

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

**NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ ADSORBANI KULLANARAK Pb ve
Mn'nin DİSPERSİF KATI FAZ MİKRO
EKSTRAKSİYONU SONRASI AAS İLE TAYINI**

**Hazırlayan
Seyedtaeed HOSSEINI MOGHADDAM**

**Danışman
Prof.Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

Yüksek Lisans Tezi

**Ağustos 2024
KAYSERİ**

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

**NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ ADSORBANI KULLANARAK Pb ve
Mn'nin DİSPERSİF KATI FAZ MİKRO
EKSTRAKSİYONU SONRASI AAS İLE TAYINI
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Seyedtaeed HOSSEINI MOGHADDAM**

**Danışman
Prof.Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FYL-2023-12870 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ağustos 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.

Seyedtaeed Hosseini Moghaddam

İmza

“NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ ADSORBANI KULLANARAK Pb ve Mn’nin DİSPERSİF KATI FAZ MİKRO EKSTRAKSİYONU SONRASI AAS İLE TAYINI” adlı Yüksek Lisans Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Seyedtaeed HOSSEINI MOGHADDAM

İmza

Danışman

Prof.Dr.Şerife TOKALIOĞLU

İmza

Kimya Bölümü ABD Başkanı

Prof.Dr. İlhan Özer İLHAN

İmza

TEŞEKKÜR

Tez çalışma sürecine cömertçe yol gösterici bilgi ve deneyimlerini paylaştan, her konuda fedakarlıkla yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen çok kıymetli hocam, sayın Prof.Dr. Şerife TOKALIOĞLU sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FYL-2023-12870) teşekkür ederim.

Her konuda yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini sunan, eşime, anneme, babama ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bütün Laboratuvar arkadaşlarıma, yardımlarını ve oluşturduğu arkadaşlık ve araştırma atmosferi için teşekkürlerimi sunarım.

Seyedtaeed HOSSEINI MOGHADDAM

Kayseri, Ağustos 2024

NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ ADSORBANI KULLANARAK Pb ve Mn'nin DISPERSİF KATI FAZ MİKRO EKSTRAKSİYONU SONRASI AAS İLE TAYINI

Seyedtaeed HOSSEINI MOGHADDAM

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2024

Danışman: Prof.Dr. Şerife TOKALIOĞLU

ÖZET

Küreselleşme ve onunla sürekli gelişmekte olan endüstri faaliyetleri, çevreye zararlı ve toksik maddeler salmaktadır. Bunların arasında çok toksik olan Kurşun (Pb) ve sağlık için önemli ancak belirli bir dozu aştıktan sonra zehirli olan mangan (Mn) yer almaktadır. Pb ve Mn gibi eser düzeydeki elementleri tayin etmek için daha doğru ve seçici yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Su ve gıda örneklerinde Pb ve Mn'nin zenginleştirilmesi için NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ sentezlenerek yeni bir dispersif katı faz mikroekstraksiyonu geliştirilmiştir. Sentezlenen nano materyalin Zeta potansiyeli, FESEM, FI-TR, XRD ve BET kullanarak karakterizasyonu yapılmıştır. Analitlerin tayini FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Dispersif katı faz mikroekstraksiyonunda (d-SP μ E) önemli olan pH, adsorpsiyon etkileşme süresi, elüent türü, hacmi ve derişimi, örnek hacmi, adsorpsiyon kapasitesi ve yeniden kullanılabilirliği ve girişimci iyonların etkisi araştırılmıştır. Mangan ve Kurşun için optimal pH ve elüent sırasıyla 4 ve 2 mol L⁻¹ hidroklorik asit (3 mL) olarak bulundu. Adsorpsiyon işlemi vorteksleme yapmaya gerek kalmadan gerçekleştirildi ve elüsyon için etkileşme süresi sadece 30s idi. d-SP μ E'nin gözlenebilme sınırı (LOD) ve ön-zenginleştirme faktörleri (PF) Mn(II) için sırasıyla 1.7 μ g L⁻¹ ve 16.7 ve Pb(II) için 4.0 μ g L⁻¹ ve 33.3 olarak bulundu. Sonuçlar, analitler için tolere edilebilir girişim yapıcı iyon derişimlerinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. d-SP μ E'nin doğruluğu, BCR-482 Liken, TMDA-70.2 Göl suyu ve NIST RM 8704 Buffalo River Sediment analizleri ve d-SP μ E'nin deniz suyu, atık su, baraj suyu, çay ve tarçına yapılan geri kazama çalışmaları ile doğrulandı.

Anahtar Kelimeler: NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄, Dispersif Katı faz mikroekstraksiyonu, Mangan ve Kurşun, Hızlı etkileşme süresi, Su ve Gıda Analizi

**DETERMINATION OF Pb AND Mn BY AAS AFTER DISPERSIVE SOLID
PHASE MICRO EXTRACTION USING NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ AS A SORBENT**

Seyedtaeed HOSSEINI MOGHADDAM

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, August 2024

Supervisor: Prof.Dr. Şerife TOKALIOĞLU

ABSTRACT

Globalization and its accompanying ever-evolving industrial activities release harmful and toxic substances into the environment. Among these are lead (Pb), which is highly toxic, and manganese (Mn), which is essential for health but can be poisonous if a certain dose is exceeded. More accurate and selective methods are needed to determine trace elements such as Pb and Mn.

A novel dispersive solid phase microextraction (d-SP μ E) method has been developed for the enrichment of Pb and Mn in water and food samples by synthesizing NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄. The synthesized nanomaterial was characterized using Zeta potential, FESEM, FI-TR, XRD and BET. The analytes were determined by FAAS. The important parameters in d-SP μ E, such as pH, adsorption interaction time, type, volume and concentration of eluent, sample volume, adsorption capacity and reusability, and the effect of interfering ions, were investigated. The optimal pH and eluent for Manganese and Lead were found to be 4 and 2 mol L⁻¹ hydrochloric acid (3 mL), respectively. The adsorption process was carried out without the need for vortexing and the interaction time for elution was only 30s. The limit of detection (LOD) and enrichment factors (PF) of d-SP μ E were found to be 1.7 μ g L⁻¹ and 16.7 for Mn(II) and 4.0 μ g L⁻¹ and 33.3 for Pb(II), respectively. The results show that the tolerable interfering ion concentrations for the analytes are quite high. The accuracy of d-SP μ E was verified by analyzing BCR-482 Lichen, TMDA-70.2 Lake water and NIST RM 8704 Buffalo River Sediment, and by recovery studies performed on seawater, wastewater, dam water, tea and cinnamon.

Key Words: NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄, Dispersif Solid Phase Microextraction, Manganese and Lead, Fast contact time, Water and food analysis

İÇİNDEKİLER

NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ ADSORBANI KULLANARAK Pb ve Mn'nin DİSPERSİF KATI FAZ MİKRO EKSTRAKSİYONU SONRASI AAