

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

**ESER DÜZEYDEKİ KADMİYUMUN MİKRO KATI FAZ
EKSTRAKSİYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

Hazırlayan
Ali Mohammednour Ali MOHAMMED

Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Yüksek Lisans Tezi

Eylül 2024
KAYSERİ

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

ESER DÜZEYDEKİ KADMIYUMUN MİKRO KATI FAZ
EKSTRAKSİYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Ali Mohammednour Ali MOHAMMED

Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FYL-2024-13222 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Eylül 2024
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.

Ali Mohammednour Ali MOHAMMED

İmza



“Eser Düzeydeki Kadmiyumun Mikro Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Ali Mohammednour Ali MOHAMMED

İmza

Danışman

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

İmza

Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN

İmza

TEŞEKKÜR

Bana çalışmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı sağlayan, değerli hocam Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' a teşekkürü borç bilirim. Laboratuvarında beraber çalışma yaptığım tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

'FYL-2024-13222' numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim. 'FYL-2024-13222' kodlu proje için gerekli analiz ve karakterizasyonların yapıldığı Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (ERU-TAUM) Müdürlüğüne ve merkez çalışanlarına da teşekkürlerimi sunarım.

Beni lisansüstü eğitimi almak için Türkiye'ye getiren Türkiye Bursları ve Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığına (YTB) teşekkür ederim.

Her zaman ilgi ve desteklerini yanımda hissettiğim aileme teşekkür ederim.

Ali Mohammednour Ali MOHAMMED
Eylül 2024, KAYSERİ

ESER DÜZEYDEKİ KADMIYUM İYONLARININ MİKRO KATI FAZ EKSTRAKSİYON İLE ZENGİNLESTİRİLMESİ

Ali Mohammednour Ali MOHAMMED

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2024

Danışman: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Kadmiyum kirliliği, ekosistemlerdeki kalıcı varlığı ve toksik özellikleri nedeniyle hem insan sağlığı hem de çevre için önemli tehlikeler arz etmektedir. Cd'un çevre ve halk sağlığı üzerindeki etkilerinin izlenmesi için tayini önemlidir. Bu çalışma, sol-jel ve kalsinasyon sentez teknikleri ile sentezlenen MWCNT@TiSiO₄ nanokompoziti ile eser düzeydeki kadmiyum için yeni bir katı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Nanokompozitin karakterizasyonu X-ışını Kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü Infrared (FTIR) Spektroskopisi ve Alan Emisyonlu-Taramalı Elektron Mikroskopisi (FE-SEM) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. pH, numune ve eluent hacimleri ve sorbent miktarı dahil olmak üzere analitik parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Matris bileşenlerinin etkisi araştırılmıştır. Yöntem, sırasıyla 0,053 µg L⁻¹, 0,176 µg L⁻¹ ve %4,6 gibi düşük bir gözlenebilme limiti (LOD), tayin limiti (LOQ) ve bağıl standart sapma (%RSD) göstermiştir. Yöntem, sertifikalı referans materyallerin analiziyle doğrulanmıştır. Geliştirilen yöntem su, tütün ve gıda örneklerindeki Cd(II) seviyelerini belirlenmesine uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Cd(II); Nanokompozit, MWCNT@TiSiO₄, DSPE, Su, Tütün, Yiyecek, FAAS

PRECONCENTRATION OF TRACE CADMIUM BY MICRO SOLID PHASE EXTRACTION

Ali Mohammednour Ali MOHAMMED

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, September 2024

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

Cadmium contamination poses significant risks to human health and the environment due to its persistence in ecosystems and toxic properties. Effective detection is needed to monitor the environmental and public health effects of Cd. This study deals with a new separation and enrichment method for trace level cadmium using a novel MWCNT@TiSiO₄ nanocomposite synthesized via sol-gel and calcination synthesis techniques. A comprehensive characterization of the nanocomposite was carried out using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) techniques. Optimization of analytical parameters including pH, sample and eluent volumes and sorbent amount were investigated. The influence of matrix components was investigated. The method showed a low limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and relative standard deviation (%RSD) of 0.053 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0.176 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 4.6%, respectively. The method was validated by analysis of certified reference materials. The method was validated by analysing certified reference materials. The developed methodology was applied to determine Cd(II) levels in water, tobacco and food samples.

Keywords: Cd(II); Nanocomposite; MWCNT@TiSiO₄ DSPE; FAAS; Water, Tobacco, Food.

İÇİNDEKİLER

ESER DÜZEYDEKİ KADMİYUM İYONLARININ MİKRO KATI FAZ EKSTRAKSİYON İLE ZENGİNLESTİRLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY.....	iv
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 Eser Elementler.....	3
1.1.1. Kadmiyum.....	4
1.2. Eser Element Analizleri.....	5
1.3. Ayırma-Zenginleştirme Yöntemleri.....	6
1.4. Mikroekstraksiyon Yöntemleri.....	7
1.4.1. Mikro katı faz ekstraksiyonu.....	8
1.4.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu.....	8
1.5. Karbon Nanotuplar.....	9
1.5.2. Karbon Nanotüpler ve Kompositleri ile ilgili Bazı Çalışmalar.....	11
1.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	15

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	17
--	----

2.2. Diğer Kullanılan Aletler	17
2.3. Reaktifler ve Çözeltilerin Hazırlanması.....	19
2.4. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	19
2.5. MWCNTs@TiSiO ₄ Nanokompozitinin Sentezi	20
2.6. Mikro Katı Faz Ekstraksiyonu İşlemi.....	21
2.7. Gerçek Örnek Analizleri	22

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. MWCNTs@TiSiO ₄ Nanokompozitinin Karakterizasyonu.....	23
3.2. Optimizasyon Çalışmaları	27
3.2.1. pH'ın Etkisi	27
3.2.2. Adsorban Miktarının Etkisi	28
3.2.3. Vorteks Süresinin Etkisi	29
3.2.4. Santrifüj Süresinin Etkisi	30
3.2.5. Örnek Hacmi.....	31
3.2.6. Elüent Tipi ve Derişimi Etkisi	32
3.2.7. Yabancı İyon Etkisi.....	33
3.3. Analitik Performans	34
3.4. Sertifikalı Referans Madde Analizleri	34
3.5. Geliştirilen Mikro Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Gerçek Örnek Uygulamaları	35

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Tartışma	37
4.2. Sonuç ve Öneriler.....	39
KAYNAKÇA.....	40
ÖZGEÇMİŞ	51

KISALTMALAR ve SİMGELER

AES	Atomik Emisyon Spektrometresi
Dk	Dakika
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GS	Gözlenebilme Sınırı
GSA	Gözlenebilme Sınırının Altında
g	Gram
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
L	Litre
LOQ	Tayin Sınırı
mA	Mili Amper
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
mL	Mililitre
ng	Nanogram
nm	Nanometre
OKL	Oyuk Katot Lambası
PZC	Sıfır Yük Noktası
ppb	Milyarda Bir
ppm	Milyonda Bir
s	Saniye
SRM	Sertifikalı Referans Materyal
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
ZF	Zenginleştirme Faktörü
µg	Mikrogram

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Cd (II) geri kazanmada yabancı iyonların tolerans sınırı (N=3).....	34
Tablo 3.2.	Geliştirilen MKFE yöntemine ait analitik performans verileri.....	34
Tablo 3.3.	Geliştirilen MKFE yöntemini kullanarak sertifikalı referans materyalin (SRM) Elementi (N=3).....	35
Tablo 3.3.	Musluk suyu ve atık su örneklerinde yöntemin uygulanması, (N=3).	36
Tablo 3.4.	Tütün ve gıda numunelerine yöntemin uygulanması (N = 3).....	36
Tablo 4.1.	Cd(II) için MKFE yöntemleri ile ayırma-zenginleştirme çalışmalarının karşılaştırılması	38

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Hidrotermal Sentez Ünitesi	18
Şekil 2.2.	MWCNTs@TiSiO ₄ Nanokompozitinin Sentezi.....	21
Şekil 2.3.	Yöntemin şematik gösterimi	22
Şekil 2.4.	MKFE çalışmaları.....	22
Şekil 3.1.	MWCNTs ve (b) MWCNTs@TiSiO ₄ 'ün IR spektrumları.....	24
Şekil 3.2.	(a)MWCNTs, (b) TiSiO ₄ ve (c) MWCNTs@TiSiO ₄ 'ün X-ışını kırınım pikleri.	25
Şekil 3.3.	(a, b, c, d) MWCNT'lerin ve (e, f, g, h) MWCNTs@TiSiO ₄ 'ün taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.	26
Şekil 3.4.	(i, ii, iii) MWCNTs ve (iv, v, vi) MWCNTs@TiSiO ₄ 'ün taramalı elektron mikroskobu- enerji dağılımlı X-ışını analizi görüntüleri.	27
Şekil 3.5.	pH'nin Cd(II)'nin geri kazanma üzerindeki etkisi. (adsorban miktarı: 20 mg, elüent ve hacmi: 3 M HNO ₃ ve 5 mL, adsorpsiyon vorteks süresi: 5 dk desorpsiyon vorteks süresi 3 dk, örnek hacmi: 10 mL)	28
Şekil 3.6.	Adsorban miktarının Cd(II) geri kazanma üzerine etkisi (pH: 8,0, elüent ve hacmi: 3 M HNO ₃ ve 5 mL, adsorpsiyon vorteks süresi: 3 dk, desorpsiyon vorteks süresi:3 dk, örnek hacmi: 10 mL).....	29
Şekil 3.7.	Vorteks süresinin Cd(II) geri kazanma üzerine etkisi (adsorban miktarı: 5 mg, pH 8.0, elüent hacmi: 3 mL HNO ₃ , elüent derişimi: 3M, desorpsiyon vorteks süresi:3 dk, örnek hacmi: 10 mL).....	30
Şekil 3.8.	Santrifüj süresinin Cd(II) geri kazanma üzerine etkisi (adsorban miktarı: 5 mg, pH 8.0, elüent hacmi: 5 mL HNO ₃ , elüent derişimi: 3M, desorpsiyon vorteks süresi: 3 dk, örnek hacmi: 10 mL).....	31
Şekil 3.9.	Örnek hacminin Cd(II) geri kazanma üzerine etkisi. (adsorban miktarı: 5 mg, pH 8.0, elüent hacmi: 5 mL HNO ₃ , elüent derişimi: 3M, desorpsiyon vorteks süresi: 3 dk, örnek hacmi: 10 mL).....	32
Şekil 3.10.	Elüent tipi ve derişiminin etkisi (adsorban miktarı: 5 mg, pH 8.0, elüent hacmi: 5 mL HNO ₃ , adsorpsiyon vorteks süresi: 3 dk, desorpsiyon vorteks süresi 3 dk, örnek hacmi: 10 mL)	33

GİRİŞ

Teknolojik ilerlemeler, insanlığın pek çok sorunun çözümünde önemli bir rol oynarken, çok çeşitli atık ürünler sunmaktadır. Bu tür katı ve sıvı atıkların arıtımında, bilinen geleneksel arıtma yöntemlerinin yetersiz kaldığı görülmektedir. Sorunun çözümü için alınacak önlemler, ilgili sektör birliklerine önemli maliyet getirecektir. Günümüzde birçok sanayi şirketi için atık bertarafı önemli bir konu haline gelmiştir [1].

Endüstriyel faaliyetlerin artmasıyla birlikte çevre kirliliği de son zamanlarda artmıştır. Endüstriyel kirleticilerden ağır metaller, eser düzeyde bile çevreyi kirletmektedir. Bundan dolayı, eser düzeydeki metallerin miktarlarının belirlenmesi büyük önem arz etmektedir.

Atık suları, ağır metal içeren işletmeler, çevre kirliliğini artırır ve ekolojik dengenin bozulmasına katkıda bulunurlar. Yoğunluğu 5 g/cm^3 'den daha yüksek olan metaller genellikle ağır metaller olarak adlandırılır. İnsan sağlığına ve çevreye olan etkilerinden dolayı ağır metaller günlük yaşamda önemli bir rol oynamaktadır. Bilimsel araştırmalar, bu eser metallerin vücut işlevlerinin önemli bir parçası olduğunu göstermiştir, fakat vücutta çok az miktarda bulunurlar. Ağır metallerin vücutta fazlalığı; büyüme ve gelişmenin engellenmesi, kanser, organ hasarı ve sinir sistemi hasarı gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir hatta fazlası ölümcül olabilir [2]. Pb, Hg, Cr, As ve Cd gibi en tehlikeli kirleticiler doğal olarak parçalanmamakla kalmaz, aynı zamanda çok uzun yarılanma ömürlerine sahiptirler, yani çevrede uzun süre kalırlar ve bu süre boyunca birçok kimyasal değişimden geçerler [3]. Bu tür atıklar arıtılmadan göl, nehir ve okyanus gibi akıcı ortamlara bırakıldığında, suya bağımlı yaşam sistemleri ve ortamlar üzerinde son derece zararlı etkiler oluşturur.

Bugüne kadar eser elementleri tayin etmek için alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS), indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi (GFAAS) ve indüktif eşleşmiş plazma

atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) gibi birçok analitik teknik kullanılmaktadır. Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında FAAS, birçok laboratuvarında bulunan, kullanımı oldukça kolay ve ucuz bir cihazdır. Bununla birlikte, FAAS kullanarak eserdeki analit miktarını doğrudan belirlemek çoğu zaman mümkün değildir çünkü analit genelde derişimleri FAAS'nin tayin sınırından düşüktür ve matris etkileri vardır. Bu nedenle seçiciliği ve duyarlılığı artırmak için ayırma ve zenginleştirme yöntemleri kullanılması gereklidir [4].

Klasik ayırma zenginleştirme yöntemleri olan sıvı-sıvı ve katı-faz ekstraksiyon, büyük miktarlarda çözücü kullanımı, uzun numune hazırlama prosesleri, çevreye zararlı toksik çözücülerin kullanımı gibi birçok dezavantaja sahiptir. Öte yandan mikroekstraksiyon teknikleri düşük miktarda çözücü kullanan, basit laboratuvar aletleri ile yapılabilen, miligram seviyesinde adsorban kullanan, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilen hızlı numune hazırlama teknikleridir [5].

Bu tez çalışmasında eser düzeydeki kadmiyum iyonlarının katı faz mikroekstraksiyonu ile ayırıp daha küçük hacimde biriktirilip zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. MWCNTs@TiSiO₄ kompositi sentezlenip, karakterize edildikten sonra çalışmada adsorban olarak kullanılmıştır. Yöntemin geri kazanma değerleri üzerine etkili olan başta pH olmak üzere, adsorban miktarı, eluent türü ve hacmi ile örnek hacmi gibi birçok parametre araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem sertifikalı referans maddeler ile doğrulanmıştır. Yöntem bazı doğal su ve gıda örneklerinin kadmiyum içeriklerinin tayini uygulanmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Eser Elementler

Bazı elementler, vücuttaki derişimleri mg L^{-1} ve/veya $\mu\text{g L}^{-1}$ seviyelerinde olacak kadar düşük olduğu için eser elementler olarak bilinir. Bakır ve kobalt gibi esansiyel elementler, vücuda yeteri kadar olmadığında işlev bozukluklarına neden olan ve fizyolojik alımı sonucunda bozukluğun düzelmesini sağlayan elementlerdir [6]. Son zamanlarda kimyanın önemli alanlarından biri eser element analizleridir. Eser element tayinlerinin önemi, hızlı endüstrileşme ve teknolojinin ilerlemesi ile yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması nedeniyle artmaktadır. Eser element kirliliği ile canlılar üzerindeki olumsuz etkileri gibi çevre sorunları da artmaktadır. Bu nedenle, elektronikten tarıma kadar çok çeşitli alanlarda eser elementlerin etkileri incelenmektedir.

Canlıların vücudunda belirli miktarlarda bulunan eser bileşenler, sağlıklı bir yaşam sürdürmek için gereklidir ve biyokimyasal reaksiyonlarda kullanılır. Çok düşük derişimlerde bile, yaşam için gerekli olmayan eser elementler zararlı olabilir ve canlı organizmalara zarar verebilir. Örneğin, cıva vücutta kükürt içeren enzimlere bağlanır ve bu enzimlerin çalışmasını engeller. Sonuç olarak, arsenik, kadmiyum, cıva ve diğer elementlerin canlı organizmalar için zararlı olduğu ve çok düşük derişimlerde bile emildiğinde belirli rahatsızlıklara neden olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, eksikliğinde herhangi bir sakınca yoktur. Tüm metallerin toksisitesi özelliklerine ve derişimine bağlıdır. Tüm metaller tipik olarak birden fazla organ ve sistemi etkiler [7].

1.1.1. Kadmiyum

Kadmiyum, endüstrileşmenin ve modern teknolojilerin hızla gelişmesinin bir sonucu olarak çevreye karışan bir kirleticidir [8]. Kadmiyum, arsenik, kurşun, cıva ve krom gibi ağır metaller, fizyolojik bir işlevi olmayan ve sıklıkla toksik olarak kabul edilen bir elementtir [9,10]. Geçtiğimiz yüzyılda, kadmiyuma maruz kalmanın çeşitli biçimlerinin ortaya çıktığı kanıtlanmıştır. Bu durum insan faaliyetleri nedeniyle ortaya çıkmıştır [11]. Kadmiyum, hem endüstride aşındırıcı bir reaktif olarak hem de PVC ürünlerinde, renk pigmentlerinde ve Ni-Cd pillerde stabilizatör olarak kullanılır [12]. Su, gıda ve hava kontaminasyonlarından yüksek miktarlarda bulunabilir. Kabuklularda, çift kabuklu yumuşakçalarda, istiridyelerde, kafadanbacaklılarda ve yengeçlerde yüksek derişimlerde dir.

