

Su Numunelerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Katı Faz Ekstraksiyonu İçin Adsorben Üretimi

Mahmut ÇAYLAR¹, Beyhan TAHTA², Erkan AYGÖRDÜ³, Ali Burak SÜN BÜL⁴, Serhan URUŞ^{5*}

^{1,2,4,5}Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kahramanmaraş

^{3,5}Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş

³Kahramanmaraş Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Kahramanmaraş

¹<https://orcid.org/0000-0002-7676-263X>

²<https://orcid.org/0000-0001-9767-5394>

³<https://orcid.org/0000-0002-0846-4278>

⁴<https://orcid.org/0000-0001-6900-2424>

⁵<https://orcid.org/0000-0002-4204-9860>

*Sorumlu yazar: serhanurus@yahoo.co.uk

Araştırma Makalesi

ÖZ

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 09.06.2022

Kabul tarihi: 15.02.2023

Online Yayınlanma: 04.12.2023

Anahtar Kelimeler:

Poliaromatik hidrokarbon

PAH

Adsorpsiyon

Zenginleştirme

SPE

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, iki ya da daha fazla aromatik halkaya sahip hidrofobik karakterli organik bileşiklerdir. Ülkemizde bulunan havzaların kirliliğinin tespiti çalışmalarının yanı sıra tüm içme-kullanma sularının kirliliğinin tespitinde de Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) analizleri yoğun bir şekilde yaptırılmaktadır. Su numunelerinden PAH ekstraksiyonunda C18 diskler kullanılmaktadır. Bu çalışmada C18 disklere alternatif olarak silika destekli malzemeler sentezlendi ve sentezlenen adsorbanlar FT-IR, SEM-EDX ve XRD ile yapıları aydınlatıldı. Ayrıca elde edilen malzemeler, HPLC analizi öncesinde su numunelerinden PAH'ların ekstraksiyon ve saflaştırma denemelerinde kullanıldı. Elde edilen bulgular muadil C18 disklerle karşılaştırıldı. Üretilen adsorbenler PAH ekstraksiyon ve saflaştırma denemelerinde muadil C18 kartuşlar kadar hatta n-oktadesiltrimetoksisilan ile sentezlenen malzemenin (C18@SiO₂) daha da etkili olduğu gözlemlendi.

Adsorbent Production for Solid Phase Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Water Samples

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 09.06.2022

Accepted: 15.02.2023

Published online: 04.12.2023

Keywords:

Polyaromatic hydrocarbon

PAH

Adsorption

Enrichment

SPE

Polycyclic aromatic hydrocarbons are organic compounds with two or more aromatic rings of hydrophobic character. In addition to the studies to determine the pollution of the basins in our country, the analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) is carried out intensively in the determination of the pollution of all drinking and domestic waters. C18 discs are used for PAH extraction from water samples. In this study, silica supported materials were synthesized as an alternative to C18 discs and their structures were elucidated with the synthesized adsorbent FT-IR, SEM-EDX and XRD. In addition, the obtained materials were used in the extraction and purification experiments of PAHs from water samples before HPLC analysis, and the results were compared with equivalent C18 discs. In the PAH extraction and purification experiments of the produced adsorbent, it was observed that the material synthesized with n-octadecyltrimethoxysilane (C18@SiO₂) was even more effective than the equivalent C18 cartridges.

To Cite: Çaylar M., Tahta B., Aygördü E., Sünbül AB., Uruş S. Su Numunelerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Katı Faz Ekstraksiyonu İçin Adsorben Üretimi. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(3): 2316-2331.

1.Giriş

Günümüzde çevre sorunları, dünyada önem verilen ve üzerinde çalışmalar yapılan güncel konuların başında gelmektedir. Ormanların kötü kullanımı, erozyon, düzensiz gelişen nüfus, şehirleşme ve yeşil alanların gitgide tahrip edilmesi, kıyıların kullanılmaz hale gelmesi, sanayi sektöründe birçok alanda kullanılan kimyasal maddelerin canlılar üzerindeki olumsuz sonuçları, nükleer enerjili termik santraller ve Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH)'ların ekolojik dengede yapmış oldukları tahribat sadece Türkiye'de değil dünyada da çözümleri aranan sorunlar haline gelmiştir (Makale, 1999; Alver ve ark., 2012). Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) organik bileşiklerin eksik yanması sonucu ortaya çıkan toksik ve kanserojen etkiye sahip yine organik yapıda bileşiklerdir. PAH'ların, sudaki çözünürlüğü hidrofobik yapılarından dolayı minimum seviyededir. PAH bileşikleri genellikle apolar çözücüde çözünür.

PAH'lar yapısındaki benzen halkası sayısına göre ağır veya hafif PAH diye isimlendirilir (Makale, 1999; Alver ve ark., 2012). Yapısında en fazla dört tane benzen halkası içerenler hafif PAH, yapısında dörtten fazla benzen halkası içerenler ise ağır PAH olarak isimlendirilir. PAH'ların molekül ağırlıkları yükseldikçe su içindeki çözümleri azalmasına rağmen kanserojen özelliği ve toksin miktarı artmaktadır (Demir ve Demirbağ, 1999; Alver ve ark., 2012). Literatürde doğada yüzün üstünde PAH bileşiği olduğu bilinmektedir. Ancak Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi (United States Environmental Protection Agency, US-EPA) tarafından verilen bilgilere göre on altı adet PAH bileşiği ileri derecede kirletici olarak kabul edilmektedir. Bu nedenlerle sularda bulunan Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) varlığı bir kirlilik kriteri olarak kabul edilmektedir (Makale, 1999). PAH'lar su, hava, gıdalar ve sigara dumanı gibi birçok yolla insan vücuduna etkileşime girer ve canlıların DNA'sında mutasyona sebebiyet vermektedirler. Ülkemizde bulunan havzaların kirliliğinin tespiti çalışmalarının yanı sıra tüm içme-kullanma sularının kirliliğinin tespitinde de Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) analizleri yoğun bir şekilde yaptırılmaktadır. Sularda Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) tespiti için yapılan analizlerde daha doğru ve kesin sonuca ulaşılabilmesi amacıyla ön-ekstraksiyon ve zenginleştirme işlemleri gerçekleştirilmektedir. PAH'ların sulu ortamdan ekstrakte edilip, deriştirilmesi için çoğu çalışmada katı faz ekstraksiyonu (SPE) tekniği kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu işlemlerinde ise genellikle silika destekli C18 diskler kullanılmaktadır (Demir ve Yalçın, 1999). Bu çalışmada PAH ekstraksiyon ve zenginleştirme işlemlerinde kullanılan C18 diskler yerine yeni adsorbanların üretilmesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) ekstraksiyonu işleminde kullanılan silika-destekli muadil C18 disklerin tamamen ithal olması sebebiyle maliyet hesabı düşünüldüğünde yapılan çalışma daha da önemli hale gelmektedir. Ayrıca yapılan maliyet çalışmalarında muadil olarak kullanılan C18 kartuşlarla sentezlediğimiz malzemeler kıyaslandığında sentezlenen malzemeler en az % 50 daha da ucuza mal olmaktadır. Bu amaçla silika destekli C18 adsorbanlar üretildi, sonra bu

malzemelerin PAH ekstraksiyonlarındaki etkinlikleri, DSİ laboratuvarlarındaki cihazlar ve ekipmanlar ile ön-ekstraksiyon ve zenginleştirme işlemlerinde kullanıldı.

