

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KATI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON İLE KURŞUNUN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN BİR YAKLAŞIM**

**Hazırlayan
Mohamed ALASAAD**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

Yüksek Lisans Tezi

**Eylül 2022
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KATI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON İLE KURŞUNUN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN BİR YAKLAŞIM
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Mohamed ALASAAD**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FYL-2021-11128 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Eylül 2022
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Mohamed ALASAAD



“Katı Faz Mikroekstraksiyon ile Kurşunun Zenginleştirilmesi İçin Bir Yaklaşım”
adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma
Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Mohamed ALASAAD

Danışman

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Emin SARIPINAR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı esirgemeyen, bana hayatımın her döneminde örnek olmuş, yanında çalışmaktan onur duyduğum saygı değer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a saygıyla ve en içten dileklerle teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında bilgi yardım ve desteklerinden dolayı Arş. Gör. Özgür ÖZALP'e ve diğer laboratuvar çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Katı Faz Mikroekstraksiyonu İle Kurşunun Zenginleştirilmesi İçin Bir Yaklaşım (FYL-2021-11128) başlık ve numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım. FYL-2021-11128 kodlu proje için gerekli analiz ve karakterizasyonlarının yapıldığı Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (ERU-TAUM) müdürlüğüne ve merkez çalışanlarına da teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli eşime ve beni büyük fedakârlıklarla bugünlere getiren sevgili annem ile babama ve kardeşlerime çok teşekkür ederim

Mohamed ALASAAD

Eylül 2022,KAYSERİ

KATI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON İLE KURŞUNUN ZENGINLEŞTİRİLMESİ İÇİN BİR YAKLAŞIM

Mohamed ALASAAD

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2022
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

MgCo₂O₄ adsorbenti hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. FT-IR, XRD, SEM ve EDX gibi çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Pb(II) iyonlarının optimum geri kazanma için pH, adsorban miktarı, vorteks süresi, örnek hacmi, elüent derişimi ve matriks iyonlarının etkisi gibi parametreler optimize edilmiştir. Zenginleştirme faktörü 125' dir. Pb(II) için optimal koşullar altında gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin limiti (LOQ) sırasıyla 0.39 µg L⁻¹ ve 1.30 µg L⁻¹ olarak belirlendi. Geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yönteminin doğruluğu için çevresel su ve gıda örneklerine artan Pb(II) derişimlerinde ekleme-geri kazanma yapılmış ve kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca TMDA-64.3 (katkılanmış göl suyu) ve IC-INCT-OBTL-5 (Oryantal basma tütün yaprakları) sertifikalı referans maddeleri kullanılmış ve elde edilen sonuçlar sertifikalı değerleri ile karşılaştırıldığında kabul edilebilir değerler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Spinel Nanomalzemeler; Ayırma-zenginleştirme, Pb(II), Katı faz mikroekstraksiyon, Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi

AN APPROACH TO PRECONCENTRATION BY SOLID PHASE MICROEXTRACTION

Mohamed ALASAAD

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, September 2022

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

MgCo₂O₄ adsorbent was prepared by hydrothermal synthesis method. MgCo₂O₄ is characterized by various techniques such as FT-IR, XRD, SEM and EDX. For optimum recovery of Pb(II) ions, parameters such as pH, adsorbent amount, vortex time, sample volume, eluent concentration and the effect of matrix ions have been optimized. The enrichment factor was 125. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) for Pb(II) under optimal conditions were determined as 0.39 µg L⁻¹ and 1.30 µg L⁻¹, respectively. For the accuracy of the developed solid phase microextraction method, addition-recovery was performed at increasing Pb(II) concentrations in environmental water and food samples and quantitative results were obtained. In addition, certified reference materials TMDA-64.3 (fortified lake water) and IC-INCT-OBTL-5 (Oriental basma tobacco leaves) were used and acceptable values were obtained when the results were compared with the certified values.

Keywords: Spinel nanomaterials; Separation and preconcentration; Pb(II); Solid phase extraction; Flame atomic absorption spectrometry

İÇİNDEKİLER

KATI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON İLE KURŞUNUN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN BİR YAKLAŞIM

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Ağır Metallerin İnsan ve Çevreye Etkileri	4
1.2. Kurşun.....	6
1.2.1. Kurşunun İnsan Üzerindeki Etkileri.....	7
1.3. Eser Bileşenler ve Analiz Yöntemleri.....	8
1.4. Ayırma-Zenginleştirme Yöntemleri	10
1.4.1. Katı Faz Mikroekstraksiyonu	10
1.4.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (SPME).....	11
1.5. Spinel Metal Oksitler	12
1.6 Eser Düzeydeki Analitlerin Ekstraksiyonu ile İlgili Çalışmalar	13

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Cihazlar.....	20
2.2. Kimyasallar.....	23
2.3. MgCo ₂ O ₄ Sentezi	24
2.4. Katı Faz Mikroekstraksiyonu İle Pb(II) Ayırma ve Zenginleştirilmesi.....	24
2.5. Gerçek Örnek Analizleri	26

3. BÖLÜM BULGULAR

3.1. MgCo ₂ O ₄ 'un Karakterizasyonu.....	27
3.2. Optimizasyon Çalışmaları.....	29
3.2.1. pH' ın etkisi.....	29
3.2.2. MgCo ₂ O ₄ miktarının geri kazanma üzerine etkisi.....	30
3.2.3. Vorteks süresinin etkisi	31
3.2.4. Örnek Hacmi	31
3.2.5. Elüent Derişimi.....	32
3.2.6. Yabancı İyon Etkisi.....	32
3.2.7. Adsorpsiyon Kapasitesi	32
3.3. Analitik Performans	33
3.4. Sertifikalı referans madde analizleri.....	33
3.5. Geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yönteminin Gerçek örnek uygulamaları.....	34

4. BÖLÜM TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Tartışma	37
4.2. Sonuç ve Öneriler	40
KAYNAKÇA	41
ÖZGEÇMİŞ.....	53

KISALTMALAR VE SİMGELER

AES	: Alev emisyon spektrometresi
DDT	: Dikloro difenil trikloroetan
DSSME	: Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon
DSSME	: Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
EPA	: Amerikan Çevre Koruma Örgütü
ETAAS	: Elektrotermal atomik adsorpsiyon spektrometrisi
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi
HF-SPME	: Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
ICP-MS	: İndüktif eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi
IL-DMME	: İyonik sıvı temelli çift manyetik mikroekstraksiyon
KFE	: Katı faz ekstraksiyonu
KFME	: Katı faz mikroekstraksiyonu
MKFE	: Manyetik katı faz ekstraksiyonu
MgCo ₂ O ₄	: Magnezyum Kobaltat
NCCLS	: Ulusal Klinik Laboratuvar Standartları Kurulu
OCP	: Organoklorlu pestisitler
OF-SFME	: Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon
PAH	: Poliaromatik hidrokarbon
SFE	: Sıvı faz ekstraksiyon
SFME	: Sıvı faz mikroekstraksiyon
SiMWCNT	: Modifiye edilmiş silika kaplı manyetik çok duvarlı karbon nanotüp
SPME	: Katı faz mikroekstraksiyon yöntemi
TDME	: Tek Damla Mikroekstraksiyon
TEOS	: Tetraetilortosilikat
THF	: Tetrahidrofur
TSE	: Türk Standart Enstitüsü
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
YKODME	: Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Pb(II) geri kazanmada yabancı iyonların tolerans sınırı (pH:7, adsorbent miktarı: 4 mg, vorteks süresi: 30 s, numune hacmi: 10 mL, N=3).....	32
Tablo 3.2.	Geliştirilen KFME-FAAS yöntemine ait analitik performans verileri	33
Tablo 3.3.	Geliştirilen KFME-FAAS yöntemini kullanarak sertifikalı referans materyalin (SRM) analizi (N=3).....	34
Tablo 3.4.	Geliştirilen SPME yönteminin doğal su örneklerine ekleme-geri kazanma ile uygulanarak elde edilen Pb(II) geri kazanmaları (N=3).....	35
Tablo 3.5.	Geliştirilen KFME yönteminin gıda numunelerine ekleme-geri kazanma ile uygulanarak elde edilen Pb(II) % geri kazanmaları (N=3)....	36
Tablo 4.1.	Pb(II) için KFE ve KFME yöntemleri ile ayırma-zenginleştirme çalışmalarının karşılaştırılması	39

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	(a) Tipik spinel kristal yapısı. (b) merkezindeki A katyonunun koordinasyon sayısını vurgulayan perovskit tipi oksit yapısı.....	13
Şekil 1.2.	MgCo ₂ O ₄ spineline ait top-çubuk modeli.....	13
Şekil 2.1	Hidrotermal sentez ünitesi	21
Şekil 2.2.	Geliştirilen KFME yönteminin şematik diyagramı	25
Şekil 2.3.	KFME çalışmaları.....	25
Şekil 3.1.	MgCo ₂ O ₄ 'nın FT-IR spektrumu	27
Şekil 3.2.	MgCo ₂ O ₄ spinelinin XRD spektrumu.....	28
Şekil 3.3.	MgCo ₂ O ₄ 'nın SEM-EDX verileri.....	28
Şekil 3.4.	MgCo ₂ O ₄ 'nın SEM görüntüleri	29
Şekil 3.5.	pH'ın Pb(II)'nin geri kazanma üzerindeki etkisi (Adsorban miktarı: 4 mg, Elüent: 0.8 mL 0.25 M HNO ₃ , Vorteks süresi: 30 saniye, Numune hacmi: 10 mL, N=3).....	30
Şekil 3.6.	Adsorban miktarının Pb(II) geri kazanma üzerine etkisi (pH: 7.0, Eluent: 0.8 mL 0.25 M HNO ₃ , Vorteks süresi: 30 saniye, Numune hacmi: 10 mL, N=3).....	30
Şekil 3.7.	Örnek hacminin Pb(II) geri kazanma üzerine etkisi (pH: 7.0, Adsorban miktarı: 4 mg, Eluent: 0.8 mL 0.25 M HNO ₃ , Vorteks süresi: 30 saniye, N=3).....	31

GİRİŞ

Ağırlığımızın %98.5' i, altı temel elementin biraraya gelmesi ile oluşmaktadır. Oksijen (%65), karbon (%18), hidrojen (%10), nitrojen (azot) (%3), kalsiyum (%1.4) ve fosfor (%1.1). Tamamlanması için % 1.5' lik bölüm ise sodyum, klor potasyum, magnezyum sülfür ve eser seviyedeki elementler selenyum, krom, nikel, flor, iyot, demir, çinko, silisyum, molibden, bor, mangan, kalay, krom, kobalt, bakır, vanadyumdur [1-3]. Bu elementler, vücudumuzu oluşturan trilyonlarca hücreye ek olarak, hücre dışı yapılarda da bulunur.

Vücudumuzun sağlıklı bir şekilde işlevini sürdürebilmesi için bu elementler dışında pek çok elemente de ihtiyacı vardır. Bu eser elementler vücudumuz da son derece düşük oran ve miktarlarda bulunmaları nedeni ile eser elementler olarak adlandırılrsa da vücut fonksiyonlarımız açısından son derece önemli roller oynadıkları bilimsel çalışmalarla kanıtlanmıştır [4-5].

Doğada farklı formlarda bulunan elementler vücudun hücresel düzeyde gerçekleşen özellikle enzim ve protein temelli kimyasal, biyolojik ve biyokimyasal tepkimelerde kritik rol oynamaktadırlar. Bu elementlerden bazıları, eser element olarak bilinmektedir [6-7]. Eser düzeydeki elementlerin spektroskopik tayinlerinde matriks etkileri ve düşük analit derişimleri iki temel problem olarak karşımıza çıkar. Bu problemlerin çözümünde bilim insanları çoğunlukla ayırma-zenginleştirme yöntemlerine başvurmuşlardır. Ayırma-zenginleştirme yöntemleri arasında sıvı faz mikroekstraksiyonu, birlikte çöktürme, elektroanalitik yöntemler, membran filtrasyonu gibi yöntemler sayılabilir. Katı faz ekstraksiyon ve katı faz mikroekstraksiyon da bu çalışmalarını önemli bir yer tutmaktadır.

Bu tez kapsamında $MgCo_2O_4$ spinel bileşiğı hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve çeşitli aletli karakterisasyon yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Daha sonra, eser düzeydeki $Pb(II)$ iyonlarının çeşitli doğal ortamlardaki alevli atomik absorpsiyon

spektrometrik tayinleri öncesi katı faz mikroekstraksiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır. Geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile ilgili tüm analitik parameteler optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde analizleri ile kontrol edilmiştir. Yöntem çeşitli gerçek örneklerde kurşun tayinine başarı ile uygulanmıştır.



1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Bazı elementlerin vücuttaki miktarları mg L^{-1} ve/veya $\mu\text{g L}^{-1}$ seviyelerinde olacak kadar düşük derişimlerde oldukları için eser elementler olarak adlandırılmaktadır. Vücuda yeteri kadar alınmadıklarında işlev bozukluklarına sebep olan ve fizyolojik alımı sonucunda ilgili bozukluğun düzelmesini sağlayan elementlere esansiyel elementler denir [8]. Elementler insan vücutu sistemlerinde canlı organizmasında kullanım amaçlarına ve buldukları derişimlere göre ana esansiyel elementler, eser esansiyel elementler, esansiyel-olmayan toksik elementler ve tedavi süreçlerinde tercih edilen elementler olmak üzere dört bölümde açıklanmaktadır [9-10]. Endüstrileşme sürecinde hızla artan makine kullanımı teknolojinin gelişmesine yardımcı olurken ham madde ihtiyacının artması ile kontrolsüz üretim ve boşaltımdan dolayı su, toprak (gıda) ve hava kirliliği (atmosferik) artmakta ve doğal denge bozulmaktadır. Bu bozulmaya neden olan diğer faktörler ise nüfus artışı, sanayinin hızla gelişmesi, tarımsal aktiviteler ve antropolojik etkilere bağlı olarak çevresel değişimlerdir. Bu sebeplerden dolayı artan bu çevre kirliliğinin çevreye bağlı canlılar açısından çalışma fonksiyonlarını etkilemesi gibi olumsuz etkilerinden dolayı eser element tayinlerinin hassas ve duyar olarak gerçekleştirilmesi önem arz etmektedir. Bu kapsamda, eser element analizlerinin özellikle son otuz yılda analitik kimya başta olmak üzere önemi daha da artmıştır. Bu artışın diğer bir sebebi ise bu elementlerin toksik özelliklerine rağmen eser ve/ veya ultra eser (kilogram başına μg veya nano gram ya da piko gram) seviyedeki alımlarda organizmalar için sağlıklı olmasıdır. Eser element analizi denildiğinde araştırmacılar, çok düşük derişimlerdeki elementlerin tayini için kullanıldığını bilirler. İlk eser element analizi, 1800' lü yılların sonunda Gutzeit tarafından Marsh testi kullanılarak gerçekleştirilen arsenik analizidir [11].

Eser elementlerin yüksek derişimli matriks ortamından direkt olarak analiz edilmesi, ortamdaki analit dışında kalan yarışmacı iyonların matriks etkilerinden ve derişimlerinin araştırmacı tarafından kullanılan analitik cihazların gözlenebilme limitinden daha düşük olmasından ötürü yeterli kesinlik, hassasiyet ve doğrulukla analitik sinyal gözlemlenmesi mümkün olmamaktadır. Bu amaçla ilgili eser elemente (analite) karşı geliştirilen seçimli yöntemlerdeki ekstraktantlar ile yüksek hacimli karmaşık matriks ortamlarından daha güvenilir tayin ortamlarından olan küçük hacimlere deriştirmek analitik sinyal gözlemlenmesine ve tayin sınırında analiz yapılabilmeyi mümkün kılmaktadır. Bu amaçla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır [12].

