevredeki bir uyarıcıdan gelen fiziksel ve kimyasal uyarıları hassas bir şekilde algılayıp ölçülebilen niceliklere ve genellikle elektriksel sinyallere çeviren elektronik devre elemanlarına sensör adı verilir (Orman, 2014). Sensörler, kimya, biyoloji, fizik, tıp, mühendislik gibi bilim dalları vasıtasıyla, maddelerin seçicilik özellikleri ve elektronik tekniklerin birleştirilmesiyle geliştirilen aygıtlardır (Gürdal, 2000). Genel olarak bir sensörün çalışma mekanizması Şekil 2. 17’de verilmiştir (Aydın, 2018).

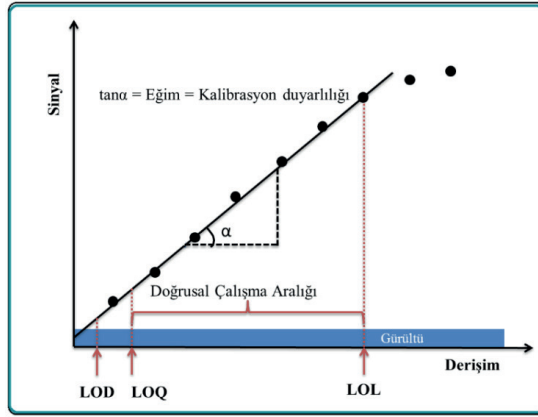


Şekil 2. 17: Genel olarak bir sensörün çalışma mekanizması.

Sensörler, fiziksel çevreyi ve endüstri ile ilgili işleri hedefleyen elektrikli/elektronik cihazları ve aletleri birbirine bağlayan bir köprü görevi görür. Endüstriyel proses sürecinde görüntüleme ve koruma gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Şimdi bile, yüzlerce tip sensörün çok farklı çalışma sahalarında kullanıldığı söylenebilir. Örneğin; sensörler, video kamera ve fotoğraf makinesi gibi sayısal (dijital) görüntüleme aygıtlarında, görüntü bilgilerini algılayan ve elektronik ortamda işlenebilir sinyallere dönüştüren temel öğelerdir (Pohanka ve diğerleri, 2007). Günlük hayatımızda sıcaklık sensörleri buzdolaplarını açıp kapatıyor, basınç sensörleri otomobillerde ve başka yerlerde yağ basıncını gösteriyor ve fotosensörler şehir ışıklarını açıp kapatıyor (Nagl ve Wolfbeis, 2008). Teknolojideki hızlı gelişmeler, insanlığa her gün yeni bir buluş veya yeni bir uygulama geliştirmede fikir ve kolaylık sağlamaktadır (Ahmed, 2018).

Sensörlerin performansı doğruluk, cevap süresi, tekrarlanabilirlik, kesinlik, çalışma aralığı, sağlamlık, seçicilik, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, kararlılık, hassasiyet (duyarlılık) ve ucuzluk gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir (Topçu, 2017). Bu parametrelerin önemini kısaca açıklamak gerekirse;

- Doğruluk, elde edilen deneysel sonuçların gerçek değerle veya doğru olarak kabul edilen değerle tam olarak aynı şekilde yakınlığını ifade eder. Doğruluk ölçüsü, hatanın bir büyüklüğüdür. Geliştirilen yöntemin doğruluğu tanık tayin alınarak belirlenebilir. Tanık tayin belirlenirken, analitsiz matris kullanılır ve tüm analiz adımlarına tam olarak uygulanır.
- Hassasiyet (duyarlılık), analit derişimindeki küçük değişiklikleri kaydetme kapasitesidir. Kalibrasyon grafiğinin eğimi (Şekil 2.18) olarak da bilinen kalibrasyon duyarlılığı, analit konsantrasyonundaki birim değişikliğe karşılık gelen sinyal şiddeti değişikliğidir (Topçu, 2017). Yüksek hassasiyet, kalibrasyon eğrisinin dik olmasıyla ilgilidir (bu nedenle eğim yüksektir). Sensörlerin, analit konsantrasyonunu belirlemede yüksek hassasiyete sahip olmaları gerekir.



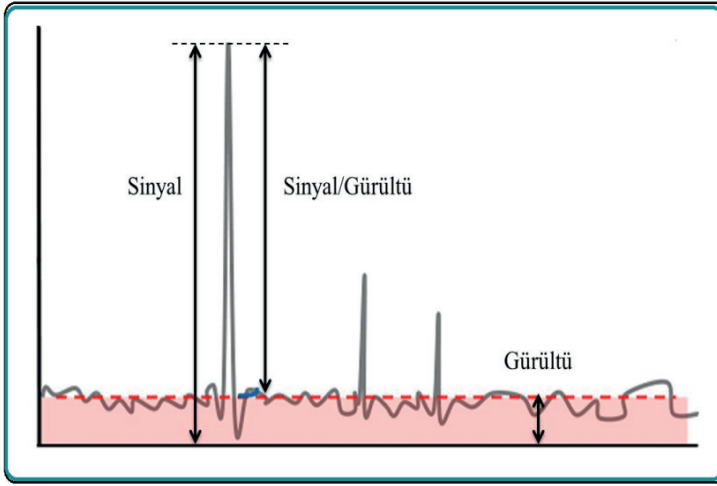
Şekil 2.18: LOD, LOQ, LOD ve doğrusal çalışma aralığını gösteren kalibrasyon grafiği.

- Teşhis (gözlenebilme) sınırı (Detection of Limit: LOD), analit sinyalinin gözlenebildiği fakat kabul edilebilir doğruluk ve kesinlikte analit tayin sınırları içerisine girmeyen en düşük konsantrasyondur. Alet ile yapılan analiz işlemlerinde bilinen en düşük konsantrasyonda analit içeren numunenin tespit sonuçları, tanık sonuçlarıyla karşılaştırılmasıyla yani sinyal/gürültü (Signal/Noise: S/N) oranı (Şekil 2.19) ile belirlenir (Topçu, 2017). Genellikle S/N oranının 3 katıdır; gürültünün standart sapmasına dayanır. Gözlenebilme sınırı aşağıdaki Denklem 2.2 yardımıyla bulunur.

$$LOD = \frac{3\sigma}{k} \quad (2.2)$$

Burada: k, kalibrasyon eğrisinin eğimi değerini, LOD gözlenebilme limitini ve σ sensörün şiddetinin standart sapmasını ifade etmektedir. LOL, doğrusallık Limiti ve LOQ ise tayin alt sınırı ifade etmektedir.

- Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu üst ve alt konsantrasyonları içeren konsantrasyon aralığı doğrusal çalışma aralığı (Linear range) olarak tanımlanır. Doğrusal çalışma aralığının alt sınırı genellikle algılama (tayin) sınırı olarak kabul edilmektedir. Aralığın üst sınırı, analitik sinyalin veya kalibrasyon grafik eğiminin belirli bir miktarı doğrusal ilişkiden sapmaya başladığı konsantrasyondur.



Şekil 2.19: Sinyal/Gürültü, sinyal ve gürültünün bir spektrum üzerinde gösterilmesi.

- Cevap süresi, sensörün analiz yapılacak analitin (maddenin) bulunduğu ortama temas ettirildiği andan sensör sinyalinin kararlı hale geldiği ana kadar geçen süre olarak ifade edilir. Diğer bir ifadeyle, analitin sıfır derişimindeki değerden, analitin herhangi bir derişim basamak değerine tepki (cevap) verme süresidir. Bütün çalışmalarda ve özellikle çok sayıda numunenin bulunduğu çalışmalarda yapılacak olan analizlerde çok kısa sürede elde edilen sonuç büyük önem arz ettiğinden genel olarak sensörlerin cevap süresinin kısa olması istenilmektedir.
- Tekrarlanabilirlik, sensörlerde tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmesinde kullanılan analitin saflık düzeyi, kararlılığı ve aktivitesi büyük önem taşımaktadır. Ancak karakteristik özellikleri çok iyi bilinen analitin kullanılması durumunda

bile çalışma koşulları ve ortam açısından beklenen niteliklerde büyük farklılıklar gözlenebilir. Bu nedenle elde edilen sensör ile tekrarlanabilirlik denemelerinin yapılması gerekmektedir.

- Kesinlik, ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani aynı şekilde elde edilen sonuçların birbirine yakın olduğunu gösterir. Kesinlik, tekrarlanan ölçümlerle kolayca belirlenebilir. Tasarlanan sensör ile yapılan ölçümlerin tekrarlanabilir olması çok önemlidir.
- Sağlamlık, kararlılık; yöntemin bazı parametrelerdeki küçük değişikliklerden etkilenmeme kapasitesidir. Bu parametreler kullanılan malzemenin nemi, sıcaklığı, pH'ı, fiziksel dayanımı gibi faktörlerdir. Bu tür faktörlere karşı kararlı olan sensör genellikle hem fiziksel hem de mekanik olarak sağlamdır.
- İdeal bir sensör sadece hedef analitin konsantrasyonundaki değişikliklere cevap vermeli ve diğer türlerin varlığından etkilenmemelidir. Bunun için seçicilik, numunede bulunan matriks ortamındaki analit miktarının kesin ve doğru belirlenmesidir. Yalnızca analite duyarlı ve örnek matristeki kimyasal bileşenlerden hiçbirinden etkilenmeyen seçicilik, ideal sensörler için en önemli özelliklerden biridir. Genel olarak, bir sensörün seçiciliği, analit ile girişim yapan maddenin aynı sinyali verdiği konsantrasyonlarının karşılaştırılmasıyla elde edilir.
- Doğrusallık, analitin artan konsantrasyonuna karşı aletin cevabı (sinyal) grafiğe geçirildiğinde oluşan doğrudaki (kalibrasyon eğrisi), noktaların mümkün olduğunca elde edilen doğru üzerinde olmasıdır.

Son yıllardaki araştırma eğilimleri, büyük ölçüde çevresel değişikliklere cevap verebilecek akıllı fonksiyonel materyaller olarak bilinen sensörlere odaklanmıştır. Moleküler dünyada bilginin makro dünyaya transferi, moleküler türlerden kaynaklanan sinyallerle gerçekleşir (Bekar, 2019). Bu sinyallerin sensör uygulamalarında ticari cihazlara aktarılmasında kullanılan çeşitli yöntemlerin çoğu optik (UV-Vis, floresans, vb.), kromatografik ve elektrokimyasal (potansiyometrik ve amperometrik) yöntemler içermektedir (Zor, 2012). Sensörler dönüştürücü yapılarına ve çalışma prensiplerine göre kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki gruba ayrılır.

2.5.1 Fiziksel sensörler

Herhangi bir fiziksel (basınç, sıcaklık, manyetik özellik, vb.) değişimi tespit eden veya algılayan ve bu değişikliği elektrik sinyaline dönüştüren sensörlere, fiziksel sensörler denir. Başka bir şekilde tanımlayacak olursak,

kimyasal reaksiyon olmadan, iletkenlik, refraktif indeks, emilim, kütle ve sıcaklık gibi değişimlerin ölçümü şeklinde ifade edilir. Fiziksel sensörler, genel olarak termal, basınç ve manyetik sensör olarak üç gruba ayrılır.

2.5.1.1 Manyetik sensörler

Manyetik sensörler, tel bobin içinden akım geçirerek oluşan manyetik alan ile bobin içerisinde meydana gelen hareket ve çevresine yaklaştırılan metallerin, bobinin indüktans direncini değiştirme prensibi kullanılarak geliştirilmiştir. Manyetik sensörlerin, cep telefonundan otomotiv endüstrisine, güvenlik gerektiren alanlarda metallerin (bıçak, silah gibi) aranmasından, sanayide kontrol ve kumanda sistemlerine kadar çok geniş bir uygulama alanı bulması bu sensör sınıfı üzerine olan ilgiyi artırmaktadır.

2.5.1.2 Termal sensörler

Çevredeki ısı değişikliklerini tespit etmek için kullanılan termal sensörlerin çalışması, ısıya duyarlı malzemelerin elektrik direncini değiştirme ilkesine dayanmaktadır. Başka bir ifadeyle termal sensörler; bir nesnenin yerleştirildiği veya dağıtıldığı bir ortamda, sıcaklığa duyarlı maddelerin elektrik direnci değişimlerinin ölçülmesine dayanır. Termal sensörler genellikle oksitlenmiş nikel, manganez, kobalt, bakır gibi karışımlardan veya yarı iletken malzemeler kullanılarak üretilir (Yanmaz, 2018).

2.5.1.3 Basınç sensörleri

Basınç sensörleri, sıvı ve gazlar üzerindeki fiziksel kuvvet veya basınç değişikliklerini algılayarak elektrik sinyallerine dönüştürür. Bu sensörler, hız, su seviyesi, gaz akışı ve yükseklik gibi diğer değişkenleri ölçmek için sistemlerde kullanılabilir. Bir basınç sensörü (algılayıcı), uygulanan basınca veya kuvvete ilişkin bir sinyal üretir. Basınç sensörleri birçok günlük uygulamada izleme ve kontrol için kullanılır (Yanmaz, 2018).

2.5.2 Kimyasal sensörler

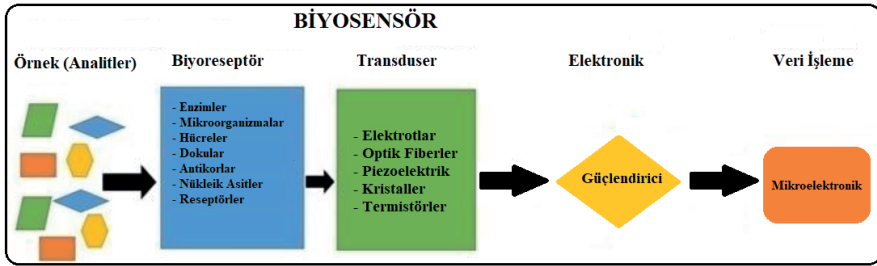
1991 yılında, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından kimyasal sensörü, belirli bir örnek bileşenin konsantrasyonundan toplam kompozisyon analizine kadar kimyasal bilgileri analitik olarak faydalı bir sinyale dönüştüren bir cihazdır şeklinde tanımlamıştır (Gründler, 2017). Kimyasal bilgi, maddenin fiziksel özelliğinden ve analitin kimyasal reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Bazı sensörler bir çeşit ayırıcı içerebilir. Bunlar bazen seçici tabakalardan bazen membranlardan oluşur. Bir sensörün transdüser kısmındaki kimyasal bilgiler, cihaz tarafından ölçülebilen yararlı bir analitik sinyale dönüştürülür ve transdüser

seçicilik göstermez (Bekar, 2019). Kimyasal sensörlerin reseptör kısımları seçicilikten sorumludur ve çeşitli prensiplere dayanabilir (Hulanicki ve diğerleri, 1991). Bir kimyasal sensör, bir dönüştürücü eleman ile birleştirilmiş bir kimyasal tanıma bölümünden oluşur. Sensörün reseptör kısmındaki kimyasal bilgi, dönüştürücü tarafından ölçülebilen bir enerji formuna dönüştürülür (Zor 2012). Literatürlerdeki kimyasal sensör için diğer bir tanım ise; ölçülecek numunenin özel olarak ayarlanmış çözelti konsantrasyonundan yararlanarak oksidasyon / redaksiyon, reaksiyon hızı, pH miktarı gibi parametreler hakkında elde edilen bilgileri analitik bir sinyale dönüştüren sistemlerdir. Kimyasal sensörlerin bileşimi ve içeriği, tepki süresi duyarlılıkları ve ölçümlerin seçiciliği gibi parametrelerin özelliklerini belirlemek için çok önemlidir. Bu nedenle, yüksek verimlilik elde etmek için, analiz edilecek madde için seçilen kimyasal sensörlerin belirlenmesinde çok dikkatli çalışmak gerekir (Yanmaz, 2018).

Kimyasal sensörlerin çok yaygın bir şekilde kullanılmasının başlıca nedenleri, kararlılık, tekrarlanabilirlik, duyarlılık, seçicilik özelliklerine sahip geniş ölçüm aralıkları, hızlı cevap, uzun ömür gibi özellikler şeklinde sıralanabilir (Aydın, 2018). Kimyasal sensörleri çok farklı sınıflandırmak mümkündür. Genel olarak optik sensörler, gaz sensörleri, elektrokimyasal sensörler ve biyosensörler yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.5.2.1 Biyosensörler

Biyosensör, örnek numune içindeki analit konsantrasyonunu veya aktivitesini belirlemek için transdüserle biyoreseptörün birleşimini içeren cihazı ifade etmektedir (Rustagi ve Praveesh Kumar 2013). Biyosensörlerde hedef analitin derişimi, transdüserden biyoreseptörün özgülüğü ve derişimi ile orantılı olarak elde edilen sinyal ile belirlenir (Özoğlu, 2019). Bu sinyal; proton derişimindeki değişiklikler, oksijen veya amonyak gibi gazların salınması veya oksidasyonu (yükseltgenmesi), ısı emisyonu, reflektans ya da absorbsiyon, ışık emisyonu veya kütle değişikliğinin sonucu olarak oluşmaktadır. Sinyal, dönüştürücü tarafından ışık absorbsiyonu, sıcaklık, değişimi, potansiyel, akım gibi ölçülebilir cevaplara veya termal, optik, elektrokimyasal veya piezoelektrik kütle artışına dönüştürülebilmektedir. Sinyal, gelecekteki çalışmalar için depolanabilmekte, işlenebilmekte ve güçlendirilebilmektedir. Prensip olarak operasyonel bir biyosensör üretmek için herhangi bir reseptör, uygun olan herhangi bir transdüserle birleştirilebilir (Aykut ve Temiz, 2006; Özoğlu, 2019). Biyosensörlerin çalışma prensibi şematik olarak Şekil 2.20.'de gösterilmektedir (Velasco-Garcia ve Mottram, 2003, Özoğlu ve diğerleri, 2017; Özoğlu, 2019).



Şekil 2.20: Biyosensörlerin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi.

Biyosensörler temel olarak transdüser ve biyoreseptör olmak üzere iki ana bileşenden oluşur. Biyosensörlerin transdüser kısmı; sinyalin, tanımlayıcı sistemin (biyoreseptörlerin) çıkış alanından genel olarak elektriksel alanına iletilmesini sağlamaktadır (Thévenot ve diğerleri, 2001). Biyoreseptör kısmı, analitin tespitinden ve büyük ölçekte sensörün hassasiyet ve spesifikliğınden sorumlu olan kısımdır. Biyoreseptörler, belirli bir substrata bağlanabilir özelliğe sahip olup biyoaffinite, tüm hücre ve enzim temelli olmak üzere üç grup altında toplanmaktadır (Mehrvan diğerleri, 2000; Thakur ve Ragavan, 2013; Özoğlu, 2019).

2.5.2.2 Gaz sensörleri

Gaz sensörleri, esas olarak seramik malzemelerin kullanımı ile oluşturulan sensörün karakteristik özelliğine göre bulundukları ortamdaki uygun gazların varlığını tespit etmek için kullanılan gaz saptama aygıtlarıdır (Elbeyli ve diğerleri, 2014). Gaz sensörleri, günlük hayatımızda oldukça önem taşıyan kimyasal sensörlerden biridir. Temel prensip olarak gaz sensörleri, sulu çözelti içinde çözülmüş gazların konsantrasyonlarının ölçülmesine dayanır. Gaz parçacıkları seçici membran içinden geçtiğinde, membranın bulunduğu çözeltisindeki değişim, elektrot tarafından tespit edilir ve ölçüm sağlanır (Yanmaz, 2018). Gaz sensörleri; gaz kaçaklarını tespit etmek için fabrikalarda, laboratuvarlarda, hastanelerde çalışan personelin iş sağlığı ve güvenliğinin sağlanmasında, çevre kirliliğı ve taşıt emisyon ölçümlerinde ve bunun gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

2.5.2.3 Elektrokimyasal sensörler

Elektrokimyasal sensörler için literatürlerde farklı tanımlar bulunmaktadır. Fakat IUPAC tarafından literatürde belirtilen tanımlama ise; Kimyasal bileşiklere veya iyonlara seçici ve tersinir bir şekilde yanıt veren ve konsantrasyona bağlı elektriksel sinyaller üreten küçültülmüş cihazlara elektrokimyasal sensörler denir (Cammann ve diğerleri, 1991). Elektrokimyasal sensörler, ilk olarak 1950'li yıllarda kapalı ortamlarda yanıcı ve zehirli gazları tespit etmek için kullanılırken, 1980'li yılların ortalarında

daha minimize edilmiş yüksek seçiciliğin ve duyarlılığın yanında birçok farklı zehirli gaz için uygulama alanı oluşturmuştur (Topçu, 2017). Elektrokimyasal sensörler, en eski ve en geniş kimyasal sensör grubudur. Bu sensörlerin birçoğu geliştirilmektedir ve bazıları ticari olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal sensörlerin bileşenlerinin yapısı, fiziksel boyutu ve şekli nedeniyle farklı kullanım alanlarının yanısıra seçicilik, hassasiyet, tepki süresi, duyarlılık ve çalışma ömrü birbirine göre farklılık göstermektedir.

Elektrokimyasal sensörler voltametrik, kondüktometrik, potansiyometrik ve amperometrik olarak sınıflandırılır. Voltametrik sensörler endüstri ve araştırma açısından önemli türleri belirlemek amacıyla indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu koşullar altında, akım ölçerek analit derişimini belirlemek için kullanılır. Kondüktometrik sensörler, elektrik akımını iletme için elektrolit çözeltilerden yararlanılarak oluşturulmuş, iki elektrot arasındaki çözeltinin yük taşıma kapasitesine bağlı olarak geliştirilen sensörlerdir (Topçu, 2017). Potansiyometrik sensörler, çalışan elektrot ile referans elektrot arasındaki akımın çok az veya hiç akım olmadığı sistemlerde derişim farklılıklarına bağlı olarak değişen gerilimin ölçümü esasına dayanır. pH ve tek değerlikli iyonlara duyarlı cam elektrotlar, katyon veya anyon duyarlı iyon seçici elektrotlar ve amonyak veya karbondioksit gibi gaz duyarlı elektrotlar kullanılan temel sensörlerdir (Cattrall, 1997). Amperometrik sensör ise, kandaki oksijenin ölçümü için kullanılan Clark oksijen sensörü, en eski amperometrik sensördür ve çalışma elektrotunda indirgenen veya yükseltgenen elektro aktif türlerden gelen akımı ölçerek analitin derişiminin belirlenmesi esasına dayanır (Stetter ve diğerleri, 2003).

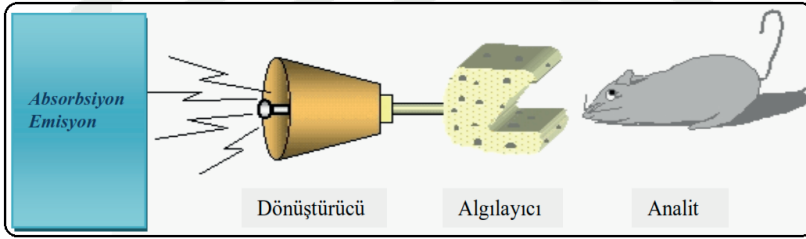
2.5.2.4 Optik sensörler

Optik sensör, ışık ışınlarını elektronik sinyallere dönüştüren bir cihazdır. Bir fotoğraf direncine benzer şekilde, ışığın fiziksel miktarını ölçer ve enstrüman tarafından okunan bir forma dönüştürür. Optik sensörün özelliklerinden biri, bir veya daha fazla ışık demetinden gelen değişiklikleri ölçme yeteneğidir. Bu değişiklik çoğunlukla ışığın yoğunluğundaki değişikliklere dayanır (Ahuja ve Parande, 2012). Kullanılan ışık kaynakları UV ve IR elektromanyetik ışıma bölgesindeki dalgalardan oluşur. Optik sensörler ya tek nokta yönteminde ya da nokta dağılımı ile çalışabilir. Tek nokta yöntemi ile sensörü etkinleştirmek için tek faz değişikliği gerekir. Dağıtım kavramı açısından, sensör uzun bir dizi sensör veya tek bir fiberoptik dizi boyunca reaktiftir.

Günümüzde Optik Sensörler, kalite ve proses kontrolü, medikal teknolojileri, meteoroloji, görüntüleme ve uzaktan algılama gibi çok sayıda araştırmada ve ticari uygulamada kullanılmaktadır. Birçok optik sensör türü vardır; bunlardan birçoğu lazer, görüntüleme sistemleri ve/veya fiber

kullanımına dayanmaktadır. Ayrıca meta malzemeler, mikro ve nano yapıları malzemeler gibi yeni malzemeler kullanılarak veya THz radyasyonu gibi yeni frekans bantları kullanılarak daha gelişmiş algılama sağlayan yeni sensör yöntemleri sürekli olarak geliştirilmektedir.

Optik sensörler, kolayca minyatürize edilebilmeleri ve az yer kaplayan ve aynı zamanda elektriksel girişimi önleyen ve fotometrik ölçümlerin basitliğini kullanan sistemler olduğu için son 20 yıldır önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir (Bekar, 2019). Bir optik sensörün çalışma prensibi Şekil 2.21’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.21. Optik sensörler tanıma süreci.

Çoğu optik kimyasal sistemlerde renkli kompleksleşme ya da uygun bir polimerik membran içerisine gömülmüş redoks reaktifleri kullanılmaktadır (Rasooly Avraham, 2015). Bir analit varlığında tersinmez cevap üretenler “prob”, eğer sinyal tersinir ve sürekli ise “sensör” olarak adlandırılmaktadır.

Optik ölçüm teknikleri genel itibarıyla aşağıdaki gibidir;

- Genlik Değişimi Tabanlı Olanlar
 - ▶ Floresans, luminesans
 - ▶ Kırılma indisi
 - ▶ Absorpsiyon
 - ▶ Saçılma:
 - ▶ Absorpsiyon/floresansın spektral bağımlı farklılıkları;
- Polarizasyon Değişiklikleri
- Zamana Bağlı Değişimler
- Faz Değişiklikleri – İnterferometridir.

Fiber optik ve absorpsiyon spektroskopisine dayanan, biyomedikal ve çevresel izlemeden endüstriyel proses kontrolüne kadar çeşitli birçok uygulamalarda kimyasal sensör rapor edilmiştir (Khetani ve diğerleri, 2013). Çeşitli uygulamalarda, analit doğrudan kendi içsel emilimini ölçerek veya seçiciliği/duyarlılığı artırmak için bir reaktif kimyası gibi bir transdüksiyon

mekanizması dâhil edilerek ayarlanabilmektedir. Performans ve fiziksel gereksinimler, kullanım amacına bağlı olarak bir cihaza yerleştirilir. Kimyasal deneysel süreçlerin izlenmesi ve analitik verilerin uzun vadeli kalitesinin güvence altına alınması gibi uygulamalar da çok önem arz etmektedir (Burgess, 1995).

2.6 Adsorpsiyon

Bir katı yüzeyine molekül, atom ya da iyonların tutunması olayına “adsorpsiyon”, yüzeye tutunan bu taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına “desorpsiyon”, katı maddelere “adsorbent veya adsorban (adsorplayıcı)”, katı yüzeyde tutunmuş olan maddeye ise “adsorbat (adsorplanan)” denir (Çalışkan, 2018).

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olmakla birlikte, kirletilmiş sulu ortamdan kirleticileri uzaklaştırmak için en yaygın kullanılan teknolojilerden biridir, çünkü basit tasarım, düşük fiyat, kolay bakım ve yüksek verimlilik gibi birçok avantajı vardır (Wang ve Zhuang, 2019).

Su ve atık su arıtımı için adsorpsiyonun önemi, su kütlelerinde farmasötikler ([eczacılık ile ilgili](#)) ve kişisel bakım ürünleri (PPCP’ler) gibi ortaya çıkan yeni kirletici maddelerin varlığı da göz önüne alındığında daha da çok artmaktadır (Li ve diğerleri, 2013). Çevresel adsorpsiyon literatüründe, su kirleticileri genel olarak altı gruba ayrılmaktadır: (i) ağır metaller, (ii) fenolikler, (iii) boyalar, (iv) pestisitler, (v) kişisel bakım ürünleri ve (vi) diğerleri (hidrokarbonlar, inorganik anyonlar vb.) dir. (Tan ve Hameed, 2017). Bu kirleticiler çeşitli konsantrasyonlarda su ve atık su içinde çözülmüş olarak bulunur. Bu çözülmüş kirleticilerin uzaklaştırılması için çok çeşitli özelliklere sahip çok sayıda katı adsorban maddeler her geçen gün geliştirilmiştir veya geliştirilmektedir.

2.6.1 Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon olayı, çözülmüş parçacıklar ile yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon (veya van der Waals adsorpsiyonu) ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç şekilde gerçekleşebilmektedir. Bu üç tip adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyonun gerçekleştiği sistemlerde birlikte veya ard arda görülebilir (Türkyılmaz, 2011).

2.6.1.1 Kimyasal adsorpsiyon

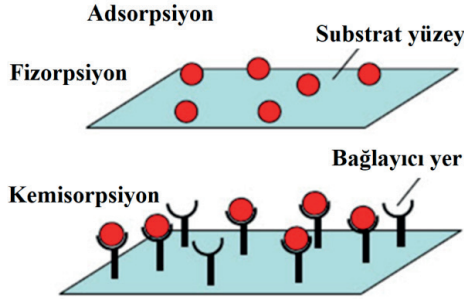
Kimyasal adsorpsiyon ayrıca kemisorpsiyon olarak da bilinir ve yüzey ve adsorbat arasında kimyasal reaksiyon içeren bir tür adsorpsiyondur. Diğer bir ifadeyle, adsorplanan madde ile katı yüzey adsorban arasındaki

fonksiyonel grupların kimyasal bağ oluşumu sonucu oluşan adsorpsiyon tipidir ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon, tek tabakalı ve tersinmez olup genel olarak yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir ve ayrıca tekrar kullanılabilirliği de oldukça zordur. Adsorpsiyon işlemi sırasında ortaya çıkan ısı, tepkime ısısından çok yüksektir ve aktivasyon enerjisi de büyüktür (Kıvanç, 2011). Adsorbsiyon enerjisi adsorplanan maddenin molü başına 20.000 – 100.000 kalori civarındadır. Bu değer olayın endotermik ve ekzotermik olmasına bağlı olarak kimyasal tepkimelerdeki tepkime ısısı ile yaklaşık olarak aynıdır (Fırat, 2007). Kemisorpsiyon genellikle katı-sıvı ve katı-gaz ikili sistemlerde daha çok görülen bir olaydır.

2.6.1.2 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, hidrojen bağlanması, van der Waals kuvvetleri, elektrostatik kuvvetler ve hidrofobik etkileşimlerin bir sonucu olarak hedef maddeyi bir çip üzerine bağlayan bir tür adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon ayrıca fizorpsiyon olarak da adlandırılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon; hidrojen bağı, Van der Waals kuvvetleri, statik etkileşim, dipol-dipol etkileşimi, π - π etkileşimi ve polarite gibi fiziksel etkiler tarafından kontrol edilir. Fiziksel adsorpsiyonda (fizorpsiyon) etkileşimin baskın kuvvetleri Van der Waals kuvvetleridir. Kemisorpsiyonda ise adsorbanın adsorbat ile etkileşimi kimyasal kuvvetler tarafından gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22: Substrat yüzeyi (adsorban) ve adsorbat molekülleri arasındaki fizorpsiyon ve kemisorpsiyon etkileşimi.

Kemisorpsiyon sadece mono moleküler yani tek tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon multimoleküler yani tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilmektedir. Adsorpsiyon dengesi çabuk ve tersinir olarak gerçekleşir. Bir katının yüzeyinde bir gaz tutunuyorsa ve bu olay bir fizorpsiyon ise, gazın fiziksel tutunma kuvveti, yerçekimi kuvvetinden yüksektir ancak kimyasal bağ kuvvetinden oldukça düşüktür (Türkyılmaz, 2011).

Fiziksel kuvvetle tutunan atom, iyon ya da molekül, katı yüzeyinin belirli konumlarına bağlanmaz yani gelişi güzel bağlanır ve bağlanan taneciğin yüzeyden ayrılması oldukça kolaydır. Katı yüzeyinden taneciğin ayrılma işlemi diğer bir taneciğin yerine geçmesi ile meydana gelmektedir. Bu durum kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonu birbirinden ayırmada temel farkı oluşturmaktadır.

2.6.1.3 İyonik adsorpsiyon

Adsorban yüzey ile adsorbat arasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile gerçekleşen olay iyonik adsorpsiyondur. Bu adsorpsiyon tipi için, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorban yüzeyi ile adsorbatın birbirlerini çekmesi ve adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri oldukça önemlidir. Yüksek elektrik yüküne sahip iyonlar ile küçük çapa sahip iyonlar çok daha iyi adsorplanmaktadırlar (Orbak, 2009).

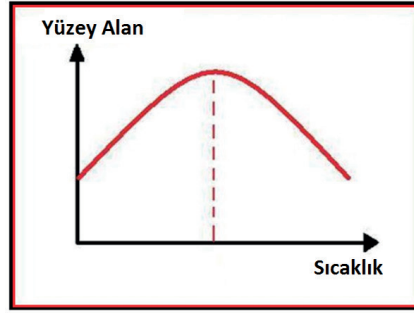
2.6.2 Adsorpsiyona etki eden faktörler

2.6.2.1 pH'ın etkisi

Bir çözeltinin pH'ı, hidrojen iyonlarının molar konsantrasyonunun bir ölçüsüdür. Çözeltinin pH değeri 7'den büyük ise bazik, 7'den küçük ise asidik çözelti meydana gelmektedir. Çözelti pH'sı, adsorbatın ve adsorban kimyasını etkileyen oldukça önemli bir faktördür. Genel olarak asidik ortamlarda ($\text{pH} < 7$), adsorban yüzeyi pozitif (+) yükle yüklendiğinden yüzey negatif (-) yüklü iyonların, bazik ortamlarda ($\text{pH} > 7$), ise yüzey negatif (-) yükle yüklendiğinden, pozitif (+) yüklü iyonlar için yüzey daha uygun hale gelmektedir. Ayrıca, adsorban yüzeyine adsorplanacak maddenin duyarlı olduğu pH aralığının belirlenmesi maksimum adsorpsiyon için önemlidir.

2.6.2.2 Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın artması ile birlikte genel olarak adsorbanın yüzey alanı arttığı için adsorpsiyonu artırmaktadır (Türkyılmaz, 2011). Yani sıcaklık adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir rol oynamaktadır. Eğer, adsorpsiyon kapasitesi çözeltinin sıcaklığının artırılmasıyla birlikte artıyorsa adsorpsiyon prosesi endotermiktir. Ancak bazı çalışmalarda çözelti sıcaklığının artırılmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin de düştüğü yani adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu gözlenmektedir (Dawood ve Sen, 2014). Çünkü 300 °C'de ve üzerindeki sıcaklıklarda genel olarak adsorbanın yüzey alanında oluşan bozunmalar sonucu adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır (Şekil 2.23).



Şekil 2.23: Adsorbanın yüzey alanının sıcaklık ile değişimi.

2.6.2.3 Tanecik boyutunun ve yüzey alanının etkisi

Adsorpsiyon prosesi, adsorban maddenin yüzeyinde gerçekleşen bir işlem olması nedeniyle adsorpsiyon işleminde önemli faktörlerden biridir. Adsorpsiyonun kapasitesinin miktarı, adsorban parçacığının boyutu küçüldükçe ve gözenekli yapısı arttıkça artmaktadır. Çünkü adsorban parçacığının boyutunun küçülmesiyle daha fazla temas yüzeyi oluşacak ve adsorbat moleküllerinin yüzeydeki gözeneklere kolayca nüfus etmesini sağlayarak daha fazla adsorpsiyon meydana gelmesine sebep olacaktır. Bu nedenle yüzey alanını arttırmak için adsorbanlar kullanılmadan önce öğütülmesi veya asit veya bazlarla yüzey aktiveleştirme işlemi uygulanır ve geniş yüzey alanı elde edilir.

2.6.2.4 Nem 'in etkisi

Adsorpsiyon prosesinde kullanılacak olan adsorbanın yüzeyine tutunmuş halde bulunan su molekülleri adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır. Çünkü adsorbentin yüzey alanını azaldığı için adsorpsiyonu da azalmaktadır.

2.6.2.5 Çalkalama (karıştırma) hızının etkisi

Çalkalama (karıştırma) hızı arttıkça adsorbat molekülleri ile adsorban maddelerin çarpışma olasılığı artacağından, adsorpsiyon hızı da artar ve belirli bir süre sonra sistem dengeye ulaşır.

2.6.2.6 Adsorban miktarının etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorbanın miktarı belirli çalışma koşullarında belli bir miktardaki adsorbat molekülleri için adsorpsiyon kapasitesini veren önemli parametrelerden biridir. Adsorbat malzemesini çözelti ortamından uzaklaştırırken, adsorpsiyon yüzdesi genellikle artan adsorban miktarı ile birlikte adsorpsiyon yüzdesi de artmaktadır (Akköz, 2018). Adsorpsiyon çalışmalarında farklı adsorban miktarlarının etkisi

incelenerek, minimum miktarda adsorban ile adsorbat uzaklaştırılmasına ekonomik bir bakış açısı getirilebilir (Akköz, 2018).