2. Materyal ve Metot

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM laboratuvarında bulunan; Perkin Elmer Spectrum 400 Fourier Transform Infrared (FT-IR) cihazında ATR aparatı ile 4000-450 cm⁻¹. ZEISS EVO LS10 marka SEM cihazında, EHT:20 keV enerjisinde backscatter elektron detektörü (BSD) ve elektron tabancası olarak Lab6 filament kullanıldı ve ZEISS EVO LS10 marka SEM cihazında takılı Bruker Quantax 200 marka enerji dağılım spektroskopisi (EDS – energy dispersive spectrometer) ünitesi kullanıldı.

XRD analizleri, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik bölümünde bulunan X ışını laboratuvarında Philips X'Pert PRO marka cihazı kullanıldı. Analiz parametreleri, 30mA ve 40kV ayarlı, monokromotik CuK α radyasyonu ($\lambda = 0,154056$ nm) altında kullanıldı. XRD analizleri için; 293 K' de 10°' den 90° 'ye kadar 0,01° adım aralığında ölçümler alındı.

2.1. Adsorban Filtrelerin Sentezi

2.1.1. Silikanın Aktifleştirilmesi

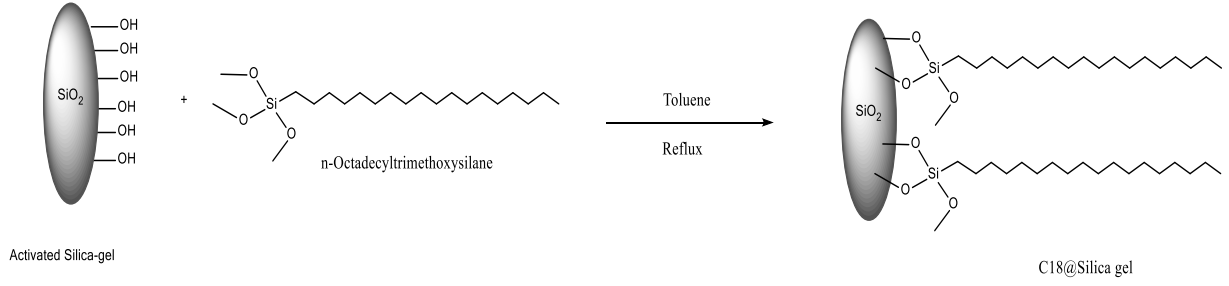
50 g silika jel balona konuldu ve 100 mL 1:1 HCl:H₂O eklenip 12 saat kaynama sıcaklığında reaksiyon ortamında bırakıldı. Oda şartlarına soğutulup, filtre edilip, bolca saf su ile yıkandı ve 150 °C de 12 saat boyunca kurutuldu.

2.1.2. N-oktadesilsilanın Silikaya İmmobilizasyonu (C18@SiO₂)

Balon içerisine, 10 g aktifleştirilmiş silika ve 30 mL toluen eklenerek 5 dakika boyunca ultrasonik banyo içinde çözüldü ve üzerine 10 mL n-oktadesilsilanın ilave edilerek 24 saat kaynama sıcaklığında reaksiyona sokularak C18@SiO₂ sentezlendi.

2.1.3. N-Oktadesiltrimetoksisilanın Silikaya İmmobilizasyonu (C18@SiO₂)

Balon içerisine, 10 g aktif silika jel ve 30 mL toluen eklenerek 5 dakika boyunca ultrasonik banyo içinde çözüldü ve üzerine 10 mL n-oktadesiltrimetoksisilan ilave edilerek 24 saat kaynama sıcaklığında reaksiyona sokularak C18@SiO₂ sentezlendi.



Şekil 1. Sentez şeması

2.1.4. N-Oktadesiltrioksisisilanın Silikaya İmmobilizasyonu (C18@SiO₂)

Balon içerisine, 10 g aktif silika jel ve 30 mL toluen eklenerek 5 dakika boyunca ultrasonik banyo içinde çözüldü ve üzerine 10 mL n-oktadesiltrioksisisilan ilave edilerek 24 saat kaynama sıcaklığında reaksiyona sokularak C18@SiO₂ sentezlendi. Sentezlenen malzemeler oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Daha sonra whatman kağıdıyla filtre edildi ve 1:1 etanol su karışımı ile 3 defa yıkanarak etüv içinde 80 °C 24 saat kurutuldu. Oluşan malzemeler DSİ de PAH ekstraksiyonu için denemeleri yapıldı.

2.2. PAH Analizleri

Sentezlenen malzemeler DSİ 20. Bölge Müdürlüğü Kahramanmaraş/Gaziantep Karayolu Erkenez mevki sularında PAH çalışması denemelerinde EPA metodu referans alınarak çalışılmıştır.

2.2.1. Referans Diskler ile PAH Ekstraksiyonu

Referans diskin düz olamayan yüzeyi üste kalacak biçimde süzme yapılacak düzeneğin içine yerleştirildi. Diskin ıslatılması için 2x2,5 mL diklorometan (CH₂Cl₂) kullanıldı ve vakum altında disk üzerinden 2x2,5 mL MeOH ile geçirildi. Ekstraksiyon işlemi sonuna kadar disk yüzeyinde metanollü tabakasının oluşması sağlandı ve son olarak disk, 5 mL saf su ile yıkanarak ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır (Hodgeson ve Bashe, 1990).

2.2.2. Sentezlenen Silika Destekli Kartuşlar ile PAH Ekstraksiyonu

Sentezlenen malzemelerin denenmesi için, 1L su numunesine 5 mL metanol ilave edilerek yaklaşık 10 dakika karıştırıldı ve kartuştan geçirildi. Bu aşamada adsorpsiyon işlemi sonrası geçirilen su döküldükten hemen sonra su haznesinin içine yeniden konuldu ve işleme devam edildi. 5 mL asetonitril numune kabını temizlemek için kullanıldı. İlk olarak 2,5 mL vakumla diskin üzerine konuldu, ikinci adım olarak geri kalan 2,5 mL diskten geçirildi. Bir önceki adımda yapılan işlemler iki defa diklorometan ile tekrardan yapıldı. Yapılan işlemler ile toplanan elüsyon miktarı 3 g olunca filitre kağıdının üzerine sodyum sülfattan(susuz) konup filitre işlemi yapıldı. Filtre kağıdında kullanılan sodyum sülfat (susuz) 5 mL*2 diklorometan ile yıkama işlemi yapıldı ve 28 °C' de azot gazı kullanılarak 0,5 mL kalana kadar konsantre edildi (Hodgeson ve Bashe, 1990).

2.3. HPLC Çalışma Koşulları

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile belirli Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) “EPA 550.1 Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and HPLC with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection ” standardına uygun olarak tespiti yapılmıştır. Bu standart uygulamaya göre laboratuvara gönderilmiş su numunelerinde belirli Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH), HPLC cihazı ile EPA 550.1 standardına uygun olarak tespiti yapılmıştır.