Ayrıca karaciğer ve böbreklerde, yağlı tohumlarda, kakao çekirdeklerinde ve bazı yabani mantarlarda da bulunur [13]. Kadmiyum maruziyeti, kirlenmiş topraklarla ev tozu ile mümkündür [14]. Bakır ve nikelin eritilmesi ve rafine edilmesi, fosil yakıtların yakılması ve fosfatlı gübrelerin kullanılması, insan kaynaklı çevredeki kadmiyum kaynaklarını oluşturmaktadır. Demir dışı metal izabe tesislerinde ve elektronik atıkların geri dönüşümünde bulunan kadmiyum, kirleticidir. Orman yangınları da yaşam ortamındaki (atmosfer, toprak ve su) kadmiyumun artmasına neden olur [15]. Bitkilerden elde edilen gıdalar, toprak kirliliği seviyesine bağlı olarak, genellikle et, yumurta, süt ve süt ürünlerinden daha yüksek kadmiyum içerir. Bunlar arasında pirinç ve buğday, yeşil yapraklı sebzeler, patates, havuç ve kereviz diğer bitkilerden elde edilen gıdalardan daha yüksek derişimde kadmiyum içerebilir. Vejetaryenler ve kabuklu deniz ürünleri tüketicileri daha yüksek kadmiyum alımına maruz kalabilirler [16].

Kadmiyum, kanserojen bir elementtir [17,18]. İnsan vücudundaki son derece uzun yarılanma ömrü vardır. Kadmiyum'un en belirgin özelliği canlılar için toksik özelliğidir. Kadmiyum emildikten sonra, özellikle böbrekler, akciğerler ve karaciğer gibi önemli organlarda birikir. Kadmiyum çoğu toksik metalden çok daha düşük dozlarda birçok biyolojik sisteme zarar verebilir. Kadmiyum hem solunması hem de yutulması halinde hem akut hem de uzun süreli zehirlenmelere neden olabilir. Kadmiyum'e maruz kalma, böbrek ve karaciğer fonksiyon bozukluğu, akciğer ödemi, testis hasarı, osteomalazi ve adrenallerde ve hematopoetik sistemde hasar gibi birçok zararlı etkiye sahiptir [17].

Çevreye yayılan kadmiyum, toprakta onlarca yıl kalabilir. Bitkiler tarafından alındığında Kadmiyum, besin zinciri boyunca yoğunlaşır ve kontamine yiyecekleri yiyenlerin vücudunda birikir. Tütün dumanında bulunan Kadmiyum, insanların maruz kalmasına daha fazla katkıda bulunur [18]. 1960'larda Japonya'da Itai-Itai kemik hastalığının ortaya çıkması, kamuoyunun dikkatini bu ağır metale çekti. 100 yıl boyunca kontrolsüz bir şekilde çevreye yayılıyordu. Şiddetli zehirlenmeye ilişkin bu ilk raporlardan sonra, dünya çapında bir dizi epidemiyolojik ve deneysel çalışma, kadmiyum'un toksisitesini karakterize etmek ve bu yaygın kirleticinin insan sağlığını tehdit edebileceği maruz kalma seviyelerini değerlendirmek için yürütülmüştür.

Akciğer, meme, prostat, pankreas, mesane kanseri, mesleki veya çevresel kadmiyum maruziyeti ile ilişkilidir [19]. Bu araştırmalar, solunması veya yutulması yoluyla alınan kadmiyum'un, en hassas olanları böbrek, kemik ve solunum yolu olan birçok önemli organda geri dönüşü olmayan zarar verebileceğini göstermiştir.

Kadmiyum, yeraltı suyunda potansiyel hareketliliğine neden olan belirli hidrokimyasal özellikler sunar. Diğer ağır metallerin aksine, nötre yakın pH'da (<6,5) çözültide kalır [20]. Bu nedenle hem içme suyunun hem de nehirlerin kadmiyum ile ağır metal kontaminasyonu özellikle fabrikalara veya madenlere yakın bölgelerde meydana gelebilir [21]. Genel popülasyonda kadmiyum maruziyetinin bir diğer çevresel kaynağı da tütün kullanımınıdır [22].

1.2. Eser Element Analizleri

Analitik tekniklerin gelişmesiyle "Eser" tanımı değiştirmiştir. Küçük miktarlardaki bileşenlere de eser bileşenler adı verilir; eser bileşen bir element ise buna eser element denir. Bu günlerde yaygın olarak kullanılan 10^{-2} - 10^{-6} eser derişim aralığı ise, 10^{-6} 'nın altındaki derişimler ultra eser olarak bilinir. 1879'da Gutzeit, kalitatif Marsh deneyini esas alarak ilk kantitatif eser element analizini yaparak arsenik belirlemiştir [23]. Eser elementlerin kullanım alanlarının yaygınlığı, çevre üzerindeki etkileri ve canlı sağlığı üzerindeki etkileri anlaşıldıkça, eser element tayinleri üzerindeki çalışmalar da artmıştır. Son 60 yıldır analitik kimyada büyük ilerlemeler olmuştur. Bu süre boyunca, klasik yöntemlerden aletli analiz yöntemlerine geçilmesiyle, eser elementlerin belirlenmesi üzerindeki araştırmalar yoğunlaşmıştır [24].

Analitik kimyanın en önemli araştırma alanlarından olan eser elementlerin miktar tayini, yüksek saflıkta malzemeler, hava, su ve toprak gibi çeşitli alanlarda eser elementlerin düzeylerinin belirlenmesi açısından önemlidir. Çevre kirliliği, elektronik endüstrisi, ilaç endüstrisi, çeşitli kimyasal uygulamalar ve insan metabolizması ve yapısı üzerindeki etkileri eser analizin önemli bölümlerindedir. Atomik absorpsiyon spektrometrisi, indüktüf eşleşmeli plazma atomik emisyon spektrometrisi, gaz kromatografisi ve kütle spektrometrisi gibi eser element analiz tekniklerinin gelişmesiyle, eser derişim aralığı değişmiş, daha düşük düzeylere inmiş ve inmeye de devam etmektedir [25].

Eser element tayininde, çoğu zaman, matris yani analit dışındaki diğer bileşenler, eser elementin tayinini olumsuz etkiler [25]. Örneklerdeki karmaşık matrislerin ve düşük derişim seviyelerinin etkisi nedeniyle doğrudan element analizi zordur. Düşük derişimlerde analitleri ölçmek için mükemmel analitik kimya tekniklerine rağmen, istenen ölçüm duyarlılığını ve seçiciliğini sağlamak ve verimliliği artırmak için numuneye uygun ayırma ve zenginleştirme adımları gereklidir [26]. Bu sorunları çözmek için, analitlerin ölçümden önce; ayrılması ve deriştirilmesi için bir teknik gereklidir.

1.3. Ayırma-Zenginleştirme Yöntemleri

Eser elementlerin ayırımı ve zenginleştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar artmıştır [27]. Zenginleştirme, büyük miktardaki eser element bileşenlerinin hacimlerinin azaltılması işlemidir. Zenginleştirme yöntemleri, eser elementlerin karışık ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük bir hacimde toplanmasını sağlamaktadır [28]. Genellikle bir karışımda bulunan bileşenleri birbirinden ayırmak veya istenen bileşeni yoğunlaştırmak için kullanılan işlemlere ayırma ve zenginleştirme denir. Çeşitli sektörlerde, laboratuvarlarda ve üretim süreçlerinde bu işlemler yaygın olarak kullanılmaktadır [29]. Temas halindeki iki faz arasındaki maddelerin dağılımındaki farklılıklar ilkesi, ayırmanın temelini oluşturur. Katı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-gaz veya katı-gaz her tür ayırma yönteminde iki faz vardır.

Zenginleştirme teknikleri, malzemelerin daha küçük miktarlarda toplanmasına olanak tanır, bu da onları çevreye zarar veren bileşenlerden ayırır. Eser element için kullanılan zenginleştirme yöntemi; eser element derişimi artırarak yöntemin tayin kapasitesini artırır ve uygun ortama alındığında ortamdaki gelebilecek girişimleri azaltır [30].

Bir numunenin analizinde cihazın tayin sınırlarının yetersiz olması, numune için uygun olmayan ortam (matris etkileri) ve cihazın kalibrasyonu için uygun standartların bulunması genelde zordur. Bu sorunları çözmek için ayırma ve yoğunlaştırma yöntemlerini kullanırız. Ekstraksiyon, birlikte çöktürme, elektrolitik deriştirme, buharlaştırma, iyon değişimi ve adsorpsiyon eser elementleri zenginleştirmek için kullanılan yöntemler arasındadır [31].

1.4. Mikroekstraksiyon Yöntemleri

Kimyada mikroekstraksiyon artık çok önemlidir. Hızlı sanayileşme ve teknolojik gelişmeler nedeniyle yüksek saflıkta maddelere olan ihtiyaç arttıka, hava, su ve toprak kirliliği gibi çevre sorunları ve bunların canlı organizmalar üzerindeki zararlı etkileri giderek daha artmaktadır. Bu sebeple eser elementlerin insan vücudu ve metabolizma üzerindeki etkilerinden dolayı, eser elementlerin ölçümü daha da önemlidir [32].

Eser element ayırma ve/veya zenginleştirme için klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, elektroforez ve iyon değişimi gibi yöntemler kullanılabilir. Bu geleneksel yöntemlere alternatif olarak tasarlanmıştır. Günümüzde, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, içi boş fiber sıvı fazı ve katılaşmış askıda organik damlacık ekstraksiyonu gibi sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon yöntemlerinin yanı sıra manyetik katı faz ekstraksiyonu da giderek daha fazla kullanılmaktadır. Mikro veya mini yöntemler temeldir çünkü bu klasik yöntemler, yüksek zenginleştirme faktörlerine ulaşmak için nispeten büyük numune hacimleri gerektirir ve enstrümantal elemanlar için gereken 20 ila 1000 µL hacimlerin elde edilmesi zordur [33].

Matriks örneklerinden analitin tespit edilmesi için hassas, doğru ve hızlı yöntemlerin geliştirilmesi son yıllarda önemli bir sorun haline gelmiştir. Biyolojik, çevresel, gıda ve farmasötik ürünlerin bileşenleri için çok hassas analitik cihazlar geliştirilmiş olmasına rağmen, analitik cihazlar genellikle matris ortamlarında tespit yapamamaktadır. Sonuç olarak, analitlerin matris ortamından ayırması ve zenginleştirmesi için genellikle ön arıtma kullanılmalıdır. Gerçek örneklerdeki analit miktarı küçük olduğundan, analitlerin ölçmeden önce ayrıştırılması ve zenginleştirilmesi için yeni ve pratik yöntemler bulmak analistlerin büyük bir sorumluluğudur. Daha hızlı, daha ucuz, daha basit ve daha çevre dostu numune hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesine odaklanmaktadır [34,35].

1.4.1. Mikro Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz mikro ekstraksiyonu çevresel, biyolojik ve gıda örneklerinden çeşitli matrislerde uygulama alanı bulmuştur [36]. Mikro katı faz ekstraksiyonu (MKFE), seçilen analitlerin sıklıkla hareketli bir fazdan (gaz, sıvı veya sıvı) ekstraksiyonu için kullanılan bir numune hazırlama tekniğidir. Numune alma süreci boyunca, analitler tutulacakları katı faza aktarılır. Daha sonra numune katı fazdan ekstre edilir ve analitler sıvı fazına elüsyon yoluyla veya gaz fazına termal desorpsiyon yoluyla geri alınır [37]. MKFE'nin temel hedefleri, eser zenginleştirmenin, matris basitleştirmenin ve ortam değişimi gerçekleştirilmesidir. MKFE ilk olarak sıvı-sıvı ekstraksiyonunun (LLE) bir tamamlayıcısı veya yerine geçecek şekilde tasarlandı [40, 41].

MKFE, çevresel numunelerden organik bileşiklerin çıkarılmasına yönelik geleneksel yöntemlere göre birçok avantaja sahiptir ve numune hazırlamada önemli bir gelişmedir. Çoğu zaman pahalı ve insan sağlığına ve çevreye zararlı olan organik çözücülere gerek yoktur. Teknoloji basit ve hızlıdır ve analit transferi ve ekstraksiyonu genellikle birkaç dakika sürer ve kolayca otomatikleştirilebilir. Mikroekstraksiyon yöntemleri, numune hazırlama ve ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak öne çıkmaktadır.

1.4.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Sulu bir örnekten suyla karışmayan bir çözücüye analitlerin küçük miktarda ekstraksiyonu, sıvı fazlı mikroekstraksiyon (SFME) olarak bilinir. Bu ekstraksiyon tipik olarak her birkaç mikrolitrede gerçekleşir. SFME, analit ekstraksiyonunu, zenginleştirilmesi ve numune enjeksiyonunu birleştirerek klasik SFE'ye göre daha başarılı bir gelişmedir [39].

Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon ile sıvı fazlı mikroekstraksiyon arasındaki fark, ekstraktın mikrolitre seviyesine indirilmesidir. Böylece derişirme sağlanır, aşırı çözücü kaybı önlenir ve buharlaşma önlenir. Sıvı fazlı mikroekstraksiyon kullanılarak ekstrakt edildiğinde, madde genellikle verici fazda (sulu faz) bulunur. Alıcı faz, suyla karışmayan bir organik çözücüdür. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun (SFE) avantajlarıyla birlikte, SFME teknolojisi katı ve sıvı örneklerde pestisitleri elimine etmek için kullanılır [40].

Eser miktardaki hedef analitlerden numune hazırlamak için en yaygın ve eski yöntemler; sıvı-sıvı ekstraksiyonu (SFE) ve katı faz ekstraksiyonu (KFE) olarak bilinir.

Bu yaklaşımlar, gıda ve çevre örneklerinin elementlerinde kullanılan resmi standartların çoğunu oluşturmaktadır. SFE uzun süredir sıkıcıdır ve potansiyel olarak zararlı organik çözücüler kullanır. KFE, buna karşılık, basitlik, kolaylık, daha az maliyet, zaman tasarrufu ve organik çözücülerin daha az tüketimi gibi avantajlı özellikler sunar. Ayrıca çevrimiçi veya çevrimdışı modda çeşitli tespit teknikleriyle birleştirilebilir [41].

Karmaşık sulu numuneler için en yaygın ayırma ve zenginleştirme yöntemi sıvı-sıvı ekstraksiyonudur (KFE). Numune, artan polariteye sahip çözücüler veya seçilmiş organik çözücüler ile karıştırıldığında hedef analitin veya hedef analit grubunun ayrılmasına neden olur. SSME birkaç dezavantaja sahiptir. Artan süre, yüksek analit kaybı potansiyeli, numune kontaminasyonu ve düşük hassasiyet ile yoğun emek isteyen bir yöntemdir. Daha da önemlisi, yüksek miktarda organik çözücü gerektirir. Bu solventler tipik olarak toksiktir ve bu nedenle hem analistlere hem de çevreye zararlıdır. Analitik kimyadaki trendler daha basit, daha kompakt ve otomatik, çözücü içermeyen numune hazırlama yöntemlerine yönelik eğilim, yüksek ekstraksiyon verimliliğini korur [42,43].

1.5. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler, çapı 1 nm'den küçük silindir şeklindeki karbon atomlarından oluşan yapılardır ve mikrometrelerden nanometrelere kadar uzanan ve sadece karbon atomlarından oluşan yapılardır. Nanotüpler, silindirik eşmerkezli kabukların birleşmesinden oluşan yapılardır [44].

S. Iijima ve arkadaşları, 1991 yılında Japonya'nın NEC Laboratuvarlarında fulleren (C₆₀) elde etmeye çalışırken iç içe çok duvarlı karbon nanotüpleri elektron mikroskopuyla inceledi. Bu, karbon nanotüplerin keşfini sağladı. 1993 yılında S. Iijima ve T. Ichihashi, tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) sentezledi [45]. CNT'ler, hafif, dayanıklı, yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahip büyük boy/çap oranları olan nano malzemelerdir. NT'lerin yüzeysel özellikleri, boyutları ve çapları belirliyordu. NT'lerin mükemmel mekanik özelliklerine rağmen, takviye elemanı olarak kullanılabilmesi için bazı iyileştirmeler yapılmalıdır. Adhezyon gibi CNT performansını etkileyen en önemli faktörler, CNT'lerin matris tarafından ıslatılabilmesidir [46].

Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'), benzersiz özellikleri, optik, mekanik, elektronik ve gaz adsorpsiyon yetenekleri nedeniyle analitik araştırma alanında öne

çıkan bir malzeme haline gelmiştir ve bu da onları umut verici bir adsorban malzeme haline getirmektedir. Nanoteknolojinin temel yapı taşları olarak kabul edilen MWCNT'ler, olağanüstü spesifik yüzey alanı, maksimum adsorpsiyon kapasitesi, uygun yüzey etkileşimi uyumluluğu ve hidrofobik özellikleri nedeniyle analitik kimyada bir adsorban olarak önemli ölçüde dikkat çekmiş ve yaygın kullanım kazanmıştır [47-49].

Grafit, atmosferik basınç ve oda sıcaklığında çok kararlı bir karbon türüdür. Grafit, bal peteği şeklinde sıralanmış karbon atomlarından oluşur. Yapısı nedeniyle son derece sağlam ve esnektir. Grafit karbon atomlarının sp^2 hibriti ile tanımlanır [50]. Bununla birlikte, çok daha dayanıklı katmanlar oluşturmak da mümkün olabilmektedir. Petek şeklindeki resmi kendi üzerinde döndürmek ve kenarlarını birleştirmek. Bu, bir grafit tüpten karbon nanotüp üretmenizi sağlar. Bu nanotüpler, şimdiye kadar bilinen en güçlü liflerdir. Tek bir nanotüp, birim alanda taşıyabildiği yük açısından çelikten çok daha dayanıklıdır [45].

Grafen duvarlarının sayısına göre karbon nanotüpler genellikle sınıflandırılır. Grafen borusuna benzer tek duvarlı karbon nanotüpler, nihai nanotüplerin yapısıdır. Çapı 0.7 ila 10.0 nm olan tek duvarlı karbon nanotüpler, içi boş silindirik yapıya sahiptir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin iç çapı 0.4 nm'den 5 nm'ye kadar çıkabilir [51].