2.6.2.7 Temas süresinin etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban yüzeyine adsorbat moleküllerinin adsorplanması için gereken temas süresi araştırıldığında, başlangıç zaman aralığında adsorplama veriminde bir artış gözlenmektedir. Bu artışın sebebi ilk zaman aralığında yani başlangıçta adsorban yüzeyinin oldukça geniş yani büyük alana sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Zamanla artan temas süresiyle birlikte adsorban maddesinin yüzey alanı azalır ve adsorban tarafından adsorbat moleküllerini adsorplama yüzdesinin hızı da düşmeye başlamaktadır. Adsorban malzemesinin geniş ve büyük olan yüzey alanının zamanla azalması ve adsorbandaki doygunluk değerine ulaştığında, adsorpsiyon içe tutunma ile meydana gelmektedir. Ayrıca adsorbanın daha az iç yüzey alana sahip olmasından dolayı artan temas süresi ile adsorpsiyon verimliliğini azaltır (Öztürk, 2014).

2.6.2.8 Adsorbatın başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Adsorpsiyon sisteminde düşük adsorbat konsantrasyonunda adsorbanın yüzeyine tutunacak uygun boş yerler vardır. Adsorbat konsantrasyonu arttıkça adsorbanın yüzeyindeki bu boşluklar dolacak ve buna bağlı olarak adsorpsiyonun etkinliği azalacaktır. Başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonundaki artış adsorpsiyon hızının artmasına neden olabilmektedir. Bunun nedeni, yüksek konsantrasyonun kütle transferi için itici bir güç meydana getirmesidir (Özcan, 2019).

2.6.2.9 Adsorbatın çözünürlüğe etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğü en önemli faktörlerden biridir. Genellikle bir maddenin adsorbe edilen miktarı ile maddenin adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır (Yıldırım, 2017). Çözünürlük ne kadar büyük olursa, adsorbat çözeltisi arasındaki etkileşim o kadar güçlü olur ve adsorbe edilen miktar o kadar düşük olur (Şencan, 2001). Ayrıca, hidrofobik grupların moleküle bağlanmasıyla, adsorbatın sudaki çözünürlüğü azalır ve çözünmüş maddenin adsorbanın gözeneklerine adsorpsiyonu artar. Bununla birlikte, çözünürlük azalsa bile, artan moleküler boyut ile, bazı moleküller adsorbanın gözenek boyutundan daha büyük olduğunda adsorpsiyon da azalacaktır (Yıldırım, 2017). Organik bileşiklerin zincir uzunluğunun artırılması, bileşiğin karbon atomlarının sayısını artırdığından, çözünürlüğü azaltacak ve adsorpsiyonu olumlu etkileyecektir (Yıldırım, 2017).

2.6.3 Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen adsorbat kütlesi ile adsorbatın sıvı faz denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi ifade eden adsorpsiyon denge verileri, adsorpsiyon izotermeleri ile temsil edilir ve adsorpsiyon sisteminin önemli tasarım verilerini sağlar (Belhachemi ve Addoun, 2011). Adsorpsiyon izotermeleri, yüzey alanı, tek tabaka tarafından adsorbe edilen miktar, adsorpsiyon ısı, adsorpsiyon davranışı, adsorbanın adsorplama afinitesi ve adsorban yüzeyin homojenliği/heterojenliği gibi adsorpsiyon prosesi hakkında bilgi sağlar (Terdputtakun ve diğerleri, 2017). Kısaca, adsorpsiyon izoterm modelleri hem denge verileri hem de adsorpsiyon özellikleri dikkate alınarak adsorbat ve adsorban materyallerin etkileşim mekanizmalarını açıklar. Denge adsorpsiyon izotermeleri matematiksel olarak açıklanmaktadır. Erdös ve Jaeger tarafından oluşturulan genel bir formüle dayanarak, zaman içinde birçok araştırmacı tarafından farklı izoterm denklemleri ortaya çıkarılmıştır. En yaygın kullanılan izoterm modelleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermeleridir.

Herhangi bir adsorpsiyon çalışmasında, adsorpsiyonun hangi izoterm uydugunu veya daha iyi açıklandığını bulmak için bütün izoterm denklemlerine, deneysel olarak elde edilen veriler uygulanabilir. Denklemler sonucunda elde edilen R^2 değeri 1'e ne kadar yakın ise, izoterm modelinin uyumluluğunun o kadar iyi olduğunu göstermektedir (Fırat, 2007; Kıvanç, 2011).

2.6.3.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, adsorbatın nicel olarak adsorbanın dış yüzeyinde tek tabaka halinde tutunması temeline dayanır (Langmuir, 1918). Bu adsorban yüzey tabakanın dolmasıyla birlikte adsorpsiyon işlemi tamamlanır. Böylece, Langmuir sıvı ve katı fazlar arasındaki iyonların denge dağılımını temsil etmektedir (Dada ve diğerleri, 2012). Langmuir izotermine göre; adsorban yüzeyinde sınırlı sayıda aktif adsorpsiyon alanı bulunmaktadır ve yüzey homojendir. Adsorbe edilen moleküller arasında bir etkileşim yoktur ve moleküller katı yüzey etrafında hareket halinde bulunmazlar.

Langmuir adsorpsiyon izotermine deneysel yollarla türetilen denklemi aşağıdaki gibidir (Çiftçi, 2015).

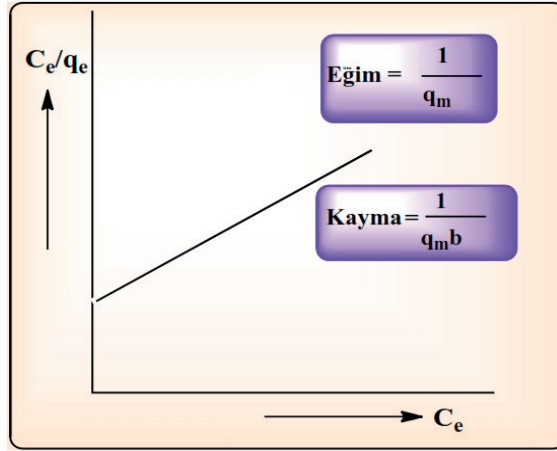
$$q_e = \frac{q_m + b + C_e}{1 + (b + C_e)} \quad (2.3)$$

Denklem 2.3'teki sabitlerin bulunabilmesi için eşitliğin doğrusal hale getirilerek Langmuir izotermine doğrusal Denklem 2.4 elde edilir (Ekinci, 2019).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \quad (2.4)$$

Burada; q_e , dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarını (mg/g), C_e , adsorplanan maddenin dengedeki derişimini yani adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat derişimini (mg/L), b adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabitini (L/g) ve q_m ise adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini (sabit, mg/g) ifade etmektedir. Ayrıca b sabiti, adsorpsiyon ısı ile orantılı olan ve sıcaklıkla ilgili bir sabittir. q_m değerinin büyük olması ise adsorban maddenin adsorplama kapasitesinin büyük olduğunu ve geniş bir yüzey alanına sahip olduğunu ifade etmektedir.

Langmuir doğrusal denkleminde bulunan C_e/q_e değerlerinin C_e değerlerine karşı gösterdiği değişimin grafiği Şekil 2.24'te gösterilmiştir. Şekil 2.24'te görüldüğü gibi elde edilen doğrunun eğimi $1/q_m$ değerini, kesim noktası (kayma) ise $1/q_m b$ değerini verir ve eğim ve kayma değerlerinden Langmuir sabitleri (q_m ve b) hesaplanır (Langmuir, 1918).



Şekil 2.24: Langmuir doğrusal izotermi.

Özellikle monomoleküler yani tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde, bu izoterm denge koşulunu açık bir şekilde yani net şekilde açıklayamaz (Çiftçi, 2015). Bu nedenle, adsorpsiyon uygunluğunu bulabilmek için, Denklem 2.5'te verilen boyutsuz dağılma sabiti (R_L) hesaplanmalıdır (Masel, 1996).

$$R_L = \frac{1}{1+(b+C_0)} \quad (2.5)$$

Burada C_0 , adsorplanan maddenin başlangıç çözeltisindeki konsantrasyonunu ifade etmektedir. Elde edilen R_L değerlerine göre, aşağıdaki izoterm hakkında yorumlar yapılabilir. (Çiftçi, 2015).

$R_L = 0$ ise tersinmez adsorpsiyon.

$0 < R_L < 1$ ise istenilen, elverişli adsorpsiyon,

$R_L = 1$ ise lineer adsorpsiyon,

$R_L > 1$ ise elverişli olmayan adsorpsiyon,

2.6.3.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

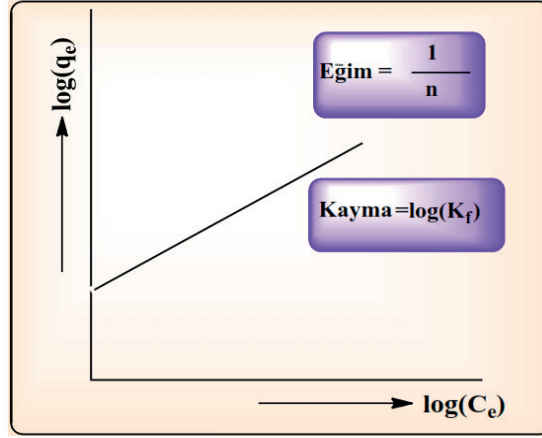
Freundlich izoterm modeli, çok tabakalı adsorpsiyonun olduğu heterojen yüzeyler için adsorpsiyon karakteristiğini tanımlamak için kullanılır. Bu izoterm, başlangıçta adsorbe edilen madde miktarının gittikçe artacağı ve bir süre sonra, adsorban yüzeyindeki aktif alanlar adsorplanan madde tarafından dolduruldukça adsorpsiyon hızının azalacağı temeline dayanır (Freundlich 1906). Langmuir izoterminde olduğu gibi, adsorpsiyon tek tabaka halinde tutunması temeline dayanmamaktadır. Bu izoterme göre adsorban madde yüzeyine adsorplanan madde miktarının önce hızla arttığı, adsorban yüzeyi doygunluğa ulaştıktan sonra ise oldukça yavaş bir artış gösterdiği gözlenmektedir. Freundlich adsorpsiyon izoterminin deneysel yolla türetilen denklemi aşağıdaki gibidir (Çiftçi, 2015).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.6)$$

Denklem 2.6'deki Freundlich sabitlerini hesaplayabilmek için eşitliğin logaritması alınır. Logaritması alınan Freundlich izoterminin doğrusal denklemi Eşitlik 2.7'de gösterilmiştir.

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (2.7)$$

Burada; q_e , dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e , adsorplanan maddenin dengedeki derişimi yani adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L) ve K_F ile n de sırasıyla adsorbanın adsorplama yeteneği ile adsorbatın adsorplanma eğilimiyle orantılı olan Freundlich sabitleridir (Ekinci, 2019). Deneysel verilerden elde edilen $\log(q_e)$ değerlerine karşılık $\log(C_e)$ değerleri grafiğe aktarılırsa (Şekil 2.25), çizilen doğrunun eğimi $1/n$ değerini verir ve bu değerden n sabiti bulunur. Bu doğrunun kesim noktası ise $\log(K_F)$ değerini verir ve bu değerden K_F sabiti bulunur. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve $1/n < 1$ değeri ise normal bir adsorpsiyonu, $1/n > 1$ ise işbirlikli adsorpsiyonu gösterir (Adebayo ve diğerleri, 2020). Ayrıca yüzey ne kadar çok heterojen ise, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olmaktadır (Çiftçi, 2015). “ n ” değerinin 1'den büyük olarak bulunması adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğunu göstermektedir (Chiou 2002).



Şekil 2.25: Freundlich doğrusal izotermi.

2.6.3.3 Dubinin-Raduskevich adsorpsiyon izotermi

D-R (Dubinin–Radushkevich) izotermi adsorpsiyonunun gözenekli yüzeyde gerçekleştiği farz edilmektedir. Bu izoterm Freundlich ve Langmuir eşitliklerinden daha geniş kapsamlıdır yani adsorpsiyonun kimyasal ya da fiziksel adsorbsiyon olup olmadığı hakkında bilgi sağlamaktadır. Çünkü bu izoterm; enerjinin homojen dağıldığını veya sabit bir bağlama potansiyelini esas almaz. D-R izotermi, çok geniş bir konsantrasyon aralığında elde edilen deneysel verilerin değerlendirmesinde yeterli tahminlerde bulunması, fiziksel parametrelere dayalı olması, sıcaklığın etkisini kapsamı ve çok pratik uygulanabilmesi gibi bazı avantajlara sahiptir (Pouloupoulos ve Inglezakis, 2006; Ayar, 2009). Dubinin-Raduskevich (D-R) denkleminin lineer olmayan formu Denklem 2.8’de verilmiştir (Dubinin 1960).

$$q_e = q_m \exp(-\beta \epsilon^2) \quad (2.8)$$

Denklem 2.8 doğrusal hale getirilirse Denklem 2.9 ’daki Dubinin-Raduskevich (D-R) doğrusal denklemi elde edilir.

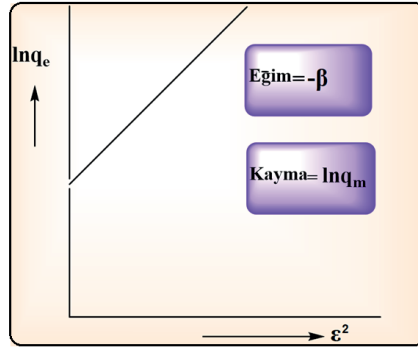
$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2 \quad (2.9)$$

Polanyi potansiyeli (ϵ) ise Denklem 2.10 kullanılarak hesaplanabilir.

$$\epsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (2.10)$$

Denklem 2.8, 2.9 ve 2.10’da ϵ , Polanyi potansiyelini, q_e , dengede adsorplanan madde miktarını (mg/g), q_m , teorik olarak hesaplanan doygunluk kapasitesini (mg/g), β , adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti, T, mutlak sıcaklığı (K) ve R ise gaz sabitini ($R= 8.314 \text{ J/mol.K}$) ifade etmektedir.

Dubinin-Raduskevich (D-R) doğrusal denkleminde bulunan $\ln q_e$ değerlerinin ε^2 değerlerine karşı gösterdiği değişim grafiği Şekil 2.26'da gösterilmiştir. Şekil 2.26'da görüldüğü gibi elde edilen doğrunun eğimi β değerini, kesim noktası ise q_m değerini verir.



Şekil 2.26: Dubinin-Radushkevich doğrusal izoterminin grafiği.

β sabiti, adsorplanan maddenin molekülü başına gerçekleşen adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisini (E) verir. E adsorpsiyon tipini tahmin etmede kullanılır. E Denklemi 2.11 ile ifade edilir.

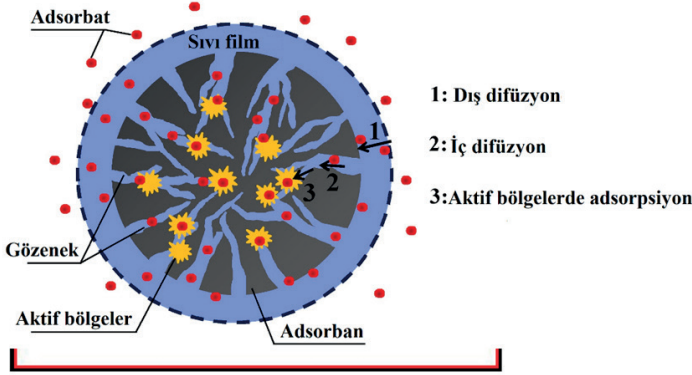
$$E = (2\beta)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Elde edilen bu E değeri sayesinde adsorpsiyon sürecinin kimyasal-iyon değişimi ya da fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarından hangisinin daha etkili olduğu anlaşılır. E değerinin büyüklüğü 8-16 kJ/mol değeri arasında ise adsorpsiyonun kimyasal iyon değişimi ile gerçekleştiği, 8.0 kJ/mol'den ($E < 8$) daha küçük ise adsorbsiyonun fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiği söz konusudur (Dubinin 1960). Ayrıca elde edilen Ortalama serbest enerjisinin, $E < 16$ kJ/mol olduğunda film difüzyonu kontrollü olarak gerçekleştiği; E değeri 21-38 kJ/mol değerleri arasında ise partikül difüzyonu kontrollü olduğu ve $E > 50$ kJ/mol değerinin üzerinde olduğunda ise kimyasal tepkime kontrollü olarak gerçekleştiği belirtilmiştir (Ayar, 2009).

2.6.4 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetik çalışmaları, adsorpsiyon oranı, kullanılan adsorbanın performansı ve kütle transfer mekanizmaları hakkında bilgi sağlamaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinin bilinmesi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için gereklidir. Adsorpsiyon kütle transfer kinetiği, Şekil 2.27'de gösterildiği gibi üç aşama içerir (Wang ve Guo, 2020). İlk aşama, dış difüzyondur. Bu adımda, adsorbat, adsorban etrafındaki sıvı film boyunca aktarılır. Yığın çözelti ile adsorbanın yüzeyi arasındaki konsantrasyon farkı, harici difüzyonun itici gücüdür. İkinci aşama iç difüzyondur. İç difüzyon, adsorbanın gözeneklerindeki adsorbatın

difüzyonunu tarif eder. Üçüncü aşama, adsorbanın aktif bölgelerindeki adsorbatın adsorpsiyonudur (Wang ve Guo, 2020).



Şekil 2.27: Adsorpsiyon kütle transfer basamakları.

Adsorpsiyon kinetiğini tahmin edebilme yeteneği, belirli bir maddeyi adsorbe etmek için bir adsorpsiyon mekanizmasının doğru tasarımı için önemlidir. Bu nedenle adsorpsiyon kinetiği sürecini tarif etmek için, birçok adsorpsiyon kinetik modeli geliştirilmiş ve test edilmiştir. Mevcut adsorpsiyon kinetiği modelleri, partikül içi yüzey difüzyon teorisi, daralan çekirdek kavramı ve arayüzey kinetiği gibi bazı temel yaklaşımlara göre geliştirilmiştir. Yaygın şekilde kullanılan kinetik modeller arasında, yalancı birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik model adsorpsiyon verilerini ilişkilendirmek için kullanılmaktadır. Adsorban tarafından adsorbe edilen çözünenin madde miktarı, kinetik adsorpsiyon çalışmalarında zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Adsorpsiyonun kinetik profili sayesinde, adsorpsiyon sürecini kontrol eden adsorpsiyon mekanizmasının tipi elde edilebilir (Özcan, 2019).

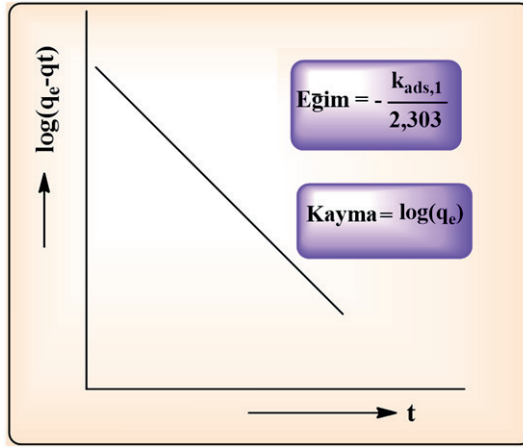
2.6.4.1 Yalancı birinci derece kinetik model

Lagergren eşitliği olarak da bilinen yalancı birinci derece denklemi, ara yüzey kinetiğinin temel yaklaşımına göre geliştirilmiştir ve denklemin diferansiyel formu aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{t \cdot k_{ads,1}}{2.303} \cdot t \quad (2.12)$$

Burada q_e denge halinde adsorbe edilen madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir t anında adsorbe edilen madde miktarı (mg/g), $k_{ads,1}$ Lagergren adsorpsiyon hız sabitidir (1/dk). $\log(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerlerine karşı değişim grafiği Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Şekil 2.28'de görüldüğü gibi elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktasından (kayma) $\log(q_e)$ değeri bulunur ve bu değerden de denge adsorpsiyon kapasitesi q_e bulunur. Elde

edilen doğrunun eğiminden $k_{ads,1}/2.303$ değeri bulunur. Eğim değeri yerine yazıldığında Lagergren adsorpsiyon hız sabiti $k_{ads,1}$ bulunur.



Şekil 2.28: Yalancı birinci derece hız denkleminin çizgisel şekli.

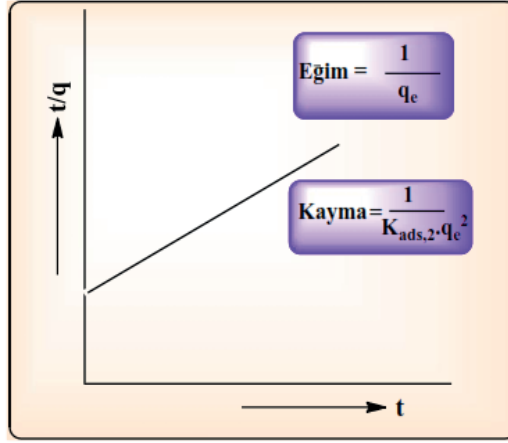
Yalancı birinci derece hız denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için, denge adsorpsiyon kapasitesi q_e 'nin mutlaka bilinmesi gerekmektedir. Bazı durumlarda, q_e 'nin belirlenemediğinde (ya da bilinmediğinde), adsorpsiyon işlemi ölçülemeyecek derecede yavaş meydana gelmektedir. Ayrıca, adsorpsiyon kapasitesi q_e ; herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarından büyük olmalıdır. Bundan dolayı, gerçek denge adsorpsiyon kapasitesi q_e , $t=\infty$ için deneysel verilerin deneme yanılma veya ekstrapolasyonu yöntemi ile belirlenir (Ekinci, 2019).

2.6.4.2 Yalancı ikinci derece kinetik model

Lagergren'in yalancı birinci dereceden hız denklemi, birçok adsorpsiyon çalışmasında, adsorpsiyon olayının dengeye ulaşana kadar tüm zaman aralıklarına uygulanmaz ve genel olarak bu denklem denge temas süresinin ilk 20 ila 30 dakikalık süresine tamamen uygulanabilmektedir (Ekinci, 2019). Ancak yalancı ikinci derece denklem (veya Ho-McKay denklemi), adsorpsiyon olayının tüm denge temas süresi boyunca uygulanabilmektedir. Yalancı ikinci derece hız denklemi, Denklem 2.13'te verilmiştir. Bu denkleme göre, adsorpsiyon kapasitesi, adsorban yüzeyi üzerindeki aktif bölgelerin miktarı ile orantılıdır. Bu eşitlik ayrıca yağların, metallerin, organik maddelerin ve boyaların sulu ortamlardan uzaklaştırılması için kullanılan adsorpsiyon olayı için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Ho ve McKay, 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.13)$$

Burada q_t herhangi bir t anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarıdır (mg/g). $k_{ads,2}$ ise adsorpsiyon hız sabitidir (g/(mg.dk)). t/q değerlerine karşılık t değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 2.29'deki grafik elde edilmiştir. Şekil 2.29'dan görüldüğü gibi elde edilen doğrunun eğiminden $1/q_e$ değeri bulunur. Elde edilen bu değerden de denge adsorpsiyon kapasitesi değeri q_e bulunur. Yine elde edilen doğrunun y eksenini kestiği noktadan $k_{ads,2}$ hız sabiti değeri hesaplanarak bulunur (Ekinci, 2019; Atıç, 2008).



Şekil 2.29: Yalancı ikinci derece hız denkleminin çizgisel şekli.

2.6.5 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonun termodinamik analizi, adsorpsiyonun doğasını anlamak için ve adsorpsiyon prosesindeki enerji değişikliklerine ilişkin fikir vermektedir (Wang ve diğerleri, 2018). Diğer bir ifadeyle, adsorpsiyon işlemlerinde, hangi sürecin kendiliğinden gerçekleşeceğini belirlemek için enerji dikkate alınmalıdır. Termodinamik parametre değerleri, bir sürecin pratik uygulaması için gerçek göstergelerdir (Özcan ve diğerleri, 2006).

Termodinamik yaklaşımla ilgili olarak, tek genel varsayım, adsorbe edilen katmanın, toplu fazdan ayırt edilebilir bir faz olarak muamele edilebileceğidir. Bu nedenle, adsorpsiyon dengesine termodinamik prensiplerin uygulanmasında biraz farklı perspektifler benimsenmesi mümkündür. Adsorbe edilmiş adsorbat yüzey tabakası, ana çözeltinin genel özelliklerine sahip tek bir faz olarak düşünülebilir. Öte yandan, adsorbanlar termodinamik olarak inert kabul edilir (Doke ve Khan, 2013). Adsorpsiyon termodinamik parametrelerin incenebilmesi için, adsorpsiyon işleminin denge sabitini, entropi değişimini (ΔS^0), Gibbs serbest enerji değişimini (ΔG^0) ve entalpi değişimini (ΔH^0), hesaplamak gerekir.

Adsorbatın adsorban yüzeyi üzerine adsorpsiyonu bir denge durumuna ulaştığı zaman, adsorban yüzeyinin ve sulu çözeltideki adsorbat konsantrasyonlarını değiştirme eğilimi yoktur. Bunun nedeni dengeden dolayı Gibbs serbest enerji değişiminin ($\Delta G=0$) sıfır olması ve adsorpsiyon işleminin her iki yönde de kendiliğinden olmamasıdır.

Dengede, adsorbatın adsorban yüzeyi üzerine adsorpsiyon hızı, adsorbatın adsorban yüzeyinden desorpsiyon hızına eşittir. Adsorbatın adsorban yüzeyi üzerine ve sulu çözelti içindeki konsantrasyonu pratik olarak sabit hale gelir (Doke ve Khan, 2013). Adsorpsiyon işleminde denge sabiti K_d olarak ifade edilmiş ve Denklem 2.14'te gösterilmiştir.

$$K_d = \frac{a_s}{a_e} = \frac{v_s \cdot c_s}{v_e \cdot c_e} \quad (2.14)$$

Burada a_s adsorban yüzeye adsorbe edilen adsorbat aktivitesi ve a_e dengede toplu çözelti içinde adsorbe olmayan adsorbat aktivitesidir. v_s ve v_e ise sırasıyla dengede bulunan adsorbe edilmiş adsorbat ve adsorbe edilmemiş adsorbatın aktivite katsayısıdır. C_s denge halindeki adsorban yüzeyi üzerine tutunmuş adsorbat miktarı (mg/g), C_e ise çözeltide adsorplanmamış yani çözeltide kalan madde derişimini (mg/L) ifade etmektedir. Etkinlik katsayılarının birlik olduğu varsayılarak Denklem 2.14 tekrar düzenlenerek aşağıdaki 2.15 Denklemi ile ifade edilmiştir (Doke ve Khan, 2013):

$$K_d = \frac{c_s}{c_e} \quad (2.15)$$

Dengede, serbest enerji değişimi (ΔG), standart serbest enerji değişimi (ΔG°) ve sabit sıcaklıkta (T) denge sabiti (K_d) arasındaki klasik Van't Hoff reaksiyon izoterm denklemi, Denklem 2.16' da verilmiştir.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_d \quad (2.16)$$

Burada, T Mutlak sıcaklık, (Kelvin), K_d denge sabiti ve R ise gaz sabitidir (8.314 J/mol.K). Dengede, serbest enerji değişimi (ΔG) sıfırdır; dolayısıyla Denklem 2.16'deki ΔG yerine sıfır koyulup ve gerekli düzenleme yapıldıktan sonra Denklem 2.17' de standart Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) bulunur.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (2.17)$$

2.17 denklemi, adsorpsiyon termodinamiğinde adsorpsiyon işleminin fizibilitesini tahmin etmek için kullanılan en yaygın denklemdir. Standart serbest enerji değişimi, adsorbat ve adsorbanın birim aktif bölgelerinde birim konsantrasyonlarda adsorpsiyon işleminin serbest enerji değişimidir.

İki diğer önemli termodinamik parametreyi daha tahmin etmek için, standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişimi (ΔS°), Denklem 2.17'deki denge sabiti (K_d) şeklinde yeniden düzenlenerek Denklem 2.18 elde edilir,

$$\ln K_d = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (2.18)$$

Termodinamiğe göre, standart serbest enerji değişimi (ΔG°), sabit sıcaklıkta termodinamik parametrelerden standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişimi (ΔS°) ile de ilişkilidir ve bu ilişki Denklem 2.19'da verilmiştir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \quad (2.19)$$

Burada, ΔG° serbest enerji değişimi (kJ/mol), T nutlak sıcaklık (Kelvin), ΔH° entalpi değişimi (kJ/mol) ve ΔS° entropi değişimini (kJ/mol K) ifade etmektedir. Denklem 2.18 ve 2.19'da gerekli düzenlemeler yapılarak Van't Hoff denklemine ulaşılır (Denklem 2.20).

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.20)$$

Burada, Denklem 2.20' de verilen Van't Hoff eşitliğini kullanarak, $1/T$ değerlerinin $\ln K_d$ değerlerine karşı değişimin grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğimi $-\Delta H^\circ/R$ değerine ve doğrunun y eksenini kesiği nokta $\Delta S^\circ/R$ değerine eşittir.

Adsorpsiyon işleminin, termodinamik olarak uygulanabilir veya uygulanabilir olmadığı, standart serbest enerji değişiminin (ΔG°) işaretinden tahmin edilebilir. Eğer $\Delta G^\circ < 0$ ise, adsorpsiyon işlemi her zaman uygulanabilir ve kendiliğinden meydana gelir iken, $\Delta G^\circ > 0$ ise, adsorpsiyon işlemi mümkün değildir ve kendiliğinden meydana gelmez (Atkins, 2001). Standart serbest enerji değişiminin (ΔG°) işareti ve büyüklüğü, standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişikliği (ΔS°) gibi termodinamik parametrelere bağlıdır. Bu parametreler;

1- Adsorpsiyon işlemi ekzotermik ise ($\Delta H^\circ = -$) ve katı-sıvı arayüzünde ($\Delta S^\circ = +$) düzensizliğin artmasıyla ortaya çıkarsa, işlem her zaman tüm sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşir ($\Delta G^\circ < 0$).

2- Adsorpsiyon işlemi ekzotermik ise ($\Delta H^\circ = -$) ve katı-sıvı arayüzünde ($\Delta S^\circ = -$) düzensizliğin azalması ile ortaya çıkarsa, $\Delta H^\circ > T\Delta S^\circ$ şartıyla süreç kendiliğinden gerçekleşir ($\Delta G^\circ < 0$).

3- Adsorpsiyon işlemi endotermik ise ($\Delta H^\circ = +$) ve katı-sıvı arayüzünde ($\Delta S^\circ = +$) düzensizlik artmasıyla ortaya çıkarsa, $\Delta H^\circ < T\Delta S^\circ$ şartıyla süreç kendiliğinden gerçekleşir ($\Delta G^\circ < 0$).

4- Adsorpsiyon işlemi endotermik ise ($\Delta H^\circ = +$) ve katı-sıvı arayüzünde ($\Delta S^\circ = -$) düzensizlik azalma ile ortaya çıkarsa, işlem kendiliğinden gerçekleşir ($\Delta G^\circ < 0$).

3. MATERYAL ve METOD

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan aletler ve cihazlar

Sentezlenen bodipy bileşiği ve nanopartiküllerin yapılarının aydınlatılmasında ve elde edilen manyetik floresans nanopartikülleri ile sensör ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan aletler ve cihazların kullanım amaçları ve özellikleri aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir.

- **Mekanik karıştırıcı:** Nanopartiküllerin sentezinde IKA EUROSTAR power control vics marka mekanik karıştırıcı cihaz kullanıldı.
- **Manyetik karıştırıcı:** Bodipy bileşiği ve nanopartiküllerin sentezinde IKA RCT classic marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı.
- **Ultrasonik banyo:** Manyetik floresan nanopartikül sensörlerin ve metal iyon çözelti karışımlarının hazırlanmasında Bandelin sonorex marka ultrasonik banyo kullanıldı.
- **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR):** Sentezlenen Bodipy bileşiği ve nanopartiküllerin FT-IR spektrumları, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Biyomühendislik Bölümü'nde bulunan Bruker Vertex 70 ATR-FTIR spektrofotometresi ile kaydedildi.
- **X-Işını difraktometresi (XRD):** Her bir basamakta sentezlenmiş olan nanopartiküllerin kristal yapılarının belirlenmesi için Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezin'de bulunan Bruker (D8 Advance with Davinci) marka cihaz kullanıldı.
- **Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (SEM):** Her bir basamakta sentezlenmiş olan nanopartiküllerin morfolojilerini değerlendirmek için Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezin'de bulunan 5 ile 20 kV'da çalıştırılan HITACHI (SU5000) marka cihaz kullanıldı.

Termogravimetrik analiz (TGA): Sentezlenmiş olan nanopartiküllerin kantitatif analizlerini belirlemek için Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan termogravimetrik analiz cihazı (METTLERTOLEDO TGA/DSC 2 STAR System) kullanıldı.

NMR spektrometresi: Sentezlenen bodipy bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Varian 400 MHz marka spektrometre ile gerçekleştirildi.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri: Sentezlenmiş olan nanopartiküllerin morfolojilerini ve boyutlarını belirlemek için Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan geçirimli elektron mikroskobu cihazı (JEM-2100F (JEOL), 200 kV) kullanıldı.

pH Metre: Manyetik floresan nanopartikül süspansiyonlarının ve Cr(VI) iyon çözeltilerinin pH'ı Metler Toledo Ion S220 marka cihaz ile ayarlandı.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS): Adsorpsiyon işlemlerinde krom metal tayinleri, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezin'de bulunan Perkin Elmer PinACCLE 900T marka alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS) cihazı ile gerçekleştirildi.

Floresan spektrofotometresi: Manyetik floresan nanopartikül sensörlerin çeşitli metal iyonlarına duyarlılığı ve Cr(VI) iyonlarının seçicilik, pH, temas süresi vb. emisyon ve eksitasyon ölçümleri Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kâmil Özdağ Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Agilent Cary Eclipse spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirildi.

- **Ultraviyole-visible spektrofotometresi:** Manyetik floresan nanopartikül sensörlerin çeşitli metal iyonlarına duyarlılığına ait Uv-vis spektrumları Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kâmil Özdağ Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Agilent Brand Cary 60 Uv-vis spektrofotometresi ile gerçekleştirildi.
- **Ultra saf su cihazı:** Saf su temini ise Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Kâmil Özdağ Fen Fakültesi, Kimya Bölümü'nde bulunan ultra saf su cihazından (Millipore) sağlandı.

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasalların isimleri ve özellikleri aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir.

- N-[3- (trimetoksisilil) propil]-etilendiamin (TPED, %97), Merck
- (3-aminopropil) trimetoksisilan (APTMS, %97), Merck
- N¹-(3-trimetoksisililpropil) dietilentriamin (TMPTA), Merck

- 2,4-dimetilpirrol, Sigma-Aldrich
- Silika jel (60, 32-70 gözenekli), Merck
- Diklorometan, Sigma-Aldrich
- Bor triflorür dietil eterat, Sigma-Aldrich
- Trietilamin, (TEA, %99,5), Merck
- 4- (klorometil) benzoil klorür, Sigma-Aldrich
- Demir (III) klorür hekzahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, > %99), Merck
- Tetraetilortosilikat (TEOS, $\geq$ %99,0), Merck
- Amonyak (%25), Merck
- Demir(II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, > %99), Merck
- Hidroklorik asit (HCl, %37), Merck
- Aseton, Sigma-Aldrich
- Sodyum hidroksit (NaOH, %98), Merck
- Toluen, Merck
- Etanol (%99,7), Merck
- Asetonitril (% 99.8), Sigma-Aldrich
- Metanol, Merck
- Fe (II), Ni (II), Zn (II), Hg (II), Al (III), Ag (I), Mg (II), Cu (II), Pb (II), Sr (II), Fe (III), Cd (II), Mn (II), K (I), Co (II), Cr (III) ve Ca (II) iyonlarının perklorat tuzları Merck'ten ve potasyum kromat (K_2CrO_4) Sigma'dan temin edildi.

3.1.3. Kullanılan çözeltiler

Floresans ölçümlerinde manyetik floresan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküllerin (0.1 g/L, etanol/su (v/v: 30/70) süspansiyon stok çözeltileri hazırlandı. Fe (II), Ni (II), Zn (II), Hg (II), Al (III), Ag (I), Mg (II), Cu (II), Pb (II), Sr (II), Fe (III), Cd (II), Mn (II), K (I), Co (II), Cr (III) ve Ca (II) iyonlarının perklorat tuzlarından 1.0×10^{-4} M stok çözeltileri hazırlandı. Sensör çalışmalarında Cr(VI) iyonu, potasyum kromat (K_2CrO_4) tuzundan 1.0×10^{-4} M stok çözeltileri hazırlandı. Adsorpsiyon çalışmalarında Cr(VI) iyonları potasyum kromat (K_2CrO_4) tuzundan 1000 g/L stok çözeltileri hazırlandı.