1.1. Ağır Metallerin İnsan ve Çevreye Etkileri

Ağır metaller yaklaşık olarak $63-200 \text{ g mol}^{-1}$ atomik ağırlıklara sahip, yoğunluğu suyun yoğunluğundan neredeyse 5 kat daha fazla ($\sim 5 \text{ g/cm}^3$) olan elementlerdir [13]. Yer yuvarlağının en yoğun ve en ince olan tabakası olan yerkabuğunda bulunan ağır metaller doğal olarak bulunurlar, bozulmaya uğramadıkları ve direkt olarak yok edilemedikleri için belirli seviyelerin üzerindeki maruziyetlerde toksik etki gösterirken bu seviyelerin altında organizmalar için önemli eser elementler arasında yer almaktadırlar. Bakır elementi insanlarda ve hayvanlarda kırmızı kan hücrelerinin, birçok yükseltgenme ve indirgenme yönteminin en önemli yapı taşlarından [14-15]. Atık sular yer altı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynaklarından.

Ağır metal içerikli endüstriyel ve evsel atıklar yalnızca su ekosistemlerinde değil, tüm ekosisteme zarar veren kirleticiler arasında yer almaktadır. Korkutucu düzeylere ulaşan bu ağır metal kirlilikleri radyoaktivite birikmesi gibi, doğada bulunan bu ağır metaller besin zincirine katılarak canlıların bünyelerinde biyolojik olarak birikmektedirler. Bu birikimin sınırları, Türk Standart Enstitüsü (TSE), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerikan Çevre Koruma Örgütü (EPA) gibi yasal kuruluşların belirlemiş oldukları limit değerlerinin üzerinde ağır metal maruziyeti olarak ortaya çıkmaktadır [16].

Toksik özelliklerinden dolayı, nörolojik (hafıza, görme, işitme ve denge kayıpları), boşaltım sistemi (bağırsak, karaciğer, deri, böbrek), üreme bozuklukları, tiroit gibi çeşitli vücut sistemlerinde sağlık sorunlarına yol açtıkları için eser elementlerin bertaraf edilmeleri zorunludur.

Ağır metallerin çevremizi kirletmesinde etkili olan en 6nemli end6striyel faaliyet alanları incelendiğinde; petrokimya, metal sanayi, imento 6retimi, otomotiv, plastik sentetik malzeme 6retimi, g6bre sanayi, demir elik sanayi, boya sanayi ve termik santraller gelmektedir. Birçok maden ocağındaki ağır metallerin bu faaliyet alanlarında kullanımı için çıkarılması ve işlenmesi sırasında bitki 6rt6s6n6n bozulması ve biyoçeşitliliğin azalması yanında atmosfere kurşun, nikel, bakır, arsenik, kadmiyum, kobalt, mangan ve çinko gibi ağır metalleri karışmaktadır. Zehirlilik derecesi ve canlı organizmasındaki g6revlerine g6re ayrılmaktadırlar. İlk olarak, ağır metal işleyen bu maden ocakları ve var olan end6striyel 6retim tesisleri kullandıkları y6ntemlerde, toprak, hava ve su kirliliğine minimum d6zeyde etkileyecek koşullarda gerçekleştirilmelidir [17-18].

Kurşun, civa ve kadmiyum gibi metallere, eser d6zeyde bile biyolojik işlevi olmadığı için dokularda zehir etkisi g6stermektedir. Diğer metallere ise insan dokularındaki biyokimyasal faaliyetler için gerekli metallere dir. Bu grupta, çinko, selenyum, krom, demir, bakır, nikel ve vanadyum bulunmak ile birlikte belirlenmiş derişim d6zeylerinde ilk gruptaki metallere in g6sterdikleri etki gibi zehir etkisi g6sterirler [19]. Bu zehir etkisi, kişinin cinsiyet, yaş, kronik rahatsızlıklarının olup olmadığı, maruz kalınan seviye, beslenme d6zeni, genetik etkinlikleri gibi etkilere bağlı olarak canlılarda ilk olarak kanser hastalığı ve diğer t6m v6cut sistemlerinde çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Ayrıca topraktan alınan gıdaların içerdiği ağır metallere, hava ve su aracılığıyla toprağa geçmekte, solunan hava ve deri ile temas sonucunda canlılara b6nyesine geçen ağır metallere metabolik faaliyetleri bozmaktadırlar.

Ekolojik sisteme bağlı olarak metallere in insan maruziyetlerinde etkisi o metalin kimyasal 6zelliklerine g6re değil daha çok çevreye olan etkilerine g6re ele alınmaktadır. 6zellikle kurşun, metali ve bileşikleri halinde en hızlı yayılma 6zelliği ve enzimlerde bulunan bazı gruplara bağlanarak toksik etki g6sterdiği 6zerine yapılan çalışmalar devam etmektedir. Sonrasında, en y6ksek toksik 6zelliğe sahip olan kadmiyum ve v6cudumuz için esansiyel element 6zelliği g6sterdiği bilinen ancak limit değerlerin 6zerindeki maruziyetlerde kanserojen 6zellik sergileyen krom elementinin bazı t6rleri 6zerine araştırmalar giderek artmaktadır. 6retim sırasında en d6ř6k zararlı etki g6steren proseslerin bulunması ve maliyetli olmayan bertaraf y6ntemleri gibi 6zerine daha sık araştırma yapılması konular arasındadır [20].

1.2. Kurşun

Kurşun, diğer elementlere nazaran doğada miktar olarak daha fazla bulunması, atmosfere bileşikleri halinde veya saf metal formunda yayılmasından dolayı kirlilik konusunda ciddi derecede zararlı ağır metallerin başında gelmektedir [21]. WHO, 1990' lı yılların sonunda kurşunun 1. Sınıf kanserojen maddeler arasında göstermiştir [22]. Yüksek derecede toksik safsızlık barındıran kurşunun maruziyet seviyesi için izin verilen limit değer $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlemiştir [23].

Yeraltı ve yüzey sularında , doğal kurşun düzeyi genellikle düşüktür [24]. İçme sularının kurşunla kontaminasyonunun major kaynağı su depoları ve taşıma tankerleridir. 1993'de WHO içme suyundaki maksimum kurşun konsantrasyonunu $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ' den $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ' ye düşürmüştür [25].

WHO' nun yaptığı bir çalışmada insanların gıdalar aracılığıyla maruz kaldıkları kurşun derişiminin günlük 20-400 μg civarında olduğu belirtilmiştir. Bu yolla alınan kurşun miktarının %10 kadarı absorbe edilerek kan dolaşımına geçerken, geri kalanın büyük bir kısmı absorbe olmadan dışkı ile atılır. Çocuklarda ise kurşunun sindirim sisteminden %40-53 gibi çok yüksek oranlarda absorbe edildiği yapılan çalışmalarla gösterilmiştir.

Mavi-gri tonlarında olan kurşun, düşük erime noktasına sahip olmasından ötürü diğer metallerle kolayca şekil verilerek alaşım haline getirilmekte, bu amaçla yaygın kullanımı olması nedeniyle endüstride oldukça fazla tercih edilmektedir. Bu yüzden gelişmiş ve endüstrisi gelişmiş ülkelerde kurşun maruziyeti önemli halk sağlığı problemlerinden biri olarak yerini almıştır [26].

Kanda neredeyse tüm kurşun kırmızı kan hücresi yani eritrositlere bağlı olarak bulunur. Kurşun fosfatın düşük çözünürlükte olması kalsiyum oranı yüksek kireçleşmiş (kalsifiye) dokularda birikimine neden olur.

Kurşun organizmalara içme suyu, toprak, gıda, solunum ve içme suyu aracılığıyla girmektedir. Organizmalara giren kurşun, akciğerlerde adsorplandıktan sonra kana karışmaktadır. Daha sonra kan yolu ile böbrek, karaciğer, kas ve dokulara taşınmaktadır. Kurşun ayrıca beyin ve sinir sistemlerinde normal olmayan belirtilere neden olmaktadır. Çocuklarda kandaki kurşun miktarı arttıkça zeka seviyesinin azaldığı

görülmüştür [27]. En önemli kurşun kontaminasyon kaynakları; kurşun temelli boyalar, benzine eklenmiş kurşun, kurşun kaplı saklama kapları, bazı seramik kaplar ve endüstriyel kirlenmedir. Ülkemiz ve tüm dünyada özellikle 1970'lerden 1980'lere kadar, kurşunlu benzin kullanımının azalması 2000 li yıllardan sonra tamamen üretiminin durdurulması ile büyük oranda kandaki kurşun ve diğer çevresel örneklerdeki seviyeleri ciddi oranda azalmıştır [28].

Kurşun maruziyeti için kaynaklar; inhalasyon yoluyla, yutularak maruziyet ve çeşitli yollarla maruziyet (ilaçlar ve kozmetikler) olmak üzere üç sınıfta incelenebilir. Kurşun kirliliğini azaltmak için bazı önlemler sıralanmıştır [29]. Seramik veya metal kaplardaki kurşun temelli boyalar ya üzerleri kalay benzeri metaller ile kaplanarak ya da sökülerek uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Binalarda kurşun içeren lehim veya borular mevcutsa sökülmelidir. Kozmetik ürünlerinde ve ilaç ve kozmetiklerdeki kurşun içeriği azaltılmalıdır.

1.2.1. Kurşunun İnsan Üzerindeki Etkileri

Genel olarak kurşun maruziyetinin sebepleri arasında, toprak, su ve hava olmasına rağmen aynı zamanda çocuk oyuncağı aparatları, böcek ilaçları, boyalar, bilardo tebeşir tozları, olta takımlarından biri olan batırıcı ve olta iğneleri gibi kurşun içeriği azımsanmayacak kadar yüksek özellikle son otuz yılın kurşun kaynakları arasında yerlerini almışlardır [30-31].

Tamamen veya kısmen kapatılmış sınırlı bir hacmi olan yani açık olmayan ortamlarda yaşayan insanların soluduğu havada bulunan kurşun seviyelerini, mermi üretim tesisleri, kaynak yapımı, kurşunlu cam üretimi, sigara dumanı (yaklaşık $3 \mu\text{g g}^{-1}$) ve kurşun içerikli boyalarının varlığı arttırmaktadır. 2000' li yıllarda, Çin'de üretilip yüzlerce ülkeye ihraç edilen milyonlarca oyuncak ve kozmetik malzemeleri, kurşun içerikli boya içermelerinden dolayı insan ve çevre sağlığı açısından çok tehlikeli olduğu için tekrar toplanıp Çin' e iade edilmiştir [32]. Kurşunlu boyalar yandığında açığa çıkan kurşun dumanı 1 mikrondan daha küçük parçacıkların solunması ile alevöllerden absorpsiyon ciddi oranlarda gerçekleşerek (yaklaşık olarak %80) kana karışmaktadır.

Yüzey sularında ve yeraltı kaynak su ortamlarında kurşun seviyesi düşüktür. Bu kaynaklardan elde edilen tüketim amaçlı suların kurşun içeriğinin olmasının ana sebebi;

su taşıma tanklerinin ve su depolarının iç kısımlarının kurşun plakalardan yapılmış olmasıdır. 1990' lı yılların sonlarına doğru WHO, tüketim amaçlı içme sularındaki kurşun içeren düzeyleri 50-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ seviyelerinden 10-50 $\mu\text{g L}^{-1}$ seviyelerine çekmiştir. Bunun sebebi, kurşunun oluşturduğu zararlı etkilerdir. Kurşun toksisitesinde istenmeyen belirtilerin ortaya çıkması için geçen zaman ile kurşuna maruz kalma arasındaki ilişki incelendiğinde yetişkinlere nazaran özellikle hamileler, bebekler ve çocuklarda bu toksisite daha fazladır. Yetişkin bireylerde ağız yoluyla ile kurşun alımlarında %5-15'i absorbe edilirken, çocuklarda ise bu oran %40-60 'lara yükselmektedir. Pika sendromunun (uzun süreli kurşun içeren boyanın vücuda alınması) mide-bağırsak yolu ile absorpsiyonu çocuklarda daha fazla görülmektedir.

Özellikle Güney Asya, Orta Doğu ve Afrika' da ki birçok bölgenin yanında Arjantin, Brezilya, Ekvator, El Salvador, Kolombiya, Kosta Rika, Küba, Meksika, Şili ve Uruguay gibi Latin Amerika ülkelerinde de kurşun içeriği yüksek geleneksel ve bitkisel olarak adlandırılan ilaçların kullanımı kurşun zehirlenme riskini arttıran en önemli sorunlardan biridir. Bu ilaçlardan bazıları "greta" (çeşitli kurşun oksit türevleri) "azarcon" dur (kurşun kromat) ve yaklaşık olarak %90 fazla kurşun içermektedir. Aynı zamanda Hindistan' ın alt kıtasından dünyaya yayılan "ayurvedik" olarak bilinen ve yöre halkının sık sık bitkisel ilaç olarak kullandığı bu üründe kurşun ihtiva etmektedir. Bitkilerin çoğunda yara tedavisi için bazı özellikler olması en eski tıbbi tedavilerden biri olan fito (bitki) terapi (tedavi) teriminin kullanımını düşündürse de Ayurveda tedavilerinin bazılarında kurşun varlığının tespiti kurşun zehirlenmelerini arttırmaktadır. Kozmetik ürünler (durulanan ve durulanamayan ürünler) ve diş macunlarında kabul edilen kurşun için limit değerler sırasıyla; 20 mg L⁻¹ ve 1 mg L⁻¹' dir [33].

Kurşun, toprakta da bulunur. Topraktan bitki köklerine, gövdesine ve yapraklarına taşınan kurşun insan vücuduna aktarılmış olur. Ayrıca, endüstri bölgeleri ve trafiğin fazla olduğu bölgelerde havada bulunan kurşun bitkilerin yapraklarına yapışarak insan bünyesine geçer.

1.3. Eser Bileşenler ve Analiz Yöntemleri

Dünyamızı kirleten ve kirletmeye devam eden endüstriyel faaliyetler ve antropolojik faaliyetler canlı organizmalar üzerinde istenmeyen, olumsuz ve zararlı birçok toksik organik ve inorganik kirleticilerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Organik toksik

bileşiklerden bazıları; alkoloidler, gluzoidler, kloroform, benzen türevleri, pestisitler, dieldrin, dioksin, endrin, furan, dikloro difenil trikloroetan (DDT), poliklorlu bifeniller, poliaromatik hidrokarbonlardır (PAH'lar). İnorganik toksik bileşiklerden bazıları ise; su, mineraller, asitler, bazlar ve özellikle ağır metallerdir. Paraselsus, “bütün maddeler zehirdir, ilacı zehirden ayıran doğru miktarda/ dozda alımıdır” sözüyle yaşanan zehirlenme vakalarındaki doz kavramını ilk olarak ortaya atmıştır. Bu toksik ürünlerin tayini, en hızlı ve en az zararlı uzaklaştırılması birinci görevlerimizden biridir. Ancak, eser düzeyde organik ve inorganik bileşiklerin/ elementlerin tayini karmaşık, zaman alıcı, maliyetli, karmaşık matriks ortamı ve hassas analizlere (eser, ultra eser elementler için) izin vermemesi büyük bir sorundur.

İnsanlık bu sorunların üstesinden gelmek için teknolojik ve bilimsel faaliyetlerini arttırmış ancak son derece kompleks ve pahalı analitik enstrümanlar/cihazlar üretmiş ve bu dezavantajların önüne geçebilmek için ise, klasik yöntemlerde kullanılan genel laboratuvar malzemelerinin yanı sıra, çeşitli analitik cihazların kullanıldığı aletli analiz yöntemleri 1800' lü yılların sonlarında keşfetmiştir. Tarihteki ilk enstrümantal analiz, 1860' lı yıllarda alkali metaller grubundan olan ve doğada az bulunan elementlerden sezyum ve rubidyum elementlerini keşfeden Kirchhoff ve Bunsen tarafından geliştirilen alev emisyon spektrometresidir (AES). Analitik kimya alanında tarihe geçen önemli faaliyetlerin birçoğu 20. yüzyılların başlarından itibaren gerçekleşmiştir. Absorpsiyon, emisyon, kırılma, saçılma ve kırınım (difraksiyon) gibi ölçülen özelliklere dayanan aletli analiz yöntemlerinden en bilinenleri spektroskopi, kromatografi ve elektrokimya yöntemleridir. Temel olarak numune içerisinde istenilen analizleri gerçekleştirmek amacıyla bazı bileşenleri analitik kimyaya yön veren bu modern analitik cihazlar ile gerçekleştirme üzerine kuruludur [35].