Yeni zenginleştirme teknikleri ve katı faz ekstraksiyonu için yeni sorbentler, eser analizde önemli bir araştırma konusudur. Karbon nanotüplerin çok çeşitli kullanım alanları nedeniyle, araştırmacılar nanotüplerin özellikle geniş yüzey alanları nedeniyle katı faz ekstraksiyonu için yeni nesil sorbentler olarak kullanılmaya başladılar [52,53].

MWCNT yüzeyindeki karbon atomlarının altıgen düzenlemesi, iyonlarla güçlü etkileşimleri kolaylaştırarak ekstraksiyon verimliliğini mümkün kılar. MWCNT'ler, çok duvarlı bir grafit tabakanın bir tüpe yuvarlanmasıyla oluşan silindirik yapılardır. Cu, Ni, Cd, Pb, Co ve Zn gibi metal iyonlarını ayırmak için katı faz ekstraksiyonunda (SPE) kullanılırlar. MWCNT'ler olağanüstü fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikler sergilemektedir [47-49].

Günümüzde nanotüp uygulamaları çok az ve yaygın olarak kullanılmamaktadır. Yine de, özellikle nanotüpler, teorideki özelliklerinin gerçekten kullanılabilir olduğunu gösterdikleri için çok önemlidirler. Bu uygulamalardan da yararlanılarak, uzun vadeli planlar için yeni ufukların açılması ve yeni alanlarda iyileştirme çalışmalarının

yürütülmesi mümkün olacaktır. Nanotüp teknolojisinin ucuz ve seri üretime hazır hale gelmesi, endüstriyel uygulamalarda daha popüler hale gelecektir. Üç boyutlu güneş hücreleri, katalizör desteği, mikroskop problemleri, elektron yayılımı temelli cihazlar ve nanotüple alaşımlandırılmış karbon fiberler günümüzdeki ana kullanım alanlarıdır [55]. Karbon nanotüplerin lityum atomlarını depolayabildiği bulunduktan sonra, pil yapımında kullanılması üzerine çalışmalar devam ediyor. Bununla birlikte, bu geçişi engelleyen iki durum vardır. TDKNT'ler sabit bir voltajla yüklerini boşaltamaz ve yüksek miktarda lityum depolanamadığı için ağırlık açısından verimsizdir. Hidrojenin depolanması, hidrojen enerjisinin kullanılmasını engelleyen en büyük engeldir. Günümüzde, çok sayıda araştırmacı karbon nanotüpleri kullanarak hidrojen depolamaya çalışıyor, ancak henüz istenilen sonuçlara ulaşan bir sistem geliştirilemedi. Yine de hidrojen depolamak için karbon nanotüpleri kullanılabilir [51].

1.5.1. Karbon Nanotüpler ve Kompozitleri ile ilgili Bazı Çalışmalar

Mehrani ve arkadaşları, PmPDA/CNT nanoliflerinin sentezlendiği ve gıda örnekleri ile su kaynaklarından bakırın ayrılması, zenginleştirilmesi ve tayini için yeni ve etkili bir nanosorbent olarak kullanıldığını belirtmektedir. Bakır analizi FAAS yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Nanosorbent, geniş yüzey alanı, stabilite ve gözenekli lifli morfoloji gibi özelliklere sahiptir. Nanolifin NH_2 ve NH polar fonksiyonel grupları içermesi ve şelatlama maddesine ihtiyaç duyulmaması gibi avantajları bulunmaktadır. Ayrıca, bu yöntem hızlıdır, organik çözücüler yerine su kullanır, daha az nanosorbent kullanımına olanak tanır ve sonuçlar doğruluk, seçicilik ve hassasiyet açısından iyidir. Bu nedenle, TFME-FAAS yöntemi, gıda örnekleri ve su kaynaklarında bakır ölçümü için etkili ve seçici bir prosedür olarak kullanılabilir [56].

Fahimirad ve arkadaşları, yüksek aktiflikte yeni bir nanoadsorbanın sentezlendiğini ve Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) toksik metal iyonlarının tespiti için mikro örnekleme-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (MS-FAAS) kullanılarak ultrason destekli manyetik dağıtıcı mikro katı faz ekstraksiyonu (UA-M-D- μ SPE) yönteminin bir numune hazırlama yöntemi olarak incelendiğini göstermektedir. Sentezlenen sorbentin iki önemli avantajı vardır: i) basit bir ayırma için harici bir manyetik alan kullanımı ve ii) MWCNTs- Fe_3O_4 yüzeyindeki melamin partikülleri olarak işlev gören fonksiyonel gruplar. Bu avantajlar, ekstraksiyon süresini kısaltmış ve Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) metal

iyonlarının adsorpsiyonunu artırmıştır. Bu çalışma ayrıca faktör-y yanıt davranışı hakkında önemli bilgiler sunan deneysel bir tasarımı içermektedir. Önerilen yöntem başarıyla organik ve inorganik örneklerde Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının eş zamanlı tespiti için kullanılmıştır. Gerçek örneklerde yapılan çalışmanın sonuçları, Tahran'daki sebzelerin kurşun kirliliğinin kadmiyum ve nikel kirliliğinden daha yüksek olduğunu ve organik sebzelerin bu metallerle önemli bir kirliliğe sahip olmadığını göstermiştir. Sonuç olarak, bu çalışma düşük LOD değerleri, yüksek geri kazanım ve düşük eluent kullanımı, yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olan bu yöntemin güçlü yönleridir. [57].

dos Santos Morales ve arkadaşları, manyetit ile kaplanmış, silika ile süslenmiş ve tiyol gruplarıyla işlevselleştirilmiş MWCNT temelli bir sorbent sentezlenerek kullanılarak, çevre, gıda, şifalı bitki ve sigara örneklerinde Cd (II) iyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. CNT ve silika kombinasyonuyla manyetik nanopartiküller kaplayarak elde edilen sorbentin yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon verimliliği, düşük maliyet, hızlı ve kolay ayrılma gibi avantajları bulunmaktadır. Aynı zamanda, toksik çözücüler kullanılmadan manyetik nanopartiküllerin kullanılması, yeşil bir yöntem ve çevre dostu bir yaklaşım olarak kabul edilebilir. Çalışma sonuçları, basit ekstraksiyon prosedürüne ve az miktarda nanokompozit kullanımına rağmen, işlenen numunelerdeki kadmiyum seviyelerinin Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen seviyeden düşük olmasıyla, su ve diğer kompleks matrislerde Cd (II) iyonlarının ekstraksiyonu ve uzaklaştırılmasında büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir [58].

Gouda ve arkadaşları, kadmiyum ve kurşunun eser miktardaki konsantrasyonlarının tespiti için yeni bir yöntem geliştirildi. Yöntem, 5-benzil-4-[-klorobenziliden amin]-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol (BCBATT) sorbenti ve çok duvarlı karbon nanotüpleri kullanarak katı faz ekstraksiyonunu içermektedir. Yapılan deneysel sonuçlara göre, elde edilen geri kazanım oranları ve bağıl standart sapmalar yüksek doğruluk ve hassasiyeti göstermektedir. Tespit sınırları ise kadmiyum için 0.2 µg/L, kurşun için ise 0.5 µg/L olarak belirlenmiştir. Önerilen yöntem, sertifikalı referans malzemelerle yapılan validasyon çalışmaları sonucunda tatmin edici sonuçlar vermiştir. Ayrıca, bu yöntem gerçek çevresel numunelerde uygulandığında da başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışma, alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle kadmiyum ve kurşun tayini için yeni bir yöntemin geliştirilebileceğini göstermektedir [59].

Mehrani ve arkadaşları, manyetik nanopartiküller ve 2-merkaptopenzotiazol ile ardışık olarak modifiye edilen MWCNT'den yeni bir manyetik sorbent hazırlanmıştır. Bu nanokompozit sorbent, çevresel su örneklerinden kurşun ve kadmiyumun eşzamanlı olarak ayrılması ve ön konsantrasyonu için yeni bir manyetik katı faz mikroekstraksiyon yöntemi için kullanılmıştır. Hazırlanan sorbentin çeşitli özellikleri dikkat çekicidir. Bunlar arasında kolay ayrıştırılabilirlik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı sorpsiyon dengesi ve elüsyon kolaylığı bulunmaktadır. Ayrıca, sorbent, diğer iyonlardan etkilenmeden sulu çözeltilerden kurşun ve kadmiyum iyonlarının eser miktarlarda eşzamanlı zenginleştirilmesine ve ekstraksiyonuna başarıyla uygulanmıştır. Geliştirilen yöntem, basitlik, seçicilik, hızlılık, yüksek doğruluk, yüksek hassasiyet ve düşük tespit limitleri ile çeşitli çevresel su örneklerinde kadmiyum ve kurşunun eser miktarının analizi için güvenilir bir metodoloji sunmaktadır [60].

Esmaceli ve arkadaşları, MWCNTs@DMP tabanlı yeni bir sorbent sentezleyip, insan kanı, idrarı ve su örneklerinde R-Pb ve Pb⁺² türlerinin tür tayini için DIL-S-μ-SPE yöntemiyle kullanmışlardır. HMIM][PF6], kan ve idrar gibi biyolojik matrislerde ayrılmış katı faz olarak kullanılmıştır. DIL-S-μ-SPE ile, pH = 6.5'te verimli ekstraksiyon ve ayırma için hızlı ve basit bir adım elde edilmiştir. [HMIM][PF6] ve MWCNTs@DMP karışımı, kurşun spesifikasyonu ve ekstraksiyonu için yüksek geri kazanıma neden olmuştur. DIL-S-μ-SPE yöntemi, birlikte bulunan iyonların etkileşimine ve sorbentin yeniden kullanılabilirliğine olanak sağlamaktadır. Ayrıca, insan biyolojik numuneleri için hazırlıkların basit olmasını sağlamaktadır. MWCNTs@DMP nanopartikülleri, kurşunun hızlı bir şekilde belirlenmesi ve türlerinin tayini için etkili bir teknik olarak kullanılabilir. Bu çalışma, insanlarda kurşunun biyoanalizi için önemli bir doğrusal aralık ve etkili bir yöntem sunmaktadır [61].

Islam ve arkadaşları, MS-CNT'ler, yüksek düzeyde toksik metallerin çevresel kirliliğini izlemek için geliştirilen gelişmiş analitik değerlere sahip bir DSPE yöntemi olarak kullanmışlardır. MWCNT'lerin oksidasyonu ve fonksiyonelleştirilmesini içeren ön işlem, kalıntı metalik safsızlıkları azaltır. Ucuz bir reaktif olan SSA ile işlevselleştirme ve ardından manyetik dekorasyon, sadece 50 mg MS-CNT kullanımıyla gerçekleştirilen sorpsiyonu sağlar. DSPE yönteminin analitik değerleri, SRM analizi, geri kazanım deneyleri ve günlük doğrusal varyasyon katsayısı ile belirlenir. MS-CNT'lerin avantajları, CNT'lerin uygulamalarını sınırlayan daha yüksek işletme maliyetini

azaltmaktadır. Bu yöntem, membran filtrasyonu, santrifüjleme ve çöktelmeye göre daha fazla avantaja sahiptir. MS-CNT'lerin sorpsiyon kapasitesi yüksektir, düşük tespit limitleri vardır ve analiz sürecinde güvenilirlik ve tekrarlanabilirlik sağlar [62].

Mohammadifar ve arkadaşları, sulu ortamdaki eser miktarda paladyumun ayrılması ve ön konsantrasyonu için basit bir yöntem geliştirildiği belirtilmektedir. Modifikasyon süreci hızlı ve basittir ve modifiye edilmiş karbon nanotüplerin, paladyumu hızlı bir şekilde sorpsiyonladığını göstermektedir. Çözeltinin pH'ı, akış hızı, eluentin türü ve konsantrasyonu gibi çeşitli parametreler optimize edilmiş ve oksitlenmiş karbon nanotüplerin paladyum için sorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Yöntemin doğruluk aralığı, tespit limiti ve bağıl standart sapması da belirlenmiş ve belirli deneysel koşullar altında, yöntem farklı örneklerde paladyumun ekstraksiyonu ve tayini için doğrulanmıştır. Bu çalışma, paladyumun izlenmesi ve analiz edilmesi için etkili bir yöntem sunmaktadır [63].

Ghaedi ve arkadaşları, (3-mercaptopropyl) silanetriolate ile kimyasal olarak modifiye edilmiş MWCNT'nin, Cu^{+2} , Ag^+ , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Mn^{+2} iyonlarının katı faz ekstraksiyonu için etkili bir şekilde kullanıldığını göstermektedir. Farklı analitik parametrelerin tespit edilen analitlerin geri kazanımları üzerindeki etkisi araştırılmış ve optimize edilmiştir. Ayrıca alkali, toprak alkali ve bazı geçiş metallerinin adsorpsiyon ve elüsyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tüm az çalışılan metal iyonları için tespit limitleri 1,4 ile 2,8 ng mL⁻¹ arasındadır. Değişkenlerin optimizasyonunu takiben, adsorpsiyon süreci partikül içi kinetik modeli ve Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu gösterilmiştir. Bu prosedür, gıda örneklerinde analitlerin belirlenmesi için tatmin edici sonuçlar elde etmektedir [64].

Khodadadi ve arkadaşları, sebze örneklerinde eser miktarda kadmiyum ve krom tayini için basit, hızlı ve verimli bir analitik yöntem önerilmiştir. Bu yöntem, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) tespiti ile manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) yönteminin birleştirilmesini içermektedir. Çalışmada manyetik çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) etkili bir adsorban olarak kullanılmıştır ve karakterizasyon için çeşitli analitik teknikler kullanılmıştır. Deneysel olarak kullanılan parametreler optimize edilmiş ve elde edilen sonuçlara göre Cd (II) ve Cr (VI) için uygun geri kazanım değerleri bulunmuştur. Aynı zamanda, hassasiyet ve doğruluk değerleri de değerlendirilmiştir. ETAAS tekniği kullanılarak elde edilen sonuçlara göre

tespit limiti ve miktar belirleme limiti değerleri belirlenmiştir. Manyetik MWCNT'ler, sebze örneklerinde ağır metal iyonlarının tayini için umut verici ve düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabilir [65].

Zhao ve arkadaşları, modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNTs) Cu, Zn, Mn ve Pb metal iyonlarının analizi için bir paketleme malzemesi olarak kullanıldığı belirtilmektedir. Bu analizler, akış enjeksiyonlu on-line mikrokolon ön konsantrasyonu ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yükleme süresi, akış hızı, pH, eluent konsantrasyonu ve akış hızı gibi parametreler optimize edilmiş ve zenginleştirme faktörleri ve numune verimi belirlenmiştir. Tespit sınırları ve standart sapmalar da elde edilen sonuçlarda değerlendirilmiştir. Ayrıca, bu yöntemin sebzelerde bu metal iyonlarının analizi için uygulanabildiği ve geri kazanım deneyleri ile doğruluğunun değerlendirildiği belirtilmektedir. Bu çalışma, çok duvarlı karbon nanotüplerin analitlerin belirlenmesi için potansiyel bir malzeme olduğunu göstermektedir [66].

Soylak ve arkadaşları, nikelin manyetik katı faz ekstraksiyon (MSPE) yöntemi ile 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilamino-fenol (PADAP) şelatı kullanılarak tayinini gerçekleştirilmiştir. Manyetik çok duvarlı karbon nanotüpler, adsorban olarak kullanılmıştır. Nikelin ekstraksiyon verimliliğini etkileyen analitik parametreler olarak pH (8.0), adsorban kütlesi (8.0 mg), eluent konsantrasyonu ve hacmi (4.0 mL 1 M HNO₃), ekstraksiyon süresi (6.0 dk) ve model çözelti hacmi (20 mL) optimize edilmiştir. Matris etkileri de araştırılmıştır. Yöntem, su numuneleri üzerinde standart ekleme geri kazanım çalışması ve validasyon için sertifikalı referans malzemeler kullanılarak doğrulanmıştır. LOD (tespit sınırı) 7,1 µg L⁻¹ ve LOQ (miktar belirleme sınırı) 24,4 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu yöntem, tütün örneklerinde nikel tayini için uygulanabilir bir seçenek olarak değerlendirilebilir [67].

1.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometresi, eser düzeydeki bir metalin derişimini belirlemek için kullanılır. Bir örnekteki gramın milyarda bir kısmına kadar atomik absorpsiyon hassastır. Teknik, bir bileşenin emdiği ışığın dalga boylarını kullanır. Farklı atomlar ışığın belirli dalga boylarını absorplar [68]. Kadmiyumla ilgili bir örnekte, kadmiyum içeren bir lamba uyarılmış kadmiyum atomlarından ışın yayar. Bu atomlar, örnekteki

herhangi bir kadmiyum atomu tarafından absorplanır. AAS'de numuneler atomizer edilir, yani buhar halindeki serbest atomlara dönüştürülür. Ardından, buharlaşan numuneden uyarılmış kadmiyum atomlarından yayılan elektromanyetik radyasyon alınır. Numunedeki kadmiyum atomları radyasyonun bir kısmını emer. Buhardaki atomların miktarı arttıkça radyasyon emilir. Kadmiyum atomlarının sayısı absorplanan ışın miktarıyla orantılıdır. Bir kalibrasyon eğrisi, bilinmeyen kadmiyum derişimine sahip bir dizi numunenin aynı koşullar altında çalıştırılmasıyla oluşturulmuştur. Bilinmeyen numunedeki kadmiyum derişimini bulmak için miktarı kalibrasyon eğrisiyle karşılaştırılır [48-54].



2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

Bu tez çalışmasında çevresel örneklerde eser düzeyde bulunan kadmiyumun alevli AAS ile tayini öncesi ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir katı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilerek, dünya literatürüne kazandırılmıştır.