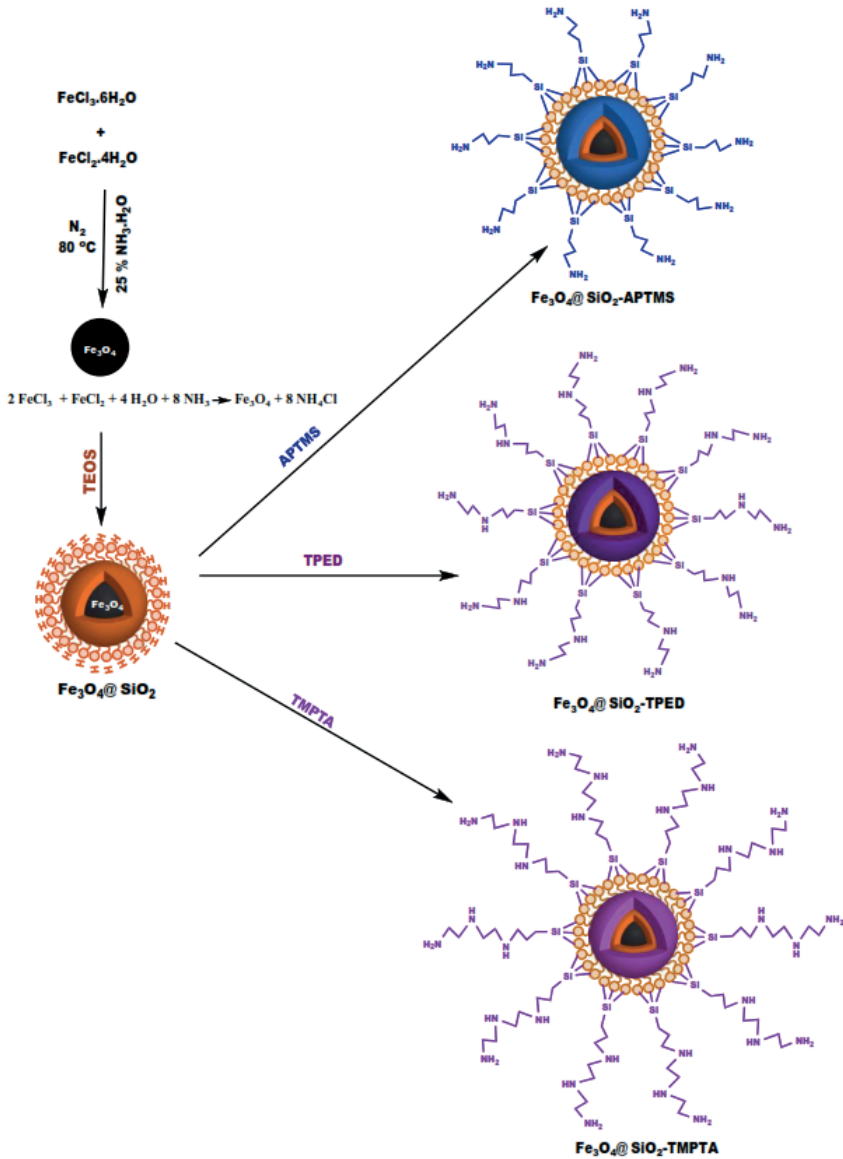
3.2 Metod

3.2.1. Süperparamanyetik manyetit (Fe₃O₄) nanopartikülün sentezi

Süperparamanyetik manyetit (Fe₃O₄) nanopartikülü, yaygın olarak kullanılan birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlandı (Can ve diğerleri, 2009; Maity ve Agrawal, 2007; Gaete ve diğerleri, 2019). Bu yöntemde öncelikle $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = 1/2$ molar oranını koruyarak 7.5684 g FeCl₃.6H₂O, 3.1736 g FeCl₂.4H₂O ve 320 mL saf su 3 boyunlu 500 mL'lik bir reaksiyon balonuna ilave edildi ve oluşan çözelti oda sıcaklığında 700 rpm'de 30 dk boyunca karıştırıldı. Çözelti azot atmosferi altında 80 °C'de 700 rpm'de 1 saat boyunca tekrar karıştırıldı. Daha sonra 40 mL %25 NH₃ çözeltisi demir çözeltisine hızlı bir şekilde ilave edildi ve azot atmosferi altında 80 °C'de 700 rpm'de 1 saat boyunca karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra oda sıcaklığında 1 saat soğutuldu ve reaksiyon kabının dibindeki siyah renkli çökelek bir mıknaş yardımıyla sıvı ortamdan alındı. Son olarak elde edilen süperparamanyetik manyetit nanopartikül saf su ve etanol ile birkaç defa yıkandı ve 70 °C'ye ayarlanmış etüvde kurutuldu. Şekil 3.1'de Fe₃O₄ nanopartikülün sentezi şematik olarak gösterilmektedir.

3.2.2. Silika kaplı manyetik nanopartikülün sentezi (Fe₃O₄@SiO₂)

Fe₃O₄ nanopartikülünü silika kabuk ile kaplamak için bazı değişiklikler dışında yaygın olarak kullanılan Stöber yöntemi kullanıldı (Stöber ve diğerleri, 1968; Wang ve diğerleri, 2017; Hu ve diğerleri, 2020). Bu işlem için önceden hazırlanmış olan 0.5 g Fe₃O₄ manyetit nanopartikülü alınarak içerisinde 200 mL etanol, 50 mL saf su ve 5 mL %25 NH₃ bulunan 3 boyunlu 500 mL'lik bir reaksiyon balonuna ilave edildi. 25 °C'de ve 800 rpm'ye ayarlanmış mekanik karıştırıcı ile 15 dakika karıştırdıktan sonra ortama 3 mL tetraetil ortosilikat (TEOS) çok yavaş bir şekilde damla damla ilave edildi (Aslani ve diğerleri, 2018). TEOS eklendikten sonra mekanik karıştırma işlemine aynı şartlar altında 20 saat boyunca devam edildi. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra silika ile kaplanmış nanopartiküller bir mıknaş yardımıyla sıvı ortamdan alınıp saf su ve etanol ile birkaç defa yıkandı. Daha sonra 70 °C'ye ayarlanmış etüvde kurutuldu. Fe₃O₄@SiO₂ nanopartikülün sentezi için genel prosedür Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA}$ nanopartiküllerin olası yapısının şematik gösterimi.

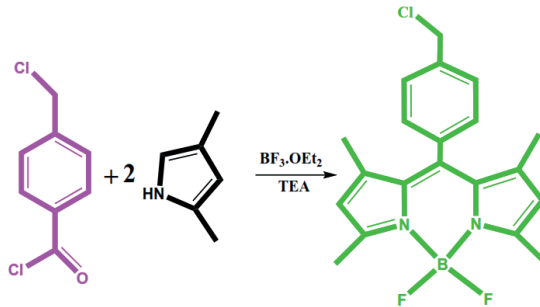
3.2.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA}$ nanopartiküllerin sentezi

Silika ile kaplanmış manyetik nanopartikülün ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) yüzeyini amin ile modifiye etmek için (3-aminopropil)trimetoksisilan (APTMS), N-[3-(trimetoksisilil)propil]-etilendiamin (TPED) ve N¹-(3-trimetoksisililpropil) dietilentriamin (TMPTA) kullanıldı. 2.0 g silika kaplı

manyetik nanopartikül ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) alınarak 100 mL susuz toluen bulunan 250 mL'lik bir reaksiyon kabına ilave edildi ve 5 dakika sonikasyon işlemi uygulandı. Daha sonra 4.8 mL 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) damla damla çözeltiye ilave edildi ve azot atmosferi altında 110°C 'de 72 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı (Sheykhani, ve diğerleri, 2017). İşlem tamamlandıktan sonra bir mıknatıs yardımıyla nanopartiküller sıvı ortamdan alınıp toluen ve etanol ile birkaç defa yıkandı. Daha sonra 45°C 'ye ayarlanmış etüvde 24 saat kurutuldu. Bu modifikasyon işlemi için izlenen yöntem N-[3-(trimetoksisilil)propil]-etilendiamin (TPED) ve N¹-(3-trimetoksisililpropil)dietilentriamin (TMPTA) bileşikleri için de ayrı ayrı uygulandı. Modifiye manyetik nanopartiküllerin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA sentezlenme aşamasının olası yapılarının şematik gösterimi Şekil 3.1'de gösterilmektedir.

3.2.4. Bodipy bileşiğinin sentezi

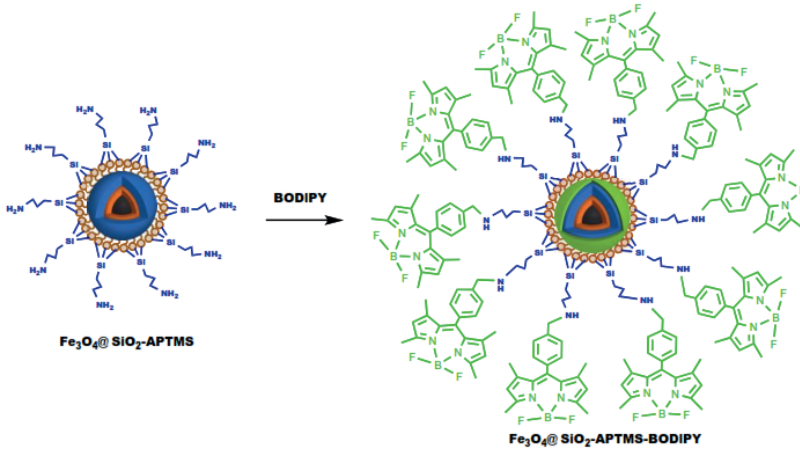
2,4-dimetil-pirol (1.65 mL)'ün 200 mL diklorometanda hazırlanmış çözeltisine azot atmosferinde 4-(klorometil)benzoil klorür (1.5 g) damla damla oda sıcaklığında ilave edildi. Oluşan çözelti daha sonra 60°C 'ye kadar ısıtıldı ve 4 saat boyunca karıştırıldı (Kursunlu ve diğerleri, 2019). Çözelti soğutulduktan sonra 10 mL trietilamin (TEA) ilave edildi ve oda sıcaklığında azot atmosferi altında 30 dakika boyunca karıştırıldı. Son olarak karışıma 8 mL bor triflorür dietil eterat (7 eşdeğeri) sıvısı enjektör yardımıyla yavaş yavaş ilave edildi ve 65°C 'de ısıtılarak 3 saat boyunca karıştırıldı (Kursunlu ve diğerleri, 2013). Çözücünün uzaklaştırılması sonucunda elde edilen ürün, kolon kromatografisiyle (petrol eteri-etilasetat; 7 : 1 oranında) saflaştırıldı (1.75 g, Verim % 41). Erime noktası: 189°C . Şekil 3.2'de BODIPY (4, 4 - difloro, 8 - {4 - (klorometil) fenil} - 1, 3, 5, 7-tetrametil-4-bora-3a,4adiazas-indasen) bileşiğinin sentez reaksiyonu görülmektedir.



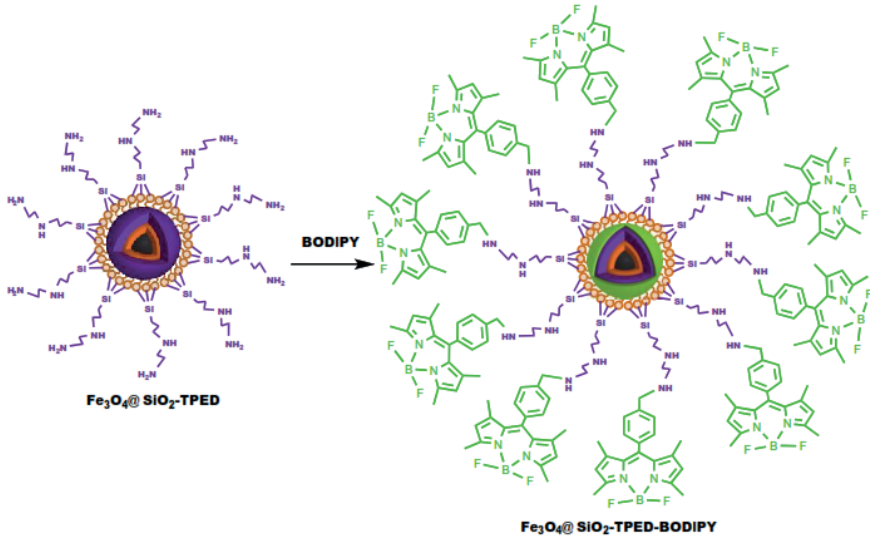
Şekil 3.2: BODIPY (4, 4 - difloro, 8 - {4 - (klorometil) fenil} - 1, 3, 5, 7-tetrametil-4-bora-3a,4adiazas-indasen) bileşiğinin sentez reaksiyonu.

3.2.5. Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküllerin sentezi

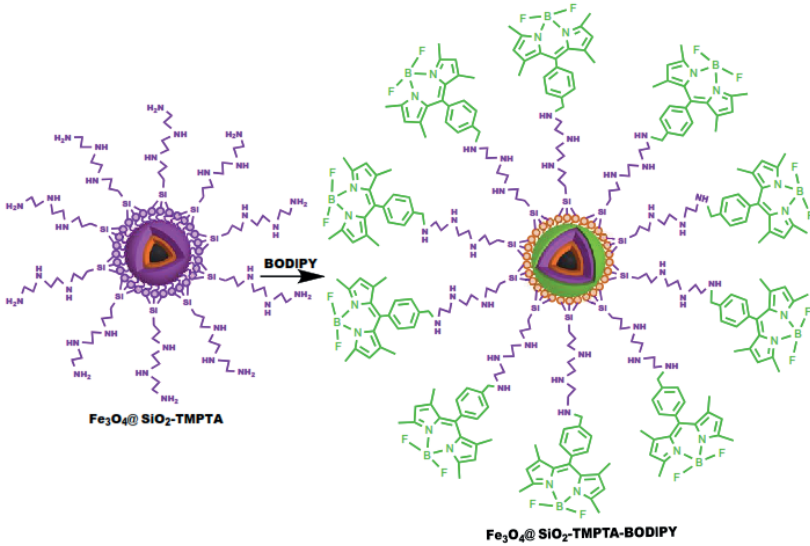
BODIPY bileşiğinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$ nanopartikülün yüzeyine immobilizasyonu için ilk olarak 0.2 g BODIPY alınarak 100 mL susuz toluen ve 2.0 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$ nanopartikülleri bulunan 250 mL'lik bir reaksiyon balonuna ilave edildi. Oluşan süspansiyon karışımına 0.5 mL trietilamin ilave edilerek azot atmosferi altında 110 °C'de 72 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırma işlemi uygulandı (Kursunlu ve diğerleri, 2016). Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra bir mıknatıs yardımıyla manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ nanopartiküller sıvı ortamdan alınıp toluen ve etanol ile birkaç defa yıkandı. Daha sonra 30 °C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat kurutuldu. Bu immobilizasyon işlemi için izlenen yöntem $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA}$ nanopartikülleri için de ayrı ayrı uygulandı. Elde edilmiş olan manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküllerinin sentezlenme aşamasının ve olası yapılarının şematik gösterimi Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verildi.



Şekil 3.3: BODIPY bileşiğinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$ nanopartikülünün yüzeyine immobilizasyonu ile oluşan manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ nanopartikülünün olası yapısı.



Şekil 3.4: BODIPY bileşiğinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TPED}$ nanopartikülünün yüzeyine immobilizasyonu ile oluşan manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ nanopartikülünün olası yapısı.



Şekil 3.5: BODIPY bileşiğinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TMPTA}$ nanopartikülünün yüzeyine immobilizasyonu ile oluşan manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülünün olası yapısı.

3.3 Sensör Çalışmaları

3.3.1 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak metal iyonlarına duyarlılıklarının incelenmesi

Çalışmanın bu aşamasında, sentezlenen manyetik floresans nanopartiküllerin metal iyonlarına duyarlılıkları incelendi. Bu amaç doğrultusunda; konsantrasyonu 1.0×10^{-4} M olan (Fe (II), Ni (II), Zn (II), Hg (II), Al (III), Ag (I), Mg (II), Cu (II), Pb (II), Sr (II), Fe (III), Cd (II), Mn (II), K (I), Co (II), Cr (III) Ca (II) ve Cr(VI)) stok iyon çözeltileri kullanıldı. Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküller için 510 nm dalga boylarındaki karakteristik emisyon piklerine sahip oldukları belirlendi. Bütün çalışmalarda manyetik floresans nanopartiküller etanol/su (v/v: 30/70) içinde 0.1 g/L'da gerçekleştirildi.

3.3.2 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak pH değerlerinin incelenmesi

Ortamin pH'ı, manyetik floresans nanopartiküller ve metal iyonları arasında kararlı bir kompleks oluşumunda önemli bir rol oynar ve bu nedenle her analitik işlem için anahtar işlevi görmektedir. Manyetik floresans nanopartikül ve metal iyonları arasında güçlü bir etkileşim (kararlı kompleks) için, spesifik pH'a sahip bir ortam gereklidir. Spesifik olmayan bir pH ortamının çok zayıf olması veya floresan probu ile metal iyonları arasında herhangi bir etkileşimin meydana gelmemesi durumunda, çok zayıf bir kompleks oluşumu meydana gelir. Bu nedenle, sentezlenen yeni manyetik floresans nanopartiküller kullanılarak Cr(VI) iyonlarının floresan tespiti üzerine ortamın pH etkisi incelendi. pH'ın manyetik floresans nanopartikül süspansiyonu ve manyetik floresans nanopartikül+Cr(VI) süspansiyon karışımı üzerindeki etkileri, 1 ile 8 arasındaki pH değerlerinde araştırıldı. Etanol/su (v/v: 30/70) içindeki manyetik floresans nanopartiküllerin süspansiyon çözeltilerinin (0.1 g/L) pH'ı, 0.01 M sodyum hidroksit ve hidroklorik asit ilave edilerek ayarlandı ve süspansiyon çözeltilerin floresans spektrometre cihazında floresans şiddeti değişimleri ölçüldü.

3.3.3 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak cevap verme sürelerinin belirlenmesi

Sentezlenen üç manyetik floresans nanopartikül ile Cr(VI) iyonları arasındaki komplekslerin tepki süresinin floresan yoğunluğu üzerindeki etkisi araştırıldı. Etanol/su (v/v:30/70) içindeki manyetik floresans nanopartikül (0.1 g/L) süspansiyon karışımlarının üzerine Cr(VI) stok

çözeltilisinden ilave edilerek floresans spektrometre cihazında 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25 ve 30 dakika aralığında floresans emisyon değişimleri kaydedildi. Manyetik floresans nanopartiküller ile Cr(VI) iyonları arasındaki maksimum komplekslerin meydana geldiği süreler cevap süreleri olarak belirlendi.

3.3.4 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak metal seçiciliklerinin belirlenmesi

Algılama işlemindeki en önemli parametre, herhangi bir analit tespiti için sensörün pratik kullanışlılığını yansıtan algılama probunun seçiciliğidir. Analit için seçici tanıma gücüne sahip olmayan sensörler, algılama alanlarındaki potansiyel uygulamalar için kullanım bulamaz (Shah ve diğerleri, 2018). Bu nedenle, sensör özelliğine sahip üç manyetik floresans nanopartikül süspansiyonlarının farklı metal iyonları varlığında Cr(VI) iyonlarının seçiciliği araştırıldı. Etanol/su (v/v: 30/70) içindeki manyetik floresans nanopartiküllerin (0.1 g/L) süspansiyon karışımlarına, konsantrasyonu 10^{-4} M olan (Fe (II), Ni (II), Zn (II), Hg (II), Al (III), Ag (I), Mg (II), Cu (II), Pb (II), Sr (II), Fe (III), Cd (II), Mn (II), K (I), Co (II), Cr (III) ve Ca (II)) stok çözeltilerinden gerekli seyreltme işleminden sonra metal iyonları ilave edilerek, Cr(VI) iyonlarının floresans spektrometre cihazında emisyon şiddetindeki değişiklik belirlenip kaydedildi.

3.3.5 Bağlanma stokiyometrisi

Süspansiyon karışım içindeki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY+Cr(VI)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY+Cr(VI)}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY+Cr(VI)}$ komplekslerinin bağlayıcı stokiyometrisi Job grafikleri ile açıklandı. Job grafikleri, her bir manyetik floresans nanopartiküller için, 510 nm dalga boyundaki floresans şiddetinde, toplam bir sabitinde manyetik floresans nanopartiküllerin (0.1 g/L, etanol/su (v/v: 30/70)) ve Cr(VI) (1 g/L) konsantrasyonuna altında Cr(VI) 'nın molar fraksiyonlarına karşı çizildi.

3.3.6 Tayin limiti

Çalışmanın bu aşamasında ise, manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonlarına, artan konsantrasyonlarda Cr(VI) iyonu eklenerek floresans spektroskopisi cihazında emisyon ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar neticesinde Cr(VI) iyonu konsantrasyonuna karşı floresans şiddet oranları (I_0/I) kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizildi.

$$LOD = \frac{3\sigma}{k} \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1)'de k , kalibrasyon eğrisinin eğimi değerini, LOD tayin limitini ve σ sensörün şiddetinin standart sapmasını ifade etmektedir (Xiao ve ark., 2015).

3.4 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri, sentezlenmiş olan manyetik floresans nanopartiküllerin manyetik özelliklerinden dolayı çalkalama yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Çalkalama sonucunda çözeltide adsorplanmadan kalan Cr(VI) iyon konsantrasyonu Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Perkin Elmer PinACCLE 900T marka alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS) cihazı ile belirlendi. Adsorplanan krom miktarı denklem 3.2, adsorpsiyon yüzdesi (Cr(VI) giderimi) ise denklem 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (3.2)$$

$$\% \text{ Cr(VI)Giderimi} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Burada;

q_e : birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_0 : çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

m : adsorbent miktarı (g)

V : çözeltinin hacmi (L), olarak verilmektedir (Ekinci, 2019).

3.4.1 Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Sulu ortamdaki Cr(VI) iyonlarının, manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküller ile giderimi için her bir manyetik floresans nanopartikül için farklı miktarları (0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03, 0.05, 0.04, 0.045, 0.05, 0.06, 0.007, 0.075, 0.1 g) ile hazırlanan Cr(VI) stok çözeltisi seyreltilerek 50 mg/L'lik Cr(VI) çözeltisi kullanıldı. Bu Cr(VI) iyon çözeltiden 25'er mL'lik alınıp her birine değişik miktarlarda manyetik floresans nanopartiküller ilave edildi ve altı saat boyunca çalkalandı.

3.4.2 Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Ortamın pH değerinin adsorpsiyona etkisini belirlemek için değişik pH'larda (1-8) hazırlanan 50 mg/L'lik Cr(VI) çözeltilerinden 25'şer mL alındı. Daha sonra bu çözeltilerin üzerine ayrı ayrı 0.06 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, 0.045 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve 0.035 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküller denge temas süreleri boyunca çalkalandı. Cr(VI) çözeltisinin pH'larını ayarlamak için 0.01 M sodyum hidroksit ve hidroklorik asit çözeltileri kullanıldı.

3.4.3 Cr(VI) iyonlarının başlangıç derişimi ve temas süresinin etkisi

Başlangıç derişimi ve temas süresinin adsorpsiyona etkisi incelemek için 25, 35, 50 ve 75 mg/L'lik Cr(VI) başlangıç konsantrasyonlarında ve adsorpsiyon denemeleri 5 ile 300 dk arasında değişen temas sürelerinde gerçekleştirildi. Cr(VI) adsorpsiyon denemelerinde sıcaklık 25 °C, Cr(VI) çözeltilerinden 25'şer mL, pH değeri 2'de ve manyetik floresans nanopartiküllerin miktarı 0.06 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, 0.045 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve 0.035 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY olarak sabit tutuldu.

3.4.4 Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

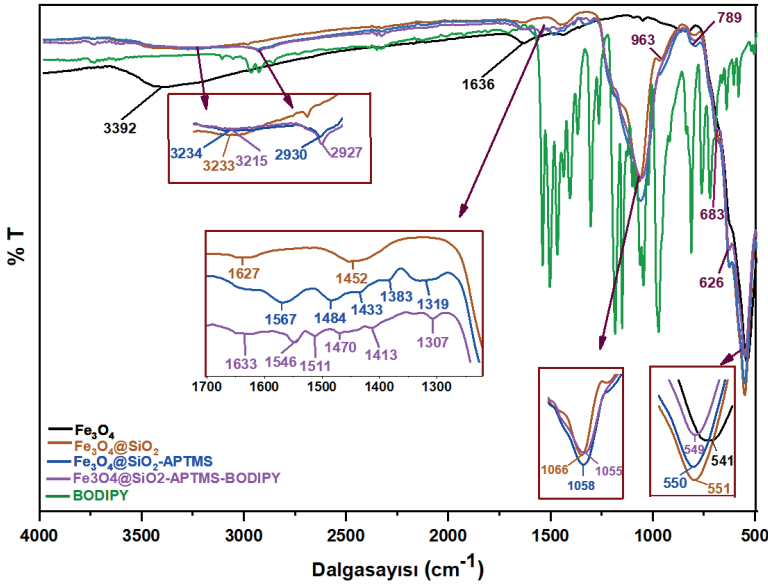
Cr(VI) iyon giderim denemelerine sıcaklığın etkisini incelemek için 25'şer mL 50 mg/L'lik Cr(VI) çözeltilerinin pH:2'de, denge temas sürelerinde ve 0.06 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, 0.045 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve 0.035 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY alınarak, dört farklı sıcaklıkta (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) adsorpsiyon deneyleri yapıldı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Karakterizasyon

4.1.1 FT-IR analizleri

Sentezlenen Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ nanopartiküllerinin ve BODIPY bileşiğinin FT-IR analiz spektrumları Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin varlığını doğrulayan 541 cm^{-1} ve 626 cm^{-1} 'deki karakteristik pikler Fe-O titreşimlerini göstermektedir (Lin ve diğerleri, 2011; Upal ve diğerleri, 2019; Gezer, 2018). Ayrıca Şekil 4.1'deki $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir pik şeklinde beklenen -OH fonksiyonel grubuna ait karakteristik pikin 3392 cm^{-1} civarında olduğu tespit edildi (Ma, ve diğerleri, 2012).



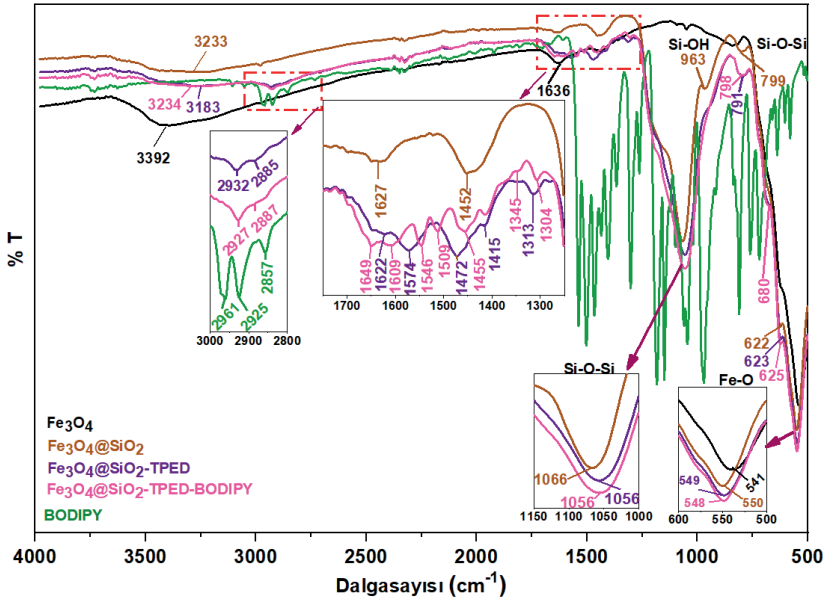
Şekil 4.1: Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ nanopartiküllerin ve BODIPY bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Silika ile kaplanmış olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikülünün FT-IR spektrumunda, Fe_3O_4 nanopartikülüne ait ana karakteristik pikler görülmektedir (Şekil 4.1). Bu piklere ek olarak, 1066 cm^{-1} simetrik ve 799 cm^{-1} 'deki asimetrik Si-O-Si titreşim pikleri (Liu ve diğerleri, 2016) ve 963 cm^{-1} 'de serbest silanol (Si-OH) gruplarına ait pik gözlemlendi (Şekil 4.1) (Erdem ve diğerleri, 2019; Wechakorn ve diğerleri, 2019; Sheikhmohammadi ve diğerleri, 2019). Bu pikler, SiO_2 'nin Fe_3O_4 nanopartikülünün yüzeyine kaplandığını doğrulamaktadır.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyine APTMS modifikasyonu sonucunda oluşan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS nanopartikülünün FT-IR spektrumu göre (Şekil 4.1); 2930 cm^{-1} 'daki pik $-\text{CH}_2$ gruplarını (Wang ve diğerleri, 2014), 1567 cm^{-1} gerilme ve 1484 cm^{-1} bükülme pikleri ise amino gruplarının ($-\text{NH}_2$) varlığını doğrulamaktadır (Sun, ve diğerleri, 2015; Zhou ve diğerleri, 2017). Ayrıca 1319 cm^{-1} bölgesinde görünen titreşim piki, C-N grubunu temsil etmektedir (Mohsen ve diğerleri, 2014). Şekil 4.1'de görüldüğü gibi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS nanopartikülünün FT-IR spektrumundaki diğer kaymalar ve yeni tepe noktaları, APTMS'nin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikülü yüzeyine başarılı bir şekilde modifiye olduğunu doğrulamaktadır.

Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY nanopartikülünün Şekil 4.1'deki FT-IR spektrumuna bakıldığında, 1546 cm^{-1} aromatik gerilme C=C piklerini, 1470 cm^{-1} aromatik bükülme C=C piklerini (Wechakorn ve diğerleri, 2019; Kursunlu ve diğerleri, 2016), 2854 - 2927 cm^{-1} (Wang ve diğerleri, 2014) aralığındaki pikler alifatik gruplarına ait gerilme titreşim piklerini göstermektedir. 1511 cm^{-1} 'de pik B-F titreşim piki (He ve diğerleri, 2012) ve 1633 cm^{-1} 'de C=N titreşim piki gözlemlendi. Ayrıca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS'deki C-N titreşim frekansı 1319 cm^{-1} iken manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY nanopartikülünde 1307 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlendi. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY nanopartikülünün FT-IR spektrumundaki diğer kaymalar ve yeni tepe noktaları, BODIPY yapısının modifiye $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS yüzeyine immobilize olduğunu doğrulamaktadır.

Şekil 4.2'de sentezlenen Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY nanopartiküllerin ve BODIPY bileşiğinin FT-IR analiz spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyine TPED modifikasyonu sonucu elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED nanopartikülünün FT-IR spektrumunda, 2885 - 2932 cm^{-1} 'deki karakteristik $-\text{CH}_2$ gerilme titreşimlerini (Wang ve diğerleri, 2014), 1574 cm^{-1} gerilme ve 1472 cm^{-1} 'deki bükülme pikleri ise amino gruplarının ($-\text{NH}_2$) varlığını doğrulamaktadır (Lin ve diğerleri, 2011; Sun ve diğerleri, 2015; Zhou ve diğerleri, 2017). Ayrıca 1313 cm^{-1} 'de görünen pik ise C-N grubunu (Pavia ve diğerleri, 2011) temsil etmektedir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED nanopartikülünün FT-IR spektrumundaki diğer kaymalar ve yeni tepe noktaları, TPED bileşiğinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikülü yüzeyine başarılı bir şekilde modifiye olduğunu doğrulamaktadır.

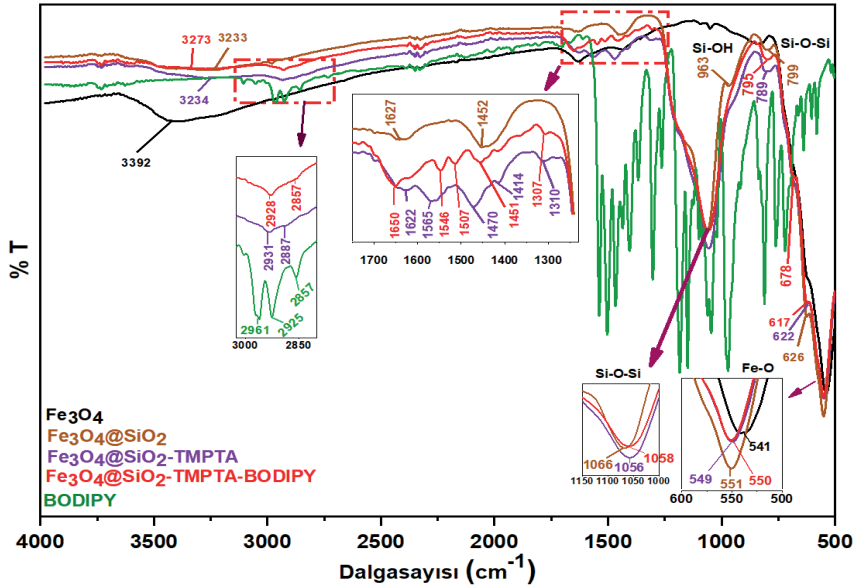


Şekil 4.2: Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY nanopartiküllerin ve BODIPY bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY nanopartikülünün (Şekil 4.2) FT-IR spektrumunda, 1546 ve 1455 cm^{-1} 'deki pikler, sırasıyla aromatik gerilme (C=C) ve aromatik bükülme (C=C) titreşim frekanslarını (Wechakorn ve diğerleri, 2019; Kursunlu ve diğerleri, 2016) göstermektedir. 2887 cm^{-1} ve 2927 cm^{-1} 'deki pikler alifatik gruplarını (Wang ve diğerleri, 2014), 1509 cm^{-1} 'deki pik B-F grubunu (He ve diğerleri, 2012) ve 1649 cm^{-1} 'deki pik C=N grubunu göstermektedir (Jayathilaka, 2018). Ayrıca $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED'deki C-N titreşim piki 1313 cm^{-1} iken manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY nanopartikülünde 1304 cm^{-1} 'ye kaydığı gözlemlendi. Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY nanopartikülünün FT-IR spektrumundaki diğer kaymalar ve yeni tepe noktaları, BODIPY yapısının modifiye $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED yüzeyine immobilize olduğunu doğrulamaktadır.

Şekil 4.3'te sentezlenen Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerin ve BODIPY bileşiğinin FT-IR analiz spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi $Fe_3O_4@SiO_2$ yüzeyine TMPTA modifikasyonu sonucu elde edilen $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA nanopartikülünün FT-IR spektrumu pikleri, 2887-2931 cm^{-1} 'deki $-CH_2$ gruplarını (Ruan ve diğerleri, 2019), 1565 cm^{-1} gerilme ve 1470 cm^{-1} 'deki bükülme pikleri amino gruplarını ($-NH_2$) (Sun, ve diğerleri, 2015; Zhou ve diğerleri, 2017) ve 1310 cm^{-1} de görünen pik C-N grubunu (Pavia ve diğerleri, 2011; Susanto ve Prasadantika, 2018.) göstermektedir.

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA nanopartikülünün FT-IR spektrumundaki diğer kaymalar ve yeni tepe noktaları, TMPTA bileşiğinin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikülü yüzeyine başarılı bir şekilde modifiye olduğunu doğrulamaktadır.

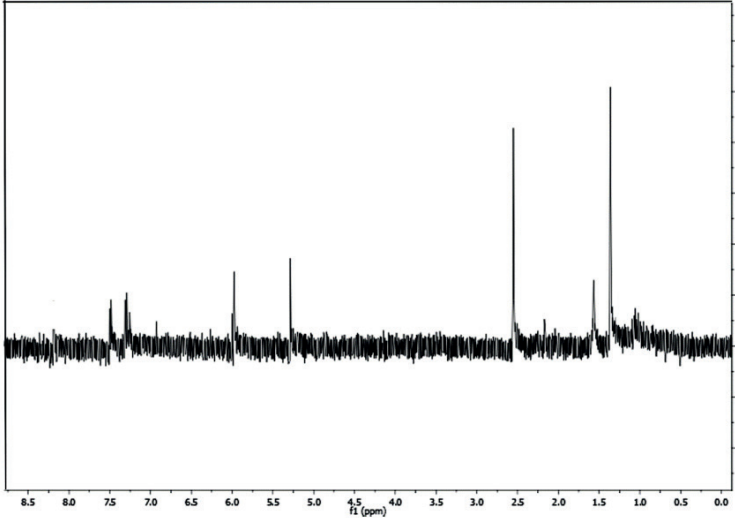


Şekil 4.3: Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY ve nanopartiküllerin ve BODIPY bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülünün (Şekil 4.3) FT-IR spektrumu, 1546 ve 1451 cm^{-1} 'deki pikler, sırasıyla aromatik gerilme ($\text{C}=\text{C}$) ve aromatik bükülme ($\text{C}=\text{C}$) titreşim frekanslarını (Wechakorn ve diğerleri, 2019; Kursunlu ve diğerleri, 2016) göstermektedir. 2857 cm^{-1} ve 2928 cm^{-1} 'deki pikler alifatik gruplarını (Wang ve diğerleri, 2014), 1507 cm^{-1} 'deki pik B-F grubunu (He ve diğerleri, 2012) ve 1650 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{N}$ gerilim piklerini (Jayathilaka, 2018) göstermektedir. Ayrıca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED'deki $\text{C}-\text{N}$ titreşim piki 1310 cm^{-1} iken manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülünün 1307 cm^{-1} 'ye kaydığı gözlemlenmiştir. Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülünün FT-IR spektrumundaki diğer kaymalar ve yeni tepe noktaları, BODIPY yapısının modifiye $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA yüzeyine immobilize olduğunu doğrulamaktadır.