Ancak, karmaşık matriks ve hassasiyetin düşük olması eser element tayinlerinde temel problemler arasındadır. Eser elementlerin olduğu ortam (matriks), analit dışında kalan matrikslerin derişimlerine bağlı olarak yarışmalı yabancı iyon etkisi göstermektedir. Ayrıca, gözlenebilme sınırları modern analitik cihazların algılama sınır değerlerinden daha düşük olan dedektörlerde tayin edilmesi zorlaşmakta hatta mümkün olmamaktadır. Bu durum, analitik ve sistematik hataların doğurduğu duyarlılık ve doğruluk hatalarını beraberinde getirmektedir. Bu hataları ortadan kaldırmanın, duyarlı ve doğru ölçümler alabilmenin en önemli yollarından biri ayırma-zenginleştirme yöntemleridir.

1.4. Ayırma-Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element analizinde karşılaşılan bu tarz sorunların aşılmasında ayırma ve zenginleştirme yöntemlerine sıkça başvurulmaktadır. Eser elementler, analit içinde bulunduğu ortamdan ayırma işlemleri ile izole edilerek, bilinen daha uygun bir ortam içerisine alınarak, sonrasında zenginleştirme işlemleri ile de analit derişimi arttırılmış olup aletsel tekniklerle analiz edilebilecek hale getirilir.

Ağır metal analizleri için, alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) [36], indüktif eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) [37] ve elektrotermal atomik adsorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) [38] başta gelen analitik tekniklerdir. Bu teknikler karşılaştırıldığında, FAAS düşük tayin sınırı, yüksek doğruluğu, kesinliği ve duyarlılığı, seçiciliği, geniş lineer aralığı, düşük maliyeti, hızlı olması nedeniyle yaygın olarak tercih edilen analitik tekniktir [39]. Bununla birlikte, FAAS ile eser ağır metal iyonlarının analizi sırasında, analiz edilen numunelerdeki düşük derişimler kullanılan FAAS cihazının tayin limitinden daha düşük olabileceğinden, karmaşık matrislerden kaynaklanan girişim etkileri bu cihaz tarafından doğrudan ağır metal analizine izin vermeyebilir. Bu nedenle eser ağır metallerin FAAS ile analizinden önce yüksek doğruluk ve hassasiyete sahip bir ayırma ve zenginleştirme tekniğinin geliştirilmesi zorunlu bir hal almıştır. Bu amaçla, katı faz ekstraksiyonu [40-42] ve sıvı faz ekstraksiyonu [43], iyon değişimi [44], membran filtrasyonu [45] ve birlikte çöktürme [46] gibi analitlerin karmaşık matriks ortamlarından ayrılması ve zenginleştirilmesi için farklı teknikler geliştirilmiştir. Aşırı miktarda organik çözücü kullanımından kaçınmak için araştırmacılar katı faz ekstraksiyon yöntemlerini geliştirmişlerdir.

1.4.1. Katı Faz Mikroekstraksiyonu

Analiz süresindeki kayıplar ve zorluklar, analit tayini esnasında derişimlerdeki belirsizlikler, düşük hassasiyet, büyük ve toksik elüent hacimleri, ekstraksiyon süresinin uzun olması, karmaşık matriks yoğunluğu, adsorban sentezi sırasında kullanılan kimyasallardan gelen toksik etkiler ve cihaz otomasyonundan gelen zorluklar gibi birçok dezavantaj ile karşılaşmaktaydılar. Analitik kimya uygulamalarındaki yeşil olmayan bu dezavantajları ortadan kaldırmak için katı faz mikroekstraksiyon (KFME) yöntemi geliştirilmiştir [47]. Bu KFME yöntemi ile araştırmacılar kimya, biyoloji, farmokoloji alanları başta olmak üzere, katı, sıvı ve gaz fazlarında karmaşık matriks

ortamlarında bile birden fazla analitin hassas ve doğru bir şekilde ekstraksiyonu ve bu ekstraksiyonu ultra eser seviyelerinde yapabilir hale gelmiştir. KFME, iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada, sorbent yüzeyinde analitlerin adsorbe olması ve ikinci aşamada ise sorbent yüzeyine adsorbe olan bu analitlerin uygun yeşil organik ve inorganik elüentler yardımıyla desorbe edilerek çözelti ortamına alınmasıdır. İlk aşama olan adsorpsiyon aşamasında, matriks ortamındaki analitlerin adsorbent yüzeyinde yer alan gözenekli tabakalarına ve/ veya kılcak kanallarına belirli sürelerde homojen olarak yayılmasını kapsarken, ikinci aşama olan desorpsiyon aşamasında ise gözenekli tabakalara ve/ veya kılcak kanallarına tutunan bu analitlerin yüzeyden ayrılması prensibine dayanmaktadır. Bu, kısaca ayırma-zenginleştirme yöntemi olarak bilinmektedir. Son yüzyılda artan nüfus popülasyonu, endüstriyel faaliyetler ve bilinçsiz tüketilen ilaçlar, ağır metaller, yabancı ot, böcek ve mantar ilaçları (pestisitler) gibi eser düzeydeki organik ve inorganik kirlilikleri arttırmış, bu olumsuzluklar ayırma-zenginleştirme yöntemlerine olan ilgiyi daha da arttırmıştır [48].

Nanoadsorbentler su ve gıdalardan toksik metallerin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Bu adsorbanlar incelendiğinde C18 bağlı silikalar, stiren/divinil benzen kopolimerleri içeren reçineler, karbon kumaşlar, grafen, grafen oksit, nanoelmas, tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpler, biyolojik karakterli adsorbentler (kitin, kitosan, bakteri, mantar, keratin, alg, selüloz ve diğer biyopolimerler), spinel oksitler gözenek boyutu ve çapları, yüksek yüzey alanları ve güçlü adsorpsiyon özellikleri nedeniyle, kirleticilerin katı faz ekstraksiyonu için tercih edilmektedirler[49-50]. Yukarıdaki adsorban materyallerin kombinasyonlarını yüzey alanlarını genişleterek ekstraksiyon verimi ve adsorpsiyon kapasiteleri artırması tekrar tekrar kullanılmalara izin verir.

1.4.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (SPME)

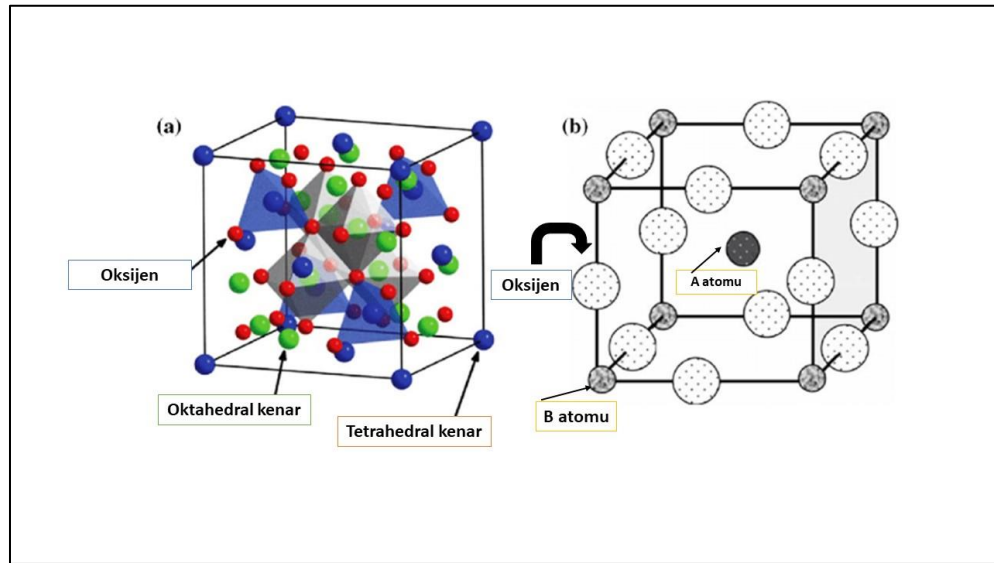
SPME yöntemlerinin klasik ekstraksiyon yöntemlerinden farkı, ekstraksiyon sıvısının mikrolitre düzeylerine kadar azaltılmasıdır. SFME' da genel olarak analitler sulu faz ortamındadır. Apolar organik çözücüler su ile karışma özelliği sergilemediği için analit iyonlarının ekstrakte olduğu alıcı faz olarak kullanılması oldukça yaygındır. SFME yönteminde; Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (OF-SFME), Tek Damla Mikroekstraksiyon (TDME), Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DSSME), Yüzen

Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (YKODME) yöntemleri olmak üzere incelenmektedir [51].

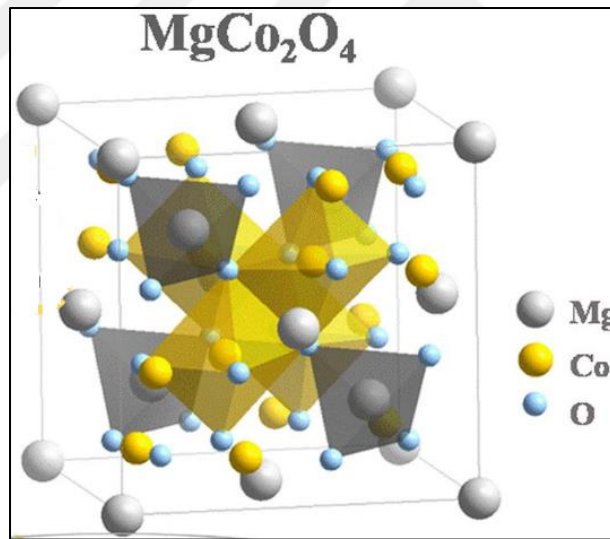
1.5. Spinel Metal Oksitler

Genel olarak formülü AB_2O_4 olan mineraller olarak adlandırılan spinel grubu metaller birbirlerine benzer yapıya sahip, iki farklı katyonik iyon içermektedir. Bu formülde +2 değerliğe sahip olan metal iyonu A ile sembolize edilirken, +3 değerliğe sahip olan metal iyonu ise B ile ifade edilmektedir. Burada, A genelde Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} iken, B ise Co^{3+} , Mn^{3+} , Al^{3+} ve Fe^{3+} ya da diğer metal elementlerinden oluşmaktadır. Minerallerin şekillerini ve iç yapılarını açıklayan kristallografi spinel metal oksitler için özel kristalleri açıklamaktadır. Bu kapsamda spineller, kristal kübik yapıda bulunmaktadırlar. Spinel yapılar, sekiz adet alt hücrenin birleşmesiyle oluşan bir birim hücreye sahip olmasıyla, ihtiva ettikleri oksijen anyonları merkezi yüzeyde bulunan kübik karakterde yapılardan meydana gelmektedir. Spinelin karakteri ile ilişkili olarak A ve B iyonları tetrahedral ve oktahedral kristal boşluklarında bulunmaktadırlar [52]. Örneğin, $MgAl_2O_4$ metal spinel oksitinin birim hücrelerinde sekiz tane $MgO \cdot Al_2O_3$ molekülü bulunmaktadır. $MgAl_2O_4$ spinel yapısında oksijen anyonları yüzey merkezli kübik yapı oluştururlar ve toplam 32 tane oksijen anyonu içermektedir [53].

Spinel metal oksitlerin bazı özellikleri incelendiğinde, düşük sentez fiyatları, manyetik özellikleri, katalitik uygulamalardaki kullanılabilirliği, çevre dostu olmaları, elektrik iletkenliklerinin yüksek olması, bağlanma kapasiteleri gibi birçok avantajlı fizikokimyasal özellikleri ortaya çıkmaktadır. Bu tez çalışması için sentezlenip karakterize edilen $MgCo_2O_4$ spinel metal oksitinin süperkapasitörler, elektrokimyasal uygulamalar, lityum iyon pilleri, magnezyum iyon pilleri, vb. gibi birçok uygulama alanı mevcuttur [54]. Şekil 1.1 'de (a) Tipik spinel kristal yapısı. (b) merkezindeki A katyonunun koordinasyon sayısını vurgulayan perovskit tipi oksit yapısı verilmiştir [55]. Şekil 1.2'de ise $MgCo_2O_4$ spineline ait top-çubuk modeli [56] görülmektedir.



Şekil 1.1. (a) Tipik spinel kristal yapısı. (b) merkezindeki A kationunun koordinasyon sayısını vurgulayan perovskit tipi oksit yapısı



Şekil 1.2. MgCo₂O₄ spineline ait top-çubuk modeli

1.6 Eser Düzeydeki Analitlerin Ekstraksiyonu ile İlgili Çalışmalar

Liu ve arkadaşları bakır, çinko, kadmiyum ve kurşun elementlerinin su örneklerinden tayini için birlikte çöktürme yöntemi geliştirmişlerdir. Ölçümler Raman Spektroskopi yöntemiyle yapılmıştır [57]. Li ve arkadaşları ultra eser düzeydeki bazı nadir toprak elementlerinin tayini için birlikte çöktürme yöntemi geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemde ICP-MS ile tayinleri gerçekleştirmişlerdir [58]

Elçi ve arkadaşları, taşıyıcı element olarak kobalt kullanarak deniz suyu ve diyaliz suyunda; Cu, Fe, Pb, Mn, Zn, Cd, Ni, Bi ve Cr eser elementlerini kantitatif olarak birlikte çöktürmüşlerdir. Bu amaçla, kompleksleştirici olarak sodyum dietilditiyokarbamatı kullanmışlardır. İlgili analitleri alevli AAS ile tayin etmişlerdir [59]. Yu ve Fan, gıda örneklerindeki Allura Red boyar maddesinin tayini için manyetik katı faz ekstraksiyon (MSPE) yöntemini geliştirmişlerdir. Grafen ilk olarak tetraetilortosilikat (TEOS) ve 3- aminopropiltrietoksisilan ile modifiye edilmiş ve daha sonra Fe(II)/Fe(III) (bazik ortamda) ile manyetik özellik kazandırılarak yeni nesil adsorban sentezlenmiştir. Geliştirilen MSPE yöntemi gıda örneklerindeki Allura Red gıda boyasının basit ve hızlı ayırma-zenginleştirilmesi ile literatüre kazandırılmıştır [60].

Altunay ve arkadaşları su ve sebze numunelerinde Pb (II) ve Cd (II)' nin aynı anda ayırma zenginleştirilmesi için katı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Bu amaçla yeni bir kopolimer olan poli-3-hidroksi bütirat-polivinil trietil amonyum klorür@ katyonik blok kopolimer (PHBvbNCl) adsorbanı sentezlenip karakterize edilmiştir. Adsorban, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, seçicilik ve yeniden kullanılabilirlik özellikleri ile Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının kolay bir şekilde ayırma zenginleştirilmesini sağlamıştır [61]. Khan ve arkadaşları, Pb(II) ve Co(II)'nin ekstraksiyonu, adsorban olarak 1-(2-Pyridylazo)-2-naftol ile modifiye edilmiş silika kaplı manyetik çok duvarlı karbon nanotüp (SiMWCNT-PAN) kullanılarak gerçekleştirmişlerdir [62].

Zaman ve arkadaşları, insan vücudundaki bakır elementinin eser düzeyde analizi için etkin ve duyarlı bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu çalışmada, salisilaldehit ve p-toluensülfonik asit kullanılarak elde edilen yeni bir ligand kullanılmıştır. Su örneklerindeki Cu(II) iyonlarının vorteks destekli olan sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu gerçekleştirilmiş ve Cu(II) iyonları FAAS ile analiz edilmiştir[63]. Yılmaz ve Soylak, yeni ve hızlı iyonik sıvı temelli çift manyetik mikroekstraksiyon (IL-DMME) yöntemi geliştirmişler ve literatüre kazandırmışlardır. Geliştirilen yöntem, su, bitki ve saç örneklerindeki Pb (II)'nin ekstraksiyonu için bu yöntemi başarıyla uygulanarak Pb (II) iyonları FAAS ile analiz edilmiştir [64].

Zonghao ve ark., Triton X-114 surfaktant ve CCl_4 karışım sistemi kullanarak doğal örneklerdeki $Cd(II)$, $Cu(II)$, $Pb(II)$ iyonlarının tayinini dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi (DSSME) ile gerçekleştirmişlerdir. Yöntemi geliştirirken pH, TAN ligandı derişimi, ekstraksiyon çözücüsü ve hacmi, örnek hacmi, matriks etkisi ve ultrasonik banyo süresi gibi Yazım alanları gerektiği kadar uzatılabilir parametreler optimize edilmiştir. Üç farklı metal iyonunu FAAS analiz yöntemi ile tayin etmişlerdir [65].