2.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada kadmiyum tayini için, Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü Soylak Araştırma Laboratuvarlarında yer alan Analitik Jena marka ContrAA800 model sürekli ışın kaynaklı Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Dedektör olarak CCD (yük birleştirilmiş dedektör) kullanılmaktadır.

2.2. Diğer Kullanılan Aletler

Saf Su Cihazı: Ters osmoz sistemi ile elde edilen saf su (18 MΩ cm iletkenlik) için Milipore markası MiliQ-Direct 18 model saf su cihazı deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

pH Metre: Hem tampon çözelti hem de model çözeltilerin pH'larını ayarlamak için Almanya'da üretilen WTW Profiline marka pH 3110 model pH metre cihazı kullanıldı.

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

Vorteks: Numunelerin hazırlanmasında Fisherbrand Whirlimixer vorteksi (İngiltere) 200-3000 RPM skalalı heser aralığı ile kullanılmıştır.

Analitik Terazisi: Tartımların hassas olarak yapılabilmesi için 0.1 mg duyarlılıktaki Radwag AS220/C/2 marka (Radwag Balances Scales markası, Polonya'dan) model analitik terazi kullanıldı.

Hidrotermal Sentez Ünitesi: Çalışma yüzey basıncı ≤ 3 Mpa olan paslanmaz çelik dış kap ve PTFE kaplı Teflon iç kap, 200 °C'ye kadar güvenli bir çalışma sıcaklığında adsorban sentezlenmiştir. Toption Topt'tan HT100 model bir hidrotermal sentez ünitesi kullanıldı (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Hidrotermal Sentez Ünitesi

Etüv: Nüve marka FN 400 etüvü, adsorbent sentezi ve kurutma işlemleri için ayarlanabilir sıcaklıklara sahiptir.

Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı: Gıda örneklerinin uygun sıcaklıklarda çözünürleştirilmesi ve adsorban sentezi sırasında hem ısıtma hem de karıştırma yetenekleri nedeniyle MTOPS marka MS 300 HS model ısıtıcıli manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Mikro Pipet: Nichipet EXII (Nichiryö) marka mikro pipetler, 10-100 μ L, 100-1000 μ L ve 1000-5000 μ L'ye kadar otoklavlanabilir, ayarlanabilir, kolayca kalibre edilebilen ve kullanımı çok basit olan deneysel çalışmalarda tercih edildi.

Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi (FTIR): Bu tez çalışmasında sentezlenen Adsorbant adsorbanının yapısı içindeki fonksiyonel grupların grafiği (Thermo Nicolet 5700) dipol momentini kullanılarak çizilmiştir. Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TAUM) tarafından sağlanan Thermo Nicolet 5700 marka/model FT-IR cihazından yararlanılmıştır.

X-ışını Kırınım Cihazı (XRD), Adsorbantı oluşturan her bir kristalin, atomik deserilimlerini temel alan X-ışınlarını ayırt edici bir şekilde kırması temelini oluşturur. Erciyes Üniversitesi'nde (TAUM) bulunan XRD-BRUKER AXS D8 ADVANCE cihazı bu amaçla kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ZEISS Gemini 500 ile adsorbant yüzey morfolojileri belirlendi. Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TAUM) tarafından sağlanan ZEISS Gemini 500 marka/model FE-SEM cihazından bu amaçla yararlanılmıştır.

2.3. Reaktifler ve Çözeltilerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta satın alınmıştır (Merck, Darmstadt, Almanya). Cd(II) stok çözeltileri standarttan hazırlanmıştır: 1000 mg L^{-1} Cd(II), 25 mg L^{-1} Cd(II) içeren bir ara stok çözeltisi elde etmek için ultra saf su ile 50 mL'ye seyreltilmiştir. Bu Cd(II) ara stok çözeltisi model çözeltileri hazırlamak için kullanılmıştır. Çalışılan element ve iyonların stok çözeltileri %99,99 saflıkta reaktifler kullanılarak hazırlanmıştır.

Tetraetil ortosilikat (TEOS), amonyak, titanyum bütoksit ($\text{Ti}(\text{OBU})_4$), nitrik asit, sülfürik asit ve hidroklorik asit Merck, Darmstadt, Almanya'dan temin edilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüpler (No. 677248-5 G) Aldrich, Milwaukee, WI, ABD'den satın alınmıştır. Sertifikalı referans malzemeler standart çalı, NCS ZC 73033 yeşil soğan, NIST 1570a ispanak yaprakları (Çin Ulusal Demir ve Çelik Analiz Merkezi, Pekin, Çin) ve BCR-505 haliç suyu (LGC, Teddington, İngiltere) satın alınmıştır.

2.4. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

pH 4.0 Tamponu: pH 4.0 olan tampon çözelti hazırlamak için 11.7g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ suda çözülerek, üzerine 28.8 mL CH_3COOH ilave edilmiş balon jodede saf su ile 1000 mL' ye seyreltildi.

pH 5.0 Tamponu: pH 5.0 olan tampon çözelti hazırlamak için 11.7 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ suda çözülerek, üzerine 2.88 mL CH_3COOH ilave edilmiş ve saf su ile 1000 mL' ye seyreltildi.

pH 6.0 Tamponu: pH 6.0 olan tampon çözelti hazırlamak için 7.8 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0.5162 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak ultra saf suda çözünmüş ve kalibre edilmiş balon jodede 1000 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 7.0 Tamponu: pH 7.0 tamponu için, 7.8 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 5.162 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ultra saf suda çözünmüş ve kalibre edilmiş balon jodede 1000 mL' ye seyreltildi. Seyreltik HCl ve seyreltik NaOH ile pH 7.0' a pH metre ile ayarlanmıştır.

pH 8.0 Tamponu: pH 8.0 olan tampon çözelti hazırlamak için 7.8 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 51.62 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ultra saf suda çözünmüş ve kalibre edilmiş balon jode 1000 mL' ye seyreltildi. Seyreltik HCl ve seyreltik NaOH ile pH 8.0' a pH metre ile ayarlanmıştır.

pH 9.0 Tamponu: 37.6 g NH_4OH suda çözünmüş, üzerine 69.3 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ eklenerek ters osmos sistemi ile elde edilen saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Seyreltik HCl ve seyreltik NaOH ile pH 9'e pH metre ile ayarlanmıştır.

pH 10.0 Tamponu: 37.6 g NH_4OH suda çözünmüş, üzerine 6.93 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ eklenerek ters osmos sistemi ile elde edilen saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Seyreltik HCl ve seyreltik NaOH ile pH 10'e pH metre ile ayarlanmıştır.

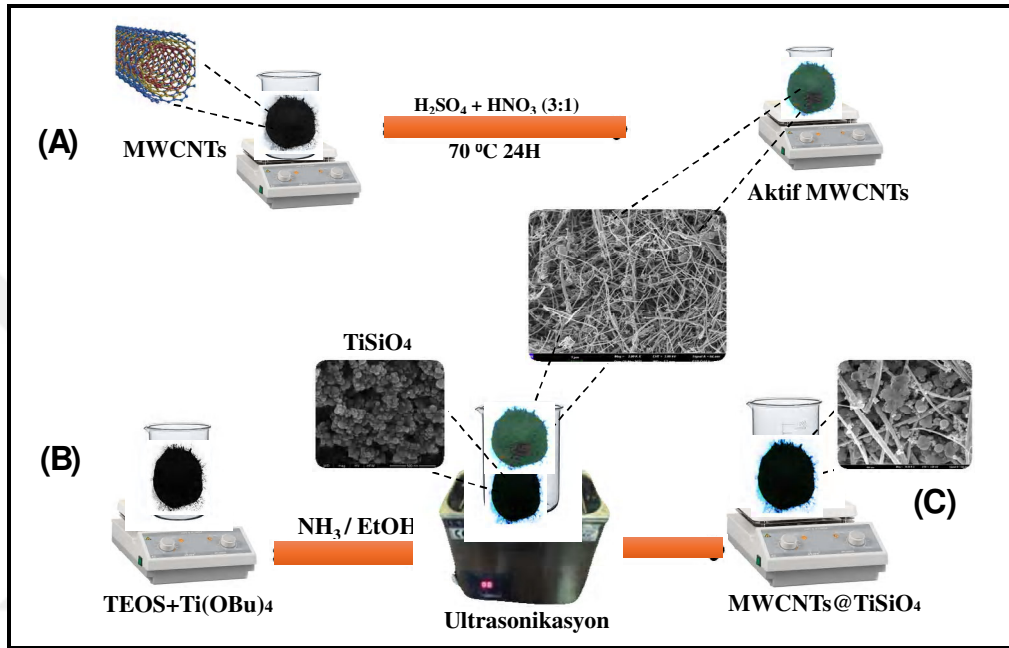
2.5. MWCNTs@TiSiO₄ Nanokompozitinin Sentezi

MWCNT bir cam behere alınmıştır. Derişik nitrik asit (15 mL) ve derişik sülfürik asit (45 mL) karışımı hazırlandı ve MWCNT içeren behere eklendi (Şekil 2.2(A)). Karışım daha sonra MWCNT homojen bir şekilde dağıtmak için 25 °C'de 30 dakika boyunca ultrasonik banyoya konulmuştur. Karışım daha sonra MWCNT oksidasyonunu sağlamak için ve yüzeylerine karboksil (-COOH ve/veya -OH) grupları eklemek için gece boyunca 70-80 °C'de karıştırılmıştır. Son olarak, ürün 1 gün boyunca 80 °C'de bir etüvde kurutulmuştur [71].

TiSiO₄ nanopartiküllerini sentezlemek için 10:10:2 oranında etanol, TEOS ve amonyak karışımı hazırlanmıştır. Bir behere 10 mL etanol ve 2 mL amonyak çözeltisi (%25) ilave edildi. 10 mL TEOS yukarıdaki karışıma karıştırılarak ilave edildi. Karışım 30 dakika boyunca sonikasyona tabi tutuldu. Elde edilen beyaz jel bir buz banyosuna yerleştirildi ve 10 mL deiyonize su eklendi. Sürekli karıştırma altında, 10 mL Ti(OBu)₄ karışıma yavaşça damla damla ilave edildi (Şekil 2.2(B)). Daha sonra amonyak ile pH 8.0'a ulaşana kadar karışıma damla damla ilave edildi. Elde edilen jel 12 saat boyunca 120 °C'de bir etüvde kurutuldu (sol-jel kısmı). Elde edilen malzeme, TiSiO₄ nanopartikülleri üretmek için 600 °C'de 3 saat (10 °C/dakika) fırında kalsine edilmiştir [72].

0,6 g MWCNT ve 1,2 g TiSiO₄ 50 mL etanol içinde dağıtıldı. Karışım manyetik bir karıştırıcı kullanılarak 30 dakika boyunca karıştırıldı. Sonra karışım, MWCNT'ler ve TiSiO₄ arasındaki dağılım ve bağlanmayı daha da iyileştirmek için ultrasonik banyoda 2 saatlik bir süre boyunca çalkalamaya tabi tutulmuştur (Şekil 2.2(C)). Ultrasonik işlem

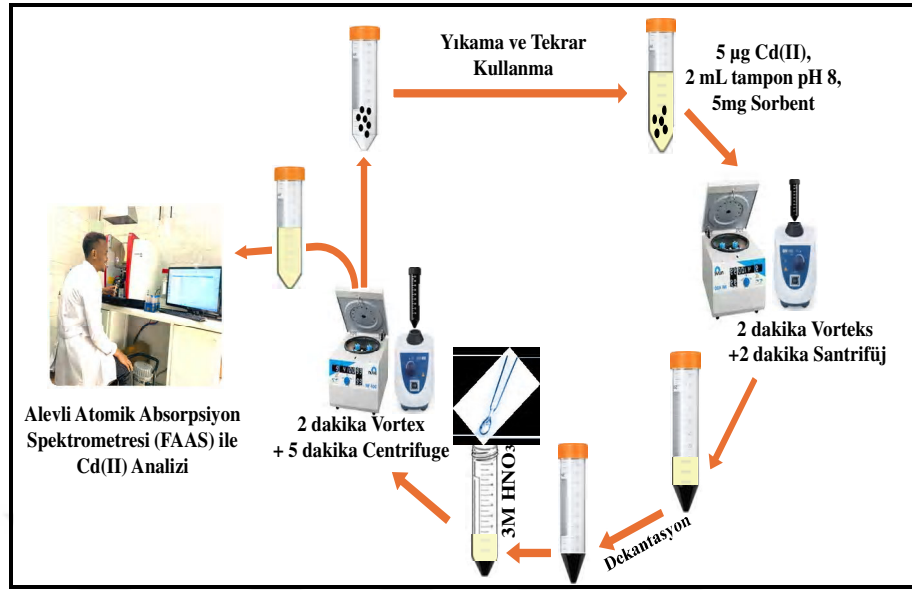
tamamlandıktan sonra süspansiyondaki nanopartiküller santrifüjleme yoluyla ayrılmıştır. Dağıtılan MWCNT@TiSiO₄ nanokompoziti 12 saat 90 °C'de bir etüvde kurutulmuştur. Dehidrasyon işlemi, kalan çözücünün ortadan uçurulmasını sağlayarak kuru bir MWCNT@TiSiO₄ nanokompozitinin oluşmasını sağlamıştır [73].



Şekil 2.2. MWCNTs@TiSiO₄ Nanokompozitinin Sentezi

2.6. Mikro Katı Faz Ekstraksiyonu İşlemi

50 mL'lik bir santrifüj tüpüne pH'daki uygun tampon çözelti eklenmiştir. Tüpe 200 µL 25 mg L⁻¹ Cd (II) çözeltisi eklenmiştir. 5 mg MWCNT@TiSiO₄ adsorbantı karışıma eklenmiştir. Örnek hacmini 40 mL yapmak için destile su eklendi. Karışım 2 dakika boyunca vortekslenmiş ve ardından 3 dakika boyunca santrifüjlenmiştir (Şekil 2.3). Üsteki sıvı tabaka boşaltılmış ve kalan katı faza 1 mL HNO₃ (3 M) çözeltisi eklenmiştir. Karışım tekrar 2 dakika boyunca vortekslenmiş ve 3 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Son olarak Alevli FAAS ile kadmiyum içeriği tayin edilmiştir.



Şekil 2.3. Yöntemin şematik gösterimi

2.7. Gerçek Örnek Analizleri

3 g gıda numunesi ve 1 g tütün tartılmış ve 5 mL hidrojen peroksit ve 5 mL nitrik asit eklenmiştir. Karışım daha sonra tamamen kuruyana kadar ısıtıcılı tabla üzerinde kurutulmuştur. Ardından 10 mL nitrik asit eklenmiş ve karışım kuruyana kadar tekrar ısıtılmıştır [74]. Elde edilen çözeltinin pH'ı bir pH metre kullanılarak optimum pH'ya ayarlanmıştır. Daha sonra hacim destile su ile 30 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltiden 5 mL alınmış ve zenginleştirme için Bölüm 2.6 da verilen yöntem uygulanmıştır. Su numunelerinden 10 mL alınmış ve Bölüm 2.6'da verilen mikro katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. MKFE çalışmaları

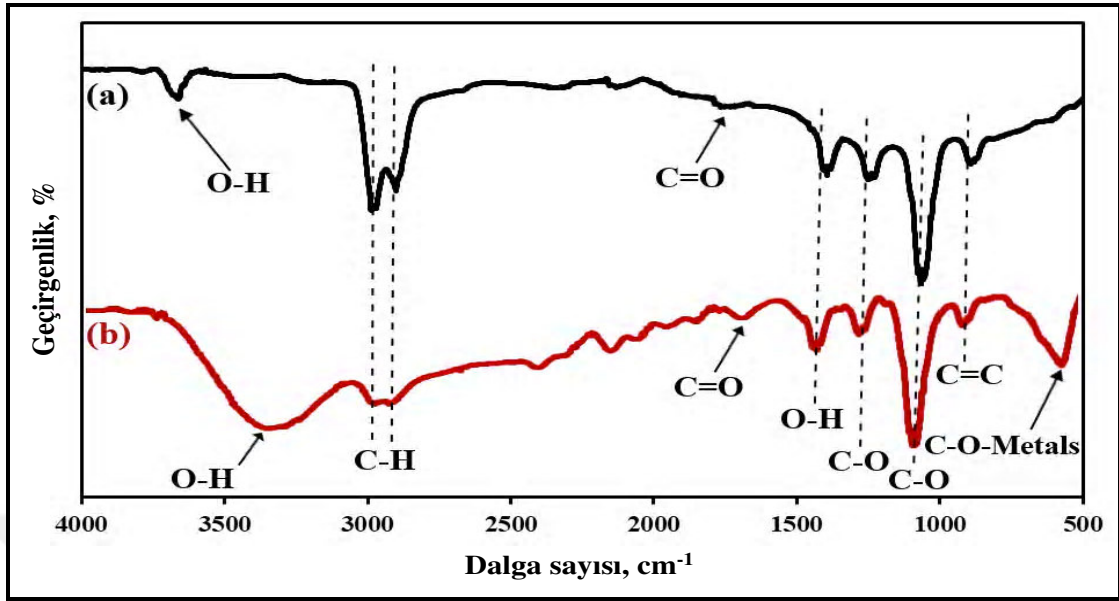
3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. MWCNTs@TiSiO₄ Nanokompozitinin Karakterizasyonu

Sentezlenen MWCNT'leri adsorbanı karakterizasyonu için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkez'inde bulunan çeşitli cihazlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