Sentezlenen BODIPY bileşiğinin Şekil 4.3'teki FT-IR spektrumuna bakıldığında, 2800-3000 cm^{-1} civarında gözlenen üç adet pik alifatik ve aromatik $\text{C}-\text{H}$ gerilme piklerini, 1600-1450 cm^{-1} 'de gözlenen pikler aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmeleri ve 1640 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{N}$ gerilim piklerini göstermektedir (Bağcı, 2019).

Sentezlenen BODIPY bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Şekil 4.4'e göre ^1H NMR [400 MHz, CDCl_3]: δ (ppm); 7.48 (ArH, d, 2H), 7.25 (ArH, d, 2H), 6.02(2H, Pırol-H) 5.18 (CH_2 , s, 2H), 2.53 (CH_3 , s, 6H) 1.25(CH_3 , s, 6H). ^{13}C NMR [100 MHz, CDCl_3]: δ (ppm); 154.23, 139.59, 138.76, 135.78, 136.31, 133.42, 130.97, 128.79, 128.28, 45.46, 16.78, 14.56.

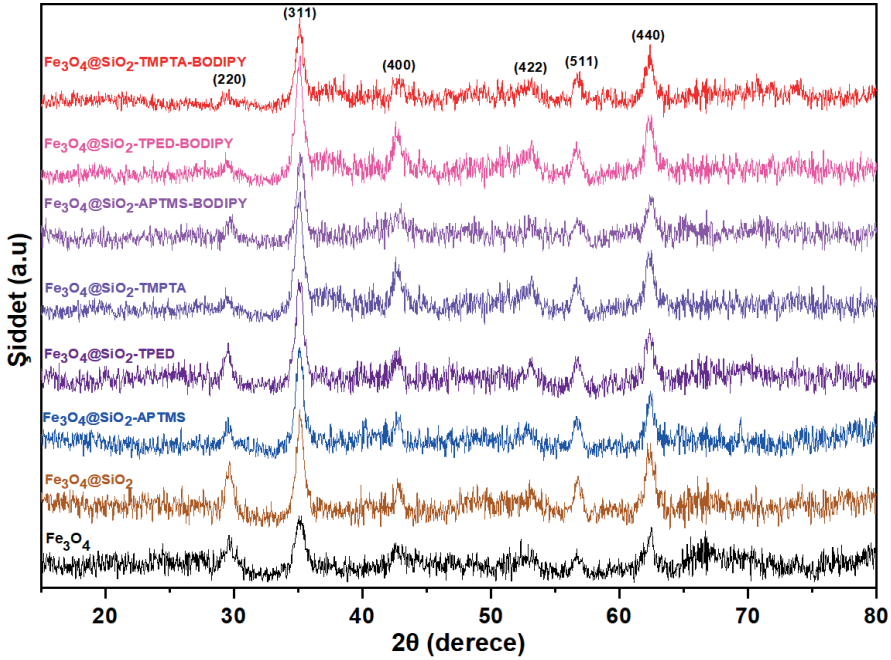


Şekil 4.4: 4,4-difloro,8-{4-(klorometil)fenil}-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4adiaza-s-indasen'nin (BODIPY) ^1H -NMR spektrumu.

4.1.2 XRD analizi

Sentezlenen Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküllerinin kristal yapılarının belirlenmesi için X-ışınları saçılması (XRD) analizi gerçekleştirildi ve elde edilen XRD spektrumları Şekil 4.5'te görülmektedir.

Şekil 4.5'de görüldüğü gibi, demir oksit'in (Fe_3O_4) kübik spinel yapısına ait olan pikler 2θ 'da $29.63^\circ(220)$, $35.20^\circ(311)$, $42.80^\circ(400)$, $53.80^\circ(422)$, $56.70^\circ(511)$ ve $62.50^\circ(440)$ 'de güçlü yansıma piklerini verdiği gözlemlendi. Bu grafikte elde edilen pikler, İngilizce adı Joint Corporation of Powder Diffraction Standards (JCPDS) olan X-ışını toz kırınım dosyasının No:19-0629'a göre, standart demir oksiti (Fe_3O_4) temsil eden karakteristik X-ışını kırınım pik verileri ile örtüşmektedir (Jung ve diğerleri, 2016; Yang ve diğerleri, 2005).

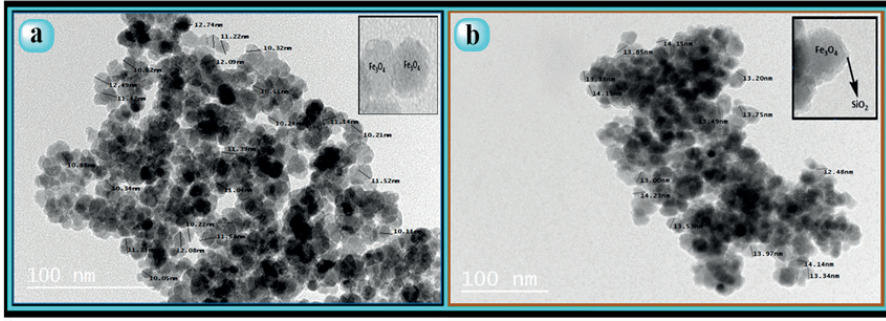


Şekil 4.5: Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$, $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA, $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerin XRD spektrumları.

Fe_3O_4 'ün yüzeyindeki SiO_2 kaplamasının esas olarak amorf formlar olarak mevcut olması nedeniyle (Deng ve diğerleri, 2008; Guo ve diğerleri, 2015), SiO_2 'ye ait pikler XRD modelinde (Şekil 4.5) gözlenmedi (Shi ve diğerleri, 2018). Ayrıca grafikten de görüldüğü gibi, manyetik demir oksit (Fe_3O_4) nanopartiküllerin yüzeyine SiO_2 kaplanması, APTMS, TPED ve TMPTA bileşikleriyle modifikasyonu ve BODIPY ile immobilizasyonu sonrasında karakteristik piklerini belirgin bir biçimde değiştirmedir. Sadece piklerin şiddetinde belirli miktarda değişimler meydana gelmektedir. Bu durum, süperparamanyetik demir oksit nanopartiküllerin yüzeyinin kaplanması, modifiye edilmesi ve immobilizasyon gerçekleştirildikten sonra da kristal yapısının bozulmadığını göstermektedir (Arsalani ve diğerleri, 2010; Ekinci, 2019).

4.1.3 TEM analizleri

Sentezlenmiş olan nanopartiküllerin morfolojilerini ve boyutlarını değerlendirmek için bütün numuneler TEM analizi ile karakterize edildi. Fe_3O_4 ve $Fe_3O_4@SiO_2$ nanopartiküllerin TEM görüntüleri Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6: a-) Fe_3O_4 ve b-) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ TEM görüntüleri.

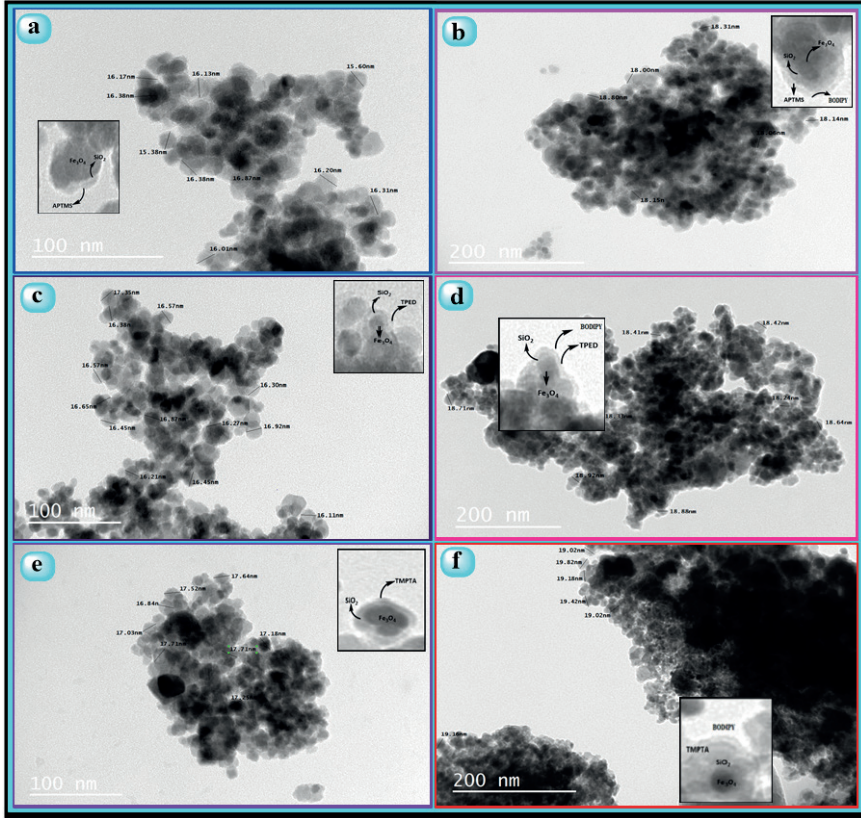
Şekil 4.6 (a)'da sentezlenmiş olan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yaklaşık ortalama çapları 10-12 nm aralığında, dağılmış veya hafifçe toplanmış şekilde ve küresel veya elipsoidal yapıda olduğu görülmektedir.

Şekil 4.6 (b)'de Fe_3O_4 nanopartikül yüzeyinin, ince bir SiO_2 tabakası ile kaplandığı görülmektedir. Şekil 4.6 (b)'de (iç görüntü), çekirdek-kabuk yapısının oluşumunu gösteren iki farklı elektron yoğunluklarına sahip bölge bulunmaktadır (Helmi Rashid Farimani ve diğerleri, 2013; Ghorbani ve Kamari, 2019). Birinci bölge elektron yoğunluğunun fazla olduğu Fe_3O_4 çekirdeklerinin bulunduğu bölümdür. İkinci bölge ise daha düşük yoğunlukta ve daha yüksek yarı saydamlığa sahip SiO_2 tabakasının bulunduğu bölümdür. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanopartikülünün yaklaşık ortalama çapları 12 - 14 nm aralığında, bir arada toplanmış şekilde ve küresel veya elipsoidal yapıda olduğu Şekil 4.6 (b)'de görülmektedir. Bu sonuçlar $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ manyetik çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini kanıtlamaktadır.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA nanopartiküller ile manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerin TEM görüntüleri Şekil 4.7 (a-f)'de görülmektedir.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ yüzeyine APTMS, TPED ve TMPTA ile modifikasyonundan sonra oluşan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA nanopartiküllerinin (Şekil 4.7'a, c ve e'deki TEM görüntülerine göre), küresel veya elipsoidal bir çekirdek-kabuk yapısına sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.7'a, c ve e'deki iç görüntülerde, Fe_3O_4 parçacıklar çekirdekte bulunmakta ve bu çekirdek yüzey üzerine kaplanmış bir SiO_2 tabakası ve APTMS, TPED ve TMPTA bileşiklerinin bulunduğu görülmektedir. Fe_3O_4 parçacıkları ve SiO_2 , APTMS, TPED ve TMPTA katmanları yoğunluk ve renklerine göre kolayca ayırt edilmektedir. Sentezlenmiş olan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -

TMPTA nanopartiküllerin yaklaşık ortalama çapları sırasıyla 15-16.5 nm, 16-17 nm ve 16.5-17.5 nm (Şekil 4.7'a, c ve e) aralıklarında olduğu belirlendi.

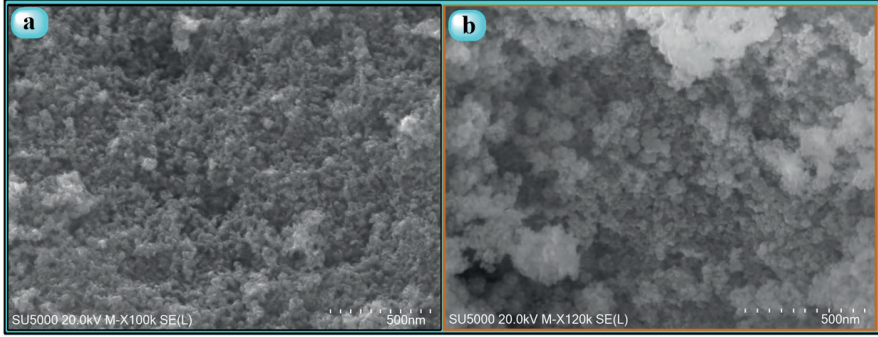


Şekil 4.7: a-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS, b-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, c-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED, d-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY, e-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA ve f-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerin TEM görüntüleri.

$Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA nanopartiküllerin yüzeyine BODIPY bileşiğinin immobilizasyonundan sonra oluşan manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerin Şekil 4.7 b, d ve f'deki TEM görüntülerinde küresel veya elipsoidal bir çekirdek-kabuk yapısına sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.7 b, d ve f'deki iç görüntüler floresans manyetik nanopartiküllerin sentezlendiğini doğrulamaktadır. Sentezlenmiş olan floresans manyetik $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerin yaklaşık ortalama çapları sırasıyla 18-18.5 nm, 18.5-19 nm ve 19-20 nm (Şekil 4.7 (a, c ve e)) aralıklarında olduğu belirlendi.

4.1.4 SEM ve EDX analizleri

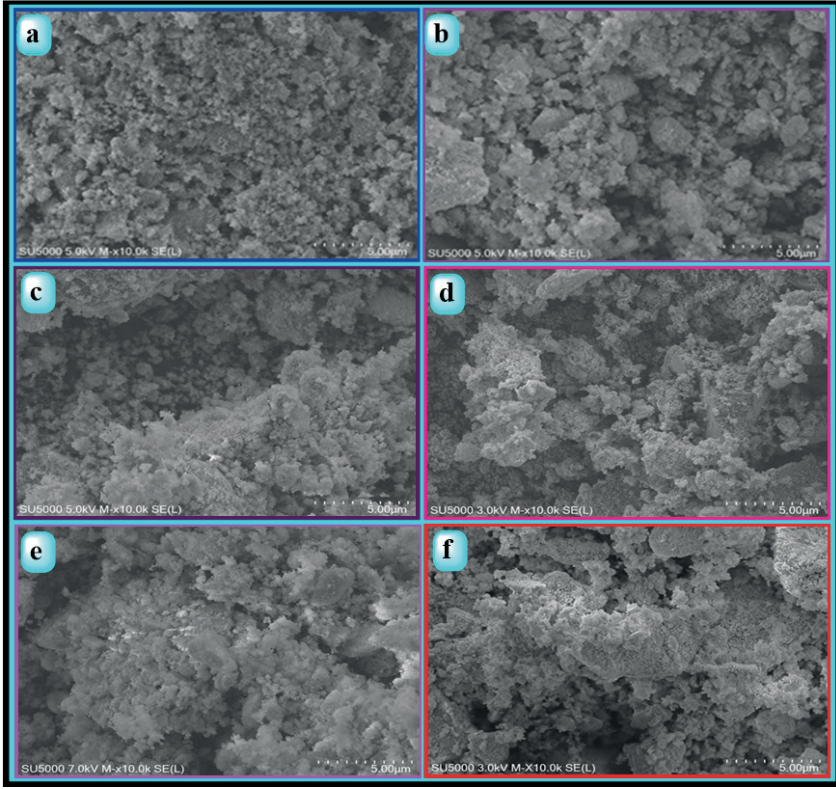
Sentezlenmiş olan nanopartiküllerin morfolojilerini değerlendirmek için bütün numunelerin taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi ile karakterize edildi ve elde edilen görüntüler Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da görülmektedir. Ayrıca sentezlenen bütün nanopartiküllerin elementel içerikleri ise enerji ayırmalı X-ışınları (EDX) spektrumları alınarak incelendi ve Şekil 4.10'da elde edilen spektrumlar ve element yüzdeleri gösterildi.



Şekil 4.8: a-) Fe_3O_4 , b-) $Fe_3O_4@SiO_2$ SEM görüntüleri.

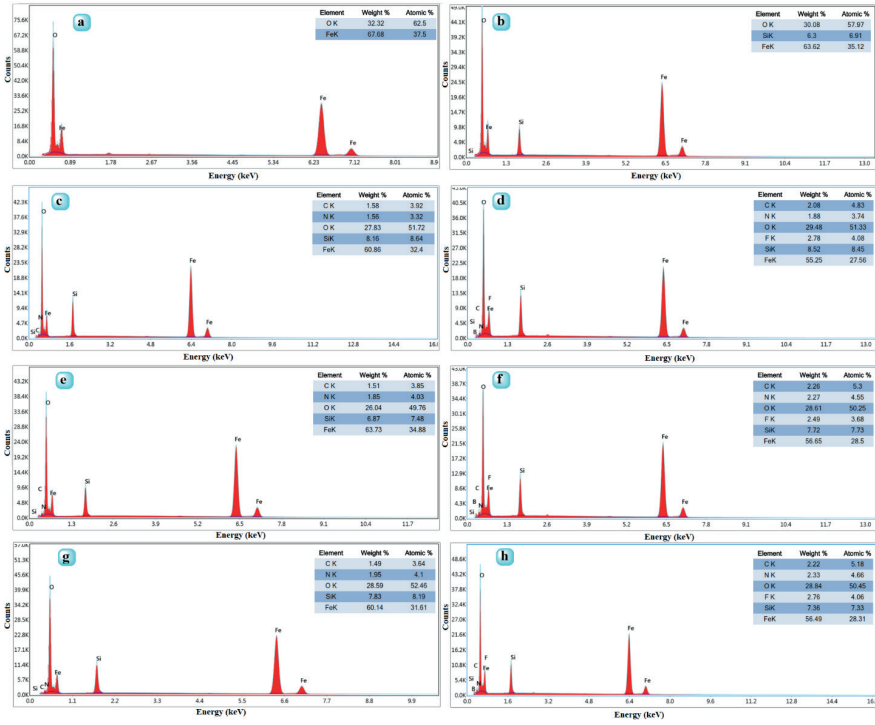
Fe_3O_4 ve $Fe_3O_4@SiO_2$ nanopartiküllerin taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri Şekil 4.8 (a ve b)'de gösterilmektedir. Şekil 4.8 (a)'da görüldüğü gibi, Fe_3O_4 nanopartiküllerin kübik spinel yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 4.10 (a)'da görüldüğü gibi, Fe_3O_4 nanopartikülünün EDX spektrumunda temel bileşenler olarak ağırlıkça %67,68 Fe ve % 32,32 O olduğu görülmektedir ve bu da partiküllerin Fe_3O_4 yapısında olduğunu göstermektedir (Ghasemzadeh ve Abdollahi-Basir, 2016).

Şekil 4.8 (b)'de ise silika kaplı manyetik $Fe_3O_4@SiO_2$ nanopartiküllerin kübik spinel yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 4.10 (b)'de ise, silika kaplı manyetik demir oksit ($Fe_3O_4@SiO_2$) nanopartikülün EDX spektrumunda, ağırlıkça %30.08 O, %6,3 Si ve %63,62 Fe elementlerinin bulunduğu görülmektedir. Temel bileşimleri Fe, Si ve O olarak bulunması, partiküllerin $Fe_3O_4@SiO_2$ yapısında olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9: a-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS, b-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, c-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED, d-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY, e-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA ve f-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerin SEM görüntüleri.

$Fe_3O_4@SiO_2$ yüzeyine APTMS, TPED ve TMPTA modifikasyonundan sonra oluşan $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA nanopartiküllerin Şekil 4.9 (a, c ve e)'deki SEM görüntüleri incelendiğinde modifikasyon öncesindeki Şekil 4.8 (b)'deki görüntü ile modifikasyon sonrası oluşan görüntülerde (Şekil 4.9 (a, c ve e)) yüzey morfolojilerinde değişmelerin olduğu görülmektedir. Şekil 4.10 (c, e ve g)'deki $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA nanopartiküllerin EDX spektrumlarında temel bileşenlerin C, N, O, Si ve Fe elementlerinin ağırlıkça yüzdeleri görülmektedir. $Fe_3O_4@SiO_2$ nanopartiküllerin yüzeyine APTMS, TPED ve TMPTA bileşiklerinin modifiye olduğu grafiklerde görülen (Şekil 4.10 (c, e ve g)) C ve N atomunun varlığından anlaşılmaktadır.

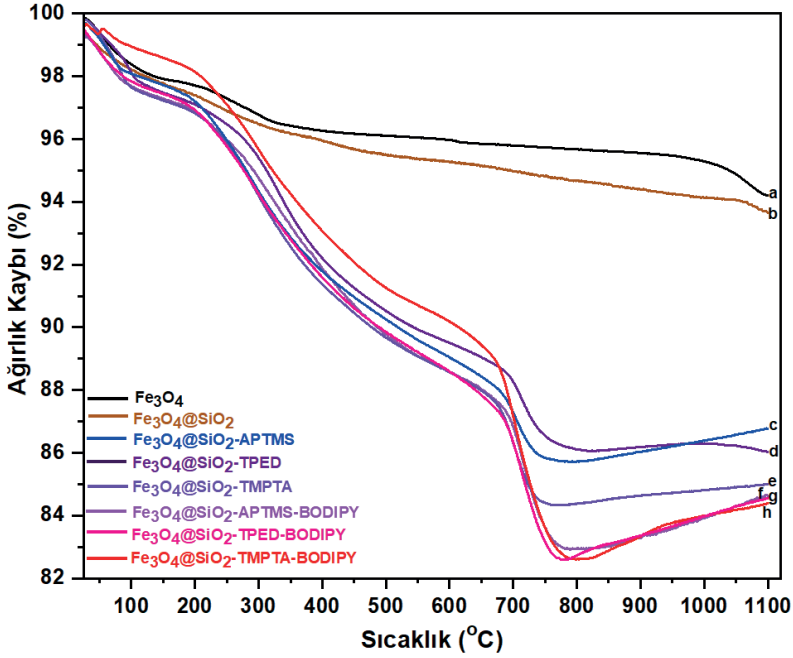


Şekil 4.10: a-) Fe_3O_4 , b-) $Fe_3O_4@SiO_2$, c-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS, d-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, e-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED, f-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY, g-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA ve h-) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerin EDX analiz grafikleri.

BODIPY bileşiğinin immobilizasyonundan sonra oluşan manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerin Şekil 4.9 (b, d ve f)'deki immobilizasyon öncesi (Şekil 4.9 (a, c ve e)) ve sonrası görüntüleri kıyaslandığında, görüntülerin birbirinden farklı olduğu dolayısıyla immobilizasyon sonrası yüzey morfolojilerinde değişmelerin meydana geldiği görülmektedir. Şekil 4.10 (d, f ve h)'deki manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerin EDX spektrumlarında temel bileşenlerin C, N, O, F, Si ve Fe elementlerinin ağırlıkça yüzdeleri görülmektedir. Bu nanopartiküllere BODIPY bileşiğinin bağlandığı grafiklerde görülen (Şekil 4.10 (d, f ve h)) F atomunun varlığından anlaşılmaktadır.

4.1.5 Termal (TGA) analizleri

Sentezlenmiş olan nanopartiküllerin kantitatif analizlerini belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA) yönteminden yararlanıldı. Şekil 4.11'de sentezlenen nanopartiküllerin ve manyetik floresans nanopartiküllerin 25-1100 °C aralığındaki % ağırlık kaybı eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.11: a) Fe_3O_4 , b) $Fe_3O_4@SiO_2$, c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS, d) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED, e) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA, f) $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, g) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve h) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerin TGA eğrileri.

Süperparamanyetik Fe_3O_4 (Şekil 4.11 (a)) ve silika kaplı manyetik $Fe_3O_4@SiO_2$ (Şekil 4.11 (b)) nanopartiküllerin 25 ile 200 °C arasındaki % ağırlık kayıpları sırasıyla %2.13 ve %2.46 olduğu gözlenmekte ve bu ağırlık kayıpları, numunelerin yüzeyindeki endotermik fiziksel su kaybı ile ilişkilidir (Mir ve diğerleri, 2019; Wang ve diğerleri, 2010). Şekil 4.11 a ve b 'de görüldüğü gibi, çeşitli fazlarda oksijen oluşturan demir oksit kaybına uğradığı varsayılarak ağırlık olarak 200 ile 400 °C arasında yavaş yavaş bir azalma olduğu belirlendi (Babu ve diğerleri, 2013). Süperparamanyetik Fe_3O_4 ve silika kaplı manyetik $Fe_3O_4@SiO_2$ nanopartikül için, 500 °C'nin üzerindeki ağırlık kaybı, bu nanopartiküllerden hidroksil iyonlarının salınması ve ayrıca silika yüzeyine bağlı silanol gruplarının yoğunlaşması ile ilişkilidir (Xu ve diğerleri, 2016; Zhang ve diğerleri, 2013). Fe_3O_4 ve $Fe_3O_4@SiO_2$ nanopartiküllerin toplam % ağırlık kayıpları sırasıyla %5.44 ve %5.44 olduğu tespit edildi.

$Fe_3O_4@SiO_2$ yüzeyine APTMS, TPED ve TMPTA bileşiklerinin modifikasyonu sonucunda oluşan $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA nanopartiküllerin TGA sonuçları Şekil 4.11 c, d ve e'de gösterilmektedir. Bu nanopartiküllerin % ağırlık kaybında, 25 ile 600 °C arasında kademeli bir azalma olduğu görülmektedir. 25-200 °C arasında olan ilk ağırlık kayıpları, nanopartiküllerin bünyesindeki adsorbe edilmiş

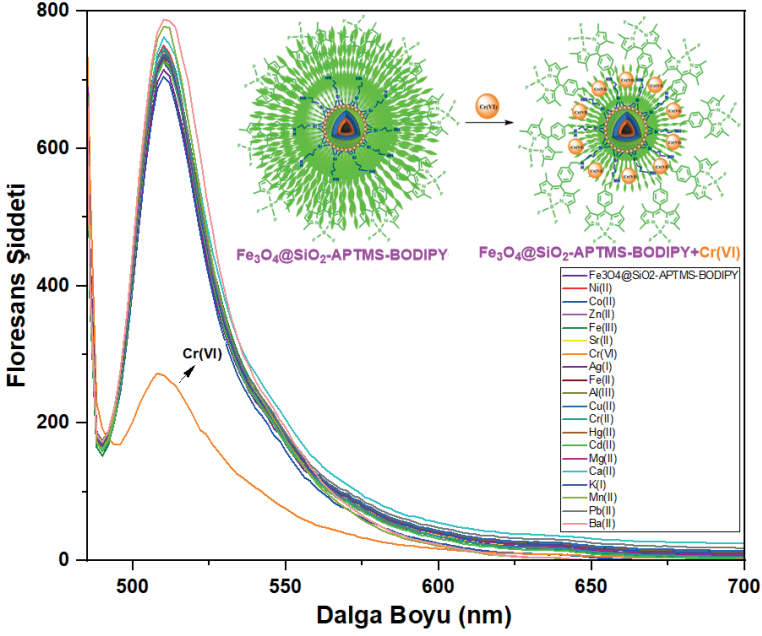
su kaybindan kaynaklanmaktadır ve 200-600 °C'deki ikinci kayıplar silika kaplı nanopartiküllerin yüzeylerinde hareketsiz hale getirilen alkil amino gruplardır (Xu ve diğerleri, 2016; Wang ve diğerleri, 2010). 600-800°C'deki kütle kayıpları, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA}$ nanopartiküllerin yüzeylerinde hareketsiz hale gelen aminopropil gruplarının ayrışmasına ve geri kalan silanollerin siloksan grupları elde etmek için yoğunlaşması ile ilgilidir, bu da su kaybına ve organik grupların kırılmasına neden olmaktadır (Xu ve diğerleri, 2016). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA}$ nanopartiküllerin toplam % ağırlık kayıpları sırasıyla %13,61, %13.82 ve %14.61 olduğu tespit edilmiştir. 800-1100°C'deki çok küçük kütle artışları ise, metallerin yüzey oksidasyon tepkimeleri nedeniyle meydana geldiği düşünülebilir.

Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküller için termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri Şekil 4.11 f, g ve h 'de gösterilmektedir. Floresans manyetik nanopartiküllerin TGA eğrilerinde görüldüğü gibi 25-200 °C'de ilk ağırlık kayıpları, floresans manyetik nanopartiküllerin bünyesindeki adsorbe edilmiş su kaybıyla ilgilidir. 200-600 °C'deki kütle kayıpları, manyetik floresans nanopartiküllerin organik fonksiyonel grupların termal ayrışmasıyla ilgilidir. 600-800 °C'de organik fonksiyonel aminopropil ve BODIPY gruplarının ayrışmasına ve geri kalan silanollerin siloksan grupları elde etmek için yoğunlaşması ile ilgilidir. Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküllerin toplam % ağırlık kayıpları sırasıyla %14.41, %14.59 ve %15.14 olduğu belirlendi. Bu sonuçlar, BODIPY'nin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA}$ nanopartiküllerin yüzeyine başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir. 800-1100°C'deki yaklaşık %1'lik kütle artışları ise, metallerin yüzey oksidasyon tepkimeleri nedeniyle meydana geldiği düşünülebilir.

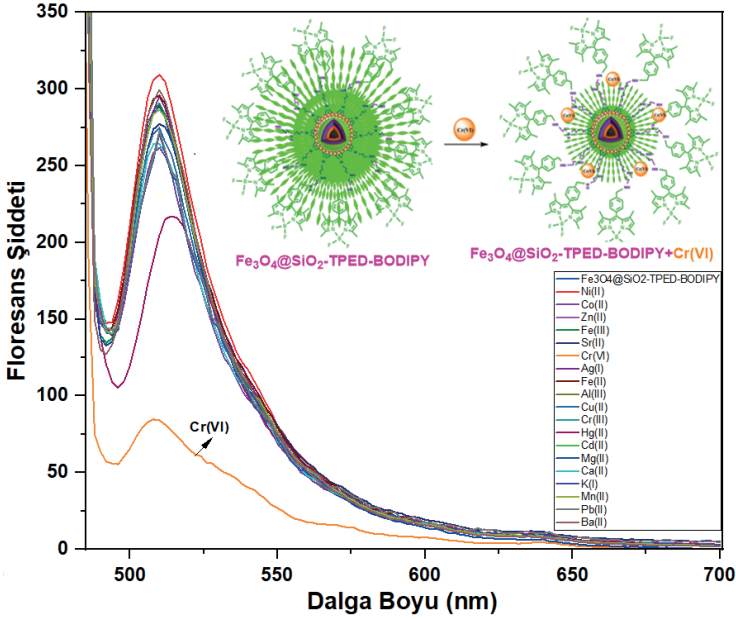
4.2 Sensör Çalışmalarının Sonuçları

4.2.1 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak metal iyonlarına duyarlılıklarının tespiti

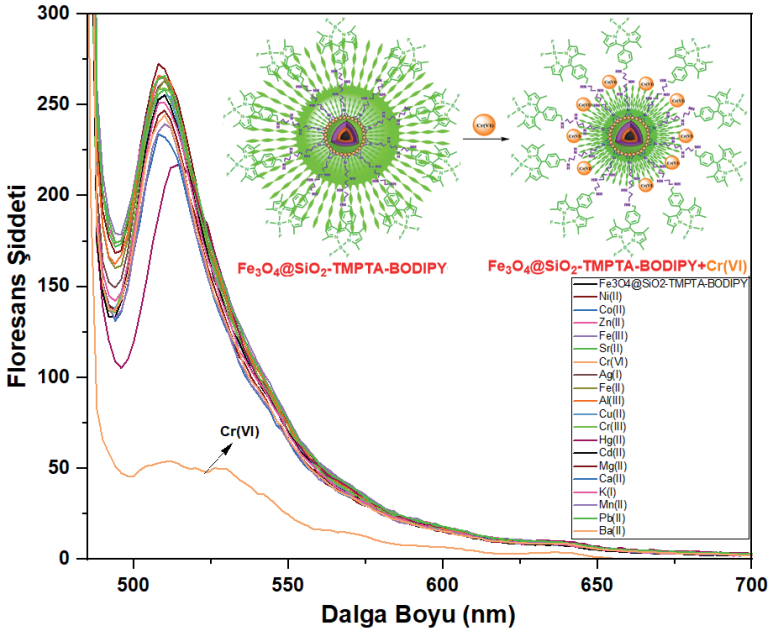
Sentezlenmiş olan manyetik floresans nanopartiküllerin metal iyonlarına duyarlılığını araştırmak için, sentezlenen manyetik floresans nanopartiküllerin (0.1 g/L) etanol/su (v/v:30/70) içindeki süspansiyonlarının üzerine metal iyonlarının stok çözeltilerinden (bölüm 3.1.3) ilave edildi. Oluşan süspansiyon karışımların floresans spektrometre cihazında ölçümleri gerçekleştirildi. Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te floresans spektroskopisinden elde edilen spektrumların grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.12: Manyetik floresan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ nanopartikülün çeşitli metal iyonlarına duyarlılığı (etanol/su (v/v: 30/70) içinde 0.1 g/L), (l_{eks} :470 nm, l_{em} :510 nm).



Şekil 4.13: Manyetik floresan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ nanopartikül çeşitli metal iyonlarına duyarlılığı (etanol/su (v/v: 30/70) içinde 0.1 g/L), (l_{eks} :470 nm, l_{em} :510 nm).



Şekil 4.14: Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülün çeşitli metal iyonlarına duyarlılığı (Etanol/su (v/v: 30/70) içinde 0.1 g/L), (λ_{eks} : 470 nm, λ_{em} : 510 nm).

Şekil 4.12'deki floresans spektrumları incelendiğinde, manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonunun emisyon bandında sadece Cr(VI) iyonunun emisyon şiddetinde bir azalma görülürken, diğer metal iyonlarının floresans emisyon şiddetlerinde önemli bir değişime olmadığı gözlemlendi. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'teki grafikler incelendiğinde ise manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonlarının floresans emisyon bandlarında, Cr(VI) iyonlarının emisyon şiddetinde bir azalma görülürken, Hg(II) iyonu hariç diğer metal iyonlarının floresans emisyonlarında önemli bir değişime olmadığı gözlemlendi. Hg(II) iyonunda ise dalga boyu 520 nm kaymış ve floresans emisyonlarında belirgin bir azalma gözlemlenmedi.

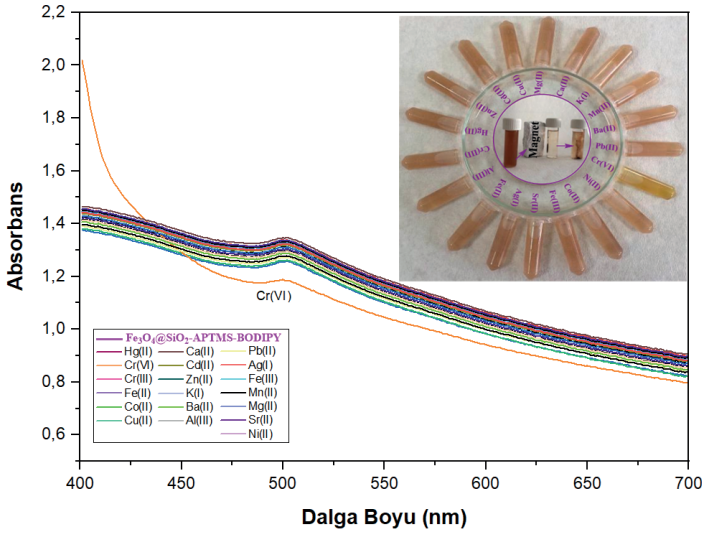
Manyetik floresan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküllerin olası kimyasal yapılar Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'teki iç görüntülerde görülmektedir. Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'teki iç görüntülerde görüldüğü gibi, bu manyetik floresans nanopartiküller arasındaki kimyasal yapılarının farkları ise;

- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ nanopartikülün yapısı, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ nanopartikülün yapısından farkı ekstra bir alkilamino ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}-$) grubuna sahip olması,

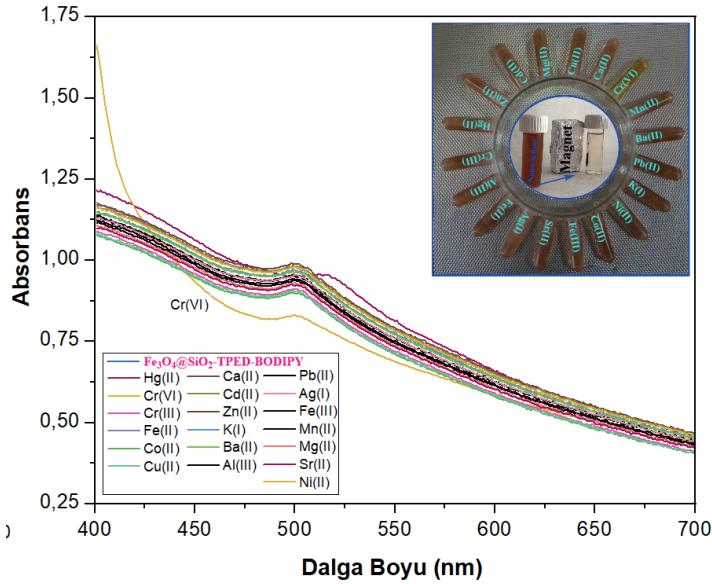
- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülün yapısı, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY nanopartikülün yapısından farkı ekstra bir alkilamino ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$) grubuna sahip olmasıdır.
- Manyetik floresan nanopartiküllerin floresan şiddetleri karşılaştırıldığında ise;
- Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY nanopartikül süspansiyonunun floresan şiddetinin 753'te (Şekil 4.12),
- Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY nanopartikül süspansiyonunun floresan şiddetinin 286'da (Şekil 4.13),
- Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikül süspansiyonunun floresan şiddetinin 253'te (Şekil 4.14) olduğu gözlemlendi.