Rivas ve ark., su örneklerindeki eser düzeydeki $Sb(V)$ ve $As(V)$ iyonlarının türlendirilmesi için amonyum pirolidin ditiyokarbamat ligandı ile kompleksleri oluşturulmuş ve dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu tekniğini geliştirmişlerdir. Bu analitlerin analizleri elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir [66].

Baghban ve ark., bitki ve su örneklerinden eser düzeydeki $Cu(II)$ ve $Pb(II)$ iyonlarının ayrılması-zenginleştirilmesi için manyetik- $MoS_2-Fe_3O_4$ adsorbanını sentezleyerek manyetik katı faz ekstraksiyon (MSPE) yöntemini geliştirmişlerdir. pH, adsorban miktarı, çalkalama süresi, elüent türü ve hacmi, örnek hacmi, matriks etkisi gibi analitik parametreler optimize edilmiştir. $Cu(II)$ ve $Pb(II)$ analizleri FAAS cihazında gerçekleştirilmiştir [67].

Uzcan ve ark., idrar örneklerinden $Cu(II)$ iyonlarının analizi için 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)- $Cu(II)$ kompleksi oluşturmuştur. Bu amaçla, supramoleküler temelli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştiren çalışma grubu tetrahidrofuran (THF) ve dekanolik asit kullanmışlardır. pH, THF hacmi, dekanolik asit hacmi, PAN ligand hacmi, ultrasonik banyo süresi, santrifüj süresi, matriks etkisi ve örnek hacmi parametreleri optimize edilmiştir [68].

Erbas ve ark., doğal su örneklerindeki bulunan eser düzeydeki $Pb(II)$ ve $Cu(II)$ analitlerini ayırma- zenginleştirme işlemleri için, *Bacillus pumilis* bakterilerini silika ile modifiye ederek manyetik özellik kazandırarak yeni nesil adsorban ($Fe_3O_4@SiO_2@Bacillus pumilis$) sentezlemişlerdir. $Pb(II)$ ve $Cu(II)$ analitleri FAAS cihazında tayin etmişlerdir [69].

Zhang ve arkadaşları, doğal su ve gıda örneklerindeki organoklorlu pestisitlerin ekstraksiyonu için grafen oksit@bakır temelli metal organik kafesler (MOF-199) adsorbanını sentezleyerek bir katı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişler ve ticari polidimetilsiloksan yazım alanları gerektiği kadar uzatılabilir fiberler ve polidimetilsiloksan divinilbenzen fiberler ile performans karşılaştırılması yapmışlardır [70]. Malek ve ark., hidrofilik değiştirilebilir çözücü destekli $S_{1V1}-S_{1V1}$ mikroekstraksiyon ve manyetik katı faz mikroekstraksiyonu ($Fe_3O_4@XAD-16$) tekniklerinin kombinasyonu ile gıda örneklerindeki eritrosinin analizlerini UV-Vis spektrofotometre cihazında gerçekleştirmişlerdir [71].

Zhang ve ark., organoklorlu pestisitlerin ekstraksiyonu için grafen oksit bazlı yeni bir yöntemle yeni nesil metal organik çerçeveler (MOF-199) adsorbanını sentezlemişlerdir. Yöntemin optimizasyonu sonrasında, ilgili analitlerin gözlenebilirlik sınırı değerlerini $2.3-6.9 \text{ ng L}^{-1}$, ve geri kazanım verimlerini % 82.7–96.8 olarak belirlemişlerdir [72]. Liyang ve ark., süper paramanyetik özellikli $NiFe_2O_4@$ polidopamin @Mg/Al- çift katmanlı hidroksitler (LDHs) nanokompozit adsorbanını sentezleyerek bazı organofosforlu pestisitlerin (parathion, phoxim ve methamidophos), tayini için manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemini geliştirmişler, ekstraksiyon geri kazanımları HPLC-DAD cihazı ile tayin etmişlerdir [73].

Baghban ve ark., su örneklerinde bulunan eser düzeydeki Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının manyetik katı faz ekstraksiyon ve dağıtıcı $S_{1V1}-S_{1V1}$ mikroekstraksiyon teknikleri kullanarak kantitatif olarak ekstraksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla, nanoboyutta tanecikler içeren yeni nesil manyetik $MoS_2-Fe_3O_4$ adsorbanını sentezleyerek su ve bitki yapraklarındaki ilgili analitlerini yüksek zenginleştirme faktörü Pb(II) ve Cu(II) için (sırasıyla 50 kat ve 35 kat) ile geri kazanımlarını gerçekleştirmişlerdir. Analitik parametrelerden; pH, çözücü miktarı, denge süresi, çalkalama süresi, elüent türü ve elüent hacmi, örnek hacmi gibi parametreleri optimize etmişlerdir. Pb(II) ve Cu(II) için gözlenebilirlik sınır değerleri (LOD) sırasıyla; $1.8 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $3.3 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiş, yapılan tüm analizler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) cihazında gerçekleştirilmiştir [74].

Ercan ve ark., su ve kahve çekirdeği örneklerindeki Cu(II) iyonlarının tayini için bir switchable çözücü temelli S_{1V1} faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir.

Geliştirilen bu yöntemde matriks eklemeli kalibrasyon tekniği kullanılmış ve Cu(II) ölçümleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirmişlerdir [75]. Soylak ve ark., karbamat fungusit sınıfından maneb (mangan etilenbis(ditiyokarbamat)) fungusitinin eser düzeyde gıda ve su örneklerinden ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir supramoleküler temelli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemini geliştirmişlerdir. Geliştirilen bu yöntemde maneb analitinin tayini UV-Vis spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir [76].

Yuvalı ve ark., biyolojik ve ilaç örneklerindeki gıda boyalarından eritrosinin (E 127) ayrılması için geliştirdikleri yeni sentez olan tetrabütil amonyum bromür/ 1-oktanol (1:2) hidrofobik derin ötektik çözücü temelli ultrasonik destekli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile eritrosin boyar maddesinin ayrılması ve zenginleştirilmesini gerçekleştirmişlerdir. Eritrosin analitlerinin ölçümlerinin UV-Vis spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir [77]. Çıtak ve ark., gıda ve su örneklerindeki kadmiyum analitlerinin geri kazanması için derin ötektik çözücü sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemini kullanarak kadmiyum tayinini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile kantitatif olarak gerçekleştirerek literatüre kazandırmışlardır. Geliştirdikleri bu yöntemi gıda ve su örneklerine uygulamışlardır [78].

Maria Asensio-Ramos ve ark., benzimidazol pestisitlerinden karbendazim, benomil, fuberidazol ve tiyabendazollerin mikroekstraksiyonlarını farklı toprak örneklerinden 1-oktanol kullanarak geliştirdikleri oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyonunu (HF-LPME) ile gerçekleştirmişlerdir. Analitlerin HF-LPME yöntemi uygulandıktan sonra analitik performansları incelendiğinde LOD değerleri; 0.001–6.94 ng g⁻¹ (S / N = 3) aralığında bulunmuştur [79].

Zhang ve arkadaşları, gerçek çevresel örneklerden organoklorlu pestisitlerin (OCP'ler) ekstraksiyonu için grafit oksit bazlı yeni SPME bazlı yeni bir yöntemle bakır bazlı metal organik kafesler (MOF-199) adsorbentini sentezlemişlerdir. Yöntemin optimizasyonu sonrasında, ilgili analitlerin LOD değerlerini 2.3-6.9 ng L⁻¹, ve ekstraksiyon verimlerini % 82.7–96.8 olarak belirlemişlerdir [80]. Li ve arkadaşlarının geliştirdiği yöntemde; yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile birlikte domateslerde karbamat pestisitlerin belirlenmesi için manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemini geliştirerek

uygulamışlardır. Optimum koşullar altında, yöntem 364-434 arasında yüksek zenginleştirme faktörleri elde edilmiştir [81].

Yalçinkaya ve arkadaşları, içme sularındaki kurşunu, nano alümina kaplı tek duvarlı karbon nanotüp içeren kolonda zenginleştirdikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, içme sularında ve maden suyu örneklerinde kurşun tayinine yönelik olarak uygulanmıştır. Ayrıca yöntemin doğruluğu, katkılı standart numune analizi ile kontrol edilmiştir. Örneklerdeki 0.2 mg kg^{-1} düzeyindeki kurşun %1 bağıl standart sapma ve %5 bağıl hata ile tayin edilmiştir [82].

Özcan, Fe (III), Cu (II), Mn (II) ve Pb (II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için çok duvarlı karbon nanotüp adsorbanı (MWCNT) mini kolona doldurmuş ve katı faz olarak kullanılmıştır. pH, örnek akış hızı ve hacmi, desorpsiyon çözeltisi türü ve engelleme yapan iyonların etkisi gibi deneysel parametreleri incelediği çalışmada pH 8 ve pH 10 aralığında Fe(III), Cu(II), Mn(II) ve Pb(II) iyonları kantitatif olarak MWCNT adsorplanmış ve ardından bu iyonlar 1.0 M HNO₃-aseton karışımı ile desorbe edilmiştir. 100 mL' lik çözelti kullanılarak elde edilen gözlenebilir sınırların değerleri, Fe(III) için $4.9 \mu\text{g L}^{-1}$, Cu(II) için $6.5 \mu\text{g L}^{-1}$, Mn(II) için $3.5 \mu\text{g L}^{-1}$ ve Pb(II) için $8.0 \mu\text{g L}^{-1}$ olup en yüksek zenginleştirme faktörü 20 olarak bulunmuştur [83].

Bisgin ve arkadaşları, katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanarak çeşitli gıda ve atık su örneklerinde bulunan allura red boyar maddesinin ayırma, zenginleştirme ve tayinini gerçekleştirmişlerdir. Amberlite XAD-1180 ve Amberlite XAD-16 reçinesi üzerinde tutunan Allura Red boyar maddesinin geri kazanmasını etkileyen analitik parametreleri optimize etmiştir [84].

Açikkapi ve arkadaşları, geliştirilen manyetik katı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile gıda ve su örneklerinde selenyum tayini gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla, polistiren-g-poliolenik asit-g-poliolenik glikol kopolimer (PoleS-PEG) adsorbanı sentezlemişlerdir. Selenyum tayini için elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) kullanılarak selenyum iyonlarının tayinini gerçekleştirmişlerdir. Adsorban üzerindeki selenyum iyonlarının dekantasyonu için neodimyum mıknatıs kullanılmıştır. pH, karıştırma süresi, elüent çözeltisi, adsorban miktarı, numune hacmi vb. gibi çeşitli

analitik parametreler optimize edilmiştir. Bazı katyonların ve anyonların selenyum geri kazanması üzerine matriks etkileri de incelenmiştir. Optimize edilmiş yöntem, doğal su ve gıda örneklerine başarıyla uygulanmıştır [85].



2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Kullanılan Cihazlar

Saf su cihazı: Deneysel çalışmalarda kullanılan ters osmos sistemi ile elde edilen saf suyun (18 MΩ cm, iletkenlik) üretimi için Milipore marka MiliQ-Direct 18 (Amerika) model saf su cihazı kullanılmıştır.

pH metre: Tampon çözelti ve model çözeltilerin pH ayarlamaları için WTW Profiline marka pH 3110 model (Almanya) pH metre cihazı kullanılmıştır.

Santrifüj cihazı: Yoğunluk farkına göre çözeltileri ayırmak için Nüve marka NF400 (Türkiye) model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

Ultrasonikasyon cihazı: Geniş yüzeyli titreşim özelliği sayesinde çözünürleştirmeyi hızlandıran Weightlab Instruments/ WF-W380a model (Türkiye) marka ultrasonikasyon cihazı, 30-80 °C aralığında termostatik olarak ayarlanabilen, süresiz çalışma ve 35 kHz frekans özellikleri deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Vorteks: 200-3000 RPM skalalı hız aralığı ile Fisherbrand Whirlimixer vorteksi (İngiltere) numune hazırlama işlemlerinde kullanılmıştır.

Analitik terazi: Tartımların hassas olarak gerçekleştirilebilmesi için 0.1 mg duyarlılıktaki Radwag AS220/C/2 marka/ model (Radwag Balances Scales brand, Polonya) analitik terazi kullanılmıştır.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi: Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma laboratuvarlarında yer alan AnalytikJena marka ContrAA800 model atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Dedektör olarak CCD (yük

birleştirilmiş dedektör) kullanılmaktadır. 100 µL numune enjeksiyonu ile geliştirilen mikroenjeksiyon sistemi kullanılarak Pb(II) absorpsiyon ölçümleri için yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynağına sahip alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Mikroenjeksiyon özelliğine sahip eser element tayini yapabilen bu analitik cihazın alev gazları hava ve asetildir. Asetilen yakıtı ve hava akış hızları sırasıyla 65 L/saat ve 400 L/saattir. Bu cihaz tüm uygulamalar için tek ışık kaynağı olarak tüm ilgili elementlerin tümü içindalga boylarında Xenon ark lambası mevcuttur. Tek ışın kaynağı, 300 W Xenon kısa ark lambası özelliğine sahip, kurşun tayini için ayarlanmış, çift prizma ve monokromatör içeren bir analiz cihazıdır. Pb(II) tayini için dalga boyu ve bant geçişi sırasıyla 217 nm ve 0.1 nm' dir. Absorpsiyon spektrumlarının 3 boyutlu görselleştirmesinin yanında gerçek eş zamanlı birçok elementin ölçümünü hızlı ardışık analiz özelliği sayesinde gerçekleştirebilmektedir. Pb(II) tayinleri optimize edilen parametreler sonrasında kalibrasyon yöntemine göre değerlendirilmiştir.

Hidrotermal sentez reaktörü: 200°C' ye kadar güvenli çalışma sıcaklığı, çalışma yüzey basıncı ≤ 3 Mpa sahip paslanmaz çelik dış kap ve PTFE kaplı Teflon iç kap ile adsorban sentezlenmiştir. Bu amaçla Toption Topt marka HT100 model hidrotermal sentez reaktörü kullanılmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Hidrotermal sentez ünitesi

Etüv: Adsorbent sentezi ve kurutma işlemleri için farklı sıcaklıklara ayarlanabilen Nüve marka FN 400 etüvü kullanılmıştır.

Kül fırını: 1300 °C lere ulaşabilen ısınma süresinin ayarlanabildiği kül fırını ile sentezlenen adsorbanın ısıl işlem uygulanarak kalsinasyonu gerçekleştirilmiş ve daha kararlı hale getirilmiştir.

Isıtıcı manyetik karıştırıcı: gıda örneklerinin uygun sıcaklıklarda çözünürleştirilmesi ve adsorban sentezi sırasında hem ısıtma hem karıştırma özelliklerinden dolayı MTOPS marka MS 300 HS model Isıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Mikro pipet: Deneysel çalışmalarda Nichipet EXII (Nichiryo) marka 10-100 µL, 100–1000 µL ve 1000–5000 µL otoklavlanabilir ayarlanabilen, kolayca kalibrasyonu yapılabilen ve kullanımı çok basit olan mikro pipetler tercih edilmiştir.

Fourier dönüşümlü Infrared spektrofotometresi (FTIR): (Thermo Nicolet 5700), bu tez çalışmasında sentezlenen $MgCo_2O_4$ adsorbanının yapısı içindeki fonksiyonel grupları dipol momenti sayesinde grafiği çekilerek, kimlik tanımlaması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (TAUM) bulunan Thermo Nicolet 5700 marka/ model FT-IR cihazından faydalanılmıştır.

X-Işını kırınım yöntemi (XRD), $MgCo_2O_4$ da yer alan her bir kristalin kendine özgü parmak izlerini atomik dizilimlerini temel alan X-ışınlarını karakteristik olarak kırması temelini esas almaktadır. Bu amaçla, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (TAUM) bulunan XRD-BRUKER AXS D8 ADVANC cihazı kullanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (SEM- EDX) cihazı (ZEISS Gemini 550) kullanılarak $MgCo_2O_4$ yüzey morfolojileri ve içeriğindeki C, O, Mg ve Co elementleri tanımlanmıştır. Bu amaçla, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (TAUM) yer alan ZEISS Gemini 550) marka/ model FE-SEM cihazından faydalanılmıştır.