Tablo 1. HPLC çalışma şartları

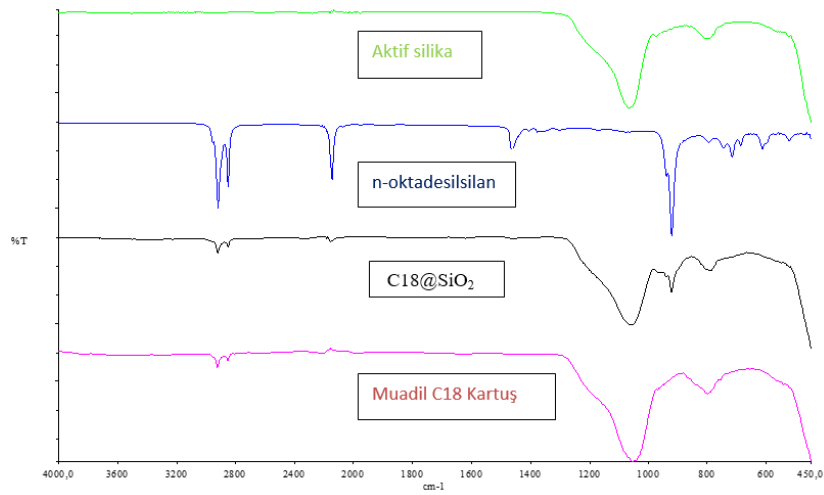
HPLC Marka / Hewlett Packard 1200 model:		Dedektör: Floresans: 254-360nm		Kolon sıcaklığı: 30°C		Kolon türü: Restek Pinnacle II PAH	
Akış Hızı: 2.000ml/min		Mobil Faz: Saf Su ve Asetonitril					
Retention time(RT)	1. Naphthalene:	2,901	6. Fluoranthene:	7,418	11. Benzo[k]fluoranthene	14,600	
	2. Acenaphthylene:	4,550	7. Pyrene:	8,065	12. Benzo[a]Pyrene	15,358	
	3. Fluorene:	4,844	8. Benzo[a] Anthracene:	10,725	13. Dibeenz[ah]anthracene	17,231	
	4. Phenantrene:	5,612	9. Chrysene	11,290	14. Benzo[ghi]perylene	17,635	
	5. Anthracene:	6,465	10. Benzo[b]fluoranthene	13,533	15. Indeno[1,2,3cd]pyrene	18,405	

3. Bulgular ve Tartışma

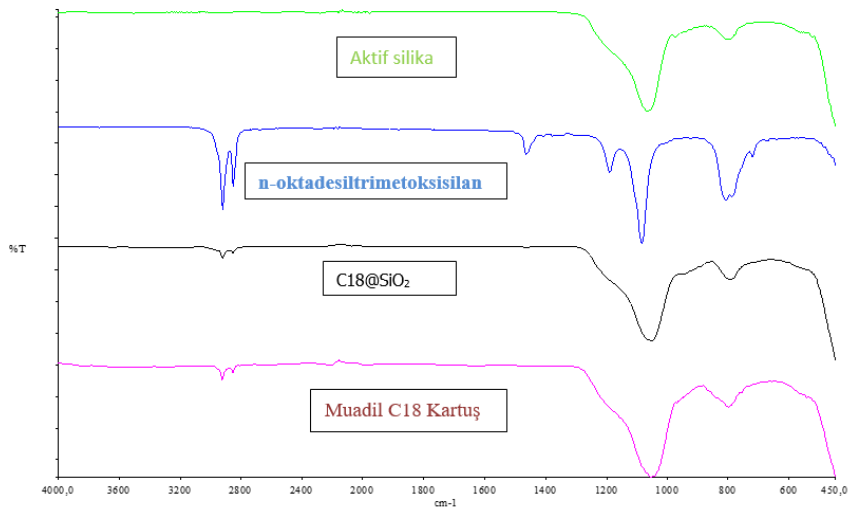
3.1. Karakterizasyon

3.1.1 FT-IR

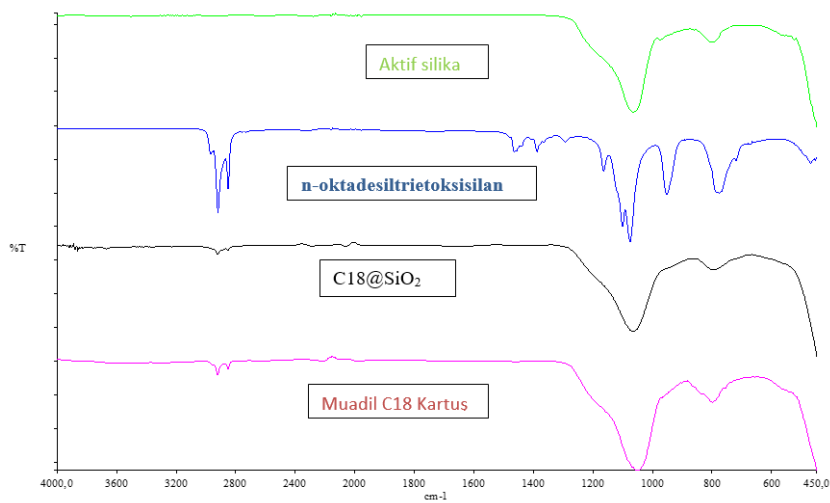
Sentezlenen silika destekli yapıların karakterizasyonu ve bağlı alkil zincirlerinin yapısal özelliklerini araştırmak için FT-IR spektroskopisi kullanıldı. Ortaya çıkan spektrumlar, moleküler absorpsiyonu gösterir ve moleküler bağların ve bu bağların bulunduğu kimyasal ortamların titreşim frekanslarına karşılık gelen numunenin moleküler parmak izini oluşturur. Bu teknikte, moleküller sadece kızılötesi ışığın molekülün dipolar momentini etkilediği frekanslarda kızılötesi ışığı emmektedir. Belirli oranlarda sentezlenen silika destekli malzemelerin (FT-IR) spektroskopisi ile analizleri yapıldı. Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4, sentezlenen malzemelerin FT-IR analiz spektrumlarını göstermektedir. FT-IR spektrumları incelendiğinde, 2853-2846 cm^{-1} simetrik $-\text{CH}_2$ gerilmeleri, 2926-2915 cm^{-1} asimetrik CH_2 gerilmeleri olduğunu gösterir. Asimetrik ve simetrik Si-O-Si gerilmeleri 1060 cm^{-1} , Si-O gerilmesi 800 cm^{-1} belirgin şekilde gözlemlenmiştir (Mccool ve ark., 2003; Uruş ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2016; Kocyigit ve ark., 2018).



Şekil 2. n-oktadesilsilandan sentezlenen C18@SiO₂ in FT-IR Spektrumu



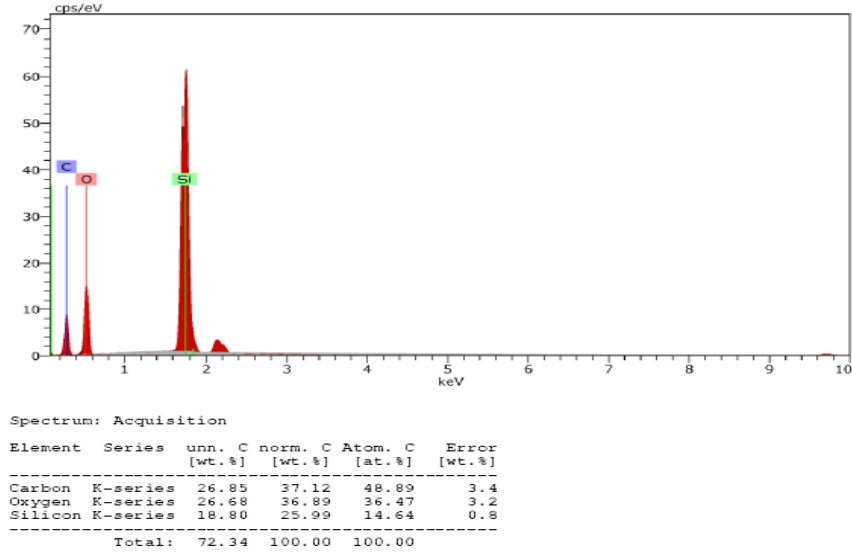
Şekil 3. n-oktadesiltrimetoksisilandan sentezlenen C18@SiO₂ in FT-IR Spektrumu