Bu manyetik floresans nanopartiküllerin süspansiyon karışımlarına Cr(VI) iyonları eklendiğinde, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY süspansiyonunun floresan şiddetinde %66 azalma, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY süspansiyonunun floresan şiddetinde %70 azalma ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY süspansiyonunun ise floresan şiddetinde %77 azalma olduğu bulundu. Bu açıklamalarda görüldüğü gibi, manyetik floresans nanopartiküllerin kimyasal yapısındaki alkil amino ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$) grubu sayısı arttığında, manyetik floresans nanopartikül süspansiyonunun floresan şiddetinin azaldığı, üzerine metal çözeltisi ilave edildikten sonra daha fazla metal iyonunun etkileşmesine ve floresans şiddetinin azalmasına neden olduğu gözlemlendi.

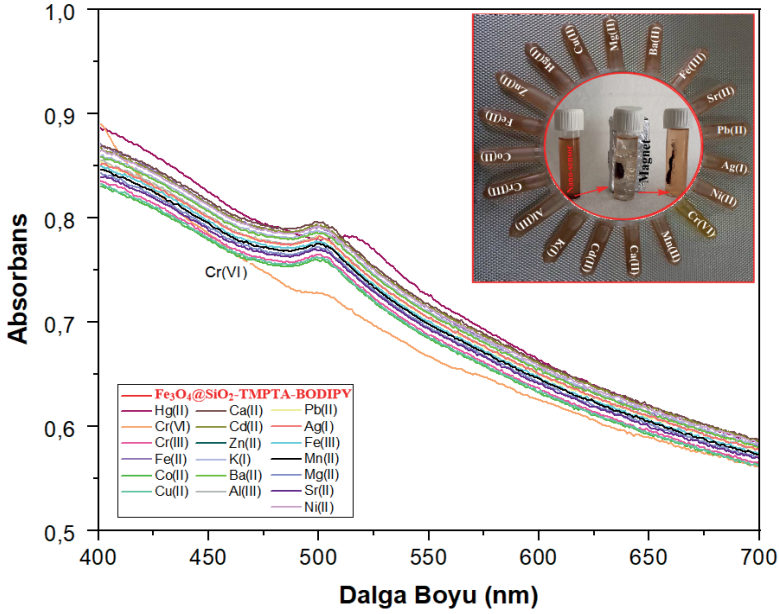
Manyetik floresan nanopartiküllerin çeşitli metal iyonlarına duyarlılığı ayrıca UV-vis absorpsiyon spektroskopisi ile de araştırıldı. Bu üç manyetik floresans nanopartikül (0.1 g/L, etanol/su (v/v:30/70) süspansiyonlarının üzerine bölüm 3.1.3'te verilen stok metal iyon çözeltileri ilave edildi. Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de UV-vis absorpsiyon spektroskopisinden elde edilen spektrumlar gösterilmektedir.



Şekil 4.15: Çeşitli metal iyonlarının varlığında etanol/su (v/v: 30/70) içinde manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ nanopartikülün (0.1 g/L) UV-vis spektrumları.



Şekil 4.16: Çeşitli metal iyonlarının varlığında etanol/su (v/v: 30/70) içinde manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ nanopartikülün (0.1 g/L) UV-vis spektrumları.



Şekil 4.17: Çeşitli metal iyonlarının varlığında etanol/su (v/v: 30/70) içinde manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülün (0.1 g/L) UV-vis spektrumları.

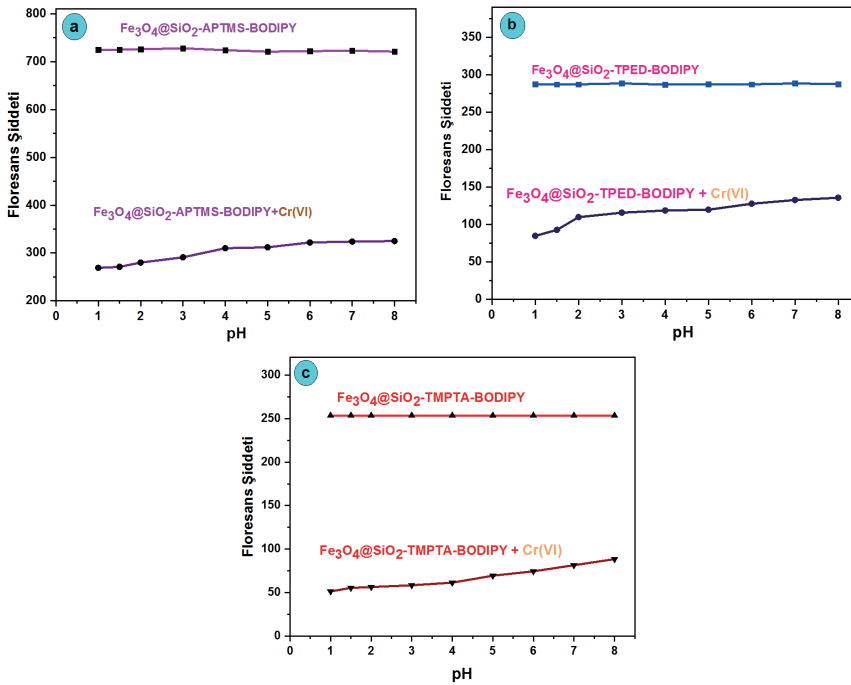
Şekil 4.15'teki grafik incelendiğinde, manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonunun maksimum absorbans yaptığı dalga boyu 510 nm olduğu belirlendi. Manyetik floresans nanopartikül süspansiyonları üzerine metal iyonlarının eklenmesinden sonra sadece Cr(VI) iyonunun absorbansında bir azalma görülürken, diğer metal iyonlarının spektrumlarında bir değişime olmadığı gözlemlendi.

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'deki grafikler incelendiğinde ise manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonlarının maksimum absorbansı 510 nm'de gözlemlendi. Bu manyetik floresans nanopartikül süspansiyonların üzerine metal iyonları ilave edildiğinde Cr(VI) iyonunun absorbanslarında bir azalma görülürken, Hg(II) iyonunda ise maksimum absorbansı 520 nm'ye kaydığı gözlemlendi.

Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'deki iç görüntülerde görüldüğü gibi manyetik floresans nanopartikül süspansiyonlarının rengi, Cr(VI) iyonu hariç belirgin bir renk değişimine sebep olmazken, Cr(VI) iyonlarının ilavesinden sonra kahverengiden sarı renge döndüğü görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda, manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküllerin, sulu çözeltilerdeki Cr(VI) iyonlarının tespitinde hem kolorimetrik hem de florometrik olarak kullanılabileceği sonucuna varıldı.

4.2.2 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak pH değerlerinin tespiti

Sentezlenen manyetik floresans nanopartiküllerin optimum pH değerini belirlemek için pH 1 ile 8 arasında, üç manyetik floresans nanopartikül süspansiyonların ve bu süspansiyonların üzerine Cr(VI) iyonları ilave edildikten sonra oluşan karışımların floresans spektrometre cihazında ölçümleri gerçekleştirildi ve pH'a karşı floresans şiddet grafikleri Şekil 4.18 (a, b ve c)'de gösterilmektedir.



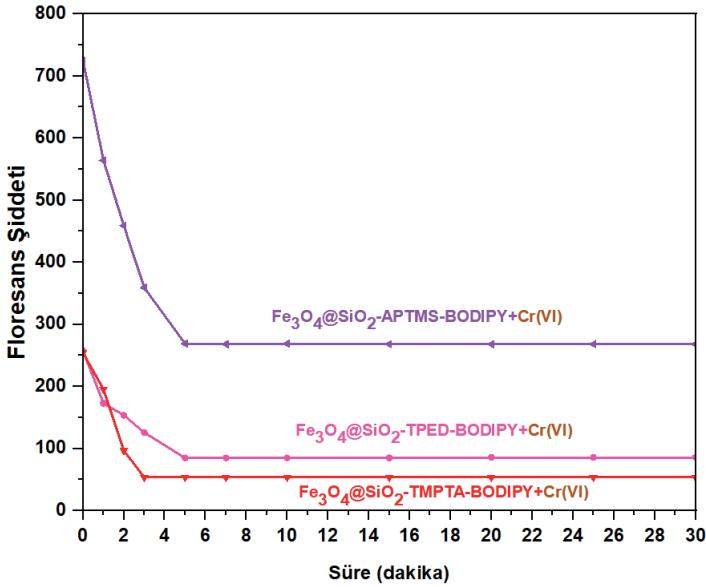
Şekil 4.18: a-) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$, b-) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$ ve c-) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$ nanopartiküllerin pH çalışmaları.

Şekil 4.18 (a, b ve c)'de görüldüğü gibi, manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonların 1 ile 8 arasındaki pH'larda floresans şiddetinde herhangi bir değişiklik gözlemlenmedi. Diğer taraftan manyetik floresans nanopartikül süspansiyonların üzerine Cr(VI) iyonları ilave edildikten sonra ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$) pH değeri düştükçe floresans şiddetinin azaldığı görüldü. Sonuç olarak,

manyetik floresans nanopartikül ile Cr(VI) iyonları arasındaki etkileşim (bağlanma) gösteren ve floresans şiddetinin en az olduğu değer pH=1'dir. Literatürlerde nanopartiküllerle yapılmış çalışmalarla bu pH=1 değeri tutarlıdır (Kim ve diğerleri, 2019; Guo ve diğerleri, 2016; Tan ve diğerleri, 2011).

4.2.3 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak cevap verme sürelerinin tespiti

Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikül sensörlerin Cr(VI) iyonuna karşı vermiş olduğu tepki süreleri Şekil 4.19'da gösterilmektedir.

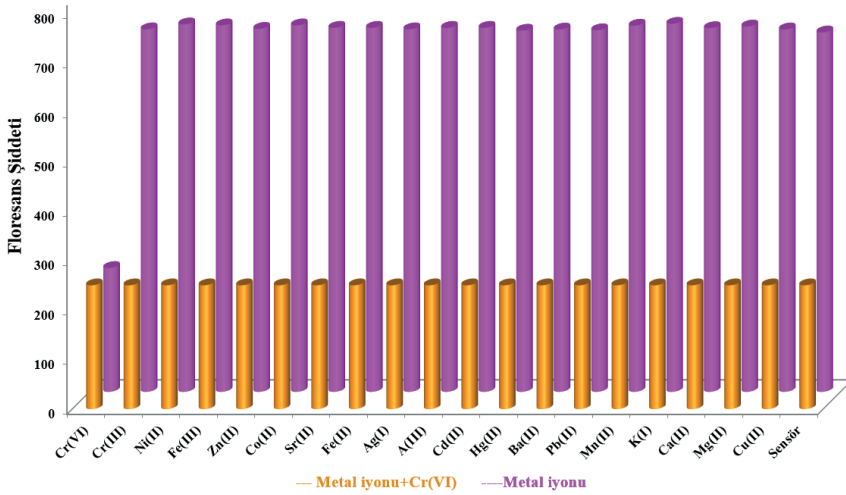


Şekil 4.19: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$ nanopartiküllerin zamana bağlı floresans şiddetindeki değişimi (etanol/su (v/v: 30/70) içinde 0.1 g/L), (l_{eks} :470 nm, l_{em} :510 nm).

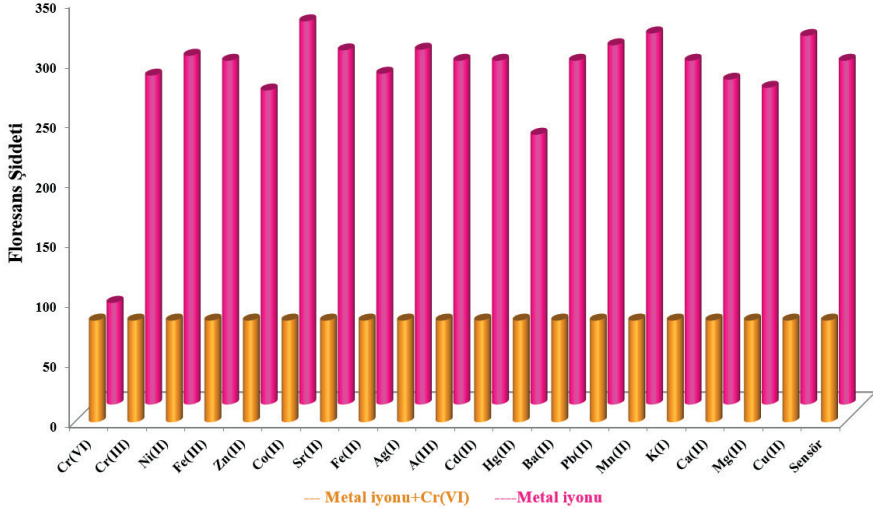
Şekil 4.19'da görüldüğü gibi, Cr(VI) metal iyonları manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonlarına ilave edildikten sonra, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$ süspansiyonları ilk 5 dakikada, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$ süspansiyonu ise ilk 3 dakikada floresans şiddetleri azalmaktadır. Bu dakikalardan sonra Cr(VI) iyonlarının söndürme etkisini tamamlandığı belirlendi.

4.2.4 Manyetik floresans nanopartiküllerin sensör olarak metal seçiciliklerinin tespiti

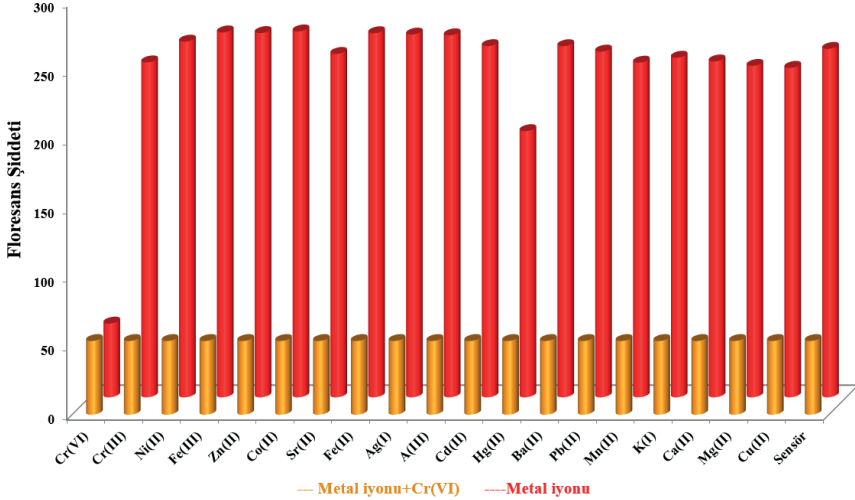
Manyetik floresans nanopartiküllerin metal seçiciliğini belirlemek amacıyla, manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonlarının üzerlerine metal iyon çözeltileri ayrı ayrı ilave edildi ve floresans spektrometre cihazında floresans emisyon değişimleri ölçüldü. Daha sonra metal iyon çözeltileri eklenmiş bu süspansiyon karışımlarının üzerine, Cr(VI) iyonu eklenerek tekrar floresans spektrometre cihazında floresans emisyon değişimleri ölçüldü ve elde edilen sonuç Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verildi.



Şekil 4.20: Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ nanopartikülün (etanol/su (v/v: 30/70) içinde 0.1 g/L) diğer metaller varlığında Cr(VI) iyonuna floresans şiddetinin değişimi (λ_{eks} : 470 nm, λ_{em} : 510 nm).



Şekil 4.21: Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ nanopartikülün (etanol/ su (v/v: 30/70) içinde 0.1 g/L) diğer metaller varlığında Cr(VI) iyonuna floresans şiddetinin değişimi (λ_{eks} :470 nm, λ_{em} :510 nm).

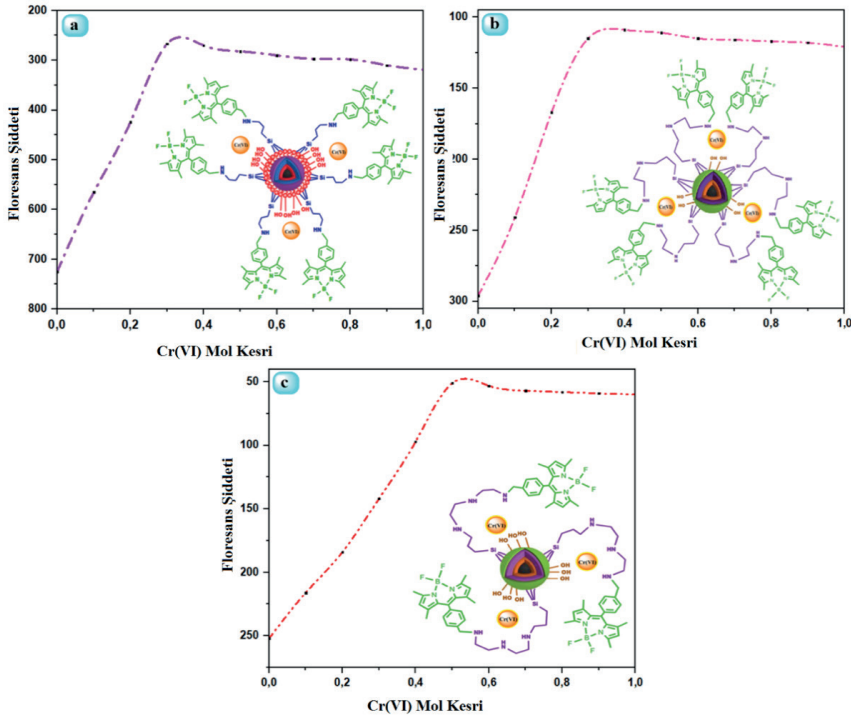


Şekil 4.22: Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülün (etanol/ su (v/v: 30/70) içinde 0.1 g/L) diğer metaller varlığında Cr(VI) iyonuna floresans şiddetinin değişimi (λ_{eks} :470 nm, λ_{em} :510 nm).

Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de görüldüğü gibi, farklı metaller varlığında Cr(VI) iyonları eklendiğinde seçici olarak manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonların floresans şiddetlerinde sönümlenmeler gözlemlendi.

4.2.5 Bağlanma stokiometrisi

Cr(VI) iyonunun molar fraksiyonuna karşı çizilen Job's grafikleri Şekil 4.23 (a, b ve c)'de verilmiştir. Şekil 4.23 (a)'daki $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-APTMS-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$ grafiğinin maksimum noktası 0.32 değerine karşılık gelmektedir. Bu sonuç ligand:metal oranının 2:1 stokiometrisinde gerçekleştiğini göstermektedir ve Şekil 4.23 (a)'daki kimyasalın olası ligand:metal oranının stokiometrisinin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 4.23: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$ ve (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$ arasındaki kompleks stokiometrilere için Job's grafikleri.

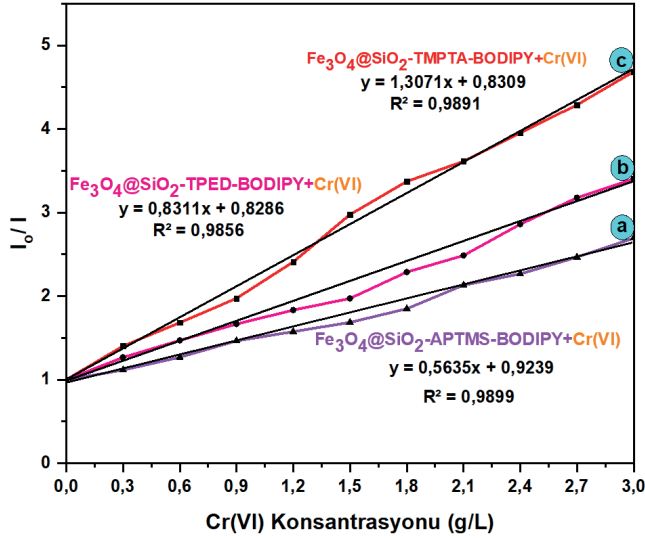
Şekil 4.23 (b)'deki $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$ grafiğinin maksimum noktası 0.34 değerine karşılık gelmektedir. Bu sonuç ligand:metal oranının 2:1 stokiometrisinde gerçekleştiğini göstermektedir ve Şekil 4.23 (b)'deki ligand:metal oranının stokiometrisinin olası kimyasal yapısı gösterilmektedir.

Şekil 4.23 (c)'deki $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}+\text{Cr(VI)}$ grafiğinin maksimum noktası 0.52 değerine karşılık gelmektedir. Bu sonuç ligand:metal oranının 1:1 stokiometrisinde gerçekleştiğini göstermektedir

ve Şekil 4.23 (c)'deki ligand:metal oranının stokiometrisinin olası kimyasal yapısı gösterilmektedir.

4.2.6 Tayin limiti

LOD ile ifade edilen tayin limiti, manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikül süspansiyonların emisyon değişiklikleri ile belirlenmiş ve Şekil 4.24 (a, b ve c)'da nanopartikül sensörlerin Cr(VI) konsantrasyonlarına karşı emisyon şiddet oranlarına (I_0/I) ait kalibrasyon eğrileri çizildi.



Şekil 4.24: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerinin (etanol/su (v/v: 30/70) içinde 0.1 g/L) Cr(VI) konsantrasyonuna (0.3-3 g/L) bağlı doğrusal kalibrasyon eğrileri (I_{eks} :470 nm, I_{em} :510 nm).

Şekil 4.24 (a, b ve c)'den anlaşıldığı gibi Cr(VI) konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak floresans oranlarında doğrusal bir artış olduğu görülmektedir. Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY nanopartikülünün LOD değeri $0.0033 (\pm 0.001)$ g/L, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY nanopartikülünün LOD değeri $0.0022 (\pm 0.001)$ g/L ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülünün LOD değeri ise $0.0031 (\pm 0.002)$ g/L olarak bulundu. Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri için bulunan bu tayin limiti (LOD) değerleri literatürlerde Cr(VI) tespiti için kullanılabileceğini göstermektedir (Soares ve diğerleri, 2009).

4.3 Adsorpsiyon Çalışmalarının Sonuçları

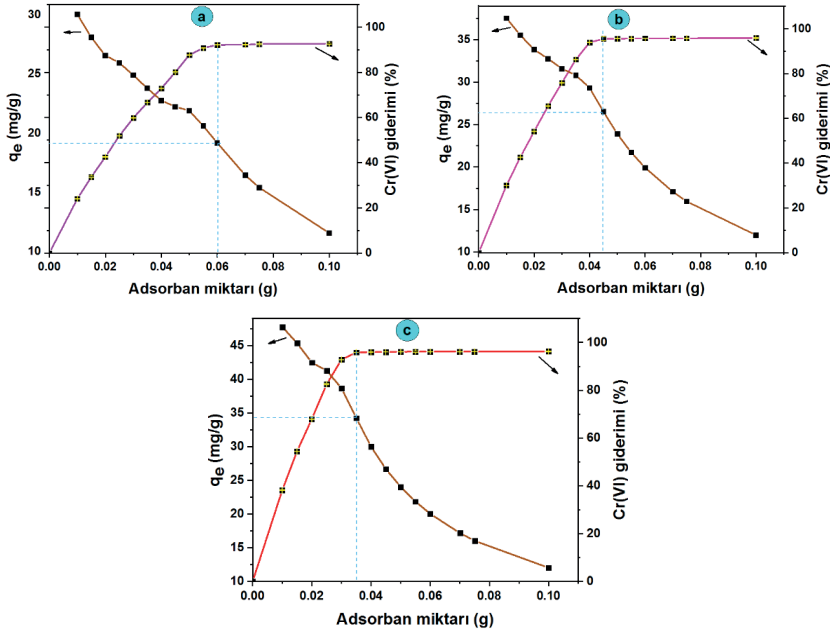
4.3.1 Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna manyetik floresans nanopartikül miktarlarının tespiti

Manyetik floresans nanopartiküllerin miktarlarının, sulu ortamdaki Cr(VI) iyonlarının giderimindeki etkisini araştırmak için 50 mg/L'lık 25 mL, sabit Cr(VI) konsantrasyonunda, 0.01-0.1g arasında değişen farklı nanopartikül adsorban miktarları ile çalışıldı. Çözeltilerde kalan Cr(VI) iyon konsantrasyonları (C_e) Perkin Elmer PinACCLE 900T marka alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS) cihazıyla ölçüldü. Alevli atomik absorpsiyon spektrometre cihazında ölçümler; 359.4 nm dalga boyunda, 0.7 nm slit aralığında ve hava-asetilen gazında, 1000 ppm'lik Cr(VI) stok çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda (0, 10, 20, 50, 75, 100 ppm) standartlar hazırlandı ve kalibrasyon eğrisi çizildi. Kalibrasyon eğrisi belirlendikten sonra örnek çözeltilerdeki krom miktarlarının üçer kez ölçümleri gerçekleştirildi. Ölçüm sonucunda elde edilen C_e değerlerden, adsorplanan Cr(VI) iyon konsantrasyonları hesap yoluyla belirlendi. Bu adsorpsiyon çalışmasına ait çalışma parametreleri ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.25 (a-c)'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1: Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonu için manyetik floresans nanopartikül miktarlarının etkisine ait veriler.

Manyetik floresans nanopartikül	SıcaklıkK	Süre (saat)	V (L)	Adsorban miktarı (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Cr(VI) giderimi %	qe (mg/g)
$Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY	298.15	6	0.025	0.01	50	37.972	24.051	30.071
	298.15	6	0.025	0.015	50	33.125	33.751	28.131
	298.15	6	0.025	0.02	50	28.733	42.534	26.584
	298.15	6	0.025	0.025	50	24.035	51.93	25.965
	298.15	6	0.025	0.03	50	20.092	59.816	24.923
	298.15	6	0.025	0.035	50	16.669	66.662	23.808
	298.15	6	0.025	0.04	50	13.551	72.898	22.781
	298.15	6	0.025	0.045	50	9.954	80.092	22.248
	298.15	6	0.025	0.05	50	6.161	87.678	21.921
	298.15	6	0.025	0.055	50	4.609	90.782	20.632
	298.15	6	0.025	0.06	50	3.914	92.172	19.203
	298.15	6	0.025	0.07	50	3.886	92.228	16.469
	298.15	6	0.025	0.075	50	3.736	92.528	15.421
	298.15	6	0.025	0.1	50	3.686	92.628	11.579

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$	298.15	6	0.025	0.01	50	34.985	30.032	37.538
	298.15	6	0.025	0.015	50	28.671	42.658	35.548
	298.15	6	0.025	0.02	50	22.933	54.134	33.834
	298.15	6	0.025	0.025	50	17.235	65.53	32.765
	298.15	6	0.025	0.03	50	12.092	75.816	31.59
	298.15	6	0.025	0.035	50	6.857	86.286	30.816
	298.15	6	0.025	0.04	50	3.062	93.876	29.336
	298.15	6	0.025	0.045	50	2.241	95.518	26.533
	298.15	6	0.025	0.05	50	2.204	95.592	23.898
	298.15	6	0.025	0.055	50	2.193	95.614	21.73
	298.15	6	0.025	0.06	50	2.147	95.706	19.939
	298.15	6	0.025	0.07	50	2.121	95.758	17.124
	298.15	6	0.025	0.075	50	2.118	95.764	15.961
	298.15	6	0.025	0.1	50	2.067	95.866	11.983
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$	298.15	6	0.025	0.01	50	30.901	38.198	47.748
	298.15	6	0.025	0.015	50	22.795	54.41	45.342
	298.15	6	0.025	0.02	50	16.033	67.934	42.459
	298.15	6	0.025	0.025	50	8.735	82.53	41.265
	298.15	6	0.025	0.03	50	3.602	92.796	38.665
	298.15	6	0.025	0.035	50	2.081	95.838	34.228
	298.15	6	0.025	0.04	50	2.025	95.95	29.984
	298.15	6	0.025	0.045	50	1.996	96.008	26.669
	298.15	6	0.025	0.05	50	1.941	96.118	24.034
	298.15	6	0.025	0.055	50	1.932	96.136	21.849
	298.15	6	0.025	0.06	50	1.926	96.148	20.031
	298.15	6	0.025	0.07	50	1.914	96.172	17.174
	298.15	6	0.025	0.075	50	1.897	96.186	16.031
	298.15	6	0.025	0.1	50	1.874	96.212	12.027



Şekil 4.25: Cr(VI) iyonlarının (a) $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve (c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ile adsorpsiyonlarına manyetik floresans nanopartikül miktarlarının etkisi.

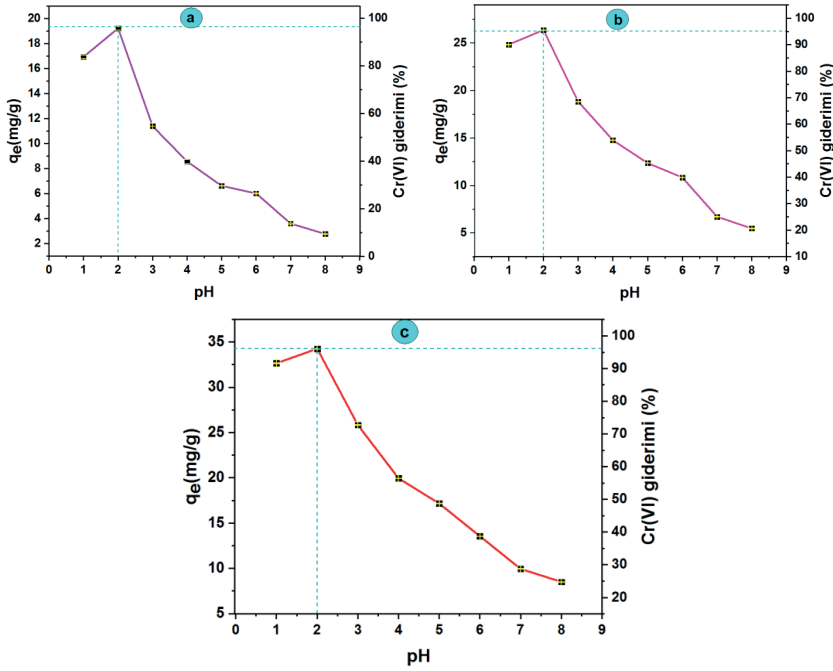
Şekil 4.25(a-c)'deki grafiklerde görüldüğü gibi, aktif bağlanma bölgelerinin varlığına bağlı olarak manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY nanopartikülleri 0.06 g dozda % 92 (q_e : 19.02 mg/g), manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY nanopartikülleri 0.045 g dozda % 95.52 (q_e : 26.53 mg/g) ve manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ise 0.035 g dozda % 95.83 (q_e : 34.23 mg/g) oranında sulu ortamda Cr(VI) iyonlarının en yüksek adsorpsiyon verimliliklerine ulaştıklarını göstermektedir. Bu manyetik floresans nanopartiküllerinin farklı miktarlarda yüksek uzaklaştırma verimine sahip olmalarının nedeni kimyasal yapılarıdır. Çünkü manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY nanopartikülün yapısı, $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY nanopartikülünün yapısından farklı ekstra bir alkil amino ($-CH_2-CH_2-NH-$) grubuna sahip olmasıdır ve benzer şekilde, manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY nanopartikülünün yapısı, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY nanopartikülünün yapısından farklı ekstra bir alkil amino ($-CH_2-CH_2-NH-$) grubuna sahiptir. Bu sonuçlara göre, aktif bağlanma bölgelerinin varlığından dolayı, fazla alkil amino ($-CH_2-CH_2-NH-$) gruplarına sahip manyetik floresans nanopartikülünün, daha az miktarda adsorban ile daha fazla sulu ortamdan Cr(VI) adsorbe ettiğini göstermektedir.

4.3.2 Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna pH değerlerinin tespiti

Cr(VI) çözeltisinin pH'ı, adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon etkinliğini (adsorpsiyon kapasitesi) kontrol eden en önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle farklı amin gruplarına sahip nanopartikül adsorbanlarının farklı pH (1-8) aralıklarında Cr(VI) çözeltileri üzerindeki adsorpsiyon etkinliğinin (kapasite) etkisini araştırmak için kesikli deneyler yapıldı. Çözeltilerde kalan Cr(VI) iyon konsantrasyonları (C_e) alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS) cihazıyla ölçüldü. Ölçüm sonucunda elde edilen C_e değerlerden, adsorplanan Cr(VI) iyon konsantrasyonları hesap yoluyla belirlendi. Bu adsorpsiyon çalışmasına ait çalışma parametreleri ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.2'de verildi. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.26 (a-c)'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.2: Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonu için pH'ın etkisine ait verileri.

Manyetik floresans nanopartikül	Sıcaklık K	Süre (dk)	V (L)	pH	Adsorban miktarı (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Cr(VI) giderimi %	qe (mg/g)
$Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY	298.15	180	0.025	1	0.06	50	9.324	81.352	16.940
	298.15	180	0.025	2	0.06	50	3.844	92.312	19.031
	298.15	180	0.025	3	0.06	50	22.650	54.701	11.395
	298.15	180	0.025	4	0.06	50	29.430	41.140	8.570
	298.15	180	0.025	5	0.06	50	34.110	31.78	6.621
	298.15	180	0.025	6	0.06	50	35.566	28.868	6.014
	298.15	180	0.025	7	0.06	50	41.351	17.300	3.604
	298.15	180	0.025	8	0.06	50	43.361	13.283	2.766
$Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY	298.15	180	0.025	1	0.045	50	4.955	90.091	25.025
	298.15	180	0.025	2	0.045	50	2.227	95.436	26.472
	298.15	180	0.025	3	0.045	50	15.751	68.501	19.028
	298.15	180	0.025	4	0.045	50	23.031	53.946	14.980
	298.15	180	0.025	5	0.045	50	27.351	45.310	12.581
	298.15	180	0.025	6	0.045	50	30.071	39.861	11.072
	298.15	180	0.025	7	0.045	50	37.491	25.022	6.952
	298.15	180	0.025	8	0.045	50	39.680	20.644	5.736
$Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY	298.15	150	0.025	1	0.035	50	4.183	91.634	32.726
	298.15	150	0.025	2	0.035	50	1.964	96.072	34.312
	298.15	150	0.025	3	0.035	50	13.630	72.740	25.979
	298.15	150	0.025	4	0.035	50	21.781	56.441	20.157
	298.15	150	0.025	5	0.035	50	25.642	48.721	17.401
	298.15	150	0.025	6	0.035	50	30.652	38.712	13.821
	298.15	150	0.025	7	0.035	50	35.631	28.743	10.265
	298.15	150	0.025	8	0.035	50	37.627	24.746	8.838



Şekil 4.26: (a) $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve (c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikül adsorbanları ile Cr(VI) adsorpsiyonuna pH'nın etkisinin grafikleri.

Şekil 4.26(a-c)'de görüldüğü gibi Cr(VI) iyonlarının bu üç manyetik floresans nanopartiküllerin yüzeyleri üzerine adsorpsiyonunda pH'nın oldukça büyük etkisi vardır ve pH:2'de, bu üç manyetik floresans nanopartiküller için en yüksek Cr(VI) giderim yüzdelerine ve adsorpsiyon kapasitelerine sahip oldukları görülmektedir (Şekil 4.26(a-c)). $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikül adsorbanlarının pH:2'de maksimum Cr(VI) adsorpsiyonları sırasıyla % 92 verim ile 19.03 mg/g, % 95 verim ile 26.47 mg/g ve % 96 verim ile 34.31 mg/g olduğu belirlendi. Ortamın pH değerleri arttırıldığında adsorpsiyon kapasitelerinde veya adsorpsiyon yüzde verimlerinde hızlı bir düşüş gözlemlendi. Bu nanopartikül adsorbanların düşük pH'ta yüksek adsorpsiyon verimleri veya yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmasının nedeni, sulu ortamda Cr(VI) iyonlarının farklı formlarının (CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$, H_2CrO_4 ve $Cr_2O_7^{2-}$) bulunmasından kaynaklanmaktadır (Khosravi ve diğerleri, 2018). Bu formların stabilitesi sistemin pH'ına bağlıdır. 6.4'ten daha düşük bir pH'ta baskın olan krom formu $HCrO_4^-$ 'dir ve pH'ın artmasıyla azalır (Fazlzadeh ve diğerleri, 2017). Üç manyetik floresans nanopartikül adsorbanlar ile yapılan deneysel çalışmalarda, pH:2'de Cr(VI) çözeltilerinde $HCrO_4^-$ 'in baskın olduğu söylenebilir.