2.2. Kimyasallar

Tüm deneysel adımlarda kullanılan reaktifler analitik saflıktır. Model çözeltilere uygulanan tüm seyreltmeler ters osmos sistemi ile elde edilen saf su ile yapılmıştır. Kurşun Pb(II) standardı, kobalt(II) nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), magnezyum nitrat heksahidrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sodyum mono fosfat heptahidrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), amonyum klorür (NH_4Cl), amonyak (NH_3), nitrik asit (HNO_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) kimyasalları, Merck firmasından (Darmstadt, Almanya) temin edilmiştir.

1000 ng mL⁻¹ Pb(II) stok çözeltisinden, 0.5 mL alındı ve 5 ng mL⁻¹ Pb(II)'lik bir ara stok solüsyonu elde etmek üzere 100 mL'ye ultra saf su ile seyreltildi. Model çözeltiler hazırlanırken bu Pb(II) ara stok çözeltisi kullanılmıştır.

pH 6.0 Tamponu: bir beher içerisinde 16.20 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 4.05 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tartılarak ultra saf suda çözülmüş ve kalibre edilmiş balon jodede 1000 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 6.5 Tamponu: yukarıda hazırlanmış olan pH 6.0 tamponundan bir miktar alınarak seyreltik HCl ve seyreltik NaOH yardımıyla pH 6.5'a ayarlanmıştır.

pH 7.0 Tamponu: pH 7.0 tamponu için, 12.44 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 10.67 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ultra saf suda çözülmüş ve kalibre edilmiş balon jodede 1000 mL' ye seyreltilmiştir. Seyreltik HCl ve seyreltik NaOH ile pH 7.0' a pH metre ile ayarlanmıştır.

pH 7.5 Tamponu: pH 7.0 tampon çözeltisinden bir miktar alınarak seyreltik HCl ve seyreltik NaOH ile pH 7.5'e pH metre ile ayarlanmıştır.

pH 8.0 Tamponu: 108 g NH_4Cl suda çözülmüş, üzerine 8 mL stok NH_3 eklenerek ters osmos sistemi ile elde edilen saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Seyreltik HCl ve seyreltik NaOH ile pH 8' e pH metre ile ayarlanmıştır.

TMDA-64.3 (katkılanmış göl suyu) sertifikalı referans maddesi National Water Research Institute of Canada (Burlington, ON, Kanada) ve IC-INCT-OBTL-5 (Oryantal

basma tütün yaprakları) sertifikalı referans maddesi Institute of Nuclear Technology and Chemistry in Warsaw (ICHTJ, Polanya) dan sağlanmıştır.

2.3. MgCo₂O₄ Sentezi

MgCo₂O₄ spinel sentezi, 0.95 g (4 mmol) (Co(NO₃)₂.6H₂O), 0.40 g (2.0 mmol) (Mg(NO₃)₂.6H₂O) ve 0.72 g (12.0 mmol) üre (CH₄N₂O) tartıldı ve 60 mL ultra saf su ilave edildi ve sırasıyla ultrasonik banyo ve manyetik karıştırıcıda yarım saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen pembe renkli çözelti, 80 mL'lik bir Teflon kaba aktarıldı ve paslanmaz çelik otoklav hidrotermal sentez ünitesine yerleştirildi. Daha sonra 120 °C'ye ayarlanmış etüve konularak 8 saat bırakıldı. 8 saatin sonunda etüvden çıkarılan hidrotermal sentez ünitesi oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiş ve kendi kendine Teflon kapak açılınca içindeki çözelti ve çökelek 4100 rpm'de santrifüj edildikten sonra çökelek 2 kez ultra saf su ve 2 kez etil alkol ile yıkanmış ve 70 °C' de tamamen kuruyana kadar yaklaşık 2 saat bekletilmiştir. Elde edilen MgCo₂O₄ adsorban, 350 °C'ye ayarlanmış bir kül fırınında 6 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur [92].

2.4. Katı Faz Mikroekstraksiyonu İle Pb(II) Ayırma ve Zenginleştirilmesi

Model çözeltileri hazırlamak için Pb(II) (0.25 µg) içeren 50 mL'lik konik tabanlı polipropilen vidalı kapaklı 121 °C' de 20 dakika süre ile otoklavlanabilen santrifüj tüpleri kullanıldı. Bu santrifüj tüplerine sentezlenen MgCo₂O₄ den 4 mg' ın katları şeklinde eklenmiş ve çözelti ultrasonik banyoda 10 dakika sonikasyona tabi tutularak süspanسیون çözeltisi hazırlanmıştır. Bu süspanse edilen çözeltilerden 1' er mL alınarak santrifüj tüplerine paylaştırılmış ve her tüpe 2'şer mL fosfat tamponu (pH 7.0) ile eklenmiştir ve ardından 10 mL'ye kadar ters osmos sistemi ile elde edilen saf su eklenerek 30 saniye boyunca vortekslenerek adsorban üzerinde Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Sulu fazdaki Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon performansını arttırmak için vorteksleme ile karıştırılan çözeltiler ultrasonik banyoda 3 dakika tekrar sonikasyona maruz bırakılmış ve yoğunluk farkına göre ayırım sağlamak için 4100 rpm'de 3 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Sulu faz/ üst faz dekante edilip uzaklaştırıldıktan sonra, adsorban üzerindeki Pb(II)'nin desorpsiyonu için 0.8 mL 0.25 M HNO₃ çözeltisi eklenerek 30 saniye vorteks ile karıştırıldıktan sonra elüsyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak tekrar 3 dakika santrifüj edilerek ve analiz edilecek Pb(II) içeriği yüksek olan sulu çözelti fazı, 0.45 µm gözenek boyutuna ve 25

mm çapa sahip Millipore şırınga membran filtre yardımı ile filtrelenmiştir. Son çözeltide Pb(II) derişimleri alevli AAS ile tayin edilmiştir. Geliştirilen KFME yönteminin şematik diyagramı Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Şekil 2.3'de ise laboratuarda KFME çalışmaları verilmiştir.



Şekil 2.2. Geliştirilen KFME yönteminin şematik diyagramı



Şekil 2.3. KFME çalışmaları

2.5. Gerçek Örnek Analizleri

TMDA-64.3 (katkılanmış göl suyu) CRM ve doğal su örnekleri direkt olarak geliştirilen yöntem uygulandıktan sonra analiz edilmiştir. IC-INCT-OBTL-5 (Oryantal basma tütün yaprakları) CRM ve tütün, sarımsak, ton balığı 1 ve 2, siyah çay, kefir örnekleri nitrik asit ile tamamen kuruyana kadar ısıtılmış sonrasında nitrik asit/ hidrojen peroksit (1:1) eklenerek tekrar ısıtılarak çözünürleştirilmiştir. Ters osmos sistemi ile elde edilen saf su ile seyreltilen örneklere geliştirilen yöntem uygulanmıştır.



3. BÖLÜM

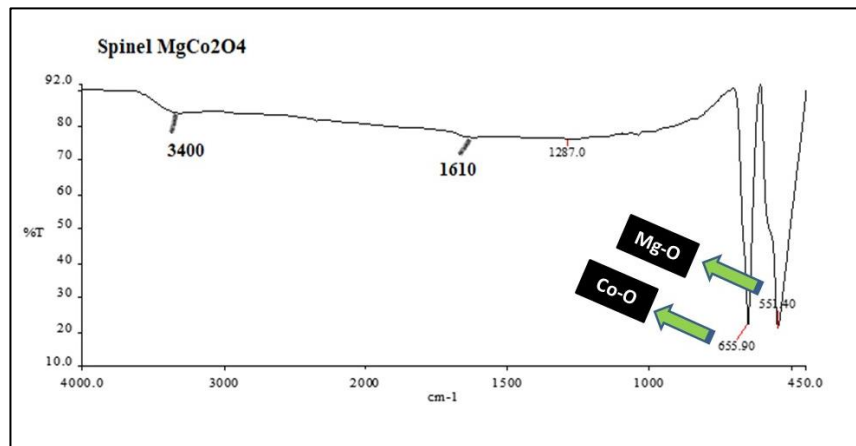
BULGULAR

3.1. MgCo₂O₄ 'un Karakterizasyonu

Sentezlenen spinel metal oksit MgCo₂O₄ ın karakterizasyonu ile yüzey yapısının belirlenmesi için Fourier Dönüştürülmü Infrared Spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu (SEM ve EDX) ve X Işınları toz kırınımı (XRD) kullanılmıştır.

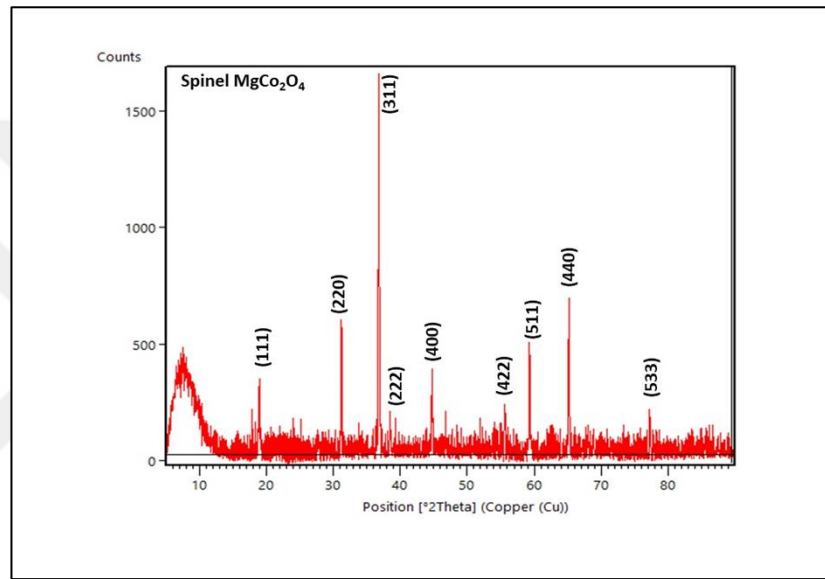
FT-IR analizleri, Adsorplanan su moleküllerine O-H germe ve eğilme titreşimlerinde 3420 cm⁻¹ ve 1610 cm⁻¹ dalga sayılarındaki bantlar net olarak belirlenmiştir [50]. 1250 ve 1300 cm⁻¹'e yakın bantlar, MgCo₂O₄ nanoliflerinin yüzey bölgesindeki atmosferik CO₂ molekülünden kaynaklanmaktadır [51].

MgCo₂O₄ yapısı FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. MgCo₂O₄ FT-IR spektrumları Şekil 3.1' de gösterilmiştir. Sırasıyla 551 cm⁻¹ ve 655 cm⁻¹'de Mg-O ve Co-O metal iyonlarının germe titreşimleri, oksijen tarafından oktahedral koordineli iki güçlü adsorpsiyon bandı olarak görünür. Bu veriler literatür verileri ile uyum göstermektedir. [52].



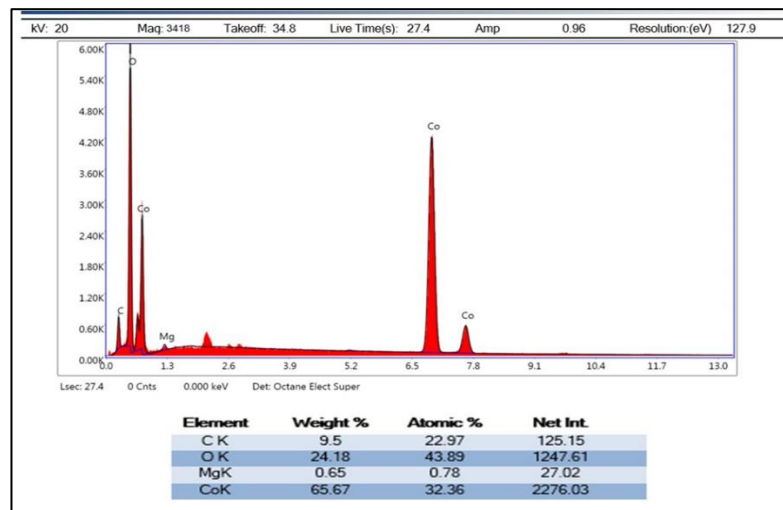
Şekil 3.1. MgCo₂O₄ 'nın FT-IR spektrumu

XRD analizleri, Sentezlenen malzemenin, $MgCo_2O_4$ 'ün spinel oksit fazı ve saflığı, X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak araştırıldı. $MgCo_2O_4$ örneklerinin XRD desenleri Şekil 3.2'de gösterilmiştir [53]. $2\theta=19.035, 31.325, 36.813, 38.640, 44.788, 55.591, 59.243, 65.254, 77.441$ 'deki kırınım zirveleri, aşağıdaki spinel oksit HKL düzlemleriyle ifade edilir. (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) ve (533), aynı $MgCo_2O_4$ spinel fazının Bragg piklerine aittir. XRD verilerinin standart verilerle uyumlu olduğu kanıtlanmıştır (JCPDS No. 81-0670).



Şekil 3.2. $MgCo_2O_4$ spinelinin XRD spektrumu

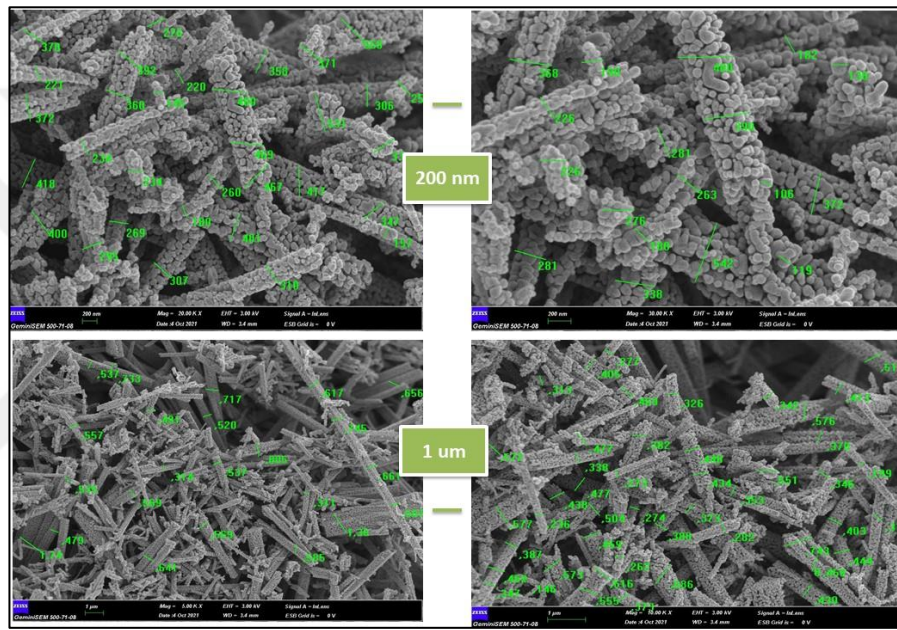
SEM ve EDX analizleri, EDX'e dayalı yaklaşımda Mg, C, O, Co, 'nin atomik yüzdeleri sırasıyla %0.65, %9.5, %24.2 ve %65.7 olarak Şekil 3.3 de belirlenmiştir.



Şekil 3.3. $MgCo_2O_4$ 'nın SEM-EDX verileri

Şekil 3.4' de görüldüğü gibi, SEM görüntülerinin farklı büyütme oranlarında (5.00 KX-30.00 KX), $MgCo_2O_4$ 'ün morfolojisinin granüler pullar, dairesel küçük kümeler ve mısır koçanlarına benzer nanoyapıları Image Pro Plus 6.0 programı ile karakterize edilmiş, şekillerin çaplarının 100-500 nm boyutlarında olduğu tesbit edilmiştir.

Sonuç olarak, farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak karakterize edilen $MgCo_2O_4$ adsorbanının, literatürdeki yapılar ile karşılaştırılarak başarılı bir şekilde sentezlendiği kanıtlanmıştır.