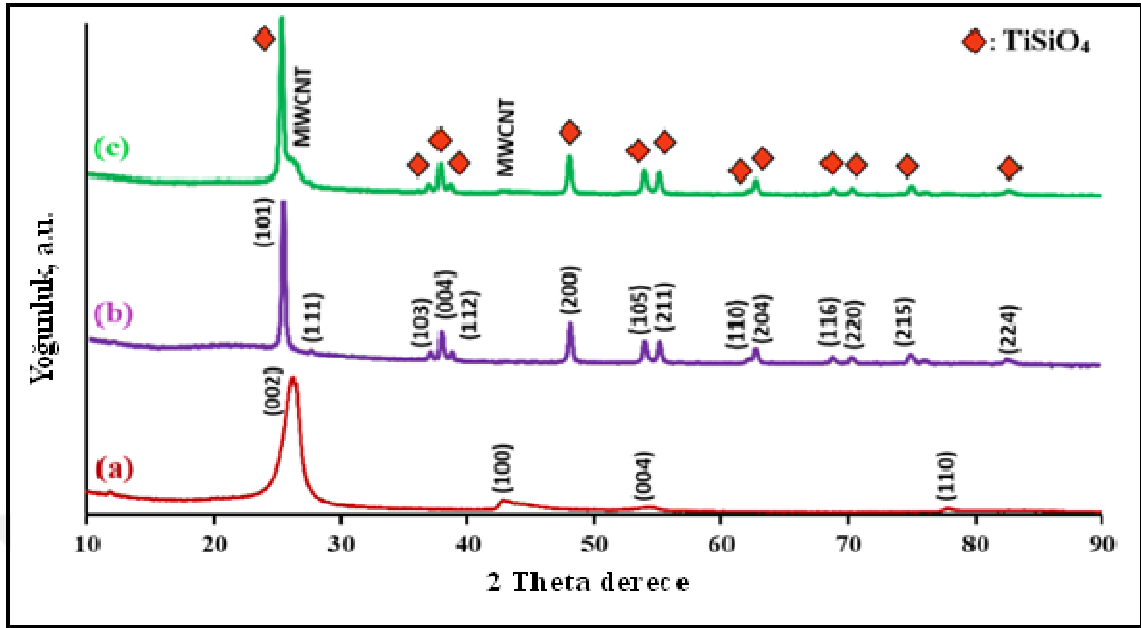
FT-IR Analizleri; MWCNT'leri, TiSiO₄'ü ve MWCNT'ler@TiSiO₄ nanokompozitleri incelemek için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. (Şekil 3.1(a)), MWCNT'lerin C-O bağlarına (1072 cm⁻¹), C=O bağlarına (1761 cm⁻¹), C-H bağlarına (2990 ve 2900 cm⁻¹), O-H bağlarına (3700 ve 1470 cm⁻¹), C-O gerilmesine (1250 cm⁻¹) ve C=C bükülmesine (891 cm⁻¹) özgü FTIR piklerine sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar MWCNT'lerin başarılı bir şekilde işlevselleştirildiğini doğrulamıştır [76]. (Şekil 3.1(b)), MWCNTs@TiSiO₄ nanokompozitlerinin FTIR spektrumunu göstermektedir. Fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'ler için tipik olan tüm piklere sahiptir, bu da nanokompozitlerin fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'ler içerdiğini göstermektedir. Ek olarak, FTIR spektrumunda parmak izi bölgesinde nanokompozitlerde bulunan metal oksitlere (Si-O ve Ti-O) ait 601 cm⁻¹'de bir pik gözlenmektedir [76].



Şekil 3.1. MWCNTs ve (b) MWCNTs@TiSiO₄'ün IR spektrumları.

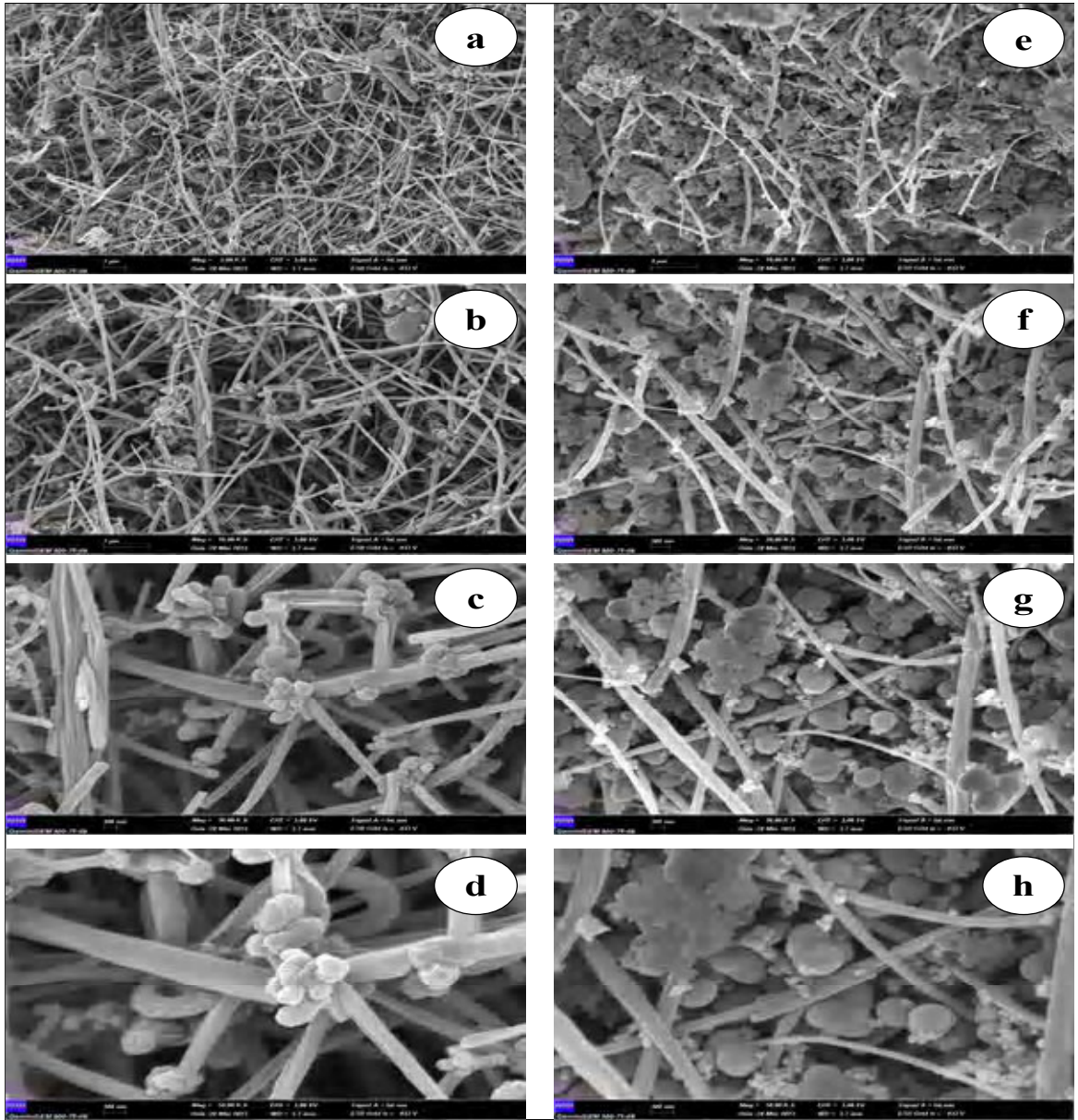
X-ışını kırınımı Analizleri (XRD), kristal malzemelerin yapısını incelemek için kullanılır. Şekil 3.2'de, MWCNT'lerin, TiSiO₄'ün ve MWCNTs@TiSiO₄ nanokompozitlerinin geniş açılı XRD desenleri verilmiştir. (Şekil 3.2(a))'de, işlevselleştirilmiş MWCNT'ler için $2\theta = 26.30^\circ, 42.82^\circ, 54.38^\circ$ ve 77.96° 'de görülen pikler (0 0 2), (1 0 0), (0 0 4) ve (1 1 0) düzlemleridir ve bu da MWCNT'lerin grafitte benzer bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. MWCNT'lerin herhangi bir metal veya karbonlu safsızlık olmaksızın asitlerle aktive edildiği anlamına gelmektedir.

Şekil 3.2(b), sentezlenen TiSiO₄ nanopartiküllerinin XRD yapısı verilmiştir. $2\theta^\circ$ açılarda net pikler görülmektedir. (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 1 0), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0), (2 1 5) ve (2 2 4) gibi farklı kristalografik düzlemler $2\theta = 25^\circ$ 'teki pikler ile eşleşmektedir. $36^\circ, 37.05^\circ, 37.81^\circ, 48.07^\circ, 53.88^\circ, 55.17^\circ, 62.78^\circ, 68.85^\circ, 70.40^\circ, 75.20^\circ$ ve 82.40° . Bu pikler TiSiO₄ yapısının oluşumunun göstergesidir. TiSiO₄ nanopartikülleri için görülen tüm XRD piklerinin JCPDS kartı 21-1272 ile karşılaştırıldığında anataz TiO₂ fazı ile eşleştiği görülebilir. [73].



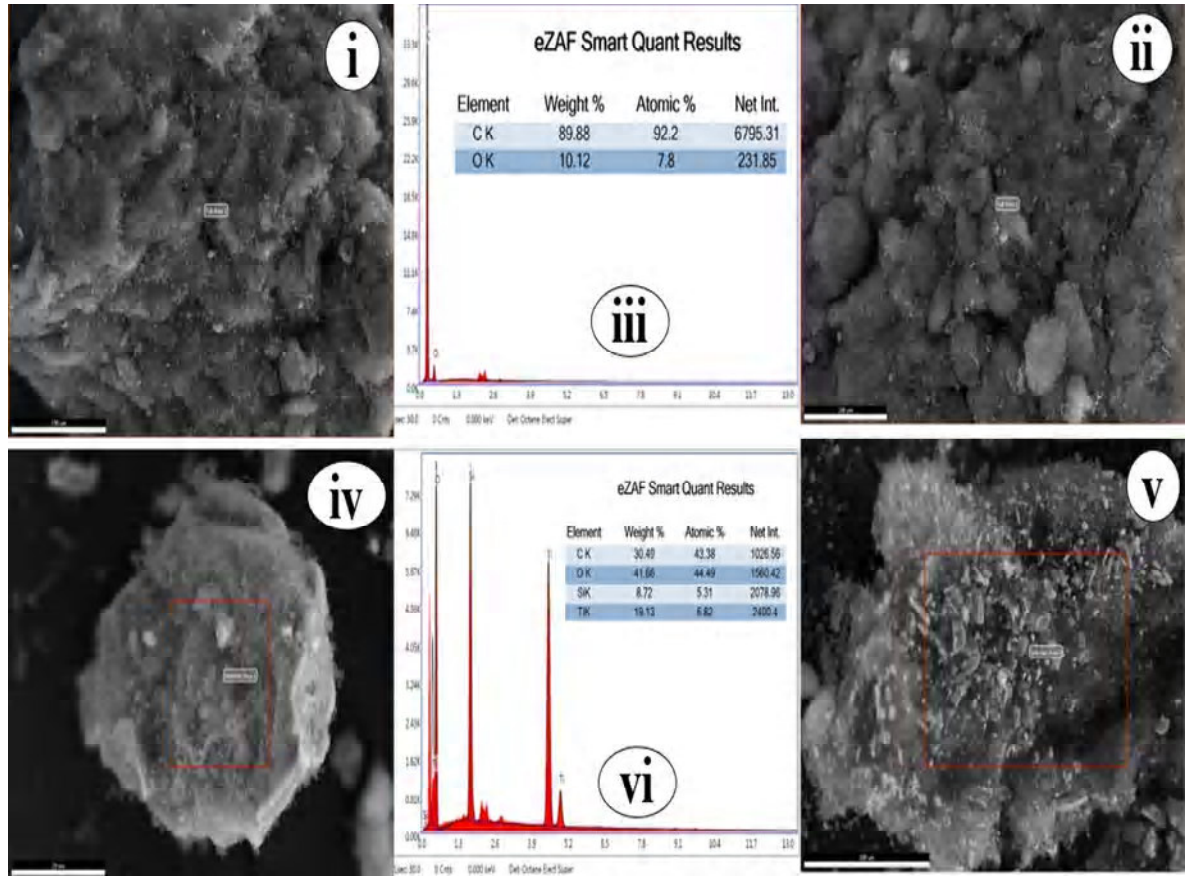
Şekil 3.2. (a)MWCNTs, (b) TiSiO₄ ve (c) MWCNTs@TiSiO₄ün X-ışını kırınım pikleri.

SEM ve EDX Analizleri; MWCNT'lerin SEM görüntüleri (Şekil 3.3), (a, b, c ve d)) küçük kusurlara sahip çok küçük tüpler göstermektedir. Bu kusurlar muhtemelen O-H ve COOH gibi fonksiyonel grupların varlığından kaynaklanmaktadır. MWCNT'ler uzun ve incedir, yaklaşık 20-100 nm çapındadır ve bükülmüş ve kavislidir, bu da onlara yüksek bir yüzey alanı sağlar [76]. Şekil 3.3(e, f, g ve h) MWCNTs@TiSiO₄ nanokompozitlerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Küresel TiSiO₄ nanopartiküllerinin ortalama çapı yaklaşık 100 nm'dir. SEM görüntüleri, TiSiO₄ nanoparçacıklarının MWCNT'lerin yüzeyinde düzgün bir şekilde kaplandığını ve MWCNT'lerin pürüzsüz yüzeyinin aksine onlara pürüzlü ve engebeli bir yüzey verdiğini göstermektedir. Nanokompozitlerin pürüzlü ve engebeli yüzeyi yüzey alanlarını artırır, bu da kataliz ve adsorpsiyon gibi uygulamalarda performanslarını artırabilir [77].



Şekil 3.3. (a, b, c, d) MWCNT'lerin ve (e, f, g, h) MWCNTs@TiSiO₄'ün taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

Şekil 3.4. MWCNT'lerin (i, ii ve iii) ve MWCNTs@TiSiO₄ nanokompozitlerinin (iv, v ve vi) SEM-EDX analizini ve elementel bileşimini göstermektedir. Elementlerin varlığı literatürle tutarlıdır, bu da sonuçların önceki çalışmalarla uyumlu olduğunu göstermektedir. MWCNTs@TiSiO₄ nanokompozitlerinin EDX spektrumlarında hem titanyum (Ti) hem de silisyum (Si) pikleri gözlenmektedir [78].



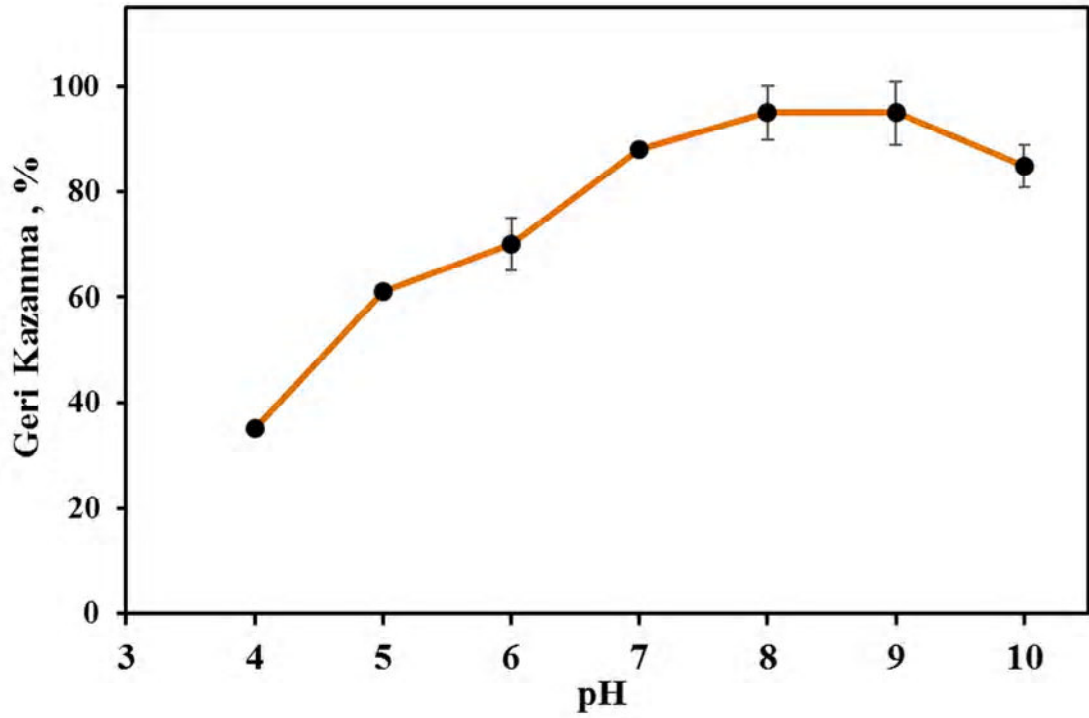
Şekil 3.4. (i, ii, iii) MWCNTs ve (iv, v, vi) MWCNTs@TiSiO₄'ün taramalı elektron mikroskobu- enerji dağılımlı X-ışını analizi görüntüleri.

3.2. Optimizasyon Çalışmaları

Model çözeltide bulunan eser düzeydeki kadmiyum tayini için mikro katı faz ekstraksiyonu tekniği ile zenginleştirme işlemi yapıldı. Zenginleştirme işlemi, çeşitli analitik değişkenler açısından optimize edilmiştir.