4.3.3 Cr(VI) iyonlarının başlangıç derişimi ve temas süreleri- nin tespiti

Cr(VI)'nın başlangıç konsantrasyonun ve temas süresinin adsorpsiyona etkisini araştırmak için, farklı Cr(VI) başlangıç konsantrasyonlarındaki (25, 35, 50 ve 75 mg/L) adsorpsiyon denemeleri 5-300 dk arasında değişen temas sürelerinde gerçekleştirildi. Çözeltilerde kalan Cr(VI) iyon konsantrasyonları (C_e) alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS) cihazıyla ölçüldü. Ölçüm sonucunda elde edilen C_e değerlerden, adsorplanan Cr(VI) iyon konsantrasyonları hesap yoluyla belirlendi. Bu adsorpsiyon çalışmalarına ait çalışma parametreleri ve ölçüm sonuçları manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY nanopartikül için Çizelge 4.3'de, manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY nanopartikül için Çizelge 4.4'de ve manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikül için Çizelge 4.5'de verildi. Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının (Cr(VI)) temas sürelerine karşı Cr(VI) giderimi (%) ve adsorpsiyon kapasitelerine (q_e) ait grafikler sırasıyla Şekil 4.27 (a-b), Şekil 4.28 (a-b) ve Şekil 4.29 (a-b) gösterilmektedir.

Çizelge 4.3: Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonu için temas süresi-başlangıç derişimi verileri.

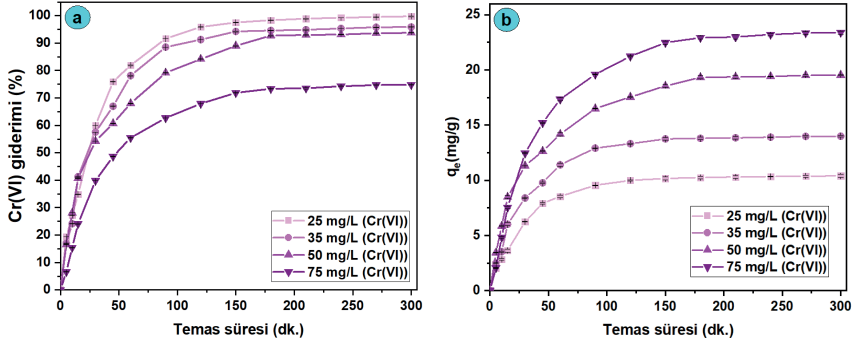
Manyetik floresans nanopartikül	Sıcaklık (K)	Süre (dk)	V (L)	pH	Adsorban miktarı (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Cr(VI) giderimi %	qe (mg/g)
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -APTMS-BODIPY	298.15	5	0.025	2	0.06	25	20.165	19.34	2.015
	298.15	10	0.025	2	0.06	25	18.191	27.236	2.837
	298.15	15	0.025	2	0.06	25	16.284	34.864	3.632
	298.15	30	0.025	2	0.06	25	10.001	59.996	6.251
	298.15	45	0.025	2	0.06	25	6.013	75.948	7.911
	298.15	60	0.025	2	0.06	25	4.524	81.904	8.532
	298.15	90	0.025	2	0.06	25	2.091	91.636	9.545
	298.15	120	0.025	2	0.06	25	1.029	95.884	9.988
	298.15	150	0.025	2	0.06	25	0.617	97.532	10.161
	298.15	180	0.025	2	0.06	25	0.411	98.356	10.251
	298.15	210	0.025	2	0.06	25	0.274	98.904	10.304
	298.15	240	0.025	2	0.06	25	0.185	99.26	10.340
	298.15	270	0.025	2	0.06	25	0.115	99.54	10.370
	298.15	300	0.025	2	0.06	25	0.059	99.764	10.391
	298.15	5	0.025	2	0.06	35	29.047	17.009	2.483
	298.15	10	0.025	2	0.06	35	26.554	24.131	3.519
	298.15	15	0.025	2	0.06	35	20.551	41.283	6.024
	298.15	30	0.025	2	0.06	35	14.862	57.537	8.391
	298.15	45	0.025	2	0.06	35	11.557	66.98	9.768
	298.15	60	0.025	2	0.06	35	7.654	78.131	11.390
	298.15	90	0.025	2	0.06	35	4.014	88.531	12.910
	298.15	120	0.025	2	0.06	35	3.054	91.274	13.310
	298.15	150	0.025	2	0.06	35	2.014	94.246	13.740
	298.15	180	0.025	2	0.06	35	1.891	94.597	13.800
	298.15	210	0.025	2	0.06	35	1.794	94.874	13.841
	298.15	240	0.025	2	0.06	35	1.628	95.349	13.910
	298.15	270	0.025	2	0.06	35	1.474	95.789	13.970
	298.15	300	0.025	2	0.06	35	1.441	95.883	13.980
	298.15	5	0.025	2	0.06	50	41.747	16.506	3.439
	298.15	10	0.025	2	0.06	50	35.954	28.092	5.853
	298.15	15	0.025	2	0.06	50	29.651	40.698	8.479
	298.15	30	0.025	2	0.06	50	22.862	54.276	11.311
	298.15	45	0.025	2	0.06	50	19.657	60.686	12.641
	298.15	60	0.025	2	0.06	50	15.998	68.004	14.17
	298.15	90	0.025	2	0.06	50	10.414	79.172	16.49
	298.15	120	0.025	2	0.06	50	7.907	84.186	17.542
	298.15	150	0.025	2	0.06	50	5.497	89.006	18.543
	298.15	180	0.025	2	0.06	50	3.619	92.762	19.331
	298.15	210	0.025	2	0.06	50	3.519	92.962	19.372
	298.15	240	0.025	2	0.06	50	3.428	93.144	19.410
	298.15	270	0.025	2	0.06	50	3.211	93.578	19.505
	298.15	300	0.025	2	0.06	50	3.112	93.776	19.542
	298.15	5	0.025	2	0.06	75	70.047	6.604	2.064
	298.15	10	0.025	2	0.06	75	63.429	15.428	4.821
	298.15	15	0.025	2	0.06	75	56.919	24.108	7.534
	298.15	30	0.025	2	0.06	75	45.122	39.837	12.452
	298.15	45	0.025	2	0.06	75	38.503	48.663	15.212
	298.15	60	0.025	2	0.06	75	33.398	55.469	17.334
	298.15	90	0.025	2	0.06	75	27.987	62.684	19.590
	298.15	120	0.025	2	0.06	75	24.067	67.911	21.224
	298.15	150	0.025	2	0.06	75	21.091	71.879	22.463
	298.15	180	0.025	2	0.06	75	19.992	73.344	22.922
	298.15	210	0.025	2	0.06	75	19.858	73.523	22.981
	298.15	240	0.025	2	0.06	75	19.302	74.264	23.210
	298.15	270	0.025	2	0.06	75	18.975	74.700	23.344
	298.15	300	0.025	2	0.06	75	18.881	74.825	23.38

Çizelge. 4.4: Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPYnanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonu için temas süresi-başlangıç derişimi verileri.

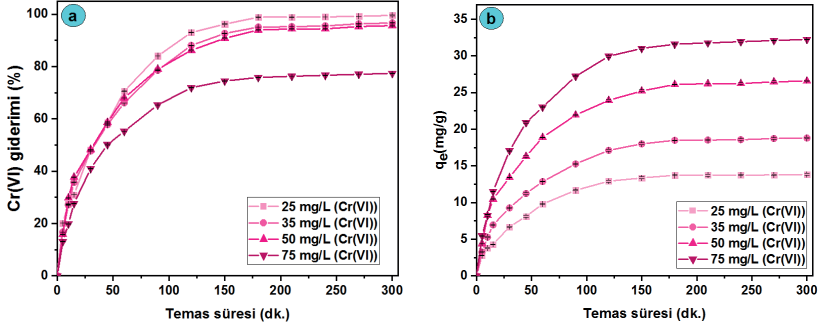
Manyetik floresans nanopartikül	Sıcaklık (K)	Süre (dk)	V (L)	pH	Adsorban miktarı (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Cr(VI) giderimi %	qe (mg/g)
$Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY	298.15	5	0.025	2	0.045	25	19.961	20.14	2.797
	298.15	10	0.025	2	0.045	25	18.147	27.412	3.807
	298.15	15	0.025	2	0.045	25	17.254	30.984	4.303
	298.15	30	0.025	2	0.045	25	12.951	48.196	6.694
	298.15	45	0.025	2	0.045	25	10.385	58.461	8.119
	298.15	60	0.025	2	0.045	25	7.357	70.572	9.802
	298.15	90	0.025	2	0.045	25	3.993	84.028	11.670
	298.15	120	0.025	2	0.045	25	1.754	92.984	12.914
	298.15	150	0.025	2	0.045	25	0.947	96.212	13.363
	298.15	180	0.025	2	0.045	25	0.285	98.862	13.731
	298.15	210	0.025	2	0.045	25	0.277	98.892	13.735
	298.15	240	0.025	2	0.045	25	0.256	98.976	13.747
	298.15	270	0.025	2	0.045	25	0.209	99.164	13.772
	298.15	300	0.025	2	0.045	25	0.113	99.548	13.826
	298.15	5	0.025	2	0.045	35	29.165	16.671	3.242
	298.15	10	0.025	2	0.045	35	25.507	27.123	5.274
	298.15	15	0.025	2	0.045	35	22.494	35.731	6.948
	298.15	30	0.025	2	0.045	35	18.305	47.7	9.275
	298.15	45	0.025	2	0.045	35	14.781	57.757	11.231
	298.15	60	0.025	2	0.045	35	11.853	66.123	12.857
	298.15	90	0.025	2	0.045	35	7.513	78.534	15.271
	298.15	120	0.025	2	0.045	35	4.189	88.051	17.121
	298.15	150	0.025	2	0.045	35	2.577	92.637	18.013
	298.15	180	0.025	2	0.045	35	1.721	95.083	18.488
	298.15	210	0.025	2	0.045	35	1.668	95.234	18.518
	298.15	240	0.025	2	0.045	35	1.565	95.529	18.575
	298.15	270	0.025	2	0.045	35	1.291	96.311	18.727
	298.15	300	0.025	2	0.045	35	1.177	96.637	18.791
	298.15	5	0.025	2	0.045	50	42.085	15.83	4.397
	298.15	10	0.025	2	0.045	50	35.114	29.772	8.273
	298.15	15	0.025	2	0.045	50	31.162	37.676	10.471
	298.15	30	0.025	2	0.045	50	25.862	48.276	13.412
	298.15	45	0.025	2	0.045	50	20.657	58.686	16.301
	298.15	60	0.025	2	0.045	50	15.998	68.004	18.890
	298.15	90	0.025	2	0.045	50	10.514	78.972	21.937
	298.15	120	0.025	2	0.045	50	6.907	86.186	23.941
	298.15	150	0.025	2	0.045	50	4.597	90.806	25.224
	298.15	180	0.025	2	0.045	50	3.024	93.952	26.097
	298.15	210	0.025	2	0.045	50	2.815	94.37	26.214
	298.15	240	0.025	2	0.045	50	2.798	94.404	26.223
	298.15	270	0.025	2	0.045	50	2.351	95.298	26.472
	298.15	300	0.025	2	0.045	50	2.179	95.642	26.567
	298.15	5	0.025	2	0.045	75	65.165	13.113	5.464
	298.15	10	0.025	2	0.045	75	60.147	19.804	8.252
	298.15	15	0.025	2	0.045	75	54.254	27.661	11.526
	298.15	30	0.025	2	0.045	75	44.251	40.999	17.083
	298.15	45	0.025	2	0.045	75	37.385	50.153	20.897
	298.15	60	0.025	2	0.045	75	33.557	55.257	23.024
	298.15	90	0.025	2	0.045	75	26.013	65.316	27.215
	298.15	120	0.025	2	0.045	75	21.082	71.891	29.954
	298.15	150	0.025	2	0.045	75	19.152	74.464	31.027
	298.15	180	0.025	2	0.045	75	18.127	75.831	31.596
	298.15	210	0.025	2	0.045	75	17.796	76.272	31.780
	298.15	240	0.025	2	0.045	75	17.514	76.648	31.937
	298.15	270	0.025	2	0.045	75	17.219	77.041	32.100
	298.15	300	0.025	2	0.045	75	16.964	77.381	32.242

Çizelge. 4.5: Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonu için temas süresi-başlangıç derişimi verileri.

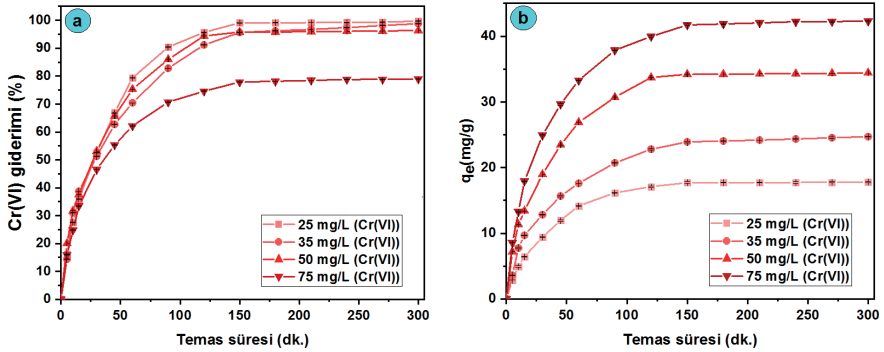
Manyetik floresans nanopartikül	Sıcaklık (K)	Süre (dk)	V (L)	pH	Adsorban miktarı (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Cr(VI) giderimi %	qe (mg/g)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$	298.15	5	0.025	2	0.035	25	20.985	16.14	2.882
	298.15	10	0.025	2	0.035	25	18.109	27.572	4.924
	298.15	15	0.025	2	0.035	25	16.014	35.944	6.419
	298.15	30	0.025	2	0.035	25	11.853	52.596	9.392
	298.15	45	0.025	2	0.035	25	8.281	66.86	11.939
	298.15	60	0.025	2	0.035	25	5.159	79.372	14.174
	298.15	90	0.025	2	0.035	25	2.398	90.408	16.144
	298.15	120	0.025	2	0.035	25	1.082	95.672	17.084
	298.15	150	0.025	2	0.035	25	0.221	99.116	17.699
	298.15	180	0.025	2	0.035	25	0.217	99.132	17.702
	298.15	210	0.025	2	0.035	25	0.204	99.184	17.711
	298.15	240	0.025	2	0.035	25	0.184	99.264	17.726
	298.15	270	0.025	2	0.035	25	0.155	99.38	17.746
	298.15	300	0.025	2	0.035	25	0.079	99.684	17.801
	298.15	5	0.025	2	0.035	35	29.961	14.386	3.596
	298.15	10	0.025	2	0.035	35	24.143	31.009	7.752
	298.15	15	0.025	2	0.035	35	21.455	38.703	9.676
	298.15	30	0.025	2	0.035	35	17.051	51.283	12.821
	298.15	45	0.025	2	0.035	35	13.067	62.666	15.666
	298.15	60	0.025	2	0.035	35	10.359	70.403	17.600
	298.15	90	0.025	2	0.035	35	6.014	82.82	20.705
	298.15	120	0.025	2	0.035	35	3.085	91.186	22.796
	298.15	150	0.025	2	0.035	35	1.532	95.623	23.906
	298.15	180	0.025	2	0.035	35	1.319	96.231	24.058
	298.15	210	0.025	2	0.035	35	1.143	96.734	24.184
	298.15	240	0.025	2	0.035	35	0.922	97.366	24.341
	298.15	270	0.025	2	0.035	35	0.648	98.149	24.537
	298.15	300	0.025	2	0.035	35	0.416	98.809	24.702
	298.15	5	0.025	2	0.035	50	39.965	20.07	7.168
	298.15	10	0.025	2	0.035	50	34.147	31.706	11.324
	298.15	15	0.025	2	0.035	50	31.254	37.492	13.390
	298.15	30	0.025	2	0.035	50	23.451	53.098	18.964
	298.15	45	0.025	2	0.035	50	17.167	65.666	23.452
	298.15	60	0.025	2	0.035	50	12.359	75.282	26.886
	298.15	90	0.025	2	0.035	50	7.013	85.974	30.705
	298.15	120	0.025	2	0.035	50	2.798	94.404	33.720
	298.15	150	0.025	2	0.035	50	2.112	95.776	34.206
	298.15	180	0.025	2	0.035	50	2.098	95.804	34.216
	298.15	210	0.025	2	0.035	50	2.014	95.972	34.276
	298.15	240	0.025	2	0.035	50	1.972	96.056	34.306
	298.15	270	0.025	2	0.035	50	1.914	96.172	34.347
	298.15	300	0.025	2	0.035	50	1.807	96.386	34.424
	298.15	5	0.025	2	0.035	75	63.047	15.937	8.538
	298.15	10	0.025	2	0.035	75	56.429	24.761	13.265
	298.15	15	0.025	2	0.035	75	49.919	33.441	17.915
	298.15	30	0.025	2	0.035	75	40.122	46.504	24.913
	298.15	45	0.025	2	0.035	75	33.503	55.329	29.641
	298.15	60	0.025	2	0.035	75	28.398	62.136	33.292
	298.15	90	0.025	2	0.035	75	21.987	70.684	37.873
	298.15	120	0.025	2	0.035	75	19.067	74.577	39.953
	298.15	150	0.025	2	0.035	75	16.591	77.879	41.721
	298.15	180	0.025	2	0.035	75	16.392	78.144	41.863
	298.15	210	0.025	2	0.035	75	16.158	78.456	42.030
	298.15	240	0.025	2	0.035	75	15.902	78.797	42.213
	298.15	270	0.025	2	0.035	75	15.875	78.833	42.232
	298.15	300	0.025	2	0.035	75	15.791	78.945	42.292



Şekil 4.27: Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY nanopartikülleri ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının (Cr(VI)) temas sürelerine karşı (a) Cr(VI) giderimi (%) ve (b) adsorpsiyon kapasitesi grafikleri.



Şekil 4.28: Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY nanopartikülleri ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının (Cr(VI)) temas sürelerine karşı (a) Cr(VI) giderimi (%) ve (b) adsorpsiyon kapasitesi grafikleri.



Şekil 4.29: Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının (Cr(VI)) temas sürelerine karşı (a) Cr(VI) giderimi (%) ve (b) adsorpsiyon kapasitesi grafikleri.

Şekil 4.27 (a), 4.28 (a) ve 4.29 (a) manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının (Cr(VI)) zamanla Cr(VI) giderim yüzdesinin değişimini açıklamaktadır. Sulu çözeltideki farklı başlangıç konsantrasyonlarının (Cr(VI)) her biri için maksimum uzaklaştırma yüzdeleri yukarıdaki manyetik floresans nanopartiküller için % 70 'in üzerinde olduğu bulundu ve burada daha düşük başlangıç konsantrasyonlarında (25, 35 ve 50 mg/L) daha iyi uzaklaştırma yüzdesi gözlemlendi. Ayrıca manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY nanopartikülleri ilk 150 dakika içinde oda sıcaklığında hiçbir katkı maddesi olmadan daha düşük başlangıç konsantrasyonlarında Cr(VI)'nın yaklaşık % 90 'ını giderebildiği ve Cr(VI)'nın denge adsorpsiyon etkinliğinin 180 dakikada % 97 'in üzerine kadar çıktığı gözlemlendi. Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ilk 120 dakika içinde oda sıcaklığında hiçbir katkı maddesi olmadan daha düşük başlangıç konsantrasyonlarında Cr(VI)'nın yaklaşık % 90 'ını giderebildiği ve Cr(VI)'nın denge adsorpsiyon etkinliğinin 150 dakikada % 98 'in üzerine çıktığı gözlemlendi.

Diğer taraftan, Şekil 4.27 (b), Şekil 4.28 (b) ve Şekil 4.29 (b) 'de, manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının (Cr(VI)) zamanla Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi değişimlerini açıklamaktadır. Cr(VI)'nın bu üç manyetik floresans nanopartiküller üzerine adsorpsiyon kapasiteleri, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonlarındaki artış ile arttığı görülmektedir. Yüksek konsantrasyonlarında (Cr(VI)) daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmasının nedeni, Cr(VI) iyonları ile adsorban yüzey üzerindeki aktif bölgeler arasında daha yüksek çarpışma şansına ve kütle transfer direncini azaltan daha iyi bir itici kuvvete bağlanabilir (Albadarin ve diğerleri, 2012; Zhao ve diğerleri, 2016).

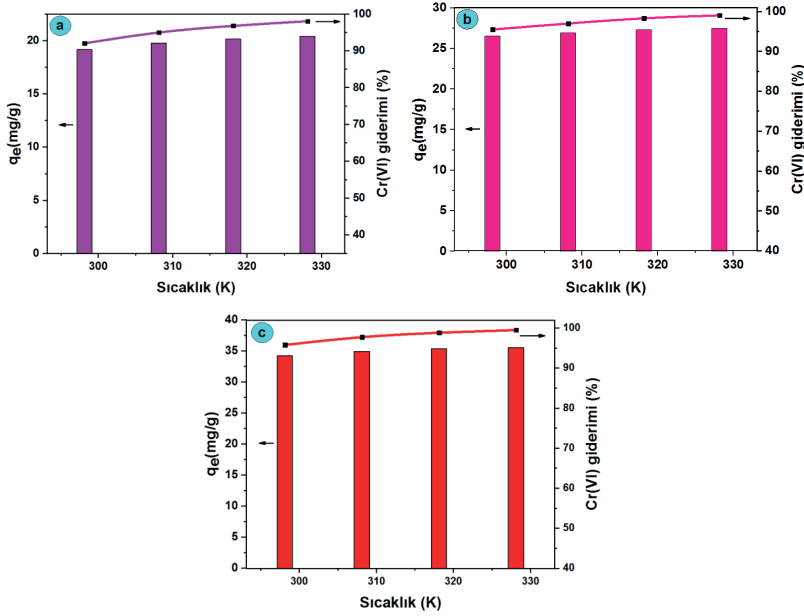
Sonuç olarak, manyetik floresans nanopartiküllerin sulu ortamdaki Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için en etkili konsantrasyonun 50 mg/L olduğu tespit edildi ve ayrıca manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY nanopartiküllerinin üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için denge süresinin 180 dk olduğu, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerinin üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için denge süresinin ise 150 dk olduğu ve adsorpsiyon denge süresinin başlangıç konsantrasyonuna (Cr(VI)) bağlı olmadığı sonucuna varıldı.

4.3.4 Sıcaklığın Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisinin tespiti

Sentezlenen manyetik floresans nanopartiküllerin yüzeyi üzerine Cr(VI) adsorpsiyonlarında sıcaklığın etkisini incelemek için farklı sıcaklıklarda (25 - 55 °C) çalışmalar gerçekleştirildi. Çözeltilerde kalan Cr(VI) iyon konsantrasyonları (C_e) alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS) cihazıyla ölçüldü. Ölçüm sonucunda elde edilen C_e değerlerden, adsorplanan Cr(VI) iyon konsantrasyonları hesap yoluyla belirlendi. Bu adsorpsiyon çalışmasına ait çalışma parametreleri ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.6'da verildi. Elde edilen deneysel veriler birim adsorban başına adsorplanan madde miktarına (q_e (mg/g)) ve Cr(VI) giderimine (%) karşı farklı ortam sıcaklığı olarak (K) Şekil 4.30 (a-c)'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.6: Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonu için sıcaklık etkisine ait verileri.

Manyetik floresans nanopartikül	Sıcaklık (K)	Süre (dk)	V (L)	pH	Adsorban miktarı (g)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Cr(VI) giderimi %	q_e (mg/g)
$Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY	298.15	180	0.025	2	0.06	50	3.987	92.026	19.172
	308.15	180	0.025	2	0.06	50	2.522	94.956	19.783
	318.15	180	0.025	2	0.06	50	1.615	96.77	20.160
	328.15	180	0.025	2	0.06	50	0.987	98.026	20.422
$Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY	298.15	180	0.025	2	0.045	50	2.257	95.486	26.524
	308.15	180	0.025	2	0.045	50	1.511	96.978	26.938
	318.15	180	0.025	2	0.045	50	0.861	98.278	27.299
	328.15	180	0.025	2	0.045	50	0.489	99.022	27.506
$Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY	298.15	150	0.025	2	0.035	50	2.107	95.786	34.209
	308.15	150	0.025	2	0.035	50	1.131	97.738	34.907
	318.15	150	0.025	2	0.035	50	0.584	98.832	35.297
	328.15	150	0.025	2	0.035	50	0.253	99.494	35.534

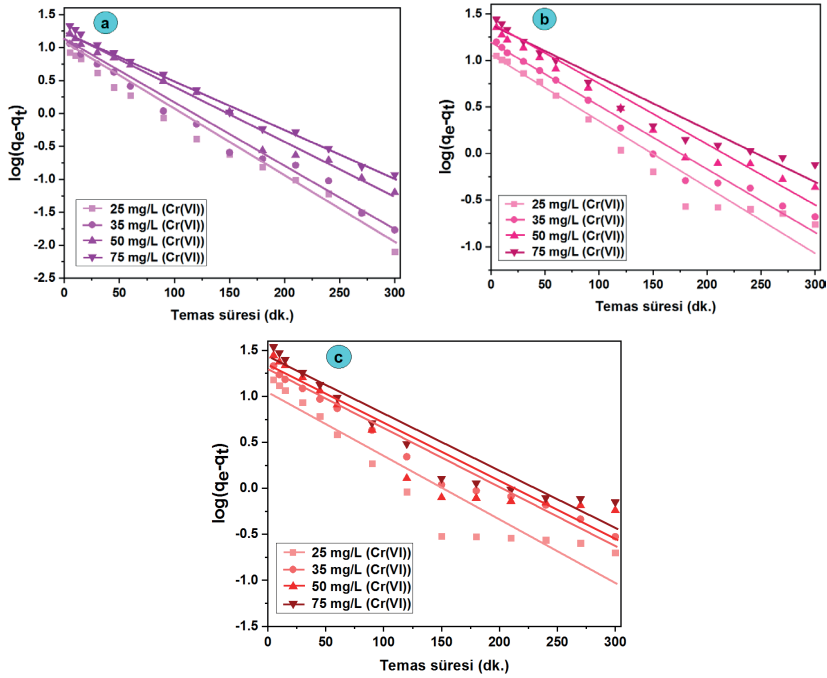


Şekil 4.30: *Cr(VI)* iyonlarının (a) $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve (c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ile adsorpsiyonlarına sıcaklığın etkisi.

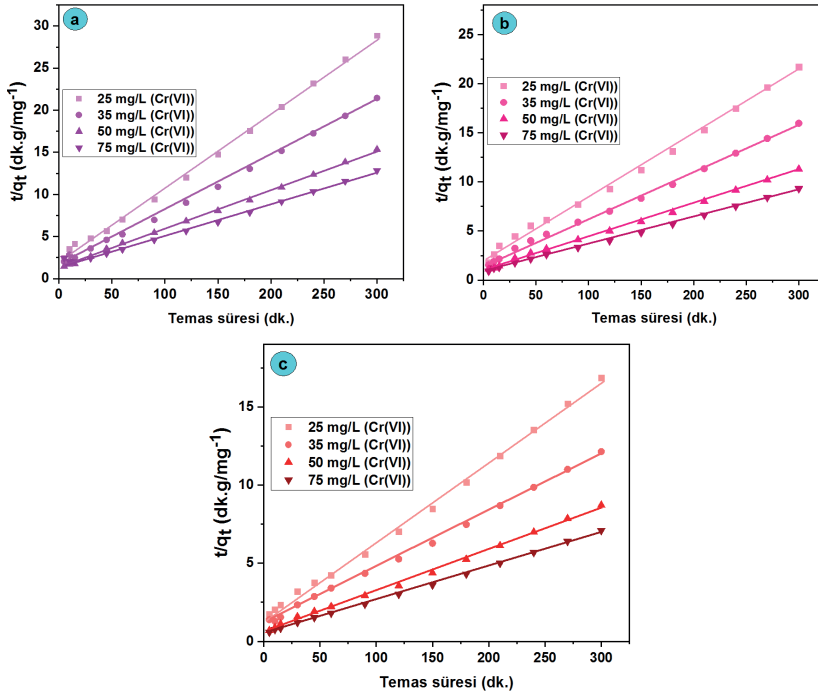
Şekil 4.30(a-c)'daki grafiklerden bütün manyetik floresans nanopartiküllerin için, 25 °C'den 55 °C'ye artan çözelti sıcaklıklarında, Cr(VI) giderim yüzdeleri ortalama % 4-6 aralığında ve adsorpsiyon kapasiteleri ortalama 1.2-2 mg/g aralığında arttığı açıkça görülmektedir. Bu artışların sebebi üç nedene bağlanabilir. Birinci neden; sıcaklık artışı ile dış kütle taşıma sürecinde Cr(VI) iyonlarının difüzyon hızının artmasıdır. İkinci neden; sıcaklık düşük olduğunda Cr(VI) iyonlarının kinetik enerjisinin düşük olması ve bu nedenle metal iyonları ile bütün manyetik floresans nanopartiküllerin aktif bölgeleri arasındaki temasın yetersiz olmasıdır. Bu da adsorpsiyon etkinliğinde azalma ile sonuçlanır. Üçüncü neden ise; sıcaklık artışının, manyetik floresans nanopartiküllerinin aktif yüzey bölgelerinin kenarına yakın bazı iç bağların kopması sonucu olarak adsorpsiyon alanlarının sayısında bir artışa yol açabilmesidir (Gottipati ve Mishra, 2016; Di Natale ve diğerleri, 2015). Bu nedenler tam olarak netlik kazanmasa da sıcaklık artışı ile adsorpsiyon verimi arttığı için adsorpsiyon işleminin endotermik olduğu söylenebilir (Fazlzadeh ve diğerleri, 2017). Ayrıca çözelti sıcaklıkları daha da yükseldikçe manyetik floresans nanopartiküllerin adsorpsiyon kapasitelerinin sabit olma eğiliminde olduğu gözlemlendi ve bu da manyetik floresans nanopartiküllerinin iyi bir termostabiliteye sahip olduğunu göstermektedir.

4.4 Adsorpsiyon Kinetikleri

Sentezlenen üç manyetik floresans nanopartiküllerin yüzeylerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmalarını incelemek için temas süresine bağlı farklı başlangıç konsantrasyonları ile yapılan giderim denemelerinden elde edilen veriler Denklem 2.12'deki yalancı birinci derece kinetik modelin diferansiyel denklemine ve Denklem 2.13'deki yalancı ikinci derece kinetik modelin hız denklemine uygulandı. Denklemlerin eşitlikleri kullanılarak elde edilen yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerin lineer formdaki eğrileri sırasıyla Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de verildi. Bu grafiklerden elde edilen kinetik modellerin parametreleri sırasıyla Çizelge 4.7 ve Çizelge. 4.8'de görülmektedir.



Şekil 4.31: (a) $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve (c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonunun, yalancı birinci derece kinetik modelleri.



Şekil 4.32: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonunun, yalnızca ikinci derece kinetik modelleri.

Çizelge 4.7: Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonunun, yalnızca birinci derece kinetik model kullanılarak elde edilen parametreler.

Manyetik floresans nanopartikül	$C_{(\text{baş.})}$ (mg/L)	$q_{e(\text{deney})}$ (mg/g)	Yalnızca birinci derece kinetik model		
			k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g)	R_1^2
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$	25	10.25	0.02165	7.7750	0.9879
	35	13.80	0.02142	10.4064	0.9872
	50	19.35	0.01911	16.0398	0.9871
	75	22.92	0.01773	19.5389	0.9930
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$	25	13.73	0.01566	10.0767	0.9480
	35	18.49	0.01543	14.3681	0.9759
	50	26.10	0.01405	19.0678	0.9720
	75	31.60	0.01129	21.6671	0.9503
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$	25	17.70	0.01589	10.6292	0.8996
	35	23.91	0.01428	17.2227	0.9699
	50	34.21	0.01451	19.1426	0.8783
	75	41.72	0.01428	24.4174	0.9252

Çizelge 4.8: Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonunun, yalancı ikinci derece kinetik model kullanılarak elde edilen parametreler.

Nanopartikül adsorban	$C_{(bas.)}$ (mg/L)	$q_{e(deney)}$ (mg/g)	Yalancı ikinci derece kinetik model		
			k_2 g/(mg dk)	q_e (mg/g)	R^2
$Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY	25	10.25	0.00379	11.3895	0.9978
	35	13.80	0.00275	15.3610	0.9979
	50	19.35	0.00173	21.5517	0.9990
	75	22.92	0.00092	27.2480	0.9939

Çizelge 4.8(Devam): Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonunun, yalancı ikinci derece kinetik model kullanılarak elde edilen parametreler.

Nanopartikül adsorban	$C_{(bas.)}$ (mg/L)	$q_{e(deney)}$ (mg/g)	Yalancı ikinci derece kinetik model		
			k_2 g/(mg dk)	q_e (mg/g)	R^2
$Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY	25	13.73	0.00196	15.6495	0.9961
	35	18.49	0.00146	21.1416	0.9978
	50	26.10	0.00112	29.5858	0.9985
	75	31.60	0.00091	36.1019	0.9987
$Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY	25	17.70	0.00187	19.8413	0.9972
	35	23.91	0.00123	27.4725	0.9985
	50	34.21	0.00114	37.7358	0.9978
	75	41.72	0.00097	46.0829	0.9990

Başlangıç konsantrasyonları (Cr(VI)) arttıkça, yalancı birinci mertebeden kinetik sabitlerinin değerlerinin azaldığı gözlemlendi (Çizelge 4.7). Bu kinetik hız sabitlerinin değerlerindeki azalmaların sebebi, başlangıç konsantrasyonları (Cr(VI)) arttıkça, sistemde adsorpsiyon dengesinin kurulması için daha uzun bir zamana ihtiyaç duyulmasıdır. Üç manyetik floresans nanopartikül için bulunan yalancı birinci derece kinetik model için elde edilen korelasyon katsayı (R^2) değerleri, yalancı ikinci derece kinetik model için elde edilen korelasyon katsayı (R^2) değerlerinden küçüktür. Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi, deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile yalancı birinci derece kinetik eşitliklerinden hesaplanan q_e değerleri karşılaştırıldığında ise yalancı birinci derece kinetik model için hesaplanan q_e değerlerinin, deneysel olarak bulunan q_e değerinden çok düşük olduğu görülmektedir.

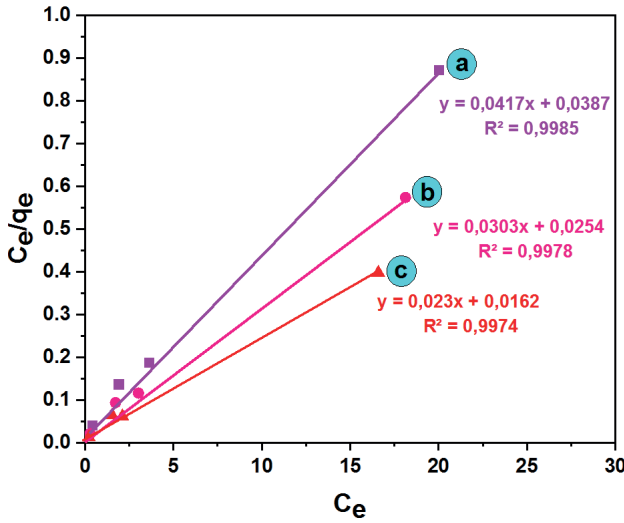
Diğer taraftan, yalancı ikinci derece kinetik model için elde edilen korelasyon katsayı (R^2) değerleri, yalancı birinci derece kinetik model için elde edilen korelasyon katsayı (R^2) değerlerinden oldukça büyük ve bütün manyetik floresans nanopartiküllerin farklı başlangıç konsantrasyonların

(Cr(VI)) bütün durumlar için ortalama 0,999 olduğu görülmektedir. Ayrıca, Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi, bu üç manyetik floresans nanopartiküller için çalışılan farklı konsantrasyonlarında (Cr(VI)) hesaplanan q_e değerlerinin deneysel olarak bulunan dengedeki q_e değerleri ile uyumlu olmaları, bütün manyetik floresans nanopartikülleri üzerine Cr(VI) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğunu göstermektedir.

4.5 Adsorpsiyon İzotermeleri

4.5.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküllerinin, farklı derişimlerdeki Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonları sonucu elde edilen deneysel veriler, Denklem 2.4’deki Langmuir izoterm denkleminde uygulandı ve elde edilen Langmuir çizgisel izoterm grafikleri Şekil 4.33’de ve bu grafiklerden elde edilen Langmuir izoterm sabitleri Çizelge. 4.9’da verildi.



Şekil 4.33: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir çizgisel izotermi.

Çizelge. 4.9: Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izoterm sabitleri.