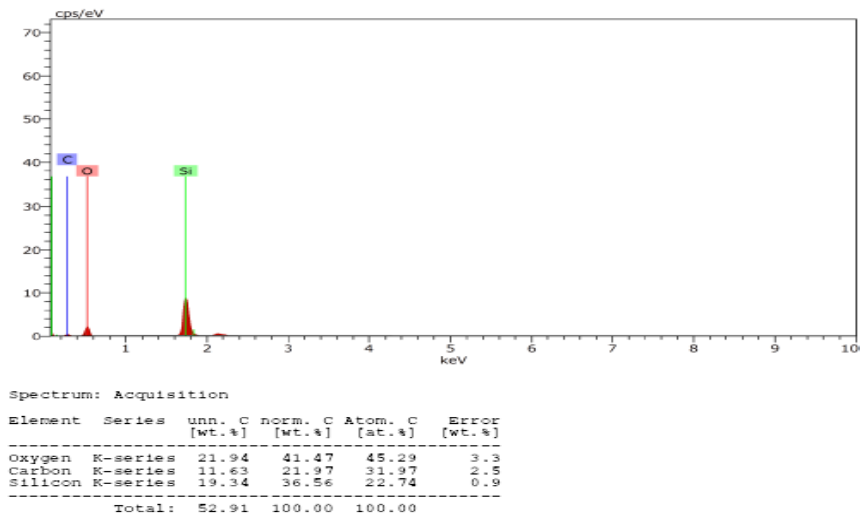
Şekil 4. n-oktadesiltriethoksisilandan sentezlenen C18@SiO₂ in FT-IR Spektrumu

3.1.2. SEM-EDX

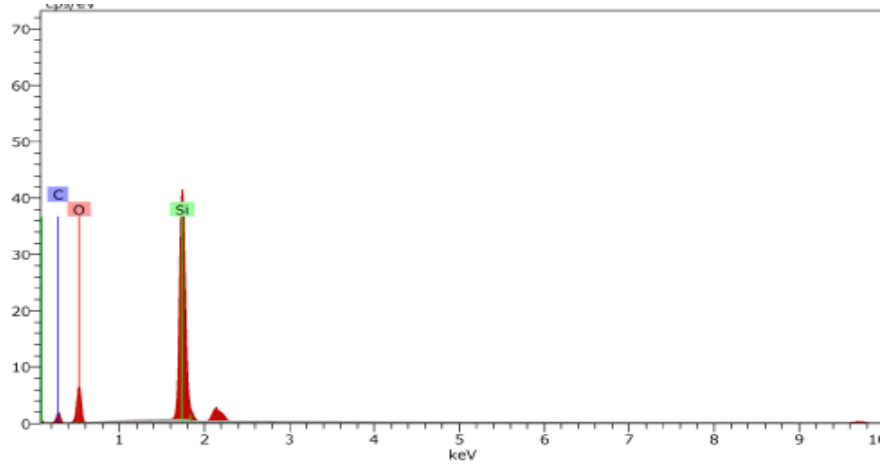
Sentezlenen malzemelere yapılan analizler sonucunda Şekil 5’de ticari olarak satılan C18 kartuş içeriği, karbon, oksijen ve silisyumdan oluştuğu görülmektedir. Şekil 6’da n-oktadesilsilanın, Şekil 7’de n-oktadesiltrimetoksisilan ve Şekil 8’de n-oktadesiltrioksisilan ait içerik analizleri incelendiğinde, sentezlenen ürünlerinde ticari C18 içeriği ile benzer olduğu gözlemlenmiştir (Urus, 2016; Uruş ve ark., 2016).



Şekil 5. Muadil C18 kartuşun EDX spektrumu



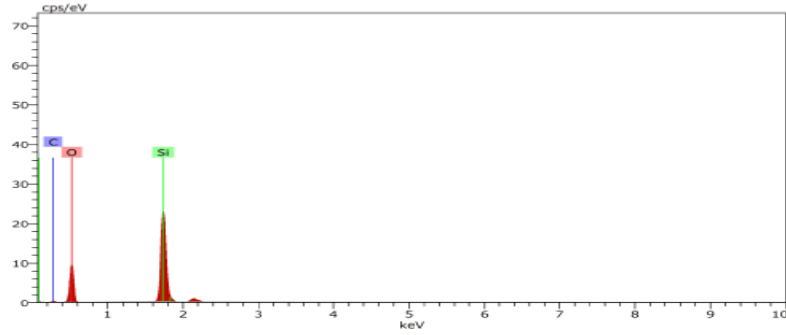
Şekil 6. n-oktadesilsilandan sentezlenen C18@SiO₂ in EDX Spektrumu



Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]
Oxygen	K-series	16.87	34.52	37.86	2.2
Carbon	K-series	12.40	25.37	37.07	1.9
Silicon	K-series	19.61	40.11	25.07	0.9
Total:		48.88	100.00	100.00	

Şekil 7. n-oktadesiltrimetoksisilandan sentezlenen C18@SiO₂ in EDX Spektrumu

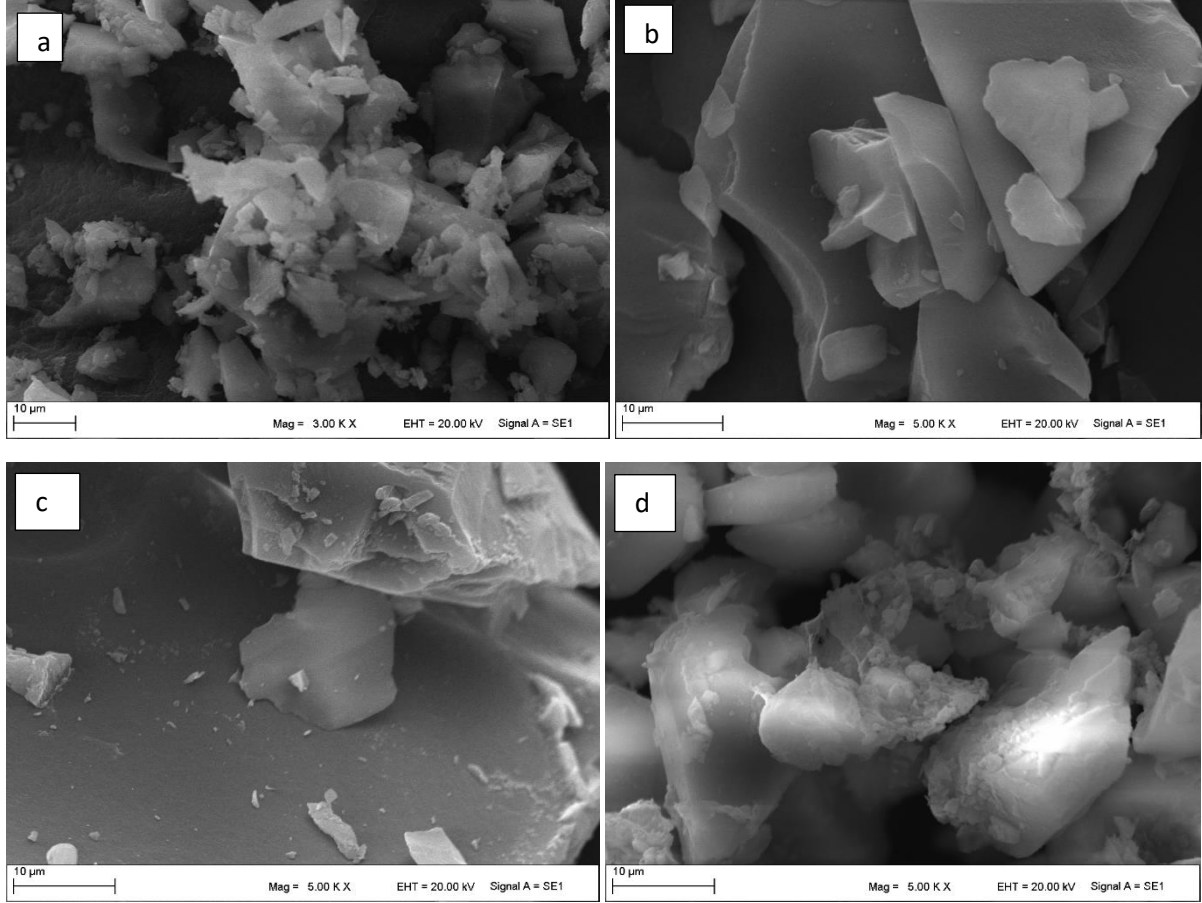


Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]
Oxygen	K-series	33.81	53.86	61.65	4.6
Silicon	K-series	23.02	36.67	23.91	1.0
Carbon	K-series	5.94	9.07	14.44	1.6
Total:		62.77	100.00	100.00	