Şekil 3.4. $MgCo_2O_4$ 'nın SEM görüntüleri

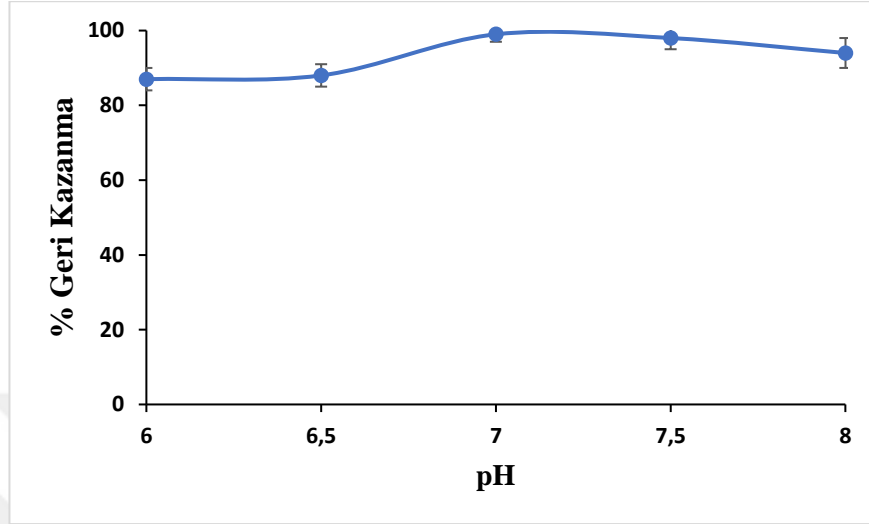
3.2. Optimizasyon Çalışmaları

$MgCo_2O_4$ karakterize edildikten sonra eser düzeydeki Pb(II) iyonlarının katı faz ekstaksiyonu ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için adsorban olarak kullanılmıştır. Aşağıda geliştirilen ayırma zenginleştirme yönteminin analitik parametrelerinin optimizasyon basamakları anlatılmıştır.

3.2.1. pH' ın etkisi

pH'ın optimizasyonu, eser Pb (II) analitinin $MgCo_2O_4$ 'e adsorpsiyonu için çok önemlidir. Ayırma-geri kazanma grafiği, model çözeltinin farklı pH'ına sahip tampon ortamlarında (pH 6-8) oluşturulmuştur (Şekil 3.5). pH 7.0'da % 99 geri kazanma değeri

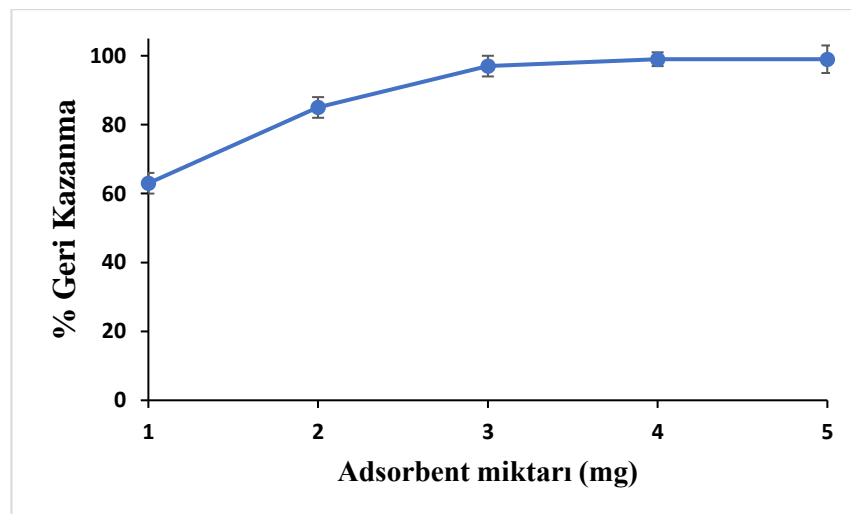
ile kantitatif Pb(II) geri kazanılmıştır. Kurşun (II) iyonlarının $MgCO_2O_4$ üzerinde adsorpsiyonu, spinel adsorban yüzeyi ile fiziksel etkileşimi ile ilgilidir.



Şekil 3.5. pH'ın Pb(II)'nin geri kazanma üzerindeki etkisi (Adsorban miktarı: 4 mg, Elüent: 0.8 mL 0.25 M HNO_3 , Vorteks süresi: 30 saniye, Numune hacmi: 10 mL, N=3)

3.2.2. $MgCO_2O_4$ miktarının geri kazanma üzerine etkisi

$MgCO_2O_4$ miktarının Pb (II) analitinin geri kazanma üzerindeki etkisi, model çözeltilerine 1-5 mg arasında eklenerek ve katı faz ekstraksiyon prosedürü uygulanarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Kantitatif geri kazanma sonuçları 3 mg adsorban miktarından sonra gözlemlenmiştir. Bu nedenle, optimum adsorban miktarı olarak 4 mg olarak belirlenmiştir.



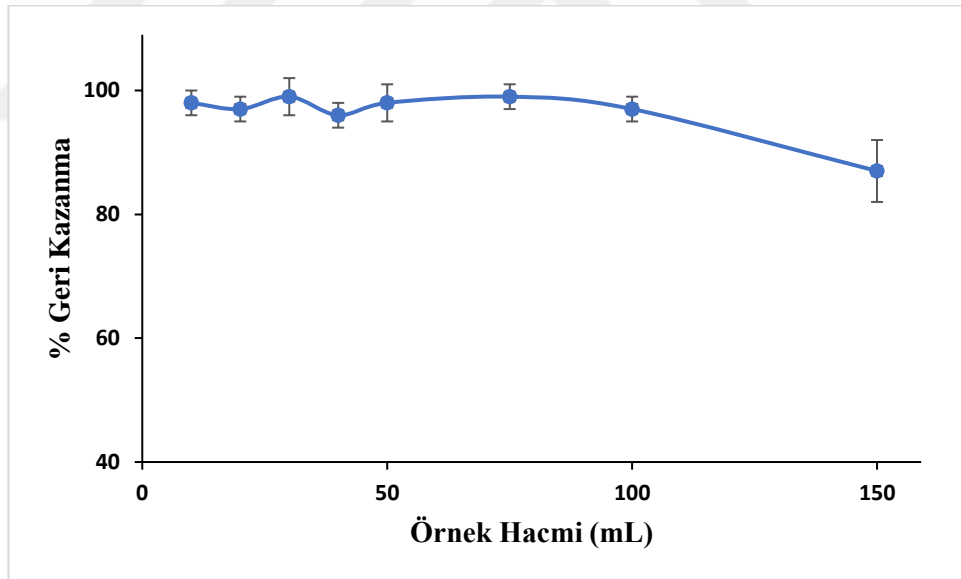
Şekil 3.6. Adsorban miktarının Pb(II) geri kazanma üzerine etkisi (pH: 7.0, Eluent: 0.8 mL 0.25 M HNO_3 , Vorteks süresi: 30 saniye, Numune hacmi: 10 mL, N=3)

3.2.3. Vorteks süresinin etkisi

Vorteksleme süresinin Pb(II) iyileşmesi üzerine etkisi 10-120 saniye aralığında araştırılmıştır. Kantitatif geri kazanmalar (%97-100) 10-120 saniye aralığındaki tüm karıştırma sürelerinde elde edildi ve kalan diğer tüm parametreler için 30 saniye vorteks süresi kullanıldı.

3.2.4. Örnek Hacmi

Numune hacminin belirlenmesi için 10-150 mL arasında model çözeltiler hazırlanmış ve numune hacminin Pb(II) geri kazanma üzerindeki etkileri incelendiğinde 100 mL'ye kadar nicel geri kazanma sonuçları (%>95) elde edilmiştir. Sonuç olarak, geliştirilen SPE yöntemi maksimum 100 mL'lik bir numune hacmine uygulanabilir olması (Şekil 3.7) ve $MgCO_2O_4$ üzerine adsorbe edilen Pb (II) elüsyonu için en düşük elüent hacmi 0.8 mL olarak belirlendiğinden zenginleştirme faktörü 125 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.7. Örnek hacminin Pb(II) geri kazanma üzerine etkisi (pH: 7.0, Adsorban miktarı: 4 mg, Eluent: 0.8 mL 0.25 M HNO_3 , Vorteks süresi: 30 saniye, N=3)

3.2.5. Elüent Derişimi

MgCo₂O₄ spinel üzerine optimum koşullar altında adsorbe edilen Pb(II)'nin elüsyonu için 0.25 M-3.0 M HNO₃ çözeltileri kullanılmış ve 0.25 M HNO₃ derişiminde bile Pb(II) için kantitatif geri kazanma sonuçları elde edilmiştir.

3.2.6. Yabancı İyon Etkisi

Matriks etkisi, ortamda bulunan değişik iyonların analit tayininde yaptıkları olumsuz etkilerdir [55-64]. Matris iyonlarının geliştirilen katı faz ekstraksiyonunda Pb(II) analitinin kantitatif geri kazanma üzerine etkileri Tablo 3.1' de verilmiştir. Bu amaçla 1A alkali metallerin, 2A grubu alkali toprak metallerinin ve 3B grubu geçiş metallerinin Pb(II) iyonları üzerindeki etkileri incelendiğinde, FAAS analizleri ile belirli konsantrasyonlara kadar herhangi bir bozucu etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 3.1. Pb(II) geri kazanmada yabancı iyonların tolerans sınırı (pH:7, adsorbent miktarı: 4 mg, vorteks süresi: 30 s, numune hacmi: 10 mL, N=3)

Yabancı iyon	Tuz	Derişim, µg mL ⁻¹	%Geri Kazanma
Na ⁺	NaCl	1000	98±5 ^a
K ⁺	KCl	5000	103±3
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	2500	100±3
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	5	105±3
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	5	101±2
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	5	99±4
Cu ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	5	102±2

^a ortalama± standart sapma

3.2.7. Adsorpsiyon Kapasitesi

pH 7.0' da 10.0 µg Pb iyonu içeren çözeltiliye 4 mg MgCo₂O₄ eklendi ve 10 mL'ye kadar ters osmos sistemi ile elde edilen saf su ilave edildi. Elde edilen çözeltili 20°C'de 30 saniye boyunca vortekslendi ve 3 dakika boyunca 4100 rpm'de santrifüj edildi. Zenginleştirme sonrası çözeltilerdeki analit konsantrasyonları alev atomik absorpsiyon spektrometrisi ile belirlendi. Bu işlem artan derişimlerde Pb(II) analit derişimleri için üçer kez tekrarlandı ve adsorpsiyon kapasitesi 2.38 mg g⁻¹ olarak saptandı.

3.3. Analitik Performans

Zenginleştirme olmadan kurşun için doğrusal dinamik aralık, kalibrasyon denklemi ve regresyon katsayısı $0.25-5 \text{ mg L}^{-1}$, $y = 0.0151x-0.0007$ idi; (y: absorbanstır ve x: sırasıyla kurşun konsantrasyonu) ve 0.9971'dir. Zenginleştirme sonrası kurşun için doğrusal dinamik aralık, kalibrasyon denklemi ve R^2 sırasıyla, $4-40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $y = 1.653x-0.0021$ ve 0.9943 olarak belirlenmiştir. y absorbanstır, x kurşun derişimi ve R^2 ise korelasyon katsayısıdır.

Bağıl standart sapma %5' den daha az olarak belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), ortalama % Pb(II) geri kazanma ve zenginleştirme faktörü (EF) ve ön deriştirme faktörü (PF) dahil olmak üzere yöntemin analitik performansı ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 3.2'de özetlenmiştir. LOD ve LOQ, sırasıyla $\text{LOD} = (3 \cdot \text{ss}/m)/\text{PF}$ ve $\text{LOQ} = (10 \cdot \text{ss}/m)/\text{PF}$ olarak tanımlanır (ss, en az 11 kör numunesinin standart sapması, m ise kalibrasyon grafiği eğimidir) geliştirilen yöntemin uygulanmasıyla belirlenen standart sapma). PF değeri ise çalışılabilecek maksimum numune hacmi ile nihai elüent hacminin oranı ile hesaplanmıştır. PF, 125 olarak hesaplandı. Zenginleştirme faktörü (EF), zenginleştirme uygulanarak geliştirilen KFME yönteminin eğimi / zenginleştirme olmadan kalibrasyon grafiğinin eğiminin birbirine oranı ile 117 olarak hesaplandı. $(\text{EF}/\text{PF}) \times 100$ hesabı ile ekstraksiyon verimliliği % 93.6 olarak saptanmıştır.

Tablo 3.2. Geliştirilen KFME-FAAS yöntemine ait analitik performans verileri

Gözlenebilme sınırı (LOD), (n=11)	0.39 $\mu\text{g L}^{-1}$
Tayin sınırı (LOQ)	1.30 $\mu\text{g L}^{-1}$
Ön deriştirme faktörü (PF)	125
Zenginleştirme faktörü (ZF)	117
Ekstraksiyon verimi, %	93.6

3.4. Sertifikalı referans madde analizleri

TMDA-64.3 (katkılanmış göl suyu) sertifikalı referans maddesine geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yöntemi direk olarak uygulanmıştır. Sonuç Tablo 3.3'de verilmiştir.

IC-INCT-OBTL-5 (Oryantal basma tütün yaprakları) sertifikalı referans maddesi ise Bölüm 2.5’de verilen çözünürleştirme yöntemi ile çözünürleştirildikten sonra geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Bu deneylere ait sonuç Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3’den görüleceği gibi her iki sertifikalı referans madde için de sertifikalı değerler ile yöntem uygulandıktan sonra bulunan değerler birbiri ile uyum halindedir. Bu da geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yönteminin doğruluğunu göstermesi açısından önemlidir.

Tablo 3.3. Geliştirilen KFME-FAAS yöntemini kullanarak sertifikalı referans materyalin (SRM) analizi (N=3)

Sertifikalı Referans Malzeme	Sertifika değeri, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g L}^{-1}$	% Geri Kazanma
TMDA-64.3 (katkılanmış göl suyu)	279±22 ^a	257±4	92±4
	Sertifika değeri, mg kg^{-1}	Bulunan, mg kg^{-1}	%Geri Kazanma
IC-INCT-OBTL-5 (Oryantal basma tütün yaprakları)	2.01±0.31 ^a	1.91±0.28	95±2

^a Ortalama ± Standart sapma

3.5. Geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yönteminin Gerçek örnek uygulamaları

Geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yöntemi, Kayseri’den toplanan çeşitli gıda ve su örneklerine uygulanmıştır. Su örneklerine geliştirilen yöntem doğrudan uygulanmıştır. Sonuçlar **Tablo 3.4**'de verilmiştir.

Tablo 3.4. Geliştirilen SPME yönteminin doğal su örneklerine ekleme-geri kazanma ile uygulanarak elde edilen Pb(II) geri kazanmaları (N=3)

İncesu Su		
Eklenen, ng mL⁻¹	Bulunan, ng mL⁻¹	% Geri Kazanma
0	BDL ^a	-
0.5	0.46±0.05 ^b	92
0.75	0.71±0.11	95
Endüstriyel Atık Su		
Eklenen, ng mL⁻¹	Bulunan, ng mL⁻¹	% Geri Kazanma
0	BDL ^a	-
0.5	0.52±0.04 ^b	104
0.75	0.76±0.12	101
1.25	1.24±0.14	99
Pınarbaşı Göl Suyu		
Eklenen, ng mL⁻¹	Bulunan, ng mL⁻¹	% Geri Kazanma
0	BDL ^a	-
0.5	0.48±0.07 ^b	96
0.75	0.73±0.14	97
Akdeniz Deniz Suyu		
Eklenen, ng mL⁻¹	Bulunan, ng mL⁻¹	% Geri Kazanma
0	BDL ^a	-
0.75	0.73±0.17 ^b	97
1.25	1.24±0.15	99

^aTayin sınırının altında, ^bOrtalama ± Standart sapma

Katı gıda örnekleri Bölüm 2.5'de verilen çözünürleştirme yönteminden sonra, geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yöntemi bu örneklerle uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.5'de verilmiştir.