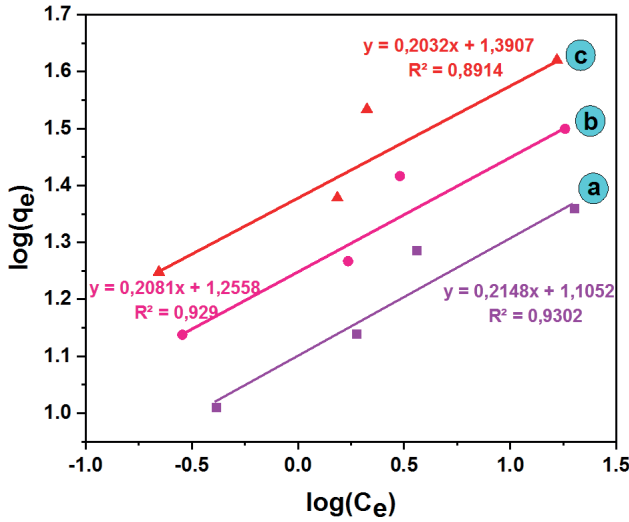
Manyetik floresans nanopartikül	Langmuir izoterm				
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$	23.981	1.078	0.9955	0.0183	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$	33.003	1.193	0.9978	0.0165	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$	43.478	1.420	0.9974	0.0139	

Çizelge 4.9’da görüldüğü gibi, Langmuir izoterm modelinde maksimum tek tabaka adsorplama kapasitesi (q_m), manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri için sırasıyla 23.981, 33.003 ve 43.4784 mg/g olduğu ve K_L (Langmuir izoterm sabiti) değerleri sırasıyla 1.078, 1.193 ve 1.420 L/mg olarak hesaplandı. Ayrıca manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri için korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0.9955, 0.9978 ve 0.9974 olarak bulundu. Bütün manyetik floresans nanopartiküllerin, korelasyon katsayıları (R^2) Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar kullanılan manyetik floresans nanopartiküllerin yüzeyine Cr(VI) iyonlarının “tek tabakalı adsorpsiyon” mekanizmasına göre tutunduğunu göstermektedir.

Bölüm 2’deki Denklem 2.5 ile 50 mg/L Cr(VI) metal iyonları için dağılma sabiti (R_L) değerleri hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.9’da verildi. Çizelge 4.9’da görüldüğü gibi, nanopartikül adsorbanlarının R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında oldukları için adsorpsiyon işleminin elverişli olduğu sonucuna varılmaktadır ve adsorpsiyonlar Langmuir izoterm modeline uygun olarak yorumlanır.

4.5.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküllerinin, farklı derişimlerdeki Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonları sonucu elde edilen deneysel veriler, Denklem 2.7’deki Freundlich izoterminin doğrusal denklemine uygulandı ve elde edilen Freundlich çizgisel izoterm grafikleri Şekil 4.34’de ve bu grafiklerden elde edilen Freundlich izoterm sabitleri Çizelge. 4.10’da verildi.



Şekil 4.34: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich çizgisel izotermi.

Çizelge 4.10: Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich izoterm sabitleri.

Manyetik floresans nanopartikül	Freundlich izoterm		
	n	K_F (mg/g)	R^2
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$	4.656	3.020	0.9302
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$	4.805	3.511	0.9290
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$	4.921	4.018	0.8914

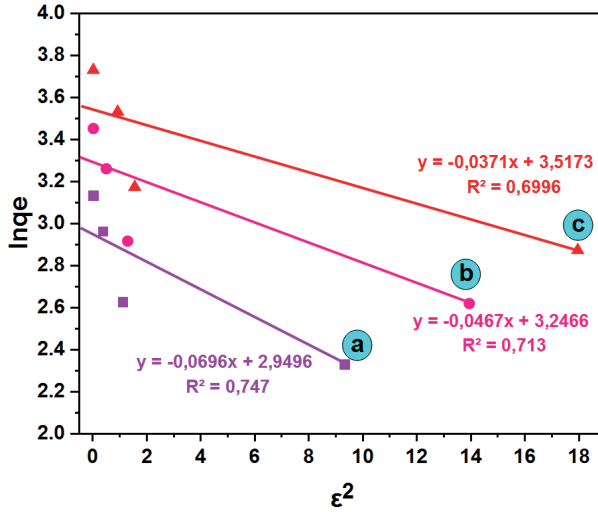
Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküllerinin Cr(VI) adsorpsiyon sistemi için, $1/n$ değeri sırasıyla, 0.2148, 0.2081 ve 0.2032 (Şekil 4.34) değerlerinde iken, n değerleri ise, yukarıdaki nanopartikül adsorbanlar için sırasıyla 4.656, 4.805 ve 4.921'e eşittir (Çizelge. 4.10). Bu manyetik floresans nanopartiküllerine ait n değerleri $1 < n < 10$ arasındadır. Sonuç olarak, n değerinin 1 ile 10 arasında olması, üç manyetik floresans nanopartikülün yüzeyi üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun elverişli olduklarını göstermektedir. Ayrıca $1/n$ değerleri 1'den küçük olduğu için bütün manyetik floresans nanopartiküllerin yüzeyleri fonksiyonel gruplar tarafından homojen olarak kaplandıklarını göstermektedir.

Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri için

K_F değerleri sırasıyla 3.020, 3.511 ve 4.018 olarak hesaplandı ve bu K_F değerleri, üç manyetik floresans nanopartiküllerinin Cr(VI) üzerindeki adsorpsiyon kapasitesinin $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY > $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY > $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri için korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0.9302, 0.9290 ve 0.8914 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi; Freundlich izotermdeki korelasyon katsayı değerleri (R^2), Langmuir izoterm korelasyon katsayı değerlerine (R^2) göre daha düşüktür.

4.5.3 Dubinin-Raduskevich (D-R) adsorpsiyon izotermi

Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerinin, farklı derişimlerdeki Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonları sonucu elde edilen deneysel veriler, Denklem 2.9'daki Dubinin-Raduskevich izotermine doğrusal denklemine uygulandı ve elde edilen D-R çizgisel izoterm grafikleri Şekil 4.35'de ve bu grafiklerden elde edilen D-R izoterm sabitleri Çizelge. 4.11'de verildi.



Şekil 4.35: (a) $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve (c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonlarının D-R çizgisel izotermi.

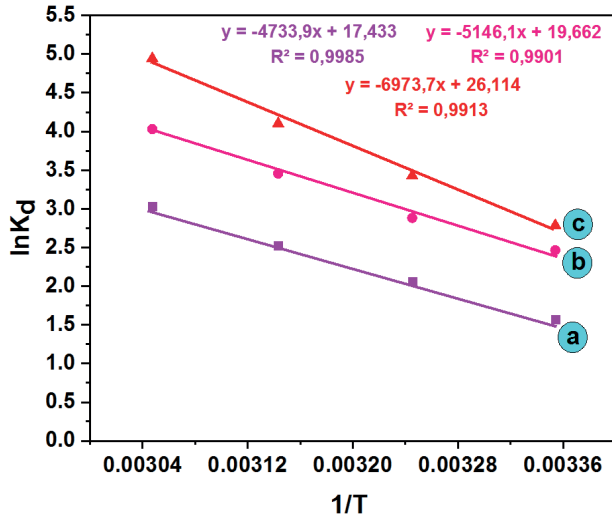
Çizelge 4.11: Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonunun D-R izoterm sabitleri.

Manyetik floresans nanopartikül	D-R izoterm			
	q_c (mg/g)	β (mol ² /kJ ²)	R^2	E (kJ/mol)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$	19.098	0.0696	0.7470	2.68
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$	25.703	0.0466	0.7130	3.27
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$	33.693	0.0371	0.6996	3.67

Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi, D-R izoterm modelinde teorik olarak hesaplanan doyumluk kapasiteleri (q_m), manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri için sırasıyla 19.098, 25.703 ve 33.693 mg/g olarak hesaplandı. Cr(VI) adsorpsiyon işlemleri için ortalama enerji değerleri (E), Denklem 2.11’e göre hesaplandı ve manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri için hesaplanan ortalama enerji değerleri (E) sırasıyla 2.68, 3.27 ve 3.67 kJ/mol’dür. Bütün manyetik floresans nanopartiküller için hesaplanan ortalama enerji değerleri 8.0 kJ/mol’den ($E < 8$) daha küçük oldukları için bütün manyetik floresans nanopartiküller için Cr(VI) adsorpsiyonlarının fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiği söylenebilir. Sonuç olarak, yukarıdaki veri analizlerinde görüldüğü gibi kullanılan izoterm modellerinden, Cr(VI) adsorpsiyonuna en iyi uyan Langmuir adsorpsiyon izotermidir. Çünkü bu izoterm en yüksek R^2 değerlerine sahiptir. Bu üç manyetik floresans nanopartiküllerinin Cr(VI) adsorpsiyon işlemlerinde izoterm uygunluk sırası ise; Langmuir > Freundlich > Dubinin-Radushkevich şeklindedir.

4.6 Adsorpsiyon Termodinamiği

Cr(VI) iyonları ile üç manyetik floresans nanopartiküllerin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonları sonucunda elde edilen deneysel veriler, Van’t Hoff denklemine (Denklem 2.20) uygulandı. Van’t Hoff denklemine göre, $1/T$ değerlerinin $\ln K_d$ değerlerine karşı değişim eğrileri Şekil 4.36’da ve bu eğrilerden hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 4.12’de verildi.



Şekil 4.36: Cr(VI) iyonlarının (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri ile adsorpsiyonlarında $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ eğrileri.

Çizelge 4.12: Cr(VI) iyonlarının manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.

Manyetik floresans nanopartikül	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (kJmol ⁻¹)			
			298 (K)	308(K)	318 (K)	328 (K)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$	39.3577	144.938	-3.8556	-5.3050	-6.7544	-8.2036

Çizelge 4.12(Devam): Cr(VI) iyonlarının manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.

Manyetik floresans nanopartikül	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (kJmol ⁻¹)			
			298 (K)	308(K)	318 (K)	328 (K)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$	42.7847	163.470	-5.9539	-7.5886	-9.2233	-10.8580
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$	57.9793	217.112	-6.7526	-8.9237	-11.0948	-13.2659

Literatüre göre, ΔG° (kJmol⁻¹) ve ΔH° (kJmol⁻¹) değerleri, aşağıdaki bilimsel veriler kullanılarak etkileşim türü açıklanabilir:

$\Delta H^\circ > 60$ 'den büyük olduğunda kimyasal bağlama kuvvetleri, $\Delta H^\circ \approx 40$ olduğunda dentat değişimi; $4 < \Delta H^\circ < 10$ arasında van der Waals etkileşimleri; $2 < \Delta H^\circ < 40$ arasında hidrojen bağlama kuvvetleri; $2 < \Delta H^\circ < 29$ aralığına dipol-dipol etkileşimleri; $-20 < \Delta G^\circ < 0$ aralığında fiziksel adsorpsiyon; $-400 < \Delta G^\circ < -80$ aralığında kimyasal adsorpsiyonu ifade etmektedir (Soltani ve diğerleri, 2020; Zhou ve diğerleri, 2014).

Çizelge 4.12'de görüldüğü gibi, manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri için ΔG° değerleri sırasıyla, -8.2036 ile -3.8556 kJmol⁻¹, -10.8580 ile -5.9539 kJmol⁻¹ ve -13.2659 ile -6.7526 kJmol⁻¹ arasında değişmektedir. Bu ΔG° değerleri $-20 < \Delta G^\circ < 0$ kJmol⁻¹ aralığında olduğundan, Cr(VI) iyonlarının bu üç manyetik floresans nanopartiküllerin yüzeyine adsorpsiyonlarının fiziksel adsorpsiyon yoluyla olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca ΔG° değerleri 0'dan küçük ($\Delta G^\circ < 0$) olduğu için Cr(VI) iyonlarının bu üç manyetik floresans nanopartiküllerin yüzeyine adsorpsiyon işlemlerlerinin kendiliğinden ve istemli olarak meydana geldiği söylenebilir.

İncelenen sıcaklıklarda ΔH° değerleri manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri için sırasıyla 39.3577, 42.7847 ve 57.9793 kJmol⁻¹'dir. Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APTMS-BODIPY nanopartikülü için ΔH° (+39.3577 kJmol⁻¹) değeri, Cr(VI) adsorpsiyon işleminin $2 < \Delta H^\circ < 40$ aralığında olduğundan, hidrojen bağlama kuvvetleri ile fiziksel etkileşimlerin sonucu olduğunu ortaya koymaktadır. Manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerinin yüzeyine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu işlemlerinin elektrostatik kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri hidrojen bağı gibi fiziksel etkileşimlerin sonucu olduklarını ortaya koymaktadır. Ayrıca, pozitif ΔH° değerleri, Cr(VI) 'nın bu üç manyetik floresans nanopartikül ile adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Entropi (ΔS°) pozitif değerleri (+144.938, +163.470 ve +217.112 kJ mol⁻¹K⁻¹) adsorpsiyon işlemi sırasında katı manyetik floresans nanopartikül ile Cr(VI) iyonları çözeltisi arasındaki arayüzünde (adsorban-adsorbat) düzensizlik ve rastgeleliğin arttığını göstermektedir (Lawal ve diğerleri, 2010; Kobiraj ve diğerleri, 2012).

5. SONUÇ

Sulu ortamlardaki Cr(VI) iyonlarını adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırmak için farklı materyal adsorbanlar ve bu iyonların sulu ortamda tespit edilmesi için farklı sensör malzemeler ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada ise sulu ortamda Cr(VI) iyonlarının eş zamanlı tespit edilmesi ve uzaklaştırılması için üç yeni manyetik floresans ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$) nanopartikül sentezlendi. Kısaca adsorpsiyon ve sensör için ayrı ayrı malzeme sentezlemek yerine tek bir materyal kullanılarak bu iki yöntem birleştirildi. Sentezlenen üç yeni manyetik floresans nanopartiküllerin hazırlanması işlemlerinde her bir basamağını yapısal, kimyasal ve morfolojik özellikleri TGA, XRD, TEM, EDX, SEM ve FT-IR yöntemleri ile karakterize edildi.

Sentezlenen üç yeni manyetik floresans nanopartikülün karakterizasyonlarından sonra sulu çözeltilerdeki Cr(VI) iyonlarının eş zamanlı tespit edilmesi ve uzaklaştırılması çalışmaları gerçekleştirildi. Ayrıca üç yeni manyetik floresans nanopartikül sensör ve adsorpsiyon çalışmalarında kendi aralarında avantajları ve dezavantajları tespit edildi ve elde edilen sonuçlar açıklandı.

Sensör çalışmalarında elde edilen sonuçlar;

- Sentezlenmiş olan yeni manyetik floresans nanopartiküllerin metal iyonlarına duyarlılığı araştırıldı ve manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonunun emisyon bandında sadece Cr(VI) iyonunun floresans şiddetinde bir azalma görülürken, diğer metal iyonlarının floresans şiddetlerinde bir değişime olmadığı gözlenmiştir. Diğer taraftan manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonlarının floresans emisyon bandlarında, Cr(VI) iyonlarının floresans şiddetinde bir azalma görülürken, Hg(II) iyonu hariç diğer metal iyonlarının floresans emisyonlarında önemli bir değişime olmadığı gözlemlendi. Hg(II) iyonunda ise dalga boyu 520 nm kaymış ve floresans emisyonlarında belirgin bir azalma gözlenmedi.

Sentezlenen üç manyetik floresans nanopartikül süspansiyonlarının floresan şiddetleri karşılaştırıldığında ise; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonunun floresan şiddeti 753'te, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonunun floresan şiddeti 286'da ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikül süspansiyonunun ise floresan şiddeti 253'te olduğu gözlemlendi. Bu manyetik floresans nanopartikül süspansiyonlarına Cr(VI) iyonları eklendiğinde, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$

SiO₂-APTMS-BODIPY+Cr(VI) nanopartikül süspansiyonunun floresan şiddetinde %66 azalma, Fe₃O₄@SiO₂-TPED-BODIPY+Cr(VI) nanopartikül süspansiyonunun floresan şiddeti %70 azalma ve Fe₃O₄@SiO₂-TMPTA-BODIPY+Cr(VI) nanopartikül süspansiyonunun floresan şiddeti ise %77 azalma olduğu bulundu. Bu açıklamalarda görüldüğü gibi, manyetik floresans nanopartiküllerin kimyasal yapısındaki alkilamino (-CH₂-CH₂-NH-) grubu sayısı arttığında, manyetik floresans nanopartikül süspansiyonunun floresan şiddetinin azaldığı, üzerine metal çözeltisi ilave edildikten sonra daha fazla metal iyonunun etkileşmesine ve floresans şiddetinin azalmasına neden olduğu gözlemlendi.

- Manyetik floresans Fe₃O₄@SiO₂-APTMS-BODIPY, Fe₃O₄@SiO₂-TPED-BODIPY ve Fe₃O₄@SiO₂-TMPTA-BODIPY nanopartikül süspansiyonların 1 ile 8 arasında pH'larda floresans şiddetinde bir değişiklik gözlemlenmedi. Diğer taraftan manyetik floresans nanopartikül süspansiyonlarının üzerine Cr(VI) iyonları ilave edildikten sonra Fe₃O₄@SiO₂-APTMS-BODIPY+Cr(VI), Fe₃O₄@SiO₂-TPED-BODIPY+Cr(VI) ve Fe₃O₄@SiO₂-TMPTA-BODIPY+Cr(VI) süspansiyon karışımlarının pH değeri düştükçe floresans şiddetinin azaldığı görüldü. Sonuç olarak, bu üç manyetik floresans nanopartikül süspansiyonları ile Cr(VI) iyonları arasındaki etkileşim (bağlanma) gösteren ve floresans şiddetinin en az olduğu değer pH=1'dir.
- Cr(VI) iyonları manyetik floresans Fe₃O₄@SiO₂-APTMS-BODIPY, Fe₃O₄@SiO₂-TPED-BODIPY ve Fe₃O₄@SiO₂-TMPTA-BODIPY nanopartiküllerin süspansiyonlarına ilave edildikten sonra, Fe₃O₄@SiO₂-APTMS-BODIPY+Cr(VI) ve Fe₃O₄@SiO₂-TPED-BODIPY+Cr(VI) süspansiyonlarında ilk 5 dakikada, Fe₃O₄@SiO₂-TMPTA-BODIPY+Cr(VI) süspansiyonunda ise ilk 3 dakikada floresan şiddetlerinde azalma olduğu gözlemlendi.
- Farklı metal iyon çözeltileri eklenmiş süspansiyon karışımlarının üzerine, Cr(VI) iyonu eklendiğinde seçici olarak bütün manyetik floresans nanopartikül süspansiyonlarının floresans şiddetlerinde sönümlenmeler gözlemlendi.
- Bağlanma stokiyometrilere için çizilen Job's grafiklerine göre Fe₃O₄@SiO₂-APTMS-BODIPY+Cr(VI), Fe₃O₄@SiO₂-TPED-BODIPY+Cr(VI) ve Fe₃O₄@SiO₂-TMPTA-BODIPY+Cr(VI) absorpsiyon maksimum noktaları sırasıyla 0.32, 0.34 ve 0.52 değerlerine karşılık gelmekte ve Fe₃O₄@SiO₂-APTMS-BODIPY+Cr(VI) ve Fe₃O₄@SiO₂-TPED-BODIPY+Cr(VI) için ligand:metal oranının 2:1 stokiyometrisinde gerçekleştiğini ve Fe₃O₄@SiO₂-TMPTA-BODIPY+Cr(VI) ligand:metal oranının 1:1 olduğu belirlendi.

- Tayin limiti (LOD) değerleri, üç yeni manyetik floresans nanopartikül süspansiyonlarının emisyon değişiklikleri ile belirlendi ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ 'nin LOD'u 0.0033 (± 0.001) g/L, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ 'nin LOD değeri 0.0022 (± 0.001) g/L ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ 'nin LOD değeri ise 0.0031 (± 0.002) g/L olarak bulundu. Bulunan bu tayin limiti değerleri literatürlerde Cr(VI) tespiti için kullanılabileceğini göstermektedir.

Adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar;

- Adsorban miktarının etkisi incelendiğinde, aktif bağlanma bölgelerinin varlığına bağlı olarak manyetik floresans $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ nanopartiküllerin 0.06 g dozda %92 (qe: 19,02 mg/g), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ nanopartikülleri 0.045 g dozda %95,52 (qe: 26,53 mg/g) ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartikülleri ise 0.035 g dozda %95,83 (qe: 34,23 mg/g) oranında sulu ortamda Cr(VI) iyonlarının en yüksek adsorpsiyon verimliliklerine ulaştıklarını göstermektedir. Bu manyetik floresans nanopartiküllerle farklı miktarlarda yüksek uzaklaştırma verimi elde edilmesinin nedeni kimyasal yapılarıdır. Bu fazla alkilamino ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$) gruplarına sahip manyetik floresans nanopartikülünün, daha az miktarda nanopartikül ile daha fazla sulu ortamdan Cr(VI) adsorbe ettiğini göstermektedir.
- Cr(VI) çözeltisinin pH'ının etkisi incelendiğine ise; pH:2.0'de, bu üç manyetik floresans nanopartikül için en yüksek Cr(VI) giderim yüzdesine ve adsorpsiyon kapasitelerine sahip oldukları bulundu.
- Sentezlenen manyetik floresans nanopartiküllerin sulu ortamdaki Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için en etkili konsantrasyonun 50 mg/L olduğu bulundu ve ayrıca $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-BODIPY}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TPED-BODIPY}$ nanopartiküllerin üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için denge süresinin 180 dk olduğu, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TMPTA-BODIPY}$ nanopartiküllerinin üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için denge süresinin 150 dk olduğu sonucuna varılmıştır ve adsorpsiyon denge süresinin başlangıç konsantrasyonuna (Cr(VI)) bağlı olmadığı sonucuna varıldı.
- Sıcaklığın etkisi incelemelerinde ise; bütün manyetik floresans nanopartiküller için, 25 °C'den 55 °C'ye artan çözelti sıcaklıklarında, Cr(VI) giderme yüzdeleri ortalama %4-6

aralığında ve adsorpsiyon kapasiteleri ortalama 1,2-2 mg/g aralığında arttığı görüldü ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon verimi arttığı için adsorpsiyon işleminin endotermik olduğu söylenebilir.

- Kinetik çalışmalarında ise; bütün manyetik floresans nanopartiküller için çalışılan farklı konsantrasyonlarında (Cr(VI)) hesaplanan q_e değerlerinin deneysel olarak bulunan dengedeki q_e değerleri ile uyumlu olmaları bütün manyetik floresans nanopartiküllerin üzerine Cr(VI) adsorpsiyon kinetiklerinin yalancı ikinci dereceden modele en uygun olduğu tespit edildi.
- Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Raduskevich (D-R) adsorpsiyon izotermimlerinin korelasyon katsayı değerleri göz önüne alınarak üç manyetik floresans nanopartikül içinde adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine daha uyumlu olduğu bulundu ve tüm manyetik floresans nanopartiküllerin yüzeyine Cr(VI) iyonlarının “tek tabakalı adsorpsiyon” mekanizmasına göre tutunduğunu gösterir.
- Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküller için hesaplanan ortalama enerji değerleri 8.0 kJ/mol'den ($E < 8$) daha küçük oldukları için Cr(VI) iyonlarının bütün manyetik floresans nanopartiküllerin yüzeyine adsorpsiyon işlemi fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiği söylenebilir.
- Manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri için ΔG° değerleri $-20 < \Delta G^\circ < 0$ kJmol⁻¹ aralığında olduğundan, Cr(VI) iyonlarının bu üç manyetik floresans nanopartikül yüzeyine adsorpsiyonlarının fiziksel adsorpsiyon yoluyla olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca ΔG° değerleri 0'dan küçük ($\Delta G^\circ < 0$) olduğu için Cr(VI) iyonlarının bu üç manyetik floresans nanopartikülün yüzeyine adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden ve istemli olarak meydana geldiği söylenebilir.
- ΔH° değerleri manyetik floresans $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY, $Fe_3O_4@SiO_2$ -TPED-BODIPY ve $Fe_3O_4@SiO_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartikülleri için sırasıyla 39.3577, 42.7847 ve 57.9793 kJmol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. $Fe_3O_4@SiO_2$ -APTMS-BODIPY nanopartikülü için ΔH° (+39.3577 kJmol⁻¹) değeri, Cr(VI) adsorpsiyon işleminin $2 < \Delta H^\circ < 40$

aralığında olduğundan, hidrojen bağlama kuvvetleri ile fiziksel etkileşimlerin sonucu olduğunu ortaya koymaktadır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TPED-BODIPY ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TMPTA-BODIPY nanopartiküllerinin yüzeyine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu işlemleri ise elektrostatik kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri hidrojen bağı gibi fiziksel etkileşimlerin sonucu olduklarını ortaya koymaktadır. Ayrıca, pozitif ΔH° değerleri, Cr(VI)'nın bu üç manyetik floresans nanopartikülü ile adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.

Entropi (ΔS°) pozitif değerleri (+144.938, +163.470 ve +217.112 kJ $\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) adsorpsiyon işlemi sırasında katı manyetik floresans nanopartikülü ile Cr(VI) iyonları çözeltisi arasındaki arayüzünde (adsorban-adsorbat) artmış düzensizliği ve rastgeleliği göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Adebayo, G.B., Adegoke, H.I. ve Fauzeeyat, S. (2020). Adsorption of Cr(VI) Ions onto Goethite, Activated Carbon and Their Composite: Kinetic and Thermodynamic Studies. *Applied Water Science*, 10(9), 1-18.
- Adschiri, T., Kanazawa, K. ve Arai, K. (1992). Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(4), 1019-1022.
- Ahmed, H.M.A. (2018). Bisfenol-A Temelli Yeni Optik Reseptörlerin Sentezi ve Sensör Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Ahuja, D. ve Parande, D. (2012). Optical Sensors and Their Applications. *Journal of Scientific Research and Reviews*, 1(5), 060-068.
- Akköz, Y. (2018). Aktive Edilmiş Biyoadsorbanlar ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi, Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yozgat.
- Akram, M., Bhatti, H.N., Iqbal, M., Noreen, S. ve Sadaf, S. (2017). Biocomposite Efficiency for Cr(VI) Adsorption: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamics Studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 400-411.
- Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Alaa, H., Walker, G.M., Allen, S.J. ve Ahmad, M.N. (2012). Kinetic and Thermodynamics of Chromium Ions Adsorption onto Low-cost Dolomite Adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 179, 193-202.
- Ali, A., Hira Zafar, M.Z., ul Haq, I., Phull, A.R., Ali, J.S. ve Hussain, A. (2016). Synthesis, Characterization, Applications, and Challenges of Iron Oxide Nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*, 9, 49.
- Alimonti, A., Petrucci, F., Krachler, M., Bocca, B. ve Caroli, S. (2000). Reference Values for Chromium, Nickel and Vanadium in Urine of Youngsters from the Urban Area of Rome. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(4), 351-354.
- Altaş, L. ve Büyükgüngör, H. (2008). Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. *Journal of hazardous materials*, 153(1-2), 462-469.
- Ansari, M.O., Ahmad, M., Parveen, N., Ahmad, S., Jameel, S. ve Shadab, G.G.H.A. (2017). Iron Oxide Nanoparticles-synthesis, Surface Modification, Applications and Toxicity: A Review. *Materials Focus*, 6(3), 269-279.
- Arıca, E. (2010). Plasenta Dokusunda Krom Düzeyinin Belirlenmesi, Kromun Kullanım Alanları, *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Arsalani, N., Fattahi, H. ve Nazarpour, M. (2010). Synthesis and Characterization of PVP-Functionalized Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles as an MRI Contrast Agent. *Express Polym Lett*, 4(6), 329-38.
- Aslani, E., Abri, A. ve Pazhang, M. (2018). Immobilization of Trypsin onto Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ and Study of Its Activity and Stability. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 170, 553-562.

- Atiç, S. (2008). Sulu Çözeltiden Chitosan ve Chitosan Türevi ile Bazı Toksik Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Olarak İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır.
- Atkins, P.W. (2001). Essentials of Physical Chemistry, 4th edn. Oxford University press, Oxford.
- Awual, M.R., Yaita, T., El-Safty, S.A., Shiwaku, H., Suzuki, S. ve Okamoto, Y. (2013). Copper (II) Ions Capturing from Water Using Ligand Modified a New Type Mesoporous Adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 221, 322-330.
- Ayar, E. (2009). Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorbsiyon ile Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Aybarç, U. (2007). Stratejik Teknoloji Yönetimi Açısından Nanoteknolojinin Değerlendirilmesi ve Bir Uygulama. *Yüksek lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü*. İzmir.
- Aydın, K. (2018). Biyolojik Tiyollerin Tayini İçin Perilen Türevi Temelli Floresans Sensörlerin Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Aykut, U. ve Temiz, H. (2006). Biyosensörler ve gıdalarda kullanımı. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(3), 51-59.
- Aysan, H. (2014). Doğal Mineral (Şabazit) Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi ile Sudan Krom (VI) ve Nikel Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Babu, C.M., Palanisamy, B., Sundaravel, B., Palanichamy, M. ve Murugesan, V. (2013). A Novel Magnetic Fe₃O₄/SiO₂ Core-shell Nanorods for the Removal of Arsenic. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(4), 2517-2527.
- Bağcı, E. (2019). Bazı Floresans Bodipy Türevlerinin Sentezi ve Metal Hassasiyet Özelliklerinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Balcı, H. (2006). Akıllı (Fonksiyonel) Tekstiller, Seçilmiş Kumaşlarda Antibakteriyel Apre ve Performans Özellikleri. *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Barceloux, D.G. ve Barceloux, D.D. (1999). Chromium. *Clinical Toxicology*, 37(2):173-194.
- Bekar, N. (2019). Siklodekstrin/Altın Nanopartikül Hibrit Malzeme Esaslı Kiral Seçici Optik Sensör Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Belhachemi, M. ve Addoun, F., 2011. Comparative Adsorption Isotherms and Modeling of Methylene Blue onto Activated Carbons. *Applied Water Science*, 1(3-4), 111-117.

- Bharat, T.C., Mondal, S., Gupta, H.S., Singh, P.K. ve Das, A.K. (2019). Synthesis of doped zinc oxide nanoparticles: a review. *Materials Today: Proceedings*, 11, 767-775.
- Bhateria, R. ve Singh, R. (2019). A Review on Nanotechnological Application of Magnetic Iron Oxides for Heavy Metal Removal. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100845.
- Bhushan, B., Mukherjee, S. ve Das, D. (2012). Synthesis, Microstructural and Magnetic Characterizations of Self-assembled Hematite Nanoparticles. *Modern Physics Letters B*, 26(22), 1250140.
- Boxall, C., Kelsall, G. ve Zhang, Z. (1996). Photoelectrophoresis of Colloidal Iron Oxides. Part 2.-Magnetite (Fe_3O_4). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(5), 791-802.
- Bulmuş, A. (2019). Bazı Nanopartiküllerin İnsan Karbonik Anhidraz I ve II Enzimleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, *Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü*. Sakarya.
- Burgess, L.W. (1995). Absorption-based Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 29(1-3), 10-15.
- Cammann, K., Lemke, U., Rohen, A., Sander, J., Wilken, H. ve Winter, B. (1991). Chemical Sensors and Biosensors-principles and Applications. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 30(5), 516-539.
- Can, K., Ozmen, M. ve Ersoz, M. (2009). Immobilization of Albumin on Aminosilane Modified Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles and Its Characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 71(1), 154-159.
- Cattrall, R. (1997). "Chemical sensors" Oxford University Pres, Oxford.
- Chiou, M.S. (2002). Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cros Linked Chitosan Beads, *Chemosphere*, 50, 1095-1105.
- Cook, K.R., Sims, R., Harten, A. ve Pacetti, J. (2000). In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium: Technical Resource Guide. *Washington, DC, US: Environmental Protection Agency*, 31-33.
- Cornell, R.M. ve Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. John Wiley & Sons.
- Cui, H., Liu, Y. ve Ren, W. (2013). Structure Switch Between $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 during the Large Scale and Low Temperature Sol-gel Synthesis of Nearly Monodispersed Iron Oxide Nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, 24(1), 93-97.
- Cushing, B.L., Kolesnichenko, V.L. ve O'connor, C.J. (2004). Recent Advances in the Liquid-phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104(9), 3893-3946.
- Çakır, T. (2019). Fotokatalitik Prosesler İle Sulu Çözeltilerden 6 Değerlikli Krom Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.

- Çalışkan, M. (2018). Doğal Diatomit (Çaldıran-Van) Üzerine Basic Blue ve Neutral Red Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon ve Denge Çalışması, *Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ordu.
- Çiftçi, H. (2015). Manyetit / Modifiye Manyetit Nano-Taneciklerin Sentezi ve Sulu Ortamlardan Cr(VI) Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyonkarahisar.
- Çoban, M.B. (2016). Bazı Lantanit İçeren Metal Organik Çerçevelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.
- Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M. ve Dada, O.J.I.J.C. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45.
- Dave, P.N. ve Chopda, L.V. (2014). Application of Iron Oxide Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals, *Journal of Nanotechnology*, 1-14.
- Dawood, S. ve Sen, T. (2014). Review on Dye Removal from Its Aqueous Solution into Alternative Cost Effective and Non-conventional Adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1(104), 1-11.
- Del Monte, F., Morales, M.P., Levy, D., Fernandez, A., Ocana, M., Roig, A. ve Serna, C. J. (1997). Formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Isolated Nanoparticles in a Silica Matrix. *Langmuir*, 13(14), 3627-3634.
- Deng, Y., Qi, D., Deng, C., Zhang, X. ve Zhao, D. (2008). Superparamagnetic High-Magnetization Microspheres with an $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ Core and Perpendicularly Aligned Mesoporous SiO_2 Shell for Removal of Microcystins. *Journal of the American Chemical Society*, 130(1), 28-29.
- Di Natale, F., Erto, A., Lancia, A. ve Musmarra, D. (2015). Equilibrium and Dynamic Study on Hexavalent Chromium Adsorption onto Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 281, 47-55.
- Dincer, Z.E. (2019). Kumarin Türevleri Kullanılarak Civa (II) ve Demir (III) İyonlarına Duyarlı Yeni Optik Sensör Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karaman.
- Doğan, T. (2010). Optiksel Uyarılmayla Lüminesans (OSL) Tarihlendirme Yöntemini Kullanarak Doğu Anadolu Fay Sisteminin (DAFS) Paleosismolojik Analizi, *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Doke, K.M. ve Khan, E.M. (2013). Adsorption Thermodynamics to Clean up Wastewater; Critical Review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12(1), 25-44.
- Dubinin, M.M. (1960). The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Non Uniform Surfaces, *Chemical Reviews*, 60: 235-241.

- Ekinci, S. (2019). Poliamidoamin Dendrimerleri ile Modifiye Edilmiş Süperparamagnetik Demir Oksit Nanopartiküllerin Hazırlanması ve Bazı Ağır Metallerin ve Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunda Kullanılması, *Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ*.
- Elbeyli, S., Mustafa, Erol M., Birlik, I., Ebeoğlu, M.F., Mermer, Ö., Yiğit, R., Taş, S., Toparlı, M. ve Çelik, E. (2014). Gaz Sensörleri için Sol-jel Yöntemiyle Cam Altıklar Üzerine Cu: SnO₂ Filmlerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3), 407-416.
- EPA, U. (1998). Toxicological Review of Hexavalent Chromium, Washington: U.S. Environmental Protection Agency, CAS No. 18540-29-9.
- Ercan, G. (2019). Enteromorpha spp. Makroalg Özü Kullanarak Demir Oksit Nanopartiküllerin Yeşil Sentezi, Karakterizasyonu ve Bakır (II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Adsorbent Özelliklerinin Belirlenmesi, *Yüksek lisans tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Mersin*.
- Erdem, B., Aşar, S.B., Erdem, S. ve Tekin, N. (2019). Adsorption of Light Green and Brilliant Yellow Anionic Dyes Using Amino Functionalized Magnetic Silica (Fe₃O₄@SiO₂@NH₂) Nanocomposite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(9), 1227-1235.
- Erşan, T. (2011). Bazı Anjiyotensin II Reseptör Antagonistlerinin (ARA-II) Floresans Özelliklerinin İncelenmesi ve Florimetrik Yöntem ile İyonlaşma Sabitlerinin Tayini, *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*.
- Fawcett, D., Verduin, J., Shah, M., Sharma, B. ve Poinern, D. (2017). A Review Of Current Research Into The Biogenic Synthesis Of Metal And Metal Oxide Nanoparticles Via Marine Algae and Seagrasses, 8013850.
- Fazlzadeh, M., Khosravi, R. ve Zarei, A. (2017). Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Peganum Harmala Seed Extract, and Loaded on Peganum Harmala Seed Powdered Activated Carbon as New Adsorbent for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution. *Ecological Engineering*, 103, 180-190.
- Fazlzadeh, M., Rahmani, K., Zarei, A., Abdoallahzadeh, H., Nasiri, F. ve Khosravi, R. (2017). A Novel Green Synthesis of Zero Valent Iron Nanoparticles (NZVI) Using Three Plant Extracts and Their Efficient Application for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions. *Advanced Powder Technology*, 28(1), 122-130.
- Feynman, R.P. (1960). There's Plenty of Room at the Bottom. *California Institute of Technology, Engineering and Science Magazine*.
- Fırat, B. (2007). Atık Sulardan Kurşun (II) ve Bakır(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu ile Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*.
- Foster, L.E. (2005). Nanotechnology: Science, Innovation, and Opportunity, *Prentice Hall*.