Şekil 8. n-oktadesiltriethoksisilandan sentezlenen C18@SiO₂ in EDX Spektrumu

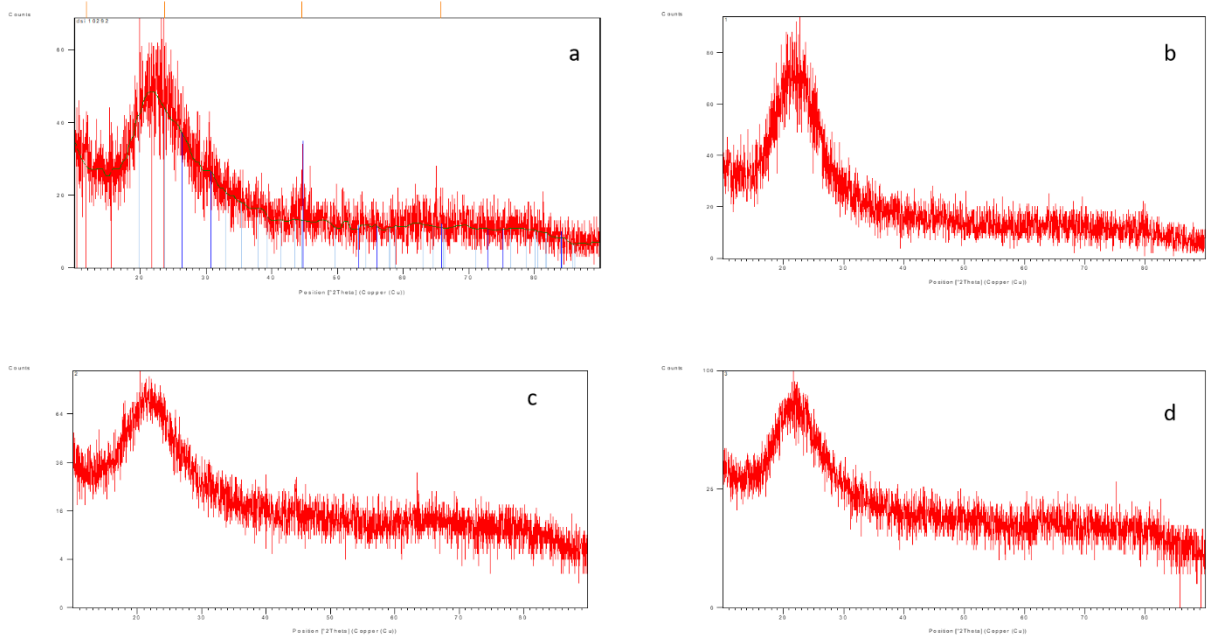
Sentezlenen malzemelerin morfolojisini incelemek için SEM cihazında 10 µm altında sentezlenen ürünün ve orijinal C18 kartuşunun görüntüsü alındı. Sentezlenen malzemelerin parçacık morfolojisini, çaplarını ve ayrıca parçacık boyutunun dağılımı hakkında bilgi vermektedir. Numuneler, çift taraflı karbon üzerine silika küreler yerleştirilerek hazırlandı ve katodik püskürtme ile altın kaplanmıştır (yaklaşık 20 nm kalınlık). Şekil 9-a alınan küresel yapılar ticari C18 kartuşun silisyum destekli olduğunu göstermektedir ve sentezlenen ürünlerde de oluşan gözenekli yapılar silisyum destekli oluşumları göstermektedir (Mccool ve ark., 2003; Uruş ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2016; Zubair ve ark., 2020).



Şekil 9. a: Muadil C18 Kartuşun SEM Görüntüsü b: n-oktadesilsilandan sentezlenen C18@SiO₂ SEM Görüntüsü
c: n-oktadesiltrimetoksisilandan sentezlenen C18@SiO₂ SEM Görüntüsü d: n-oktadesiltriethoksisilandan sentezlenen destekli C18@SiO₂ SEM Görüntüsü

3.1.3. XRD

XRD analizi; X-ışını kırınım desenleri, Şekil 9'da gösterildiği gibi hazırlanan SiO₂ numunelerinin amorf yapısını doğrulamaktadır. Geniş band, tam bir amorf yapıyı gösterir. Şekil 10 incelendiğinde, ticari olarak üretilen silika jel malzemelerinin XRD analizleri bunların opal-A/amorf (SiO₂.nH₂O) benzeri bir desene sahip olduklarını göstermiştir. Bant biçimindeki pik yaklaşık 2θ=25° de en yüksek şiddete ulaşmakta olup sola doğru yayvanlaşan asimetric bir görünüme sahiptir (Şekil 10a). Silika minerallerinin düzenlilik derecesi arttıkça, pik genişliği daralmakta, buna karşın pik şiddeti ise artmaktadır. Amorf SiO₂ için karakteristik pik olan 2θ=25° merkezli geniş bir bant dışında gözlenen herhangi bir kırınım piki yoktur. Şekil 10' da verilen sentezlenen malzemelerin XRD spektrumları incelendiğinde muadil olarak satılan C18 kartuşu ile sentezlenen ürünlerin benzer özellik gösterdiği görülmektedir (Eskalen ve ark., 2019; Özgan ve Kerli, 2019).



Şekil 10. a: Muadil C18 Kartuşun XRD Spektrumu b: n-oktadesilsilandan sentezlenen C18@SiO₂ in XRD Spektrumu c: n-oktadesiltrimetoksisilandan sentezlenen C18@SiO₂ in XRD Spektrumu d: n-oktadesiltrioksisilandan sentezlenen C18@SiO₂ in XRD Spektrumu

3.2. Su Numunelerinden PAH Ekstraksiyonu ve HPLC Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Tablo 2’de HPLC analiz sonuçları incelendiğinde, sentezlenen ürünler ve muadil olarak kullanılan C18 kartuşunun; Acenaphthylene, Fluorene, Phenantren, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo [a]Anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]Pyrene, Dibeenz[ah]anthracene, Benzo[ghi]perylene ve Indeno[1,2,3-cd]pyrene PAH bileşiklerine karşı adsorpsiyon sonuçları LOQ’dan (<0,0005) küçük çıkmasına rağmen muadil C18 kartuş ve sentezlenen C18@SiO₂ malzemlerinde naphthalene karşı adsorpsiyon gösterdiği görüldü. Sentezlenen malzemeler incelendiğinde de n-oktadesiltrioksisilandan sentezlenen malzeme (C18@SiO₂) ile gerçekleştirilen ön-safılaştırma ve ekstraksiyon işlemi sonucu yapılan PAH analizinde elde edilen geri kazanım, muadil C18 kartuşundan bile daha yüksek olduğu görülmüştür.