3.2.1. pH'ın Etkisi

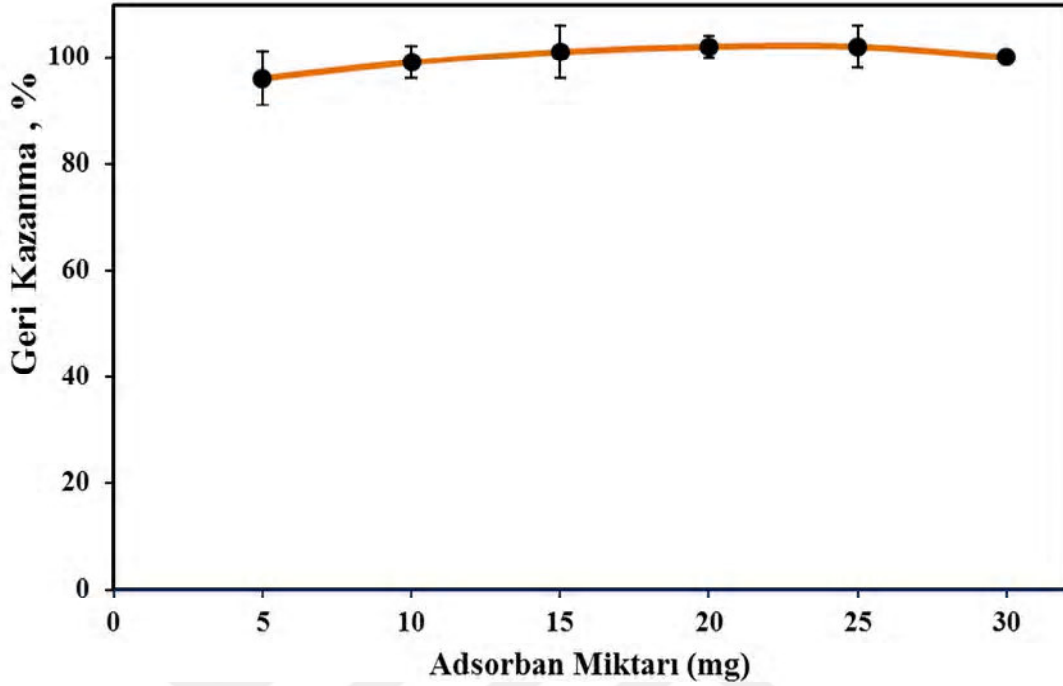
Çözeltinin pH'sı, MKFE kullanılarak metal iyonlarının ekstraksiyonunun kantitatif geri kazanımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [79]. Şekil 3.5'de pH'ın bir fonksiyonu olarak MWCNTs@TiSiO₄ nanokompozitler üzerinde Cd(II) iyonlarının geri kazanımını göstermektedir. pH, asetat, fosfat ve amonyum tampon çözeltileri kullanılarak 4.0-10.0 aralığında test edilmiştir. Cd(II) iyonlarının geri kazanımı artan pH ile birlikte artarak pH 8.0 ve 9.0'da maksimum değere (%95) ulaşmıştır [75,80,81]. Optimum pH 8.0 olarak seçilmiştir ve çalışmanın geri kalanında kullanılmıştır.



Şekil 3.5. pH'ın Cd(II)'nin geri kazanma üzerindeki etkisi. (adsorban miktarı: 20 mg, elüent ve hacmi: 3 M HNO₃ ve 5 mL, adsorpsiyon vorteks süresi: 5 dk desorpsiyon vorteks süresi 3 dk, örnek hacmi: 10 mL)

3.2.2. Adsorban Miktarının Etkisi

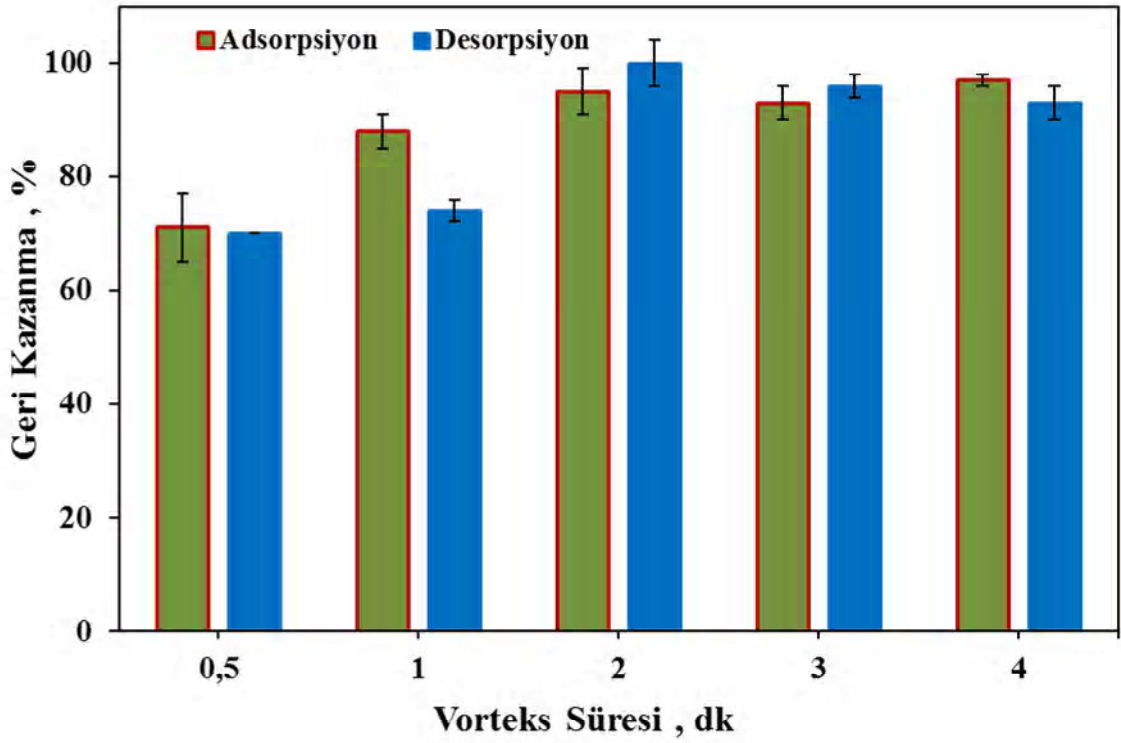
Şekil 3.6. 'da gösterildiği gibi, adsorban miktarındaki artışla Cd(II) geri kazanım değerlerinde ihmal edilebilir bir artış vardır. Miktarlar 5.0-30 mg aralığında çalışılmıştır. İncelenen tüm miktarlar kantitatif geri kazanımla sonuçlanmıştır [82]. Cd iyonlarını adsorbe etmek için 5.0 mg MWCNTs@TiSiO₄ nanokompozitlerinin adsorban olarak en iyi şekilde çalıştığı bulunmuştur.



Şekil 3.6. Adsorban miktarının Cd(II) geri kazanma üzerine etkisi (pH: 8,0, elüent ve hacmi: 3 M HNO₃ ve 5 mL, adsorpsiyon vorteks süresi: 3 dk, desorpsiyon vorteks süresi:3 dk, örnek hacmi: 10 mL)

3.2.3. Vorteks Süresinin Etkisi

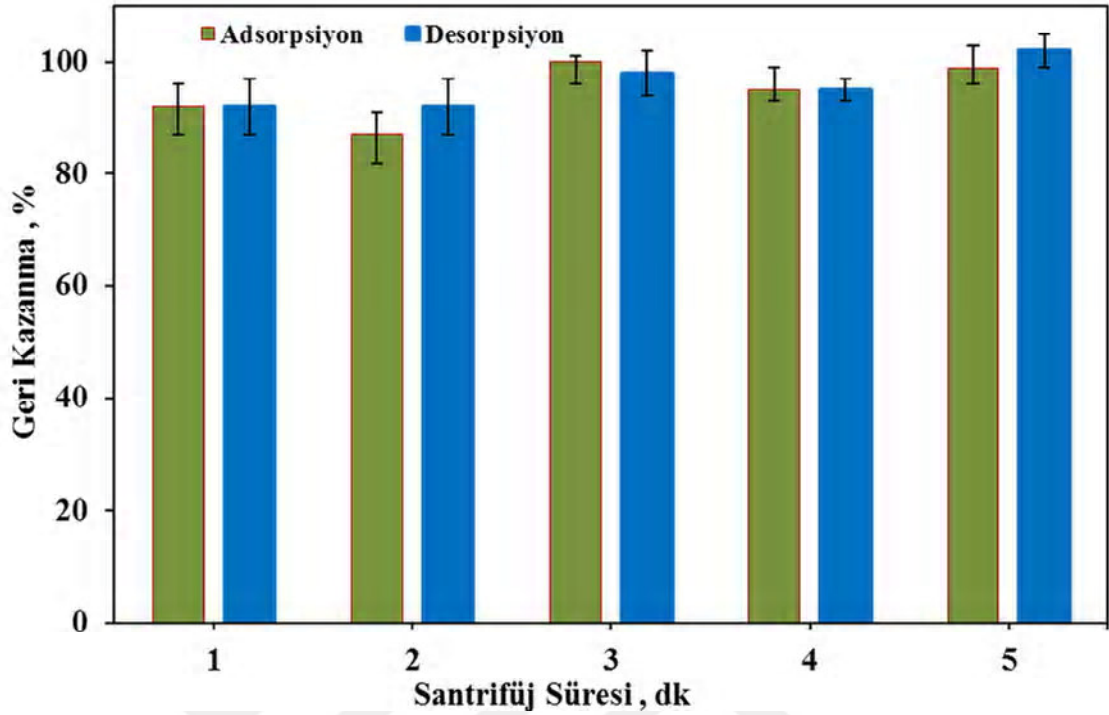
Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri Cd(II) gibi analitlerin geri kazanımını etkiler. Bu durum, 0,5 ila 4 dakika arasında değişen farklı zaman aralıklarında bir vorteks karıştırıcı kullanılarak incelenmiştir. Şekil 3.7’de Cd(II)’nin geri kazanım oranının artan adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleriyle birlikte arttığını göstermektedir. Optimum süreler hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon için 2 dakika olarak seçilmiştir [83].



Şekil 3.7. Vorteks süresinin Cd(II) geri kazanma üzerine etkisi (adsorban miktarı: 5 mg, pH 8.0, elüent hacmi: 3 mL HNO₃, elüent derişimi: 3M, desorpsiyon vorteks süresi: 3 dk, örnek hacmi: 10 mL)

3.2.4. Santrifüj Süresinin Etkisi

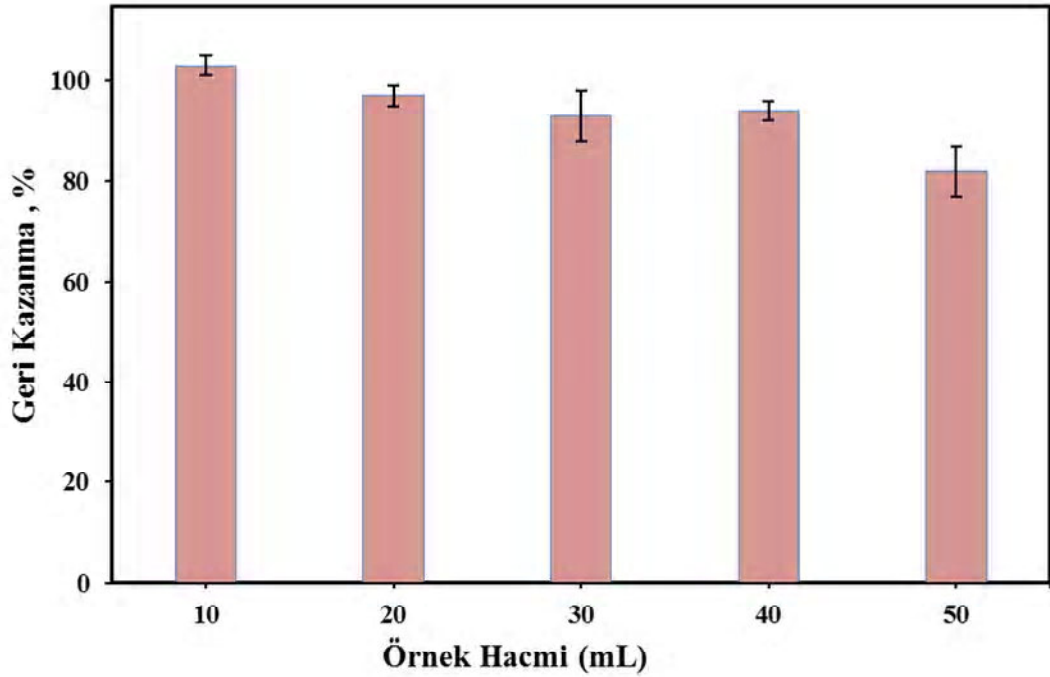
MKFE işlemi sırasında, zenginleştirilmiş analiti içeren katı fazı sulu fazdan ayırmak için santrifüjleme kullanılır. Hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon adımlarında santrifüjleme süresi Cd(II) iyonlarının geri kazanımını önemli ölçüde etkiler [81,84]. Santrifüj 4100 rpm'ye ayarlanmış ve numuneler 1.0-5.0 dakika aralığında test edilmiştir. Cd(II)'nin geri kazanımı 3 dakika sonra \geq %98 olmuştur. Sonraki çalışmalar için hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon için santrifüjleme süresi olarak 3 dakika seçilmiştir (Şekil 3.8.)



Şekil 3.8. Santrifüj Süresinin Cd(II) geri kazanma üzerine etkisi (adsorban miktarı: 5 mg, pH 8.0, elüent hacmi: 5 mL HNO₃, elüent derişimi: 3M, desorpsiyon vorteks süresi: 3 dk, örnek hacmi: 10 mL)

3.2.5. Örnek Hacmi

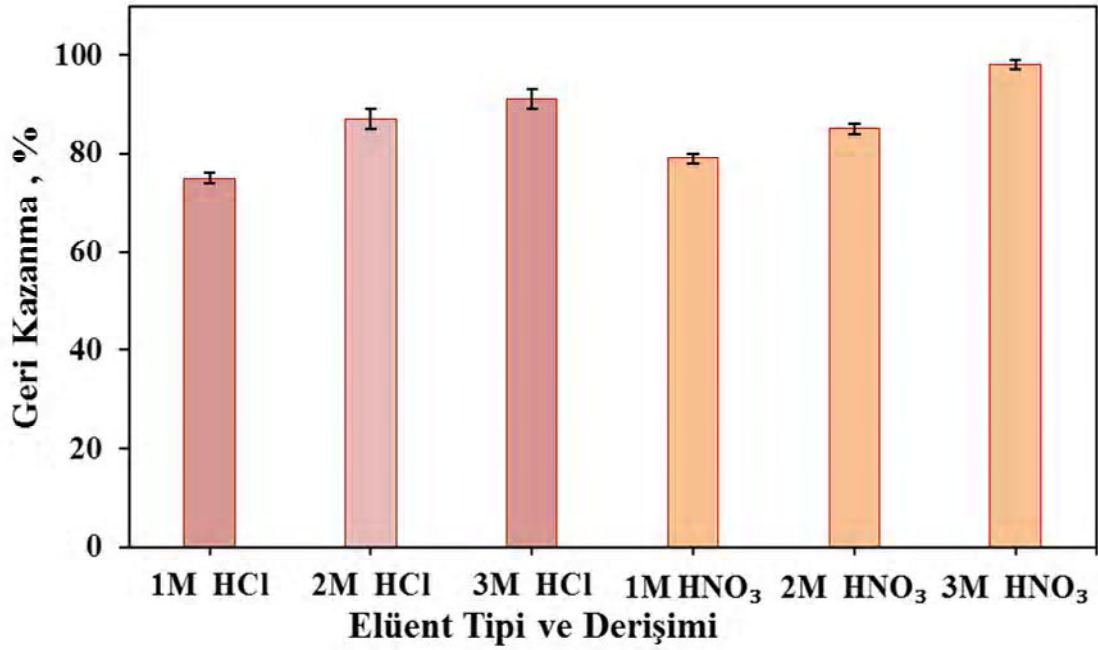
Numune hacmi, zenginleştirme faktörünü (PF) doğrudan etkilediği için MKFE kullanılarak yapılan numune analizinde önemli bir rol oynar. Sonuç olarak, optimum numune çözeltisi hacminin belirlenmesi gereklidir [83]. Bu çalışmada, 10 ila 50 mL arasında değişen numune hacimleri 50 mL Falcon tüpleri kullanılarak test edilmiştir. Şekil 3.9'de gösterildiği gibi, 10 ila 40 mL arasındaki numune hacimleri için kantitatif geri kazanım değerleri (\geq %95) gözlemlenmiştir. 40 mL'nin üzerinde numune geri kazanımları azalmıştır. Eluent hacmi de 5.0-1.0 mL aralığında test edilmiştir. Test edilen tüm hacimler kantitatif geri kazanım göstermiştir. Optimum eluent hacmi 1,0 mL olarak bulunmuştur. Optimum numune hacmi 40 mL olarak kabul edildiğinde, PF 40 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.9. Örnek hacminin Cd(II) geri kazanma üzerine etkisi. (Adsorban miktarı: 5 mg, pH 8.0, elüent hacmi: 5 mL HNO₃, elüent derişimi: 3M, desorpsiyon vorteks süresi: 3 dk, örnek hacmi: 10 mL)

3.2.6. Elüent Tipi ve Derişimi Etkisi

MKFE'de kullanılan eluentin hem türü hem de derişimi, analitlerin katı fazdan geri kazanımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu adımda, Şekil 3.10'da gösterildiği gibi, çeşitli HCl ve HNO₃ derişimleri sistematik olarak optimize edilmiştir [85]. Eluent tipinin seçimi de Cd(II) iyonları ile katı madde arasındaki etkileşimlerin gücünü etkilediğinden Cd(II) geri kazanımını etkileyen kritik bir faktördür. HNO₃ ve HCl gibi güçlü asitler bu etkileşimleri etkili bir şekilde bozarak daha verimli Cd(II) elüsyonuna yol açar [86]. HNO₃ ve HCl farklı derişimlerde (1, 2 ve 3 M) elüent olarak test edilmiştir. Şekil 3.10'daki sonuçlara göre, en yüksek Cd(II) geri kazanımı (%98) eluent olarak 3M HNO₃ kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 3.10. Elüent Tipi ve Derişiminin etkisi (adsorban miktarı: 5 mg, pH 8.0, elüent hacmi: 5 mL HNO₃, adsorpsiyon vorteks süresi: 3 dk, desorpsiyon vorteks süresi 3 dk, örnek hacmi: 10 mL)

3.2.7. Yabancı İyon Etkisi

Girişim çalışmaları MKFE’de önemlidir, çünkü potansiyel girişim yapıcı türlerin ilgilenilen analitlerin geri kazanımı üzerindeki etkilerini belirlemek gereklidir [87]. Farklı derişimlerdeki çeşitli kation ve anyonların Cd(II) geri kazanım verimleri üzerindeki etkisi kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 3.4’te verilmiştir. Tabloda verilen derişimler ve daha düşük derişimlerde kadmiyum kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Tablo 3.1. Cd (II) geri kazanmada yabancı iyonların tolerans sınırı (N=3)

Yabancı İyon Etkisi	Derisim, mg L ⁻¹	Geri Kazanma, %
K ⁺ / KCl	5000	91 ± 1
Na ⁺ / NaNO ₃	5000	100 ± 6
Mg ²⁺ / MgCl ₂ .6H ₂ O	1000	101 ± 4
Ni ²⁺ / Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	2	100 ± 4
Cu ²⁺ / Cu(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	5	92 ± 1
Fe ³⁺ / Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2	95 ± 4
Cl ⁻ / KCl	4500	91 ± 1
NO ₃ ⁻ / NaNO ₃	13500	100 ± 6
SO ₄ ²⁻ / Na ₂ SO ₄	500	98 ± 0
CO ₃ ²⁻ / Na ₂ CO ₃	500	95 ± 3

* Ortalama ± standart sapma.