- Fregert, S. and Gruvberger, B. (1973). Factors Decreasing the Content of Water Soluble Chromate in Cement, *Acta Dermato Venorologica*, 53, 267-270.
- Freundlich, H.M.F. (1906). Over the Adsorption in Solution, *Journal of Physical Chemistry*, 57(385), 292.
- Gaete, J., Molina, L., Alfaro, I., Yañez, J., Valenzuela, F. ve Basualto, C. (2019). Recovery and Separation of Rhenium and Molybdenum from Aqueous Solutions that Simulate Mine Waters Using Magnetite Nanoparticles Functionalized with Amine-derivative Groups. *Minerals Engineering*, 136, 66-76.
- Gallios, G.P. ve Vaclavikova, M. (2008). Removal of Chromium (VI) from Water Streams: a Thermodynamic Study. *Environmental Chemistry Letters*, 6(4), 235-240.
- Gatto, N.M., Kelsh, M.A., Mai, D.H., Suh, M. ve Proctor, D.M. (2010). Occupational Exposure to Hexavalent Chromium and Cancers of the Gastrointestinal Tract: a Meta-Analysis. *Cancer Epidemiology*, 34(4), 388-399.
- Geckeler, K.E. ve Nishide, H. (2009). *Advanced nanomaterials*. John Wiley & Sons.
- Gezer, E. (2018). Fe₃O₄ (Demir Oksit) Bağlanmış Dioksim İçeren Fe₃O₄/I(1-5) ve Fe₃O₄/I(1-5)/Pd(II) Tipi Partiküllerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Katalitik Çalışmalar. *Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa*.
- Ghasemzadeh, M.A. ve Abdollahi-Basir, M.H. (2016). Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ Nanocomposite as a Robust and Effective Catalyst for the One-pot Synthesis of Polysubstituted Dihydropyridines. *Acta Chimica Slovenica*, 63(3), 627-637.
- Ghashghaee, M. ve Farzaneh, V. (2016). Removal of Cr(VI) Species from Aqueous Solution by Different Nanoporous Materials. *Iranian Journal of Toxicology*, 10(6), 15-21.
- Ghorbani, F. ve Kamari, S. (2019). Core-shell Magnetic Nanocomposite of Fe₃O₄@SiO₂@NH₂ as an Efficient and Highly Recyclable Adsorbent of Methyl Red Dye from Aqueous Environments. *Environmental Technology & Innovation*, 14, 100333.
- Ghorbani, F. ve Kamari, S. (2019). Core-shell Magnetic Nanocomposite of Fe₃O₄@SiO₂@NH₂ as an Efficient and Highly Recyclable Adsorbent of Methyl Red Dye from Aqueous Environments. *Environmental Technology & Innovation*, 14, 100333.
- Gomez, V. ve Callao, M.P. (2006). Chromium Determination and Speciation Since 2000. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(10), 1006-1015.
- Gong, T. ve Tang, Y. (2020). Preparation of Multifunctional Nanocomposites Fe₃O₄@SiO₂-EDTA and Its Adsorption of Heavy Metal Ions in Water Solution. *Water Science and Technology*, 81(1), 170-177.
- Gonzalez, A.R., Ndung'u, K. ve Flegal, A.R. (2005). Natural Occurrence of Hexavalent Chromium in the Aromas Red Sands Aquifer, California. *Environmental Science & Technology*, 39(15), 5505-5511.

- Gottipati, R. ve Mishra, S. (2016). Preparation of Microporous Activated Carbon from Aegle Marmelos Fruit Shell and Its Application in Removal of Chromium (VI) from Aqueous Phase. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, 355-363.
- Gründler, P. (2017). Chemical sensors. *ChemTexts*, 3(4), 16.
- Guo, J.F., Huo, D.Q., Yang, M., Hou, C. J., Li, J.J., Fa, H.B. ve Yang, P. (2016). Colorimetric Detection of Cr(VI) Based on the Leaching of Gold Nanoparticles Using a Paper-based Sensor. *Talanta*, 161, 819-825.
- Guo, J., Song, H., Liu, H., Luo, C., Ren, Y., Ding, T. ve Kong, J. (2017). Polypyrrole-interface-Functionalized Nano-magnetite Epoxy Nanocomposites as Electromagnetic wave Absorbers with Enhanced Flame Retardancy. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(22), 5334-5344.
- Guo, X., Mao, F., Wang, W., Yang, Y. ve Bai, Z. (2015). Sulfhydryl-modified Fe₃O₄@SiO₂ core/shell Nanocomposite: Synthesis and Toxicity Assessment in Vitro. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(27), 14983-14991.
- Gupta, A.K. ve Gupta, M. (2005). Synthesis and Surface Engineering of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Biomaterials*, 26(18), 3995-4021.
- Gupta, A. ve Balomajumder, C. (2015). Simultaneous Adsorption of Cr(VI) and Phenol onto Tea Waste Biomass from Binary mixture: Multicomponent Adsorption, Thermodynamic and Kinetic Study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 785-796.
- Gupta, V.K., Jain, R. ve Varshney, S. (2007). Electrochemical Removal of the Hazardous Dye Reactofix Red 3 BFN from Industrial Effluents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 312(2), 292-296.
- Güngörmüş, H. (2015), Çimentodaki Suda Çözünen Krom(VI)'nın Farklı İndirgenler Yardımıyla İndirgenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli.
- Gürbüz, A.A. (2007). Magnetik Nanopartiküller ile Sulu Çözeltilerden Krom Gideilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Gürdal, O. (2000), Algılayıcılar ve Dönüştürücüler, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Hardiljeet, K., Boparai, J., Denis, M. ve Carrol, O. (2013). Cadmium (Cd²⁺) Removal by Nano Zerovalent Iron: Surface Analysis, Effects of Solution Chemistry and Surface Complexation Modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(9), 6210-6221.
- Harris, D.C. ve Bertolucci, M.D. (1989). Symmetry and Spectroscopy: an Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy. *Courier Corporation*.
- Hasany, S.F., Rehman, A., Jose, R. ve Ahmed, I. (2012). (November). Iron oxide magnetic nanoparticles: A short review. In *AIP Conference Proceedings*, 298-321.
- He, H., Si, L., Zhong, Y. ve Dubey, M. (2012). Iodized BODIPY as a Long Wavelength Light Sensitizer for the Near-infrared Emission of Ytterbium (III) Ion. *Chemical Communications*, 48(13), 1886-1888.

- He, J., Long, Y., Wang, Y., Wei, C. ve Zhan, J. (2016). Aerosol-assisted Self-assembly of Reticulated N-doped Carbonaceous Submicron Spheres for Effective Removal of Hexavalent Chromium. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(26), 16699-16707.
- Helmi Rashid Farimani, M., Shahtahmassebi, N., Rezaee Roknabadi, M. ve Ghows, N. (2014). Synthesis and Study of Structural and Magnetic Properties of Superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Core/shell Nanocomposite for Biomedical Applications. *Nanomedicine Journal*, 1(2), 71-78.
- Ho, Y.S. ve McKay, G. (1999). Yalancı-second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochemistry*, 34(5): 451-465.
- Holleman, A.F., Wiberg, E., Wiberg, N. (1985). "Chromium," *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (100 ed.), Walter de Gruyter. 1081-1095.
- Hu, X., Bian, X., Yu, S. ve Dan, K. (2020). Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{COOH}$ NPs/ Au Film with Hybrid Localized Surface Plasmon/Surface Plasmon Polariton Modes for Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Thiabendazole. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(4), 2079-2086.
- Huang, Z.N., Wang, X.L. ve Yang, D.S. (2015). Adsorption of Cr(VI) in Wastewater Using Magnetic Multi-wall Carbon Nanotubes. *Water Science and Engineering*, 8(3), 226-232.
- Hulanicki, A., Glab, S. ve Ingman, F. (1991). Chemical Sensors: Definitions and Classification. *Pure and Applied Chemistry*, 63 (9), 1247-1250.
- Idachaba, M.A., Nyavor K. ve Egiebor, N.O. (2004). The Leaching of Chromium from Cement-based Waste form Via a Predominant ly Biological Mechanism, *Advances in Environmental Research*, 8, 483-491.
- Iler, R.K. ve Iler, R. (1979). The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry.
- Iravani, S. (2011). Green Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638-2650.
- Islam, M.A., Angove, M.J., Morton, D.W., Pramanik, B.K. ve Awual, M.R. (2019). A Mechanistic Approach of Chromium (VI) Adsorption onto Manganese Oxides and Boehmite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103515.
- Jayathilaka, H.A. (2018). Catalase Immobilization in Wrinkled Mesoporous Silica Nanoparticles. *Doktora Tezi, Texas Üniversitesi, Dallas, ABD*.
- Johnson, J., Schewel, L. ve Graedel, T.E. (2006). The Contemporary Anthropogenic Chromium Cycle. *Environmental Science & Technology*, 40(22), 7060-7069.
- Jolivet, J.P., Chanéac, C. ve Tronc, E. (2004). Iron Oxide Chemistry. From Molecular Clusters to Extended Solid Networks. *Chemical Communications*, (5), 481-483.
- Juang, R.S. ve Shiau, R.C. (2000). Metal Removal from Aqueous Solutions Using Chitosan-Enhanced Membrane Filtration. *Journal of Membrane Science*, 165(2), 159-167.

- Jun-Fei, Z. ve Shi-Li, L. (2019). Sensors for Detection of Cr(VI) in Water: a Review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-23.
- Jung, J.J., Jang, J.W. ve Park, J.W. (2016). Effect of Generation Growth on Photocatalytic Activity of Nano TiO₂-magnetic Cored Dendrimers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 52-59.
- Kahraman, N. (2012). Sulu Çözümlerden Krom (VI) Gideriminde Beyaz Çürükçül Fungus *Lentinus Concinnus* Kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Kang, G., Son, H., Lim, J.M., Kweon, H.S., Lee, I.S., Kang, D. ve Jung, J.H. (2012). Functionalized Fe₃O₄ Nanoparticles for Detecting Zinc Ions in Living Cells and Their Cytotoxicity. *Chemistry-A European Journal*, 18(19), 5843-5847.
- Khan, T., Isa, M.H., Mustafa, M.R.U., Yeek-Chia, H., Baloo, L., Manan, T.S.B.A. ve Saeed, M.O. (2016). Cr(VI) Adsorption from Aqueous Solution by an Agricultural Waste Based Carbon. *RSC Advances*, 6(61), 56365-56374.
- Khesri Hammadi, H. ve Khodadoust, S., 2019. Extraction of Diclofenac by SiO₂-NH₂@Fe₃O₄ and Its Determination: Central Composite Design. *Journal of Separation Science*. 43(2), 470-477.
- Khetani, A., Riordon, J., Tiwari, V., Momenpour, A., Godin, M. ve Anis, H. (2013). Hollow Core Photonic Crystal Fiber as a Reusable Raman Biosensor. *Optics express*, 21(10), 12340-12350.
- Khosravi, R., Moussavi, G., Ghaneian, M.T., Ehrampoush, M.H., Barikbin, B., Ebrahimi, A.A. ve Sharifzadeh, G. (2018). Chromium Adsorption from Aqueous Solution Using Novel Green Nanocomposite: Adsorbent Characterization, Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Investigation. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 163-174.
- Kıvanç, B. (2011). Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözümlerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Kim, D., Choi, E., Lee, C., Choi, Y., Kim, H., Yu, T. ve Piao, Y. (2019). Highly Sensitive and Selective Visual Detection of Cr(VI) Ions Based on Etching of Silver-coated Gold Nanorods. *Nano convergence*, 6(1), 34.
- Kimbrough, D.E., Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L. ve Mabuni, C. (1999). A Critical Assessment of Chromium in the Environment. *Critical reviews in environmental science and technology*, 29(1), 1-46.
- Kobiraj, R., Gupta, N., Kushwaha, A.K. ve Chattopadhyaya, M.C. (2012). Determination of Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters for the Adsorption of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions onto Eggshell Powder. *Indian Journal of Chemical Technology*, 19, 26-31.
- Koç, M.E. (2019). Polimer İçerikli Kompozit Membranlar ile Cr(VI) Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi, Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çankırı.

- Kotas, J. ve Stasicka, Z. (2000). Chromium Occurrence in the Environment and Methods of Its Speciation, *Environmental Pollution*, 107, 263-283.
- Kursunlu, A.N., Deveci, P. ve Guler, E. (2013). Synthesis and Spectroscopic-electrochemical Properties of Novel Ratiometric Hg(II) Chemosensor Containing Bodipy and the N-phenylaza-15-crown-5 moiety. *Journal of Luminescence*, 136, 430-436.
- Kursunlu, A.N., Ozmen M. ve Guler E. (2019). A Novel Fluorescent Chemosensor for Cu (II) Ion: Click Synthesis of Dual-Bodipy Including the Triazole Groups and Bioimaging of Yeast Cells. *Journal of Fluorescence*, 1-9.
- Kursunlu, A.N., Ozmen, M. ve Guler, E. (2016). Novel Magnetite Nanoparticle Based on BODIPY as Fluorescent Hybrid Material for Ag (I) Detection in Aqueous Medium. *Talanta*, 153, 191-196.
- Küçüköz, B. (2016). Penta ve/veya Heptaaril Bodipy Bileşiklerinde Yan Grupların Floresans, Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklere Etkilerinin Araştırılması, *Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- LaConte, L., Nitin, N. ve Bao, G. (2005). Magnetic Nanoparticle Probes. *Materials Today*, 8(5), 32-38.
- Lam, U.T., Mammucari, R., Suzuki, K. ve Foster, N.R. (2008). Processing of Iron Oxide Nanoparticles by Supercritical Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(3), 599-614.
- Langmuir, İ. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *Journal of American Chemical Society*, 40(9): 1361-1403.
- Lawal, O.S., Sanni, A.R., Ajayi, I.A. ve Rabiou, O.O. (2010). Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies for the Biosorption of Aqueous Lead (II) Ions onto The Seed Husk of Calophyllum Inophyllum. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 829-835.
- Lee, H. Y., Bae, D.R., Park, J.C., Song, H., Han, W.S. ve Jung, J.H. (2009). A Selective Fluoroionophore Based on BODIPY-functionalized Magnetic Silica Nanoparticles: Removal of Pb²⁺ from Human Blood. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(7), 1239-1243.
- Li, X. Q., Elliott, D.W. ve Zhang, W.X. (2006). Zero-valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31(4), 111-122.
- Li, X., Ying, G.G., Zhao, J.L., Chen, Z.F., Lai, H.J. ve Su, H.C. (2013). 4-Nonylphenol, Bisphenol-A and Triclosan Levels in Human Urine of Children and Students in China, and the Effects of Drinking These Bottled Materials on the Levels. *Environment international*, 52, 81-86.
- Lin, Y., Chen, H., Lin, K., Chen, B. ve Chiou, C. (2011). Application of Magnetic Particles Modified with Amino Groups to Adsorb Copper Ions in Aqueous Solution. *Journal of Environmental Sciences*, 23(1), 44-50.

- Liu, A. ve Zhang, W.X. (2014). Fine Structural Features of Nanoscale Zero-valent Iron Characterized by Spherical Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy (Cs-STEM). *Analyst*, 139(18), 4512-4518.
- Liu, J., Ji, G., Xiao, J. ve Liu, Z. (2017). Ultrastable 1D Europium Complex for Simultaneous and Quantitative Sensing of Cr(III) and Cr(VI) Ions in Aqueous Solution with High Selectivity and Sensitivity. *Inorganic Chemistry*, 56(7), 4197-4205.
- Liu, Y., Fu, R., Sun, Y., Zhou, X., Baig, S.A. ve Xu, X. (2016). Multifunctional Nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA for Pb (II) and Cu (II) Removal from Aqueous Solutions. *Applied Surface Science*, 369, 267-276.
- Ma, C., Li, C.Y., He, N.Y., Wang, F., Ma, N.N., Zhang, L. M., Lu, Z. X., Ali, Z., Xi, Z. J., Li, X.L., Liang, G.F., Liu, H.N., Deng, Y. Xu, L.J. ve Wang, Z.F. (2012). Preparation and Characterization of Monodisperse Core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Microspheres and Its Application for Magnetic Separation of Nucleic Acids from E. Coli BL21. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 8(6), 1000-1005.
- Ma, Y., Lv, L., Guo, Y., Fu, Y., Shao, Q., Wu, T. ve Guo, Z. (2017). Porous Lignin Based Poly (Acrylic Acid)/Organo-montmorillonite Nanocomposites: Swelling Behaviors and Rapid Removal of Pb (II) ions. *Polymer*, 128, 12-23.
- Maity, D. ve Agrawal, D.C. (2007). Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles under Oxidizing Environment and Their Stabilization in Aqueous and Non-aqueous Media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 308(1), 46-55.
- Manivasagan, P., Venkatesan, J., Sivakumar, K., Kim, S.K. (2016). Actinobacteria Mediated Synthesis of Nanoparticles and Their Biological Properties: A review. *Critical Reviews in Microbiology*, 42(2), 209–221.
- Martínez, G., Malumbres, A., Mallada, R., Hueso, J.L., Irusta, S., Bomati-Miguel, O. ve Santamaría, J. (2012). Use of a Polyol Liquid Collection Medium to Obtain Ultrasmall Magnetic Nanoparticles by Laser Pyrolysis. *Nanotechnology*, 23(42), 425605.
- Masel, A.I. (1996). Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, Wiley, New York.
- Mehrvar, M., Bis, C., Scharer, J.M., Moo-Young, M. ve Luong, J.H. (2000). Fiber-Optic Biosensors-Trends and Advances. *Analytical Sciences*, 16(7): 677–692.
- Mir, N., Karimi, P., Castano, C.E., Norouzi, N., Rojas, J. V. ve Mohammadi, R. (2019). Functionalizing $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ with a Novel Mercaptobenzothiazole Derivative: Application to Trace Fluorometric and Colorimetric Detection of Fe^{3+} in Water. *Applied Surface Science*, 487, 876-888.
- Miretzky, P. ve Cirelli, A.F. (2010). Cr(VI) and Cr(III) Removal from Aqueous Solution by Raw and Modified Lignocellulosic Materials: a Review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 1-19.
- Mohan, D. ve Pittman Jr, C.U. (2006). Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri-and Hexavalent Chromium from Water. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 762-811.

- Mohsen, E., Jaber, J., Mehdi, M.A. ve Fatemeh, N.D. (2014). Synthesis and Characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -polymer-imid-Pd Magnetic Porous Nanospheres and Their Application as a Novel Recyclable Catalyst for Sonogashira-Hagihara Coupling Reactions. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 11(2), 499-510.
- Murphy, C.J., Sau, T.K., Gole, A.M., Orendorff, C.J., Gao, J., Gou, L. ve Li, T. (2005). Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (29), 13857-13870.
- Nagl, S. ve Wolfbeis, O.S. (2008). Classification of Chemical Sensors and Biosensors Based on Fluorescence and Phosphorescence. *Springer, Berlin, Heidelberg*. 5: 325-346.
- Narayan, N., Meiyazhagan, A. ve Vajtai, R. (2019). Metal Nanoparticles as Green Catalysts. *Materials*, 12(21), 3602.
- Ontañón, O.M., González, P.S. ve Agostini, E. (2015). Optimization of Simultaneous Removal of Cr(VI) and Phenol by a Native Bacterial Consortium: Its Use for Bioaugmentation of Co-polluted Effluents. *Journal of Applied Microbiology*, 119(4), 1011-1022.
- Onuk, A.G. (2007). Sentetik Krom-Alum Çözeltilisinden Elektrolitik Krom Üretiminde Farklı Anot Malzemelerinin Elektroliz Sürecine Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Orbak, İ. (2009). Aktif Karbon ile Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi, *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Orman, Y. (2014). Nano Yapılı Titanyum Dioksit İnce Filmlerin Büyütülmesi ve Nem Sensörlerinin Üretilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*.
- Özcan, A., Öncü, E.M. ve Özcan, A.S. (2006). Adsorption of Acid Blue 193 from Aqueous Solutions onto DEDMA-sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 244-252.
- Özcan, E.N.C. (2019). Çevre Dostu ve Düşük Maliyetli Adsorbent Kullanılarak Atıksulardan Boya Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli*.
- Özkuş, C. (2019). Bodipy Bileşiklerinde Farklı Yan Grupların pH Sensör Özelliklerine Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*.
- Özoğlu, Ö. (2019). Enzim Temelli Amperometrik Laktat Biyosensörü Üretimi ve Tayin Sınırının Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa*.
- Özoğlu, Ö., Ünal, M.A. ve Güneş-Altuntaş, E. (2017). Biyosensörler : Gıda ve Sağlık Alanında Laktat Biyosensörleri. *Türk Yaşam Bilimleri Dergisi*, 2(2):180-193.
- Öztekin, T.B. (2009), Deri Sanayi Atık Sularından Krom(VI) İyonunun Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa*.

- Öztürk, M. (2014). Kitosanların Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Papp, J.F. ve Lipin, B.R. (2001). Chromium and Chromium Alloys. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. *John Wiley & Sons, Inc.*, 468-526.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. ve Vyvyan, J.R. (2001). Infrared Spectroscopy. *Introduction to Spectroscopy*, 3, 380-383.
- Peng, X., Wang, Y., Tang, X. ve Liu, W. (2011). Functionalized Magnetic Core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Nanoparticles as Selectivity-enhanced Chemosensor for Hg (II). *Dyes and Pigments*, 91(1), 26-32.
- Phenrat, T., Thongboot, T. ve Lowry, G.V. (2016). Electromagnetic Induction of Zero-valent Iron (ZVI) Powder and Nanoscale Zerovalent Iron (NZVI) Particles Enhances Dechlorination of Trichloroethylene in Contaminated Groundwater and Soil: Proof of Concept. *Environmental Science & Technology*, 50(2), 872-880.
- Pohanka, M., Pavliš, O. ve Skládal, P. (2007). Rapid Characterization of Monoclonal Antibodies Using the Piezoelectric Immunosensor. *Sensors*, 7(3), 341-353.
- Poulopoulos, S.G. ve Inglezakis, V.J. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*. Elsevier.
- Rai, M. ve Ingle, A. (2012). Role of Nanotechnology in Agriculture with Special Reference to Management of Insect Pests. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 94(2), 287-293.
- Rasooly, R., Balsam, J., Hernlem, B.J. ve Rasooly, A. (2015). Sensitive Detection of Active Shiga Toxin Using Low Cost CCD Based Optical Detector. *Biosensors and Bioelectronics*, 68, 705-711.
- Ruan, L., Chen, W., Wang, R., Lu, J. ve Zink, J.I. (2019). Magnetically Stimulated Drug Release Using Nanoparticles Capped by Self-Assembling Peptides. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 11(47), 43835-43842.
- Rustagi, S. ve Kumar, P. (2013). Biosensor and It's Application in Food Industry. *Advances in Bioresearch*, 4(2), 168-170.
- Saçmacı, Ş. (2016). Çeşitli Gıda Kozmetik ve Çevre Örneklerindeki Bazı Ağır Metal-lerin Florometrik Yöntemle Tayini, *Yüksek Lisans Tez Projesi, Erciyes Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi*, Kayseri.
- Saha, R., Nandi, R. ve Saha, B. (2011). Sources and Toxicity of Hexavalent Chromium. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(10), 1782-1806.
- Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M. ve Soylak, M. (2009). Biosorption of Palladium (II) from Aqueous Solution by Moss (*Racomitrium lanuginosum*) Biomass: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 874-879.
- Sevinç, G., Küçüköz, B., Yılmaz, H., Şirikçi, G., Yaglioglu, H.G., Hayvalı, M. ve Elmali, A. (2014). Explanation of pH Probe Mechanism in Borondipyrromethene-benzimidazole Compound Using Ultrafast Spectroscopy Technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193, 737-744.

- Shah, M.T., Balouch, A. ve Alveroglu, E. (2018). Sensitive Fluorescence Detection of Ni^{2+} Ions Using Fluorescein functionalized Fe_3O_4 Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(5), 1105-1115.
- Shaidan, N.H., Eldemerdash, U. ve Awad, S. (2012). Removal of Ni(II) Ions from Aqueous Solutions Using Fixed-bed Ion Exchange Column Technique. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(1), 40-45.
- Shanker, A.K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H. ve Avudainayagam, S., 2005. Chromium Toxicity in Plants. *Environment international*, 31(5), 739-753.
- Sheikhmohammadi, A., Safari, M., Alinejad, A., Esrafilı, A., Nourmoradi, H. ve Asgari, E., 2019. The Synthesis and Application of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Nanoparticles Functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane as an Efficient Sorbent for the Adsorption of Ethylparaben from Wastewater: Synthesis, Kinetic, Thermodynamic and Equilibrium Studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103315.
- Sheykhani, M., Yahyazadeh, A. ve Ramezani, L. (2017). A Novel Cooperative Lewis acid/Brønsted Base Catalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTMS-Fe(OH)}_2$: An Efficient Catalyst for the Biginelli Reaction. *Molecular Catalysis*, 435, 166-173.
- Shi, S., Yang, J., Liang, S., Li, M., Gan, Q., Xiao, K. ve Hu, J. (2018). Enhanced Cr(VI) Removal from Acidic Solutions Using Biochar Modified by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ Particles. *Science of The Total Environment*, 628, 499-508.
- Shi, S., Yang, J., Liang, S., Li, M., Gan, Q., Xiao, K. ve Hu, J. (2018). Enhanced Cr(VI) Removal from Acidic Solutions Using Biochar Modified by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ Particles. *Science of The Total Environment*, 628, 499-508.
- Singh, A.K. (2016). Engineered Nanoparticles. İçinde: Chapter-1 Introduction to Nanoparticles and Nanotoxicology. *Academic Press, USA*, 1-18.
- Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seenı, A., Kaus, N.H.M., Ann, L.C., Bakhori, S.K.M. ve Mohamad, D. (2015). Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-micro Letters*, 7(3), 219-242.
- Soares, R., Castro Carneiroa, M., Inês Couto Monteiro, M., de Souza Henrique Junior, S., Veronesi Marinho Pontes, F., Irene Dias da Silva, L. ve Erthal Santelli, R. (2009). Simultaneous Speciation of Chromium by Spectrophotometry and Multicomponent Analysis. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 21(3), 153-160.
- Soltani, R., Marjani, A., Hosseini, M. ve Shirazian, S. (2020). Meso-architected Siliceous Hollow Quasi-capsule. *Journal of Colloid and Interface Science*.570, 390-401.
- Son, H., Lee, H.Y., Lim, J.M., Kang, D., Han, W.S., Lee, S.S. ve Jung, J.H. (2010). A Highly Sensitive and Selective Turn-On Fluorogenic and Chromogenic Sensor Based on BODIPY-Functionalized Magnetic Nanoparticles for Detecting Lead in Living Cells. *Chemistry–A European Journal*, 16(38), 11549-11553.
- Stetter, J.R., Penrose, W.R. ve Yao, S. (2003). Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(2): S11-S16.

- Stöber, W., Fink, A. ve Bohn, E. (1968). Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26-1, 62–69.
- Sun, L., Hu, S., Sun, H., Guo, H., Zhu, H., Liu, M. ve Sun, H. (2015). Malachite Green Adsorption onto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$: Isotherms, Kinetic and Process Optimization. *RSC Advances*, 5(16), 11837-11844.
- Susanto, S. ve Prasdiantika, R. (2018). Pengaruh Rute Sintesis Terhadap Keefektifan Pengikatan Gugus Pdetta Pada Sintesis $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDETA}$. *Jurnal Teknosains*, 8(1), 39-47.
- Şencan, S. (2001). Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Koçeli.
- Şengül, G. (2016). Zeytin Çekirdeği, Zeytin Yaprağı, Misir Koçanı ve Kemik Unu Adsorbanları ile Çözeltilerdeki Cr(VI) Giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Manisa.
- Tadic, M., Kusigerski, V., Markovic, D., Milosevic, I. ve Spasojevic, V. (2009). High Concentration of Hematite Nanoparticles in a Silica Matrix: Structural and Magnetic Properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(1), 12-16.
- Tan, F., Liu, X., Quan, X., Chen, J., Li, X. ve Zhao, H. (2011). Selective Detection of Nanomolar Cr(VI) in Aqueous Solution Based on 1, 4-dithiothreitol Functionalized Gold Nanoparticles. *Analytical Methods*, 3(2), 343-347.
- Tan, K.L. ve Hameed, B.H. (2017). Insight into the Adsorption Kinetics Models for the Removal of Contaminants from Aqueous Solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48.
- Tanboonchuy, V., Hsu, J.C., Grisdanurak, N. ve Liao, C.H. (2011). Gas-bubbled Nano Zero-valent Iron Process for High Concentration Arsenate Removal. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 2123-2128.
- Tang, J., Myers, M., Bosnick, K.A. ve Brus, L.E. (2003). Magnetite Fe_3O_4 Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Aqueous Oxidation Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(30), 7501-7506.
- Tavakoli, A., Sohrabi, M. ve Kargari, A. (2007). A Review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds. *Chemical Papers*, 61(3), 151-170.
- Terdputtakun, A., Arqueropanyo, O.A., Sooksamiti, P., Janhom, S. ve Naksata, W. (2017). Adsorption Isotherm Models and Error Analysis for Single and Binary Adsorption of Cd (II) and Zn (II) Using Leonardite as Adsorbent. *Environmental Earth Sciences*, 76(22), 777.
- Thakur, M.S. ve Ragavan, K.V. (2013). Biosensors in Food Processing. *Journal of Food Science and Technology*, 50(4): 625–641.

- Thévenot, D.R., Toth, K., Durst, R.A. ve Wilson, G.S. (2001). Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Biosensors and Bioelectronics*, 16(1-2): 121-131.
- Topçu, E. (2017). Müstakil Grafen/poli (Metilen Mavisi)/Gümüş Nanopartikül Elektrotun Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Amperometrik NADH Sensör Uygulaması, *Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Topel, S.D., Topel, Ö., Bostancıoğlu, R.B. ve Koparal, A.T. (2015). Synthesis and Characterization of Bodipy Functionalized Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Potential Bioimaging Applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 128, 245-253.
- Treibs, A. ve Kreuzer, F.H. (1968). Difluorboryl-komplexe Von Di-und Tripyrrylmethenen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 718(1), 208-223.
- Tsaytler, P., Harding, H.P., Ron, D. ve Bertolotti, A. (2011). Selective Inhibition of a Regulatory Subunit of Protein Phosphatase 1 Restores Proteostasis. *Science*, 332(6025), 91-94.
- Türkyılmaz, H. (2011). Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi ile Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Uppal, S., Arora, A., Gautam, S., Singh, S., Choudhary, R.J. ve Mehta, S.K. (2019). Magnetically Retrievable Ce-doped Fe₃O₄ Nanoparticles as Scaffolds for the Removal of Azo Dyes. *RSC Advances*, 9(40), 23129-23141.
- Velasco-Garcia, M.N. ve Mottram, T. (2003). Biosensor Technology Addressing Agricultural Problems. *Biosystems Engineering*, 84(1): 1-12.
- Vidal-Vidal, J., Rivas, J. ve López-Quintela, M.A. (2006). Synthesis of Monodisperse Maghemite Nanoparticles by the microemulsion Method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 288(1-3), 44-51.
- Wang, J. ve Guo, X. (2020). Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, and Solving Methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156.
- Wang, J. ve Zhuang, S. (2019). Covalent Organic Frameworks (COFs) for Environmental Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 400, 213046.
- Wang, J., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z. ve Zhu, D. (2010). Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ Core-shell Magnetic Nanomaterial as a Novel Adsorbent for Aqueous Heavy Metals Removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(1), 293-299.
- Wang, L., Qiu, H., Liang, C., Song, P., Han, Y., Han, Y. ve Guo, Z. (2019). Electromagnetic Interference Shielding MWCNT-Fe₃O₄@Ag/epoxy Nanocomposites with Satisfactory Thermal Conductivity and High Thermal Stability. *Carbon*, 141, 506-514.
- Wang, P., Liu, H., Niu, J., Li, R. ve Ma, J. (2014). Entangled Pd Complexes over Fe₃O₄@SiO₂ as Supported Catalysts for Hydrogenation and Suzuki Reactions. *Catalysis Science & Technology*, 4(5), 1333-1339.

- Wang, W., Huang, G., An, C., Zhao, S., Chen, X. ve Zhang, P. (2018). Adsorption of Anionic Azo Dyes from Aqueous Solution on Cationic Gemini Surfactant-modified Flax Shives: Synchrotron Infrared, Optimization and Modeling Studies. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1986-1997.
- Wang, X., Wang, M., Jiang, T., Wang, F., Qing, Y., Bu, S. ve Zhou, J. (2017). Dual-functional Fe₃O₄@SiO₂@Ag triple Core-shell Microparticles as an Effective SERS Platform for Adipokines Detection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 535, 24-33.
- Wechakorn, K., Chanpanich, P., Kamkalong, P. ve Anantachisilp, S. (2019). Rhodamine-Triazole Functionalized Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles as Fluorescent Sensors for Heavy Metal Ions. *Oriental Journal of Chemistry*, 35(3), 1054-1061.
- Willard, M.A., Kurihara, L.K., Carpenter, E.E., Calvin, S. ve Harris, V.G. (2004). Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, edited by H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Valencia, CA Vol. 1, pp. 815-848.
- Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C. ve Kim, W.S. (2015). Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Bio-medical Applications. *Science and Technology of Advanced Materials*.
- Xiao, D., Pan, R., Li, S., He, J., Qi, M., Kong, S. ve He, H. (2015). Porous Carbon Quantum Dots: One Step Green Synthesis Via L-cysteine and Applications in Metal Ion Detection. *RSC Advances*, 5(3), 2039-2046.
- Xu, Z., Li, W., Xiong, Z., Fang, J., Li, Y., Wang, Q. ve Zeng, Q. (2016). Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption onto Amino-functionalized Magnetic Nano-adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 57(15), 7054-7065.
- Xue, X.Y., Cheng, R., Shi, L., Ma, Z. ve Zheng, X. (2017). Nanomaterials for Water Pollution Monitoring and Remediation. *Environmental Chemistry Letters*, 15(1), 23-27.
- Yalınkılıç, İ. (2011). Cu-IDA Bağlı Manyetik Nanoparçacıkların Hazırlanması ve Benzaldehit Liyaz (bal) Enziminin Saflaştırılmasında Kullanılması. *Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır.
- Yang, T., Shen, C., Li, Z., Zhang, H., Xiao, C., Chen, S., Xu, Z., Shi, D., Li, J., ve Gao, H. (2005). Highly Ordered Self-assembly with Large Area of Fe₃O₄ Nanoparticles and the Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(49), 23233-23236.
- Yanmaz, M.K. (2018). Bor Tayini İçin Polimerik Esaslı Florimetrik Sensör Geliştirilmesi, *Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Yıldırım, A. (2017). Çitosan/Kil Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Uygulamaları, *Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır.

- Zaitoun, M.A. (2005). Spectrophotometric Determination of Chromium (VI) Using Cyclam as a Reagent. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 85(6), 399-407.
- Zhang, J., Zhai, S., Li, S., Xiao, Z., Song, Y., An, Q. ve Tian, G. (2013). Pb(II) Removal of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ Core-shell Nanomaterials Prepared Via a Controllable Sol-gel Process. *Chemical Engineering Journal*, 215, 461-471.
- Zhang, Z. ve Kong, J. (2011). Novel Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ Nanoparticles as Adsorbents for Removal of Organic Dyes from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 325-329.
- Zhao, D., Gao, X., Wu, C., Xie, R., Feng, S. ve Chen, C. (2016). Facile Preparation of Amino Functionalized Graphene Oxide Decorated with Fe_3O_4 Nanoparticles for the Adsorption of Cr(VI). *Applied Surface Science*, 384, 1-9.
- Zhao, O.O., Boxman, A. ve Chowdhry, U. (2003). Nanotechnology In The Chemical Industry Opportunities And Challenges. *Journal of Nanoparticle Research* 5: 567-572.
- Zhitkovich, A. (2011). Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. *Chemical Research in Toxicology*, 24(10), 1617-1629.
- Zhou, J., Li, Y., Sun, H.B., Tang, Z., Qi, L., Liu, L., Ai, Y., Li, S., Shao, Z. ve Liang, Q. (2017). Porous Silica-encapsulated and Magnetically Recoverable Rh NPs: a Highly Efficient, Stable and Green Catalyst for Catalytic Transfer Hydrogenation with "Slow-release" of Stoichiometric Hydrazine in Water. *Green Chemistry*, 19(14), 3400-3407.
- Zhou, Y., Zhang, M., Wang, X., Huang, Q., Min, Y., Ma, T. ve Niu, J. (2014). Removal of Crystal Violet by a Novel Cellulose-based Adsorbent: Comparison with Native Cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(13), 5498-5506.
- Zhu, B., Zhao, J., Yu, H., Yan, L., Wei, Q. ve Du, B. (2013). Naphthalimide-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Core/shell Nanoparticles for Selective and Sensitive Adsorption and Detection of Hg^{2+} . *Chemical Engineering Journal*, 219, 411-418.
- Zor, E. (2012). Bazı Azokaliksaren Türevlerinin Metal İyonlarına Karşı Göstermiş Oldukları Kromojenik Kemosensör Özelliklerinin Spektrofotometrik ve Voltametrik Metotlarla İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Konya*.