Tablo 2. HPLC PAH Analiz Sonuçları

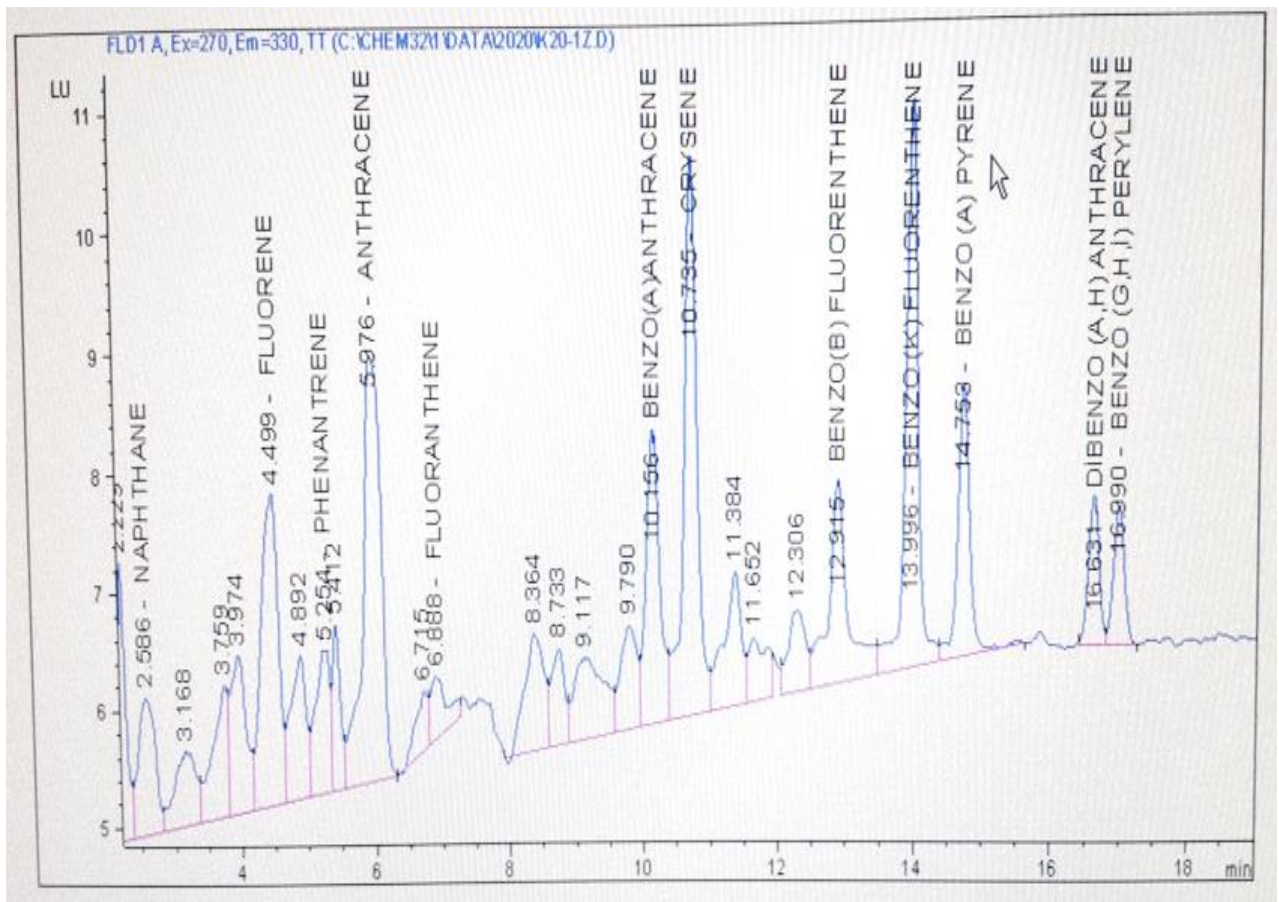
n-oktadesilsilani n C18@Silikajel	CAS NO	Analiz Metodu	Analiz Sonucu (µg/L)	Parametre	CAS NO	Analiz Metodu	Analiz Sonucu (µg/L)
PAH							
Acenaphthene	208-96-8	EPA 550.1	<0,0005	Dibenzo(a,h)Anthracene	53-70-3	EPA 550.1	<0,0005
Anthracene	120-12-7	EPA 550.1	<0,0005	Fluoranthrene	206-44-0	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(a)anthracene	56-55-3	EPA 550.1	<0,0005	Fluorene	86-73-7	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(a)pyren	50-32-8	EPA	<0,0005	İndeno(1.2.3-cd)	193-39-5	EPA	<0,0005

e		550.1		pyrene		550.1	
Benzo(b)fluorantene	205-99-2	EPA 550.1	<0,0005	Naphthalene	91-20-3	EPA 550.1	0,0048
Benzo(ghi)perylene	191-24-2	EPA 550.1	<0,0005	Phenanthrene	85-01-8	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(k)fluorantene	207-08-9	EPA 550.1	<0,0005	Pyrene	129-00-0	EPA 550.1	<0,0005
Crisen	218-01-9	EPA 550.14	<0,0005				

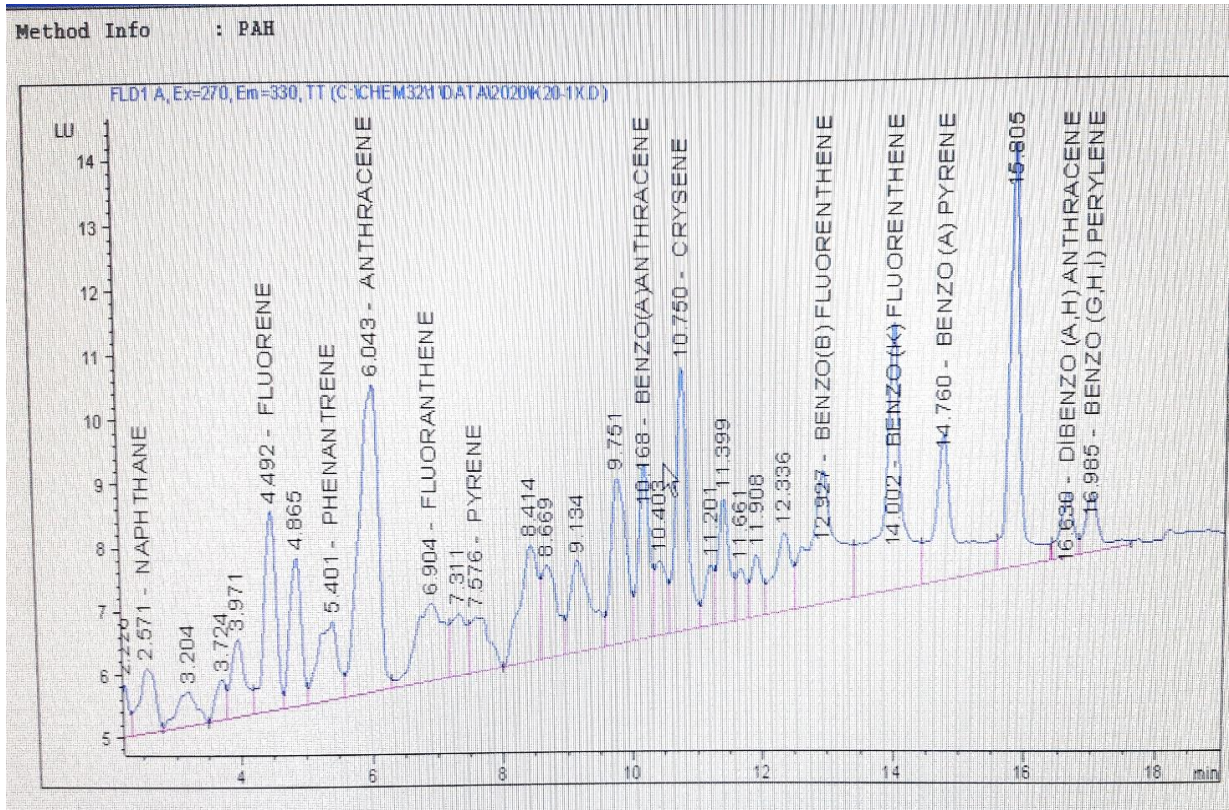
n- oktadesiltrimet oksisilan C18@Silikajel	CAS NO	Analiz Metodu	Analiz Sonucu (µg/L)	Parametre	CAS NO	Analiz Metodu	Analiz Sonucu (µg/L)
PAH							
Acenaphthene	208-96-8	EPA 550.1	<0,0005	Dibenzo(a,h)Anthracene	53-70-3	EPA 550.1	<0,0005
Antheracene	120-12-7	EPA 550.1	<0,0005	Fluoranthrene	206-44-0	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(a)anthracene	56-55-3	EPA 550.1	<0,0005	Fluorene	86-73-7	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(a)pyrene	50-32-8	EPA 550.1	<0,0005	İndeno(1.2.3-cd) pyrene	193-39-5	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(b)fluorantene	205-99-2	EPA 550.1	<0,0005	Naphthalene	91-20-3	EPA 550.1	<0,0120
Benzo(ghi)perylene	191-24-2	EPA 550.1	<0,0005	Phenanthrene	85-01-8	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(k)fluorantene	207-08-9	EPA 550.1	<0,0005	Pyrene	129-00-0	EPA 550.1	<0,0005
Crisen	218-01-9	EPA 550.14	<0,0005				