3.3. Analitik Performans

Sunulan MKFE yöntemi, 0,053 µg L⁻¹'lik düşük LOD ve 0,176 µg L⁻¹'lik LOQ değerlerinden de anlaşılacağı üzere yüksek hassasiyet sergilemektedir. LOD ve LOQ'nun belirlenmesinde şu formüller kullanılmıştır: $LOD = (3 * \sigma) / (PF * m)$ ve $LOQ = (10 * \sigma) / (PF * m)$. Burada, σ 10 kör çözülden elde edilen absorbansın standart sapmasını, Zenginleştirme faktörünü (PF) ve m kalibrasyon eğrisinin eğimini ifade eder [88]. Yöntemin hassasiyeti, tutarlı ve güvenilir sonuçlar sağlayan %4,6'lık düşük RSD ile gösterilmiştir [89].

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

Gözlenebilir Sınır LOD µg L ⁻¹	0.053
Tayin Sınır LOQ µg L ⁻¹	0.176
RSD%	4.6
R ²	0.9989
Kalibrasyon denklemi	$y = 2.8556x + 0.0216$
Zenginleştirme faktörü	40

3.4. Sertifikalı Referans Madde Analizleri

250 mg iki SRM (NCS ZC 73033 yeşil soğan ve NIST 1570a ıspanak yaprağı) tartılmış ve Teflon kaplı mikrodalga çözünürleştirme kaplarına aktarılmıştır. Her bir kaba 1 mL

hidrojen peroksit ve 5 mL nitrik asit eklenmiştir [74]. Daha sonra kaplar kapatılmış ve bir mikrodalga çözünürleştirme sistemi kullanılarak çözünürleştirilmiştir. Çözünürleştirme ardından, elde edilen çözeltilerin pH'ı bir pH metre kullanılarak 8'e ayarlanmıştır. Daha sonra her bir çözeltinin hacmi ultra saf deiyonize su ile 40 ml'ye getirilmiştir. Son olarak, önerilen yöntem kadmiyum iyonu analizi için hazırlanan numunelere uygulanmıştır. Kantitatif geri kazanımlar elde edilmiştir. BCR-505 su SRM' sine yöntem doğrudan uygulanmıştır.

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

CRMs	NCS ZC 73033 Yeşil Soğan, $\mu\text{g kg}^{-1}$	NIST 1570a Ispanak Yaprakları, mg kg^{-1}	BCR-505 Su, nmol kg^{-1}
Sertifika değeri,	0.19 ± 0.02	2.876 ± 0.058	0.80 ± 0.04
Bulunan,	0.17 ± 0.03	2.683 ± 0.190	0.079 ± 0.08
%Geri Kazanma	92	93	89

*Ortalama \pm standart sapma.

3.5. Geliştirilen Mikro Katı Faz Ekstraksiyon Yönteminin Gerçek Örnek Uygulamaları

Geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yöntemi, Kayseri'den toplanan çeşitli gıda ve su örneklerine uygulanmıştır. Su örneklerine geliştirilen yöntem doğrudan uygulanmıştır. Hem musluk suyunda hem de atık su örneklerinde Cd(II)'nin ekstraksiyonu ve miktarının belirlenmesi için MKFE yöntemi uygulandı. Musluk suyu numunelerinde yöntem, geri kazanım oranlarıyla ($\geq \%95$) eklenen ve ölçülen derişimler arasındaki yakın değerlerle iyi bir doğruluk ve kesinlik sergilendiğini göstermektedir. Ayrıca çinko ürünü endüstrisi atık suyu da dahil olmak üzere belirli endüstriyel atık su numunelerindeki Cd(II) seviyelerini başarıyla tayin edildi. Diğer atık su örneklerinde Cd(II) tayin sınırının altındadır. Sonuçlar Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3. Musluk suyu ve atık su örneklerinde yöntemin uygulanması, (N=3).

Örnek	Eklenmiş, mg L ⁻¹	Bulunan, mg L ⁻¹	Geri Kazanma, %
Muskuk Suyu1	0.0	ND ^a	---
	30.0	30.2 ± 0.4 *	101 ± 1
	60.0	59.2 ± 0.7	99 ± 1
Muskuk Suyu2	0.0	ND	---
	30.0	27.5 ± 0.1	92 ± 0
	60.0	58.4 ± 1.1	97 ± 2
Su Örnekleri		Bulunan, mg L⁻¹	
Çinko Ürünleri Endüstrisi Atık Suyu		0.366 ± 0.018	
Mimarsinan Sanayi Bölgesi Atık suyu		ND	
Pil Atık Suyu		ND	

^aND: Tayin sınırının altında; * Ortalama ± Standart Sapma.

Katı gıda örnekleri çözünürleştirme yönteminden sonra, geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yöntemi bu örneklerle uygulanmıştır. Tütün, ton balığı, ıspanak, hamsi balığı, karides ve mercimekteki Cd(II) seviyeleri için doğrudan tespit ve standart ekleme yöntemleri uygulanmıştır. Geri kazanım değerleri kantitatifdir (%91-101). Sonuçlar Tablo 3.4. 'de verilmiştir. Hamsi balığı, karides ve mercimekteki Cd(II) seviyeleri, FAO/WHO 'nin 1988 ve 2003 raporlarına göre düşüktür (7 µg/kg kadmiyum için tolere edilebilir haftalık alım (TWI) vücut ağırlığı) [90].

Tablo 3.4. Tütün ve gıda numunelerine yöntemin uygulanması (N = 3).

Örnek	Eklenen, µg kg ⁻¹	Bulunan, µg kg ⁻¹	Geri Kazanma, %
Tütün	0	7.7 ± 0.5 *	---
	100	99.2 ± 5.4	92 ± 5
	200	105.1 ± 4.1	97 ± 4
Ton Balığı	0	10.3 ± 0.9	---
	100	100.8 ± 3.9	91 ± 4
	200	111.1 ± 2.0	101 ± 2
Ispanak	0	ND ^a	---
	100	94.1 ± 0.7	94 ± 1
	200	98 ± 4.5	98 ± 5
Örnek	Bulunan, µg kg⁻¹		% RSD
Hamsi Balığı	19.82 ± 0.72		3.6
Karides	47.87 ± 1.22		2.5
Mercimek	11.25 ± 0.47		4.2

* Ortalama ± standart sapma; ^aND: Tayin sınırının altında.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1.Tartışma

Bu çalışmada, eser düzeyde Cd(II) tayini için önemli bir ilerleme olduğunu gösteren kapsamlı bir değerlendirme yapmıştır. Yeni sentezlenen MWCNT@TiSiO₄ nanokompoziti DSPE için yüksek verimli bir nano-sorbent olarak kullanılmıştır. Sentezlenen MWCNT@TiSiO₄ nanokompoziti XRF, FTIR ve FE-SEM kullanılarak karakterize edilen nanokompozit, gıda ve su örneklerinde eser düzeyde bulunan kadmiyum iyonlarının mikro katı faz ekstraksiyonunda kullanılmıştır.

Kadmiyum kantitatif geri kazanımı için MKFE yönteminde pH, adsorban miktarı, elüent derişimi ve hacmi gibi analitik değişkenler optimize edilmiştir. Çeşitli matriks bileşenlerinin kadmiyumun kantitatif ger kazanma değerleri üzerine etkisi de araştırılmıştır.

Geliştirilen MKFE yönteminin doğruluğu üç ayrı sertifikalı referans maddenin yöntemle uygulanması ile test edilmiş ve kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Daha sonra yöntem su ve gıda örneklerinin kadmiyum içeriklerinin belirlenmesine uygulanmıştır.

Sunulan çalışma ile literatürdeki diğer bazı çalışmaların karşılaştırılması Tablo 4.1'de verilmiştir. Yöntemin 40 kat zenginleştirme faktörü ve 4,6 olan düşük bağıl standart sapma değer güvenilirliğini ve hassasiyetini göstermektedir. Genel olarak, sonuçlar MWCNTs@TiSiO₄ yönteminin çok çeşitli gıda ve çevre örneklerinde kadmiyumu tayin etmek ve deriştirmek için güvenilir bir yol olarak iyi çalıştığını göstermektedir.

Tablo 4.1. Cd(II) için MKFE yöntemleri ile ayırma-zenginleştirme çalışmalarının karşılaştırılması

Kullanılan Adsorban	Tayin Tekniği	Gerçek Örnekleri	Adsorpsiyon ve Desorpsiyon süreleri, dk.	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	PF	%RSD	Referans
MGO Nano Küreler	GFAAS	Çevresel su örnekleri	5.0 ve 5.0	0.005	200	1.3	[91]
N,N'-Bis(Salisiliden) Etilendiamin ile Kaplanmış Manyetik Mn_2O_3 Nanokompozit	FAAS	Çevresel su örnekleri	7.0 ve 3.0	0.08	100	3.0	[92]
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-MIL-53 (Fe)}$	HR-CS-FAAS	Gıda ve Su örnekleri	4.0 ve 1.0	1.3	5	2.1	[93]
Manyetik MWCNTs@ Cd(II)-IIP	FAAS	Çevresel Su örnekleri	6.0 ve 2.0	0.05	150	2.5	[94]
1-benzilpiperazinditiyokarbamat (1-BPzDC)	FAAS	Çevresel Su örnekleri	5.0 ve 3.0	0.1	150	3.5	[95]
Polivinil benzil ksantat (PvbXa)	FAAS	Gıda ve Su örnekleri	5.0 ve 2.0	0.03	200	2.0	[96]
GO-ZnO Nanokompozit	FAAS	Gıda örnekleri	6.0 ve 3.0	0.02	150	2.5	[97]
MWCNTs@TiSiO ₄	FAAS	Doğal Su, Atık Su, Gıda ve Tütün örnekleri	2.0 ve 2.0	0.053	40	4.6	Bu Tez

4.2. Sonuç ve Öneriler

Eser seviyedeki Cd(II) iyonlarının ayrıştırılması ve zenginleştirilmesi için MWCNT@TiSiO₄ nanokompozitinin katı faz adsorban olarak kullanıldığı yeni bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. pH, adsorban miktarı, vorteks süresi, eluent tipi ve hacmi gibi parametreler bu yöntemin optimizasyonunda dikkate alınmıştır. Optimizasyon sürecinin tamamlanmasının ardından, yöntem gerçek modellerde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bu tez çalışması, düşük miktarda adsorban kullanımı, hızlı adsorpsiyon süreci, düşük derişim ve hacimde desorpsiyon, yüksek zenginleştirme faktörü gibi avantajlar sunmakta olup, doğal su ve gıda örneklerinde uygulanabilirliği ile katı faz mikroekstraksiyon alanına yenilikçi bir yaklaşım getirmektedir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar;

Soylak, M., Mohammed, A. M. A., & Ahmed, H. E. H. (2024). MWCNT@ TiSiO₄ nanocomposite for dispersive solid phase extraction of traces cadmium in food and environmental samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, 130, 106167. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106167>

künyesi ile yayınlanmış olup ayrıca bu yayında Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FYL-2024-13222) tez projesine desteklerinden dolayı teşekkür edilmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Soy lak, M., Agirbas, M., & Yilmaz, E. (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.
- [2] Kataoka, H., Lord, H. L., & Pawliszyn, J. (2000). Applications of solid-phase microextraction in food analysis. **Journal of Chromatography A**, 880(1-2), 35-62.
- [3] Soy lak, M., Mohammed, A. M. A., & Ahmed, H. E. H. (2024). MWCNT@ TiSiO₄ nanocomposite for dispersive solid phase extraction of traces cadmium in food and environmental samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, 130, 106167.
- [4] Khan, M., Ozalp, O., Khan, M., & Soy lak, M. (2022). Fe₃O₄-Ti₃AlC₂ max phase impregnated with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo-5-(diethylamino) phenol for magnetic solid phase extraction of Cadmium, lead and cobalt from water and food samples. **Journal of Molecular Liquids**, 368, 120685.
- [5] 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(4), 677-684.
- [6] Bozkaya, G., & Gökçe, A. (2002). Koru (Çanakkale) Kurşım-Çinko Yataklarının Ana, Eser ve Nadir Toprak Elementleri Jeokimyası İncelemeleri. **Geological Bulletin of Turkey**, 45(2), 1-17
- [7] Özer, T. 2022. Glütensiz Gıdalarda Bazı Eser Elementlerin ICP-OES ile Belirlenmesi. Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 48 s.
- [8] Satarug, S. (2019). Cadmium sources and toxicity. **Toxics**, 7(2), 25.
- [9] Sinicropi, M. S., Amantea, D., Caruso, A., & Saturnino, C. (2010). Chemical and biological properties of toxic metals and use of chelating agents for the pharmacological treatment of metal poisoning. **Archives of Toxicology**, 84, 501-520.
- [10] Friberg, L. T., Elinder, G. G., Kjellstrom, T., & Nordberg, G. F. (Eds.). (2019). Cadmium and health: A toxicological and epidemiological appraisal: Volume 2: Effects and response (Vol. 1). CRC press.

- [11]Rahimzadeh, M. R., Rahimzadeh, M. R., Kazemi, S., & Moghadamnia, A. A. (2017). Cadmium toxicity and treatment: An update. **Caspian Journal of Internal Medicine**, 8(3), 135.
- [12]Bernard, A. (2008). Cadmium & its adverse effects on human health. **Indian Journal of Medical Research**, 128(4), 557-564.
- [13]Satarug, S. (2018). Dietary cadmium intake and its effects on kidneys. **Toxics**, 6(1), 15.
- [14]Hogervorst, J., Plusquin, M., Vangronsveld, J., Nawrot, T., Cuypers, A., Van Hecke, E., Roels H. A., Carleer, R., Staessen, J. A. (2007). House dust as possible route of environmental exposure to cadmium and lead in the adult general population. **Environmental research**, 103(1), 30-37.
- [15]Casado, M., Anawar, H. M., Garcia-Sanchez, A., & Regina, I. S. (2008). Cadmium and zinc in polluted mining soils and uptake by plants (El Losar mine, Spain). **International Journal of Environment and Pollution**, 33(2-3), 146-159.
- [16]Sirot, V., Samieri, C., Volatier, J. L., & Leblanc, J. C. (2008). Cadmium dietary intake and biomarker data in French high seafood consumers. **Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology**, 18(4), 400-409.
- [17]Tinkov, A. A., Filippini, T., Ajsuvakova, O. P., Skalnaya, M. G., Aaseth, J., Bjørklund, G., Gatiatulina, E. R., Popova, E. V., Nemereshina, O. N., Huang, P. T., Vinceti, M., Skalny, A. V. (2018). Cadmium and atherosclerosis: A review of toxicological mechanisms and a meta-analysis of epidemiologic studies. **Environmental research**, 162, 240-260.
- [18]Roe, F. J. (1995). IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans: Beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry, volume 58: International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1993.(ISBN 92 832 1258 4.) 444 pp. Price Sw. fr. 75.00.
- [19]Mezynska, M., & Brzóška, M. M. (2018). Environmental exposure to cadmium—A risk for health of the general population in industrialized countries and preventive strategies. **Environmental Science and Pollution Research**, 25, 3211-3232.
- [20]Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review. **Applied Geochemistry**, 108, 104388.

- [21] Järup, L., & Åkesson, A. (2009). Current status of cadmium as an environmental health problem. **Toxicology and Applied Pharmacology**, 238(3), 201-208.
- [22] Faroon, O., Ashizawa, A., Wright, S., Tucker, P., Jenkins, K., Ingerman, L., & Rudisill, C. (2012). Analytical methods. In *Toxicological Profile for Cadmium*. **Atlanta (GA)**, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US).
- [23] Newyork, O., Frankfurt, P., (2009). Separation and preconcentration of trace substances. I-preconcentration for inorganic trace analysis. **Pure Applied Chemistry**, 51, 1195-1211.
- [24] Duran, C., Soylak, M., & Elçi, L. Birlikte Çöktürme ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Yeni Uygulamalar. I. Eser Analiz Çalıştayı (EsAn-2010), Denizli, 2010
- [25] Erçin, N., Erdil, A., Tüzün, A., Bağcı, S., Uygun, A., Aydın, A., Dağalp, K. (2001). Kronik Viral Hepatitlerde ve Alkolik Karaciğer Hastalığında Antioksidan Enzim ve Eser Element Düzeyleri. **Türkiye Klinikleri Journal of Gastroenterohepatology**, 12(3), 170-176.
- [26] Günduğan, G. 2019. Gökçeada Kazısından Çıkarılan Arkeolojik Malzemelerin Eser Element İçeriği Ölçümü İçin Çeşitli Analitik Tekniklerin Karşılaştırılması., Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne, 78 s.
- [27] Altun, F. (2013). Zenginleştirme Yöntemleri ile Bazı Ağır Metallerin Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 74s.
- [28] Özkaynak, S. 2014. Türkiye’de Tüketilen Bazı Baklagil, Kuruyemiş ve Şifalı Bitkilerde Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri İle Eser Element Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 98s.
- [29] Bilgin, Ö. (2019). İnce tane boyutlu kömür numunesinin manyetik ayırıcı ile zenginleştirilmesi, **Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi**, 24(3), 221-230.
- [30] Yıldız, G. (2021). Vorikonazol ilaç etkin maddesinin sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile ayrılması, zenginleştirilmesi ve tayini. **Journal of Health Sciences/Sağlık Bilimleri Dergisi**, 30(2).
- [31] Öztürk, S. (2022). Süt örneklerinde bazı eser elementlerin indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometri ile incelenmesi. Yüksek Lisans tezi, Trakya Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 21,78.