Tablo 3.5. Geliştirilen KFME yönteminin gıda numunelerine ekleme-geri kazanma ile uygulanarak elde edilen Pb(II) % geri kazanmaları (N=3)

Tütün		
Eklenen, $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g g}^{-1}$	% Geri Kazanma
0	BDL ^a	-
0.5	0.52±0.07 ^b	104
0.75	0.78±0.09	104
1.25	1.28±0.11	102
Sarımsak		
Eklenen, $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g g}^{-1}$	% Geri Kazanma
0	BDL ^a	-
0.5	0.48±0.08 ^b	96
0.75	0.74±0.10	99
Ton Balığı-1		
Eklenen, $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g g}^{-1}$	% Geri Kazanma
0	BDL ^a	-
1.35	1.32±0.11 ^b	98
2	2.08±0.64	104
Ton Balığı-2		
Eklenen, $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g g}^{-1}$	% Geri Kazanma
0	0.33±0.02 ^b	-
0.5	0.82±0.05	98
1	1.30±0.14	97
2	2.43±0.16	105
Siyah Çay		
Eklenen, $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g g}^{-1}$	% Geri Kazanma
0	BDL ^a	-
1.25	1.20±0.12 ^b	96
2.50	2.57±0.23	103
Kefir		
Eklenen, $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g g}^{-1}$	% Geri Kazanma
0	0.12±0.02 ^b	-
0.125	0.25±0.03	104
0.25	0.36±0.04	96
0.5	0.64±0.09	104

^a Tayin sınırının altında, ^bOrtalama ± Standart sapma

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Tartışma

Eser elementlerin hassas ve doğru olarak tayin edilmesinde tercih edilen ayırma-zenginleştirme yöntemlerinin amacı, cihazların dedektörlerinin tayin sınırlarının üzerinde analiz yapabilmek ve analitin karmaşık matriks ortamında seçimli olarak ayrılmasıdır. Kurşunun yüksek doğruluk ve hassasiyetle belirlenmesi genellikle matrislerin farklı ortamlarında nicel olarak (>%90) ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir KFME yöntemi sunulmuştur. Bu çalışmada, Pb(II) iyonlarının $MgCO_2O_4$ üzerindeki katı faz ekstraksiyonu ayırma-zenginleştirme çalışmaları için, Pb(II) iyonlarının sadece 4 mg adsorban ile kantitatif olarak adsorbe edilmiş, sonrasında 0.25 M 0.8 mL HNO_3 ile desorbe edilmiştir.

Tablo 3.3'den görüleceği gibi TMDA-64.3 (katkılanmış göl suyu) ve IC-INCT-OBTL-5 (Oryantal basma tütün yaprakları) sertifikalı referans maddeleri için sertifikalı değerler ile yöntem uygulandıktan sonra bulunan değerler birbiri ile uyum halindedir. Bu da geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yönteminin doğruluğunu gösteren önemli bir noktadır.

Geliştirilen yöntem Kayseri ve diğer şehirlerden toplanan doğal su ve gıda örneklerine uygulanmıştır. Sonuçlar su örnekleri için Tablo 3.4'de ve katı gıda örnekleri için Tablo 3.5'de verilmiştir.

Literatürde katı faz ekstraksiyon/mikro ekstraksiyon yöntemleri ve Pb(II) ayırma-zenginleştirme çalışmalarında (Tablo 4.1) geliştirilen KFME yönteminin çok düşük LOQ ($1.30 \mu g L^{-1}$)değeri ve adsorban miktarı (4 mg) gibi özelliklerinden dolayı diğer çalışmalara göre daha üstün olduğu görülmektedir. Yüksek zenginleştirme faktörü (125

kat) ile ve çevre dostu KFME çalışması geliştirilmiştir. Görüldüğü gibi geliştirilen KFME yöntemi basit, hızlı, ekonomik ve çevre dostu olmasının yanı sıra entegre olduğu FAAS ölçüm sisteminin kolay kullanımı ve bulunabilirliği gibi birçok avantajlara sahiptir.



Tablo 4.1. Pb(II) için KFE ve KFME yöntemleri ile ayırma-zenginleştirme çalışmalarının karşılaştırılması

Adsorbent	Yöntem	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Adsorbent Miktarı (mg)	EF ^a /PF ^b	Analiz Cihazı	Matriks	Referans
MoS ₂ -rGO composite	KFE	2.11	25	90	FAAS	İdrar, tükürük ve nehir suyu örnekleri	[67]
Mg-Al-AHNDALDH Çift tabakalı hidroksit ile 4-amino-5- hidroksil-2.7-naftalindisülfonik asit tabakalara arası monosodium tuzu	USE-AA-D-SPE Santrifüjsüz ultrasonik ve hava çalkalamalı destekli dağıtıcı katı faz ekstraksiyon	6.67	25	40	Mikro örnekleme-FAAS	İdrar, kan, saç tükürük ve çeşme suyu örnekleri	[68]
CuCo ₂ O ₄	d-KFE	19.6	100	25	FAAS	Çeşme suyu, göl suyu, yeraltı suyu, tütün, soğan tozu örnekleri	[69]
Manyetik Zincon-Si kaplı nanopartikül	MKFE ^e	20.0	-	200	GFAAS ^h	İçme suyu örnekleri	[70]
Fe@Ag@DMG Fe@Ag@dimerkaptobenzen	MKFE ^e	-	40	179	HPLC-ICP-MS	Çevresel su örnekleri	[71]
Biyobozunur PHB-DEA: polihidroksibütirat dietanolamin	KFE	1.39	500	100	FAAS	Mısır, patates cips, kimyon, peynir, yumurta, conserve balık, fasulye yahnisi, tavuk, siyah çay, yeşil çay, ıspanak, pirinç ve et örnekleri	[72]
Manyetik selüloz nanopartikül	MKFE	29.7	40	15	FAAS	Çay ve su örnekleri	[73]
Tek kristal ortorombik Bi ₂ WO ₆ nanomateryali	Vorteks destekli KFE	20	35	50	FAAS	Nar ve su örnekleri	[93]
g-C ₃ N ₄ -SnFe ₂ O ₄ -TPED Manyetik grafit karbon nitrür (g-C ₃ N ₄ - SnFe ₂ O ₄) modifiye edilmiş N-[3-(trimethoxysilyl)propyl] etilendiamin	UA-M-D- μ SPE Ultrasonik destekli manyetik dağıtıcı mikro katı faz ekstraksiyon	0.10	5.55	-	FAAS	Su, balık, et, soğan ve marul	[94]
Karbon malzeme kaplı manyetik nanopartikül	MKFE	0.11	200	37.5	ICP-MS	Su örnekleri, patlıcan, domates, soğan ve sarımsak	[95]
MgCo ₂ O ₄ spinel metal oksit	KMFE	1.30	4	125	FAAS	Atık su, içme suyu, göl suyu, deniz suyu, tütün, sarımsak ve ton balığı örnekleri	Bu çalışma

EF^a: Zenginleştirme faktörü, / PF^b: Ön deriştirme faktörü

4.2. Sonuç ve Öneriler

Eser düzeydeki Pb(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için $MgCo_2O_4$ spinel metal oksidinin katı faz adsorban olarak kullanıldığı bir katı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. pH, adsorban miktarı, vorteks süresi, eluent tipi ve hacmi optimize edildikten sonra yöntem gerçek örneklerle uygulanmıştır. Bu tez çalışması, düşük miktarda adsorban, kısa sürede adsorpsiyon, düşük derişim ve hacimde desorpsiyon, yüksek zenginleştirme faktörü ve birçok doğal su ve gıda örneğine uygulanabilirliği ile katı faz mikroekstraksiyon alanında araştırmacılara farklı bakış açıları kazandıracaktır.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar;

M. Soylak, M. Alasaad, O. Ozalp, Fabrication and Characterization of $MgCo_2O_4$ for Solid Phase Extraction of Pb(II) from Environmental Samples and Its Detection with High-resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS-FAAS), *Microchemical Journal*, 178, 107329 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.microc.-2022.107329>, başılmıştır.

KAYNAKÇA

1. Freeland-Graves, J. H., Sanjeevi, N., Lee, J. J. 2015. Global perspectives on trace element requirements. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, (31):** 135-141.
2. Solayman, M., Islam, M. A., Paul, S., Ali, Y., Khalil, M. I., Alam, N., Gan, S. H. 2016. Physicochemical properties, minerals, trace elements, and heavy metals in honey of different origins: a comprehensive review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, (15):**219-233.
3. Rech, M., To, L., Tovbin, A., Smoot, T., Mlynarek, M. 2014. Heavy metal in the intensive care unit: a review of current literature on trace element supplementation in critically ill patients. **Nutrition in clinical practice, (29):** 78-89.
4. Leland, H. V., Luoma, S. N., Elder, J. F., Wilkes, D. J. 1978. Heavy metals and related trace elements. **Journal (Water Pollution Control Federation),** 1469-1514.
5. Tuzen, M., Silici, S. İ. B. E. L., Mendil, D., Soylak, M. 2007. Trace element levels in honeys from different regions of Turkey. **Food chemistry, (103):** 325-330.
6. Martínez-Sánchez, M. J., García-Lorenzo, M. L., Pérez-Sirvent, C., Bech, J. 2012. Trace element accumulation in plants from an aridic area affected by mining activities. **Journal of geochemical exploration, (123):**8-12.
7. Versieck, J., McCall, J. T. 1985. Trace elements in human body fluids and tissues. **CRC Critical reviews in clinical laboratory sciences, (22):** 97-184.
8. Lucas Jr, H. F., Edgington, D. N., Colby, P. J. 1970. Concentrations of trace elements in Great Lakes fishes. **Journal of the fisheries board of canada, (27):** 677-684.
9. Doğan M. Sağlıklı Yaşamın Kimyası. **Popüler bilim dergisi, (2002):** 32–36.
10. Parsons PJ, Barbosa FJr. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine. **Spectrochimica acta, 2007; B(62):**992–1003.
11. Almond, H. 1953. Field method for determination of traces of arsenic in soils. **Analytical chemistry, (25):** 1766-1767.

12. Qi, H., Jiang, L., Jia, Q. 2021. Application of magnetic solid phase extraction in separation and enrichment of glycoproteins and glycopeptides. **Chinese chemical letters**, (32): 2629-2636.
13. Hawkes, S. J. 1997. What is a heavy metal. **Journal of chemical education**, (74): 1374.
14. Tuzen, M., Soylak, M. 2009. Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations. **Journal of hazardous materials**, (162): 724-729.
15. Çiçek, A., Kopal, A. S., Aslan, A., Yazici, K. E. N. A. N. 2007. Accumulation of heavy metals from motor vehicles in transplanted lichens in an urban area. **Communications in soil science and plant analysis**, (39): 168-176.
16. Joint, W. H. O., World Health Organization. 2007. Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution (No. EUR/06/5067592). World Health Organization. Regional Office for Europe.
17. İslamoğlu, A. H., Kahvecioğlu, T., Bönce, G., Gedik, E., Güneş, F. 2021. Determination of heavy metals in some fruits, vegetables and fish by ICP-MS. **Eurasian journal of food science and technology**, (5): 67-76.
18. John H, Duffus, Howard GJ., 1996. Worth, Fundamental Toxicology for Chemists. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge.
19. Mentese, S., Böbrek, O. 2020. Madencilik Faaliyetlerinin Topraktaki Ağır Metaller (As, Cd, Co, Fe ve Ni) Üzerine Etkisi: Orhaneli ve Büyükorhan (Bursa) Örneği. **Ege Coğrafya Dergisi**, (29): 45-56.
20. Çağlarırnak, N., Hepçimen, A. Z. 2010. Ağır Metal Toprak Kirliliğinin Gıda Zinciri ve insan Sağlığına Etkisi. **Akademik Gıda**, (8): 31-35.
21. Graeme, K. A., Pollack Jr, C. V. 1998. Heavy metal toxicity, part II: lead and metal fume fever. **The Journal of emergency medicine**, (16): 171-177.
22. Darwish, W. S., Hussein, M. A., El-Desoky, K. I., Ikenaka, Y., Nakayama, S., Mizukawa, H., Ishizuka, M. 2015. Incidence and public health risk assessment of toxic metal residues (cadmium and lead) in Egyptian cattle and sheep meats. **International food research journal**, (22): 20-24.

23. Çelebi, H., Gök, G., Gök, O. 2020. Adsorption capability of brewed tea waste in waters containing toxic lead (II), cadmium (II), nickel (II), and zinc (II) heavy metal ions. **Scientific reports**, (10): 1-12.
24. Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Akutagawa, J., Tanada, S. 2005. Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. **Journal of Colloid and interface Science**, (281): 56-61.
25. Needleman, H. L. 1999, February. History of lead poisoning in the world. In International conference on lead poisoning prevention and treatment, Bangalore.
26. Yapıcı, G., Günay, C. A. N., Şahin, Ü. 2002. Çocuklarda asemptomatik kurşun zehirlenmesi. **Cerrahpaşa Tıp Dergisi**, 33(3).
27. La, D. D., Thi, H. P. N., Nguyen, T. A., Bhosale, S. V. 2017. Effective removal of Pb (II) using a graphene@ ternary oxides composite as an adsorbent in aqueous media. **New Journal of Chemistry**, (41): 14627-14634.
28. Hayes EB, McElvaine MD, Orbach HG, Fernandez AM, Lyne S, Matte TD. Long term trends in blood lead levels among children in Chicago: Relationship to air lead levels. **Pediatrics**. 1994; (93): 195-200.
29. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. 2003. Metallerin çevresel etkileri-I. **Metalurji Dergisi**, (136), 47-53.
30. Kaplan, I. R., Galperin, Y., Lu, S. T., Lee, R. P. 1997. Forensic environmental geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time. **Organic geochemistry**, (27): 289-317.
31. Hrubá, F., Strömberg, U., Černá, M., Chen, C., Harari, F., Harari, R., ... Bergdahl, I. A. 2012. Blood cadmium, mercury, and lead in children: an international comparison of cities in six European countries, and China, Ecuador, and Morocco. **Environment international**, (41): 29-34.
32. Xu, J., Sheng, L., Yan, Z., Hong, L. 2014. Blood lead and cadmium levels in children: A study conducted in Changchun, Jilin Province, **China paediatrics child health**, (19): 73-76.
33. Özbolat, G., Abdullah, T. U. L. İ. 2016. Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. **Arşiv kaynak tarama dergisi**, (25): 502-521.

34. Demir, E., Yalçın, H. 2014. Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. **Türk bilimsel derlemeler dergisi**, (2): 70-79.
35. İlker, İ. N. A. N., Akbulut, İ., Aslan, E. (2018). Enerji Sorununun Çözümünde Yenilenemez Ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Yeri ve Önemi. **Türk dünyası araştırmaları**, (120): 11-40.
36. Duran, C., Gundogdu, A., Bulut, V. N., Soylak, M., Elci, L., Sentürk, H. B., Tüfekci, M. 2007. Solid-phase extraction of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). **Journal of hazardous materials**, (146): 347-355.
37. Marcinkowska, M., Barańkiewicz, D. 2016. Multielemental speciation analysis by advanced hyphenated technique–HPLC/ICP-MS: A review. **Talanta**, (161): 177-204.
38. Ince, M., Kaplan Ince, O., Onal, A. 2018. Response surface modeling for Pb (II) removal from alcoholic beverages using natural clay: process optimization with box Behnken experimental design and determination by electrothermal AAS. **Atomic spectroscopy**, (39): 242-250.
39. Sohrabi, M. R., Matbouie, Z., Asgharinezhad, A. A., Dehghani, A. 2013. Solid phase extraction of Cd (II) and Pb (II) using a magnetic metal-organic framework, and their determination by FAAS. **Microchimica acta**, (180): 589-597.
40. Yılmaz, V., Hazer, O., Kartal, Ş., 2013. Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper (II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS. **Talanta**, (116): 322-329.
41. Habila, M. A., ALOthman, Z. A., Yılmaz, E., Soylak, M. 2018. Activated carbon cloth filled pipette tip for solid phase extraction of nickel (II), lead (II), cadmium (II), copper (II) and cobalt (II) as 1. 3. 4-thiadiazole-2. 5-dithiol chelates for ultra-trace detection by FAAS. **International journal of environmental analytical chemistry**, (98): 171-181.
42. Soylak, M., Erbas, Z. 2018. Vortex-assisted magnetic solid phase extraction of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) on the Nitroso–R salt impregnated magnetic

- Ambersorb 563 for their separation, preconcentration and determination by FAAS. **International journal of environmental analytical chemistry**, (98): 799-810.
43. Wang, Y., Liu, Y., Han, J., Wang, L., Chen, T., Ni, L. 2015. Selective extraction and preconcentration of trace lead (II) in medicinal plant-based ionic liquid hollow fiber liquid phase microextraction system using dicyclohexyl-18-crown-6 as membrane carrier. **Analytical methods**, (7): 2339-2346.
44. Naushad, M., Mittal, A., Rathore, M., Gupta, V. 2015. Ion-exchange kinetic studies for Cd (II), Co (II), Cu (II), and Pb (II) metal ions over a composite cation exchanger. **Desalination and water treatment**, (54): 2883-2890.
45. Soylak, M., Unsal, Y. E., Kizil, N., Aydin, A. 2010. Utilization of membrane filtration for preconcentration and determination of Cu (II) and Pb (II) in food, water and geological samples by atomic absorption spectrometry. **Food and chemical toxicology**, (48): 517-521.
46. Oymak, T., Tokalıoğlu, Ş., Yılmaz, V., Kartal, Ş., Aydın, D. 2009. Determination of lead and cadmium in food samples by the coprecipitation method. **Food chemistry**, (113): 1314-1317.
47. Arthur, C. L., Pawliszyn, J. 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical chemistry**, (62): 2145-2148.
48. Soylak, M., Ozalp, O., Uzcan, F. 2021. Magnetic nanomaterials for the removal, separation and preconcentration of organic and inorganic pollutants at trace levels and their practical applications: A review. **Trends in environmental analytical chemistry**, (29): 109.
49. C. Donga, S.B. Mishra, A.S. Abd-El-Aziz, A.K. Mishra, 2021 Advances in Graphene-Based Magnetic and Graphene-Based/TiO₂ Nanoparticles in the Removal of Heavy Metals and Organic Pollutants from Industrial Wastewater, **Journal inorganic organometallic polymer materials** (31): 463–480.
50. N. Manousi, E. Rosenberg, E.A. Deliyanni, G.A. Zachariadis, 2020. Sample Preparation Using Graphene-Oxide-Derived Nanomaterials for the Extraction of Metals, **Molecules** 25, 2411.