n- oktadesiltrioksisilan (C18@Silikajel)	CAS NO	Analiz Metodu	Analiz Sonucu (µg/L)	Parametre	CAS NO	Analiz Metodu	Analiz Sonucu (µg/L)
PAH							
Acenaphthene	208-96-8	EPA 550.1	<0,0005	Dibenzo(a,h)Anthracene	53-70-3	EPA 550.1	<0,0005
Antheracene	120-12-7	EPA 550.1	<0,0005	Fluoranthrene	206-44-0	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(a)anthracene	56-55-3	EPA 550.1	<0,0005	Fluorene	86-73-7	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(a)pyrene	50-32-8	EPA 550.1	<0,0005	İndeno(1.2.3-cd) pyrene	193-39-5	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(b)fluorantene	205-99-2	EPA 550.1	<0,0005	Naphthalene	91-20-3	EPA 550.1	0,0370
Benzo(ghi)perylene	191-24-2	EPA 550.1	<0,0005	Phenanthrene	85-01-8	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(k)fluorantene	207-08-9	EPA 550.1	<0,0005	Pyrene	129-00-0	EPA 550.1	<0,0005
Crisen	218-01-9	EPA 550.14	<0,0005				
Muadil C18 Kartuş	CAS NO	Analiz Metodu	Analiz Sonucu (µg/L)	Parametre	CAS NO	Analiz Metodu	Analiz Sonucu (µg/L)
PAH							

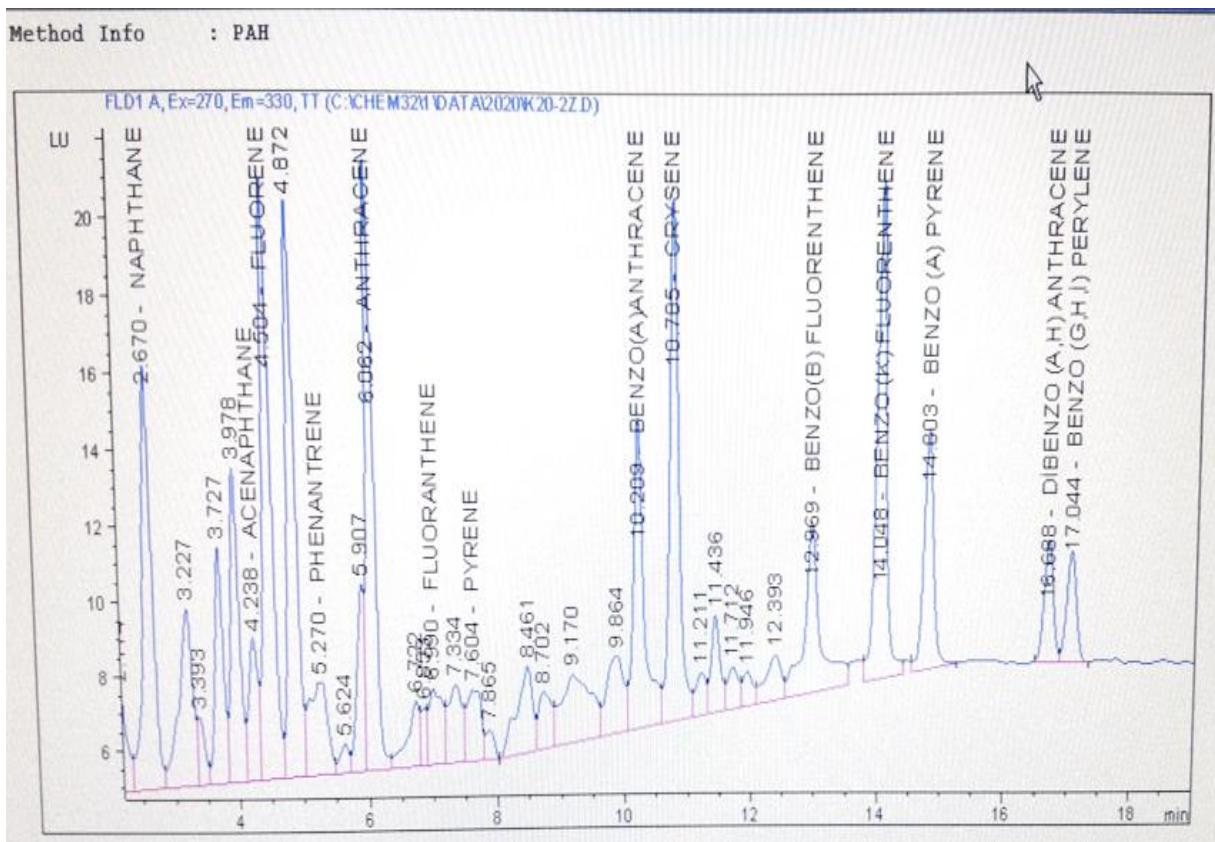
Acenaphthene	208-96-8	EPA 550.1	<0,0005	Dibenzo(a,h)Anthracene	53-70-3	EPA 550.1	<0,0005
Anthracene	120-12-7	EPA 550.1	<0,0005	Fluoranthrene	206-44-0	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(a) anthracene	56-55-3	EPA 550.1	<0,0005	Fluorene	86-73-7	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(a)pyrene	50-32-8	EPA 550.1	<0,0005	İndeno(1.2.3-cd) pyrene	193-39-5	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(b)fluorantene	205-99-2	EPA 550.1	<0,0005	Naphthalene	91-20-3	EPA 550.1	0,0215
Benzo(ghi)perylene	191-24-2	EPA 550.1	<0,0005	Phenanthrene	85-01-8	EPA 550.1	<0,0005
Benzo(k)fluorantene	207-08-9	EPA 550.1	<0,0005	Pyrene	129-00-0	EPA 550.1	<0,0005
Crisen	218-01-9	EPA 550.14	<0,0005				