- [32] Alver, E., Demirci, A., & Özcimder, M. (2012). Microextraction methods. **Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences**, 30, 75-90.
- [33] Turan, E., Yalçınkaya, Ö. (2021). Dispersif Sivi Sivi Mikro Ekstraksiyon Yöntemi ile Kobalt (Ii)'Nin Zenginleştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini. **21. Yüzyılda Fen ve Teknik**, 8(15), 1-14.
- [34] Grishman, R. (1997). Information extraction: Techniques and challenges. In Information Extraction A Multidisciplinary Approach to an Emerging Information Technology, **Springer Berlin Heidelberg** (pp. 10-27).
- [35] Cunha, S. C., & Fernandes, J. O. (2018). Extraction techniques with deep eutectic solvents. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 105, 225-239.
- [36] Spietelun, A., Marcinkowski, Ł., de la Guardia, M., & Namieśnik, J. (2013). Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry. **Journal of Chromatography A**, 1321, 1-13.
- [37] Gao, R., Mu, X., Zhang, J., & Tang, Y. (2014). Specific recognition of bovine serum albumin using superparamagnetic molecularly imprinted nanomaterials prepared by two-stage core-shell sol-gel polymerization. **Journal of Materials Chemistry B**, 2(7), 783-792.
- [38] Caner, C. 2021. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Önderiştirilmesi ve USN-ICP-OES ile Tayini, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 165 s.
- [39] Alver, E., Demirci, A., & Özcimder, M. (2013). Oyuk (hollow) fiber sıvı faz mikroekstraksiyon. **Sakarya University Journal of Science**, 17(1), 17-26.
- [40] Cemaloğlu, O., & Merdivan, M. (2015), Spektrofotometrik Tayin Öncesi Uranyumun Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi. 6.Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Ege Üniversitesi, İzmir 56.
- [41] Görgülü, G., Ulu, B., & Dede, B. (2017). Aminoketooksim Bileşiklerinin Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon ve Boya Renk Giderim Özelliklerinin İncelenmesi. **Akademia Disiplinlerarası Bilimsel Araştırmalar Dergisi**, 3(2), 46-54.
- [42] Ant, E., & Yurdakoç, M. (2005), Bazı metallerin organofosfor bileşikleri ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu. XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 268.

- [43]Armağan, F. (2000). Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.15,60.
- [44]Bundy, F. P. (1963). Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus. **The Journal of Chemical Physics**, 38(3), 631-643.
- [45]Topçuoğlu, A. (2002). Nanotüp mucizesi. **Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi**, Yeni Ufuklara Eki, 12-15.
- [46]Hong, C. Y., You, Y. Z., & Pan, C. Y. (2005). Synthesis of water-soluble multiwalled carbon nanotubes with grafted temperature-responsive shells by surface RAFT polymerization. **Chemistry of Materials**, 17(9), 2247-2254.
- [47]Latorre, C. H., Méndez, J. Á., García, J. B., Martín, S. G., & Crecente, R. P. (2012). Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review. **Analytica Chimica Acta**, 749, 16-35.
- [48]Herrero-Latorre, C., Barciela-García, J., García-Martín, S., Peña-Crecente, R. M., & Otárola-Jiménez, J. (2015). Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review. **Analytica Chimica Acta**, 892, 10-26.
- [49]Liu, H., Liu, Z. T., Ren, J., & Liu, Q. J. (2017). Structural, electronic, mechanical, dielectric and optical properties of TiSiO₄: First-principles study. **Solid State Communications**, 251, 43-49.
- [50]DeVries, R. C. (1987). Synthesis of diamond under metastable conditions. **Annual Review of Materials Science**, 17(1), 161-187.
- [51]Yılmaz, E. 2012. Karbon Nanotüp Üzerinde Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 87 s.
- [52]Di Venira, M., Evoy, S., & Heflin Jr, J. R. (Eds.). (2004). Introduction To Nanoscale Science And Technology. **Boston, MA**: Springer US.
- [53]Chen, P., Lin, J., & Tan, K. L. (2000). Carbon nanotubes: a future material of life. **IUBMB life**, 49(2), 105-108.
- [54]Gracia, L., Beltran, A., & Errandonea, D. (2009). Characterization of the TiSiO₄ structure and its pressure-induced phase transformations: Density functional theory study. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, 80(9), 094105.

- [55]Eskizeybek, V. (2012). Yüzeilerine kimyasal olarak karbon nanotüpler bağlanmış örgü cam fiber/epoksi nanokompozitlerin üretimi ve tabakalar arası kırılma davranışının incelenmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 59,137.
- [56]Mehrani, Z., Ebrahimzadeh, H., Asgharinezhad, A. A., & Moradi, E. (2019). Determination of copper in food and water sources using poly m-phenylenediamine/CNT electrospun nanofiber. **Microchemical Journal**, 149, 103975.
- [57]Fahimirad, B., Asghari, A., & Rajabi, M. (2018). A novel nanoadsorbent consisting of covalently functionalized melamine onto MWCNT/Fe₃O₄ nanoparticles for efficient microextraction of highly adverse metal ions from organic and inorganic vegetables: optimization by multivariate analysis. **Journal of Molecular Liquids**, 252, 383-391.
- [58]dos Santos Morales, P., Dos Santos, P. M., de Carvalho, A. E., & Corazza, M. Z. (2022). Vortex-assisted magnetic solid-phase extraction of cadmium in food, medicinal herb, and water samples using silica-coated thiol-functionalized magnetic multiwalled carbon nanotubes as adsorbent. **Food Chemistry**, 368, 130823.
- [59] Gouda, A. A., & Zordok, W. A. (2018). Solid-phase extraction method for preconcentration of cadmium and lead in environmental samples using multiwalled carbon nanotubes. **Turkish Journal of Chemistry**, 42(4), 1018-1031.
- [60]Kazemi, E., Dadfarnia, S., Haji Shabani, A. M., & Hashemi, P. S. (2017). Synthesis of 2-mercaptobenzothiazole/magnetic nanoparticles modified multi-walled carbon nanotubes for simultaneous solid-phase microextraction of cadmium and lead. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 97(8), 743-755.
- [61]Esmaeili, N., Rakhtshah, J., Kolvari, E., Rashidi, A., & Shir Khanloo, H. (2021). Rapid speciation of lead in human blood and urine samples based on mwcnts@dmp by dispersive ionic liquid-suspension-micro-solid phase extraction. **Biological Trace Element Research**, 199, 2496-2507.
- [62]Islam, A., Zaidi, N., Ahmad, H., & Kumar, S. (2019). Functionalized carbon nanotubes for dispersive solid-phase extraction and atomic absorption

- spectroscopic determination of toxic metals ions. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 16, 707-718.
- [63] Mohammadifar, E., Shemirani, F., & Majidi, B. (2015). A new sorbent of modified MWCNT for solid phase extraction and determination of trace amount of palladium in environmental samples. **Journal of Analytical Chemistry**, 70(2), 136-142.
- [64] Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Nazari, E., & Nejabat, R. (2013). Functionalization of multiwalled carbon nanotubes for the solid-phase extraction of silver, cadmium, palladium, zinc, manganese and copper by flame atomic absorption spectrometry. **Human & Experimental Toxicology**, 32(7), 687-697.
- [65] Khodadadi, S., Konozi, E., Niazi, A., & Ezabadi, A. (2022). Preconcentration of heavy metal ions on magnetic multi-walled carbon nanotubes using magnetic solid-phase extraction and determination in vegetable samples by electrothermal atomic absorption spectrometry: Box–Behnken design. **Chemical Papers**, 76(11), 6735-6751.
- [66] Zhao, X., Song, N., Jia, Q., & Zhou, W. (2009). Determination of Cu, Zn, Mn, and Pb by microcolumn packed with multiwalled carbon nanotubes on-line coupled with flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, 166, 329-335.
- [67] Soylak, M., Sevicin, A. O., & Uzman, F. (2023). Preconcentration of nickel by magnetic solid-phase extraction (MSPE) as the 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylamino-phenol (padap) chelate upon multiwalled carbon nanotubes (mwcnts) with determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). **Analytical Letters**, 56(3), 449-463.
- [68] Güven, G. 2010. Bazı Termofilik Bakteriler Yardımıyla Bazı Metal İyonlarının Ayırma ve Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması. Doktora Tezi Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, 151 s.
- [69] Yılmaz, V., Kartal, Ş., & Tokaloğlu, Ş. (2006) Amberlite xad-1180/tan şelat yapıcı reçinesinin sentezi ve kadmiyum, kobalt, bakır, mangan, nikel ve kurşunun alevli atomik absorpsiyon spektrometrik tayini. XX. Ulusal Kimya Kongresi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri ,84

- [70] Kaya, F. D., & Doğan, S. (2015). Biyolojik ve klinik örneklerde inorganik ve organik türlerin analizi için karbon nanotüplerin uygulamaları. **Marmara Pharmaceutical Journal**, 19(3), 192-199.
- [71] Bouali, W., Erk, N., Genc, A. A., Ahmed, H. E. H., Soylak, M. (2023). A new and powerful electrochemical sensing platform based on MWCNTs@ Fe₃O₄@ CuAl₂O₄ for the determination of the anticancer agent Apelisisib in bulk and biological fluids. **Microchemical Journal**, 195, 109478.
- [72] Rukiah, J., Ernawati, E. E., Silitonga, M. P. R., & Nasir, M. (2018). Synthesis and characterization of nanocomposite sulfonated PVDF membrane. **World Scientific News**, 105.
- [73] Devrim, Y., Erkan, S., Baç, N., Eroglu, I. (2013). Nafion/titanium silicon oxide nanocomposite membranes for PEM fuel cells. **International Journal of Energy Research**, 37(5), 435-442.
- [74] Ahmed, H. E. H., & Soylak, M. (2023). Magnetic Luffa@ metal-organic frameworks (MOF-199) nanocomposite for the solid phase microextraction of some metal ions at trace levels from food and water samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, 121, 105396.
- [75] Ahmed, H. E. H., Ozalp, O., & Soylak, M. (2023). Magnetic solid phase extraction of lead (II) from food and water samples on magnetic MWCNTs/MgAl₂O₄/TiO₂. **Journal of Food Composition and Analysis**, 118, 105163.
- [76] Chikumba, F. T., Tamer, M., Akyalçın, L., & Kaytakoğlu, S. (2023). The development of sulfonated polyether ether ketone (sPEEK) and titanium silicon oxide (TiSiO₄) composite membranes for DMFC applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, 48(37), 14038-14052.
- [77] Devrim, Y., Erkan, S., Baç, N., & Eroglu, I. (2012). Improvement of PEMFC performance with Nafion/inorganic nanocomposite membrane electrode assembly prepared by ultrasonic coating technique. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37(21), 16748-16758.
- [78] Devrim, Y., Erkan, S., Baç, N., & Eroglu, I. (2013). Nafion/titanium silicon oxide nanocomposite membranes for PEM fuel cells. **International journal of energy research**, 37(5), 435-442.
- [79] Baghban, N., Haji Shabani, A. M., & Dadfarnia, S. (2013). Solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of

- cadmium and lead in water and biological samples using modified TiO₂ nanoparticles. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 93(13), 1367-1380.
- [80] Lee, W. J., Lee, J. M., Kochuveedu, S. T., Han, T. H., Jeong, H. Y., Park, M., Kim, S. O. (2012). Biom mineralized N-doped CNT/TiO₂ core/shell nanowires for visible light photocatalysis. **ACS Nano**, 6(1), 935-943.
- [81] Ahmed, H. E. H., Mohammed, A. M. A., & Soylak, M. (2023). A magnetic solid phase extraction procedure for Pb (II) at trace levels on magnetic Luffa@ TiO₂ in food and water samples. **Food Chemistry**, 428, 136794.
- [82] Ma, J., Liu, C., Zhang, Y., Dong, Y., Liu, C., & Ma, Z. (2022). The influence of hydrogen bond and electrostatic interaction on the mechanical properties of the WPU/modified SiO₂ nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 648, 129364.
- [83] Arain, M. B., Ahmed, H. E. H., & Soylak, M. (2023). Dispersive solid phase microextraction (DSP- μ E) by using nanodiamond@ Bi₂MoO₆ composite for the separation-preconcentration of Pb (II) in food and water samples. **Microchemical Journal**, 195, 109495.
- [84] Chang, M. S., Ji, Q., Zhang, J., & El-Shourbagy, T. A. (2007). Historical review of sample preparation for chromatographic bioanalysis: pros and cons. **Drug Development Research**, 68(3), 107-133.
- [85] Jorgetto, A. O., Silva, R. I. V., Longo, M. M., Saeki, M. J., Padilha, P. M., Martines, M. A. U., Castro, G. R. (2013). Incorporation of dithiooxamide as a complexing agent into cellulose for the removal and pre-concentration of Cu (II) and Cd (II) ions from natural water samples. **Applied Surface Science**, 264, 368-374.
- [86] Asghari, A. (2018). A magnetic graphitic carbon nitride as a new adsorbent for simple separation of Ni (II) ion from foodstuff by ultrasound-assisted magnetic dispersive micro solid-phase extraction method. **Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal**, 1(01), 47-56.
- [87] Soylak, M., Ahmed, H. E. H., & Ozalp, O. (2022). Determination of propineb in vegetable samples after a coprecipitation strategy for its separation-preconcentration prior to its indirect determination by FAAS. **Food Chemistry**, 388, 133002.

- [88] Soylak, M., Ahmed, H. E. H., & Coban, A. N. (2024). Micro-solid phase extraction of cobalt at trace levels as 1-nitroso-2-naphthol chelates on magnetic date palm fiber-WSe₂ (mDPF@ WSe₂) nanocomposite from food, tobacco, and water samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, 125, 105716.
- [89] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of instrumental analysis: Cengage learning. Cengage learning.
- [90] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. (1993). Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. International Agency for Research on Cancer.
- [91] Montoro-Leal, P., García-Mesa, J. C., Cordero, M. S., Guerrero, M. L., & Alonso, E. V. (2020). Magnetic dispersive solid phase extraction for simultaneous enrichment of cadmium and lead in environmental water samples. **Microchemical Journal**, 155, 104796.
- [92] Jamshidi, P., Alvand, M., & Shemirani, F. (2019). Magnetic Mn₂O₃ nanocomposite covered with N, N'-bis (salicylidene) ethylenediamine for selective preconcentration of cadmium (II) prior to its quantification by FAAS. **Microchimica Acta**, 186, 1-9.
- [93] Soylak, M., Uzcan, F., Goktas, O., & Gumus, Z. P. (2023). Fe₃O₄-SiO₂-MIL-53 (Fe) nanocomposite for magnetic dispersive micro-solid phase extraction of cadmium (II) at trace levels prior to HR-CS-FAAS detection. **Food Chemistry**, 429, 136855.
- [94] Zhao, H., Ye, Y., Cao, S., Dai, J., & Li, L. (2014). Synthesis and properties of cadmium (II)-imprinted polymer supported by magnetic multi-walled carbon nanotubes. **Analytical Methods**, 6(23), 9313-9320.
- [95] Cesur, H., & Batı, B. (2002). Determination of cadmium by FAAS after solid-phase extraction of its 1-benzylpiperazinedithiocarbamate complex on microcrystalline naphthalene. **Turkish Journal of Chemistry**, 26(1), 29-36.
- [96] Altunay, N., Hazer, B., Lanjwani, M. F., & Tuzen, M. (2023). Ultra-Sensitive Determination of Cadmium in Food and Water by Flame-AAS after a New Polyvinyl Benzyl Xanthate as an Adsorbent Based Vortex Assisted Dispersive Solid-Phase Microextraction: Multivariate Optimization. **Foods**, 12(19), 3620.
- [97] Demir, C., Öner, M., Çetin, G., & Bakırdere, S. (2024). A simple and effective graphene oxide-zinc oxide nanocomposite based solid phase extraction method

for the determination of cadmium in tea matrix at trace levels by flame atomic absorption spectrophotometry. **Journal of Food Composition and Analysis**, 127, 105968.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Ali Mohammednour Ali MOHAMMED

Uyuğu: Sudan

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Kimya	
Lisans	Kassala Üniversitesi, Kimya, Kassala- Sudan	2019
Lise	O.A.M Lisesi, Kassala- Sudan	2014

YABANCI DİL

Arapça

Türkçe

YAYINLAR

- Ahmed, H. E. H., Mohammed, A. M. A., & Soylak, M. (2023). A magnetic solid phase extraction procedure for Pb (II) at trace levels on magnetic Luffa@ TiO₂ in food and water samples. *Food Chemistry*, 428, 136794.
- Soylak, M., Mohammed, A. M. A., & Ahmed, H. E. H. (2024). MWCNT@ TiSiO₄ nanocomposite for dispersive solid phase extraction of traces cadmium in food and environmental samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, 130, 106167.
- Ahmed, H. E. H., Mohammed, A. M. A., & Soylak, M. (2024). Synthesis and Characterization of GO/MOF-199/MoSe₂ for use as a Solid Phase Extractant Flame AAS Determination of the Speciation of Cr in Natural and Wastew Samples. *Atomic Spectroscopy*, 45(2), 132-143.