51. Kestane, F. 2020. Katı faz mikroekstraksiyonu ile malahit yeşili boyar maddesinin ayrılması-zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik tayini, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 60 s.
52. Rafiq, M. A., Javed, A., Rasul, M. N., Nadeem, M., Iqbal, F., Hussain, A. (2021). Structural, electronic, magnetic and optical properties of AB_2O_4 (A= Ge, Co and B= Ga, Co) spinel oxides. **Materials chemistry and physics**, (257): 123794.
53. Ganesh, I. 2013. A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications. **International materials reviews**, (58): 63-112.
54. Guo, J. Lou, H., Zhao, H., Wang, X., Zheng, X. 2004. Novel synthesis of high surface area $MgAl_2O_4$ spinel as catalyst support. **Materials letters**, (58): 1920-1923.
55. Wei, C. Feng, Z., Scherer, G. G., Barber, J., Shao Horn, Y., Xu, Z. J. 2017. Cations in octahedral sites: a descriptor for oxygen electrocatalysis on transition-metal spinels. **Advanced materials**, (29): 1606800. (Mavi Yeşil Şekil Ref)
56. Yu, J. Qiu, W., Xu, H., Lu, X., Ma, J., Lu, D. 2021. Highly-efficient and stable $MgCo_2O_4$ spinel for bisphenol a removal by activating peroxydisulfate via radical and non-radical pathways. **Chemical engineering journal**, 421, 129498. (Şekil Referans $MgCo_2O_4$)
57. Liu, Y., Shi, Y., Cai, L., Hao, Y., Zhao, C. 2013. Determination of copper, zinc, cadmium and lead in water using co-precipitation method and raman spectroscopy. **Journal of innovative optical health sciences**, (6), 1350021.
58. Li, Y. Guo, W., Wu, Z., Jin, L., Ke, Y., Guo, Q., Hu, S. 2016. Determination of ultra-trace rare earth elements in high-salt groundwater using aerosol dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after iron hydroxide co-precipitation. **Microchemical journal**, (126) 194-199.
59. Elçi, L. Şahin, U. and Öztaş, S., 1997. Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation. **Talanta**, (44): pp.1017-1023.

60. Yu, Y., Fan, Z. 2016. Magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC for the determination Yazım alanları gerektiği kadar uzatılabilir of Allura Red in food and beverage samples. **Food additives contaminants: part A, (33):** 1527- 1534.
61. Altunay, N., Hazer, B., Tuzen, M., Elik, A. 2021. A new analytical approach for preconcentration, separation and determination of Pb (II) and Cd (II) in real samples using a new adsorbent: Synthesis, characterization and application. **Food chemistry, 359,** 129923.
62. Khan, M., Yilmaz, E., Soylak, M. 2016. Vortex assisted magnetic solid phase extraction of lead (II) and cobalt (II) on silica coated magnetic multiwalled carbon nanotubes impregnated with 1-(2- pyridylazo)-2-naphthol. **Journal of molecular liquids, (224):** 639-647.
63. Zaman, B. T., Bakırdere, E. G., Kasa, N. A., Deniz, S., Sel, S., Chormey, D. S., Bakırdere, S. 2018. Development of an efficient and sensitive analytical method for the determination of copper at trace levels by slotted quartz tube atomic absorption spectrometry after vortex-assisted dispersive liquidliquid microextraction in biota and water samples using a novel ligand. **Environmental monitoring and assessment, (190):** 1-12.
64. Yilmaz, E., Soylak, M. 2013. Ionic liquid-linked dual magnetic microextraction of lead (II) from environmental samples prior to its micro-sampling flame atomic absorption spectrometric determination. **Talanta, (116):** 882-886.
65. Li, Z., Yu, G., Song, J., Wang, Q., Liu, M., Yang, Y., 2013. Study on the determination of heavy metals in water samples with ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction prior to FAAS. **Water science and technology, (6):** 247-253.
66. Rivas, R. E., López-García, I., Hernández-Córdoba, M. 2009. Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica acta Part B: Atomic spectroscopy, (64):** 329-333.
67. Baghban, N., Yilmaz, E., Soylak, M., 2017. A magnetic MoS₂-Fe₃O₄ nanocomposite as an effective adsorbent for dispersive solid-phase

- microextraction of lead (II) and copper (II) prior to their determination by FAAS. **Microchimica acta**, (184): 3969-3976.
68. Uzcan, F., Soylak, M. 2020. An environmentally friendly, simple and novel microextraction procedure for copper at trace level from urine, sweat, dialysis solution and water samples before its FAAS detection. **International journal of environmental analytical chemistry**, 1-12.
69. Erbas, Z., Soylak, M., Ozdemir, S., Kilinc, E., 2019. Fe₃O₄@SiO₂@Bacillus pumilis: magnetised solid phase bio-extractor for preconcentration of Pb(II) and Cu(II) from water samples, **International journal of environmental analytical chemistry**, (99): 1112-1122.
70. Zhang, S., Du, Z., Li, G., 2013. Metal-organic framework-199/graphite oxide hybrid composites coated solid-phase microextraction fibers coupled with gas chromatography for determination of organochlorine pesticides from complicated samples, **Talanta**, (115): 32-39.
71. Hassan, M., Uzcan, F., Alshana, U., Soylak, M. 2021. Switchable-hydrophilicity solvent liquid-liquid microextraction prior to magnetic nanoparticle-based dispersive solid-phase microextraction for spectrophotometric determination of erythrosine in food and other samples. **Food chemistry**, (348): 129053.
72. Zhang, S., Du, Z., Li, G., 2013. Metal-organic framework-199/graphite oxide hybrid composites coated solid-phase microextraction fibers coupled with gas chromatography for determination of organochlorine pesticides from complicated samples, **Talanta**, (115): 32-39.
73. Du, L., Wang, X., Liu, T., Li, J., Wang, J., Gao, M., Wang, H. 2019. Magnetic solidphase extraction of organophosphorus pesticides from fruit juices using NiFe₂O₄@ polydopamine@ Mg/Al-layered double hydroxides nanocomposites as an adsorbent. **Microchemical journal**, (150): 104128.
74. Baghban, N., Yilmaz, E., Soylak, M. 2017. Nanodiamond/MoS₂ nanorod composite as a novel sorbent for fast and effective vortex-assisted micro solid phase extraction of lead (II) and copper (II) for their flame atomic absorption spectrometric detection. **Journal of molecular liquids**, (234): 260-267.

75. M.S.F. Ercan, M.F. Ayyıldız, D.S. Chormey, S. Bakırdere, 2021. Determination of copper in traditional coffee pot water samples by flame atomic absorption spectrometry and matrix matching calibration strategy after switchable solvent based liquid-phase microextraction, **Environment monitoring and assessment**, **193**.
76. M. Soylak, M. Agirbas, E. Yilmaz, 2021. A new strategy for the combination of supramolecular liquid phase microextraction and UV–Vis spectrophotometric determination for traces of maneb in food and water samples, **Food chemistry** (338), 128068.
77. D. Yuvali, M. Seyhaneyildizi, M. Soylak, İ. Narin, E. Yilmaz, 2021. An environment-friendly and rapid liquid liquid microextraction based on new synthesized hydrophobic deep eutectic solvent for separation and preconcentration of erythrosine (E127) in biological and pharmaceutical samples, *Spectrochim. Acta* **Part A molecular biomolecular spectroscopy** **244**.
78. D. Çıtak, D. Sabancı, 2021. Response surface methodology and hydrophobic deep eutectic solvent based liquid phase microextraction combination for determination of cadmium in food and water samples, **Journal of food measurement and characterization**. **1–8**.
79. Asensio Ramos, M., Hernández Borges, J., González Hernández, G., Rodríguez Delgado, M. Á. 2012. Hollow fiber liquid phase microextraction for the determination of pesticides and metabolites in soils and water samples using HPLC and fluorescence detection. **Electrophoresis**, **(33)**: 2184-2191.
80. Zhang, S., Du, Z., Li, G. 2013. Metal-organic framework-199/graphite oxide hybrid composites coated solid-phase microextraction fibers coupled with gas chromatography for determination of organochlorine pesticides from complicated samples. **Talanta**, **(115)**:, 32-39.
81. Li, N, Chen, J, Shi, Y. P. 2015. Magnetic graphene solid-phase extraction for the determination of carbamate pesticides in tomatoes coupled with high performance liquid chromatography. **Talanta**, **(141)**: 212-219.

82. Yalçınkaya, Ö., Kalfa, M. O., Türker, R.A., 2008. Nano alumina kaplı tek duvarlı karbon nanotüp ile kurşunun zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini, IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi.
83. Özcan, S.G., 2010. Karbon Nanotüpler Kullanılarak Metal İyonlarının Katı-Faz Ekstraksiyonu Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini. Hacettepe Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara. 107 s.
84. Bisgin A, Uçan M, Narin 2015. Comparison of Column Solid-Phase Extraction Procedures for Spectrophotometric Determination of E129 Allura Red in Foodstuff, Pharmaceutical, and Energy Drink Samples. **Journal of AOAC international, (98):** 946-952.
85. Acikkapi AN, Tuzen, M, Hazer B. 2019. A newly synthesized graft copolymer for magnetic solid phase microextraction of total selenium and its electrothermal atomic absorption spectrometric determination in food and water samples. **Food chemistry (284):**1-7.
86. Ferreira, S. L., Bezerra, M. A., Santos, A. S., dos Santos, W. N., Novaes, C. G., de Oliveira, O. M., ... Garcia, R. L. 2018. Atomic absorption spectrometry–A multi element technique. **TrAC trends in analytical chemistry, (100):** 1-6.
87. Willard, H. 1988 Instrumental Methods of Analysis, Wadsworth
88. Bauer, 1978 .Instrumental Analysis, Allyn and Bacon Inc , Boston.
89. Skoog, 1992, Principles of Instrumental Analysis, 4th edition,Saunders College Publishing.
90. Harnly, J. M., O'Haver, T. C. 1981. Extension of analytical calibration curves in atomic absorption spectrometry. **Analytical chemistry, (53):** 1291-1298.
91. Lagalante, A. F. 2004. Atomic absorption spectroscopy: **A tutorial review. Applied spectroscopy reviews, (34):** 173-189.
92. Xu, J., Wang, L., Zhang, J., Qian, J., Liu, J., Zhang, Z., ... Liu, X. 2016. Fabrication of porous double-urchin-like MgCo₂O₄ hierarchical architectures

- for high-rate supercapacitors. **Journal of alloys and compounds, (688):** 933-938.
93. N. Baghban, E. Yilmaz, M. Soylak, 2017. Vortex assisted solid-phase extraction of lead(II) using orthorhombic nanosized Bi₂WO₆ as a sorbent, **Microchimica Acta. (185):** 34.
94. B. Fahimirad, A. Asghari, M. Rajabi, 2017. Magnetic graphitic carbon nitride nanoparticles covalently modified with an ethylenediamine for dispersive solid-phase extraction of lead(II) and cadmium(II) prior to their quantitation by FAAS, **Microchimica acta. (184):** 3027–3035.
95. M.A. Habila, Z.A. ALOthman, A.M. El-Toni, S.A. Al-Tamrah, M. Soylak, J.P. 2017. Labis, Carbon-coated Fe₃O₄ nanoparticles with surface amido groups for magnetic solid phase extraction of Cr(III), Co(II), Cd(II), Zn(II) and Pb(II) prior to their quantitation by ICP-MS, **Microchimica acta (184):** 2645–2651.
96. M.J. Aghagoli, F. Shemirani, 2017. Hybrid nanosheets composed of molybdenum disulfide and reduced graphene oxide for enhanced solid phase extraction of Pb(II) and Ni(II), **Microchimica acta (184):** 237–244.
97. M. Rajabi, S. Arghavani-Beydokhti, B. Barfi, A. Asghari, 2017. Dissolvable layered double hydroxide as an efficient nanosorbent for centrifugeless air-agitated dispersive solid-phase extraction of potentially toxic metal ions from bio-fluid samples, **Analytical chimica acta (957):** 1–9.
98. F. Uzcan, M. Soylak, 2021. CuCo₂O₄ as affective adsorbent for dispersive solid-phase extraction of lead from food, cigarette and water samples before FAAS detection, **Chem. Pap (75):** 6367–6375.
99. M. Soylak, L. Elci, 2000. Solid Phase Extraction of Trace Metal Ions in Drinking Water Samples from Kayseri-Turkey, **J. Trace Microprobe Techn. (18):**397-403.
100. Jiang, H. M., Yan, Z. P., Zhao, Y., Hu, X., Lian, H. Z. 2012. Zincon-immobilized silica-coated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for solid-phase extraction and determination of trace lead in natural and drinking waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta, (94):** 251-256.
101. Zhou, Q., Lei, M., Liu, Y., Wu, Y., Yuan, Y. 2017. Simultaneous determination of cadmium, lead and mercury ions at trace level by magnetic

solid phase extraction with Fe@ Ag@ Dimercaptobenzene coupled to high performance liquid chromatography. **Talanta**, (175): 194-199.

102. Tuzen, M., Sahiner, S., Hazer, B. (2016). Solid phase extraction of lead, cadmium and zinc on biodegradable polyhydroxybutyrate diethanol amine (PHB-DEA) polymer and their determination in water and food samples. **Food chemistry**, (210): 115-120.
103. Jagirani, M. S., Uzcan, F., Soylak, M. 2021. A selective and sensitive procedure for magnetic solid-phase microextraction of lead (II) on magnetic cellulose nanoparticles from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric detection. **Journal of the iranian chemical society**, (18):, 1005-1013.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: MOHAMED ALASAAD
Uyruğu: SURİYE

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, KİMYA	2022
Lisans	ERCİYES ÜNİVERSİTESİ /İnşaat Mühendisliği	2017

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2019-2019	KARYA ÇELİK KAPI	Dış Ticaret

YABANCI DİL

İngilizce

Türkçe

Arapça

YAYINLAR

M. Soylak, M. Alasaad, O. Ozalp, Fabrication and Characterization of MgCo₂O₄ for Solid Phase Extraction of Pb(II) from Environmental Samples and Its Detection with High-resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR-CS-FAAS), Microchemical Journal, 178, 107329 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.-microc.2022.107329>,