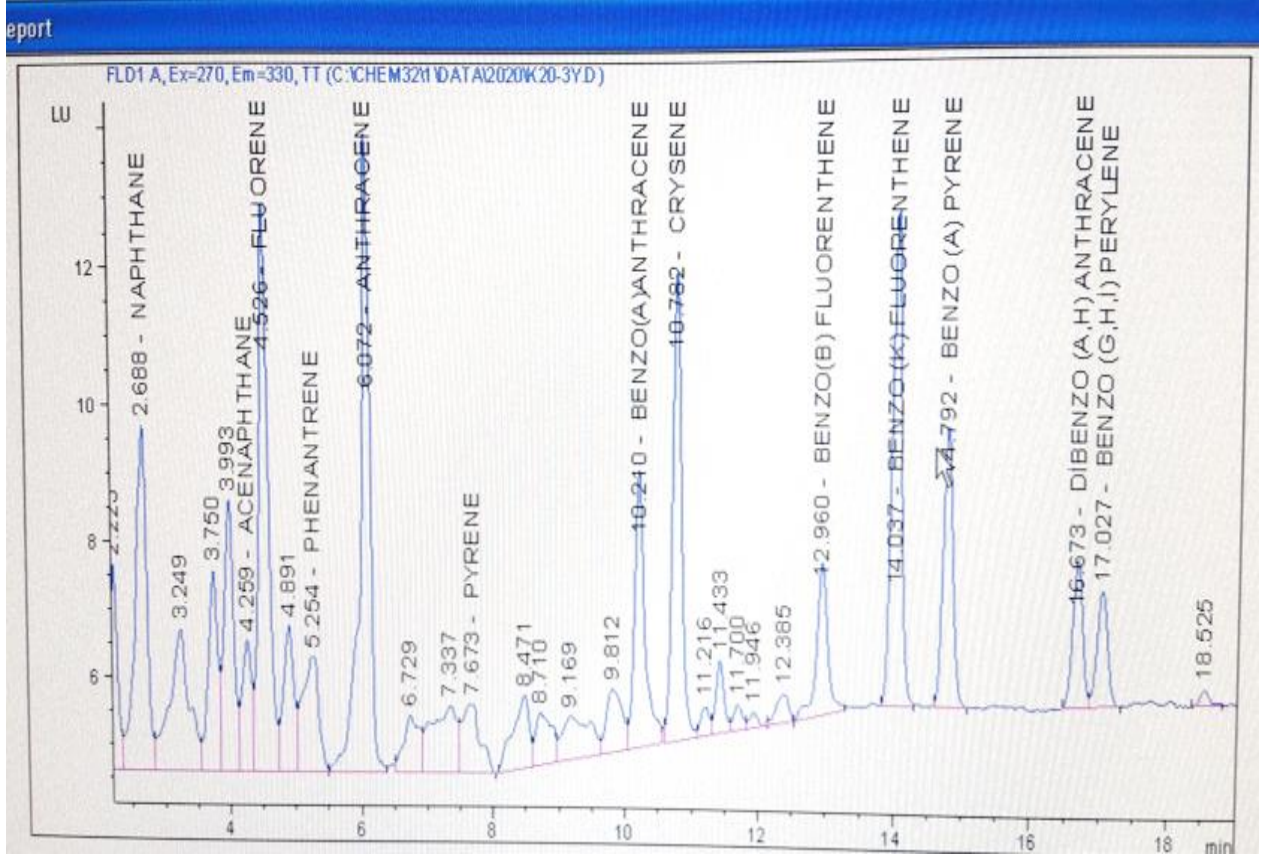
Şekil 11. Muadil C18 Kartuş ile yapılan ön işlem sonucu alınan HPLC PAH Kromatogramı



Şekil 12. n-oktadesilsilandan sentezlenen C18@SiO₂ ile yapılan ön işlem sonucu alınan HPLC PAH Kromatogramı



Şekil 13. n-oktadesiltrimetoksisilandan sentezlenen C18@SiO₂ ile yapılan ön işlem sonucu alınan HPLC PAH Kromatogramı



Şekil 14. n-oktadesiltrietoksisisilandan sentezlenen C18@SiO₂ ile yapılan ön işlem sonucu alınan HPLC PAH Kromatogramı

4. Sonuç

PAH giderimi için ticari olarak kullanılan ve ithal olarak ülkemize giren C18 kartuşlar yerine yeni absorbanlar tasarlandı ve sentezlendi. İlk olarak ticari olarak kullanılan C18 kartuşunun içeriği tespit edilmeye çalışıldı, daha sonra benzer özellikte yeni absorbanlar sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünlerin, FT-IR, EDX, SEM, XRD ve HPLC cihazları ile karakterizasyonu yapıldı ve sentezlenen malzemelerin uygulaması DSİ 20. Bölge Müdürlüğü (Kahramanmaraş)/Gaziantep Karayolu Erkenez Mevki sularında PAH çalışmasında EPA 550-1 Metoduna göre kartuş olarak kullanıldı. Uygulama analizleri Ankara'da DSİ Laboratuvarları Teknik Araştırma ve Kalite Kontrol Dairesi Başkanlığı Kimya Laboratuvarı Şube Müdürlüğünde yapıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda sentezlenen ürünlerin ticari olarak satılan C18 kartuş ile benzer özellikler gösterdiği ve uygulama olarak yapılan PAH analizlerinde de etkili olduğu HPLC analiz sonuçlarında ortaya çıkmıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları arasında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Tüm yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Teşekkür

Desteklerinden dolayı Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi BAP Birimine (Proje No: 2019/1-6 YLS ve ÜSKİM'e ve HPLC analizlerinden dolayı DSİ ye teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

- Alver E., Demirci A., Özcimder M. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve sağlığa etkileri. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2012; 3(1): 45-52.
- Demir E., Yalçın H. Adsorbentler: Sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi 2014; 7(2): 70-79.
- Demir İ., Demirbağ Z. Polisiklik aromatik hidrokarbonların biyolojik olarak parçalanması. Tr. J. of Biology 1999; 23, 293–302
- Eskalen H., Özgan Ş., Kerli S. Synthesis characterization of V2O5 nanoparticle and dispersion of them into nematic liquid crystal. Applied Physics A: Materials Science and Processing 2019; 125(12): 1–9
- Eskalen H., Özgan Ş., Okumuş M., Kerli S. Thermal and electro-optical properties of graphene oxide/dye-doped nematic liquid crystal. Brazilian Journal of Physics 2019; 49(3): 341–347.
- Hodgeson JW., Bashe WJ. Method 550.1 Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid-solid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection environmental monitoring systems laboratory office of research and development U.S. environmental protection agency cincinnati 1990; Ohio 45268.
- Kocuyigit A., Karteri İ., Orak I., Uruş S., Çaylar M. The structural and electrical characterization of Al/GO-SiO₂/p-Si photodiode. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures 2018; 103, 452–458.
- Mccool BA., Hill N., Dicarolo J., Desisto WJ. Synthesis and characterization of mesoporous silica membranes via dip-coating and hydrothermal deposition techniques. Journal of Membrane Science 2003; 218(1–2): 55-67.
- Urus S. Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@OSi(CH₂)₃NHRN(CH₂PPH₂)₂PdCl₂ type nanocomposite complexes: Highly efficient and magnetically- recoverable catalysts in vitamin K 3 synthesis. Food Chemistry 2016; 213, 336–343.
- Uruş S., Çaylar M., Karteri İ. Synthesis of graphene supported bis(diphenylphosphinomethyl)amino ligands and their Pd(II) and Pt(II) complexes: Highly efficient and recoverable nano-catalysts on vitamin K3 production. Chemical Engineering Journal 2016; 306, 961–972.
- Zhang D., Hegab HE., Lvov Y., Dale Snow L., Palmer J. Immobilization of cellulase on a silica gel substrate modified using a 3-APTES self-assembled monolayer. Springerplus. 2016; 5: 48.

Zubair RM., Karabörk M., Uruş S., Tümer M. Synthesis and characterization of graphene based hybrid ligands and their metal complexes: Investigation of chemosensor and catalytic properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 2018; 32: e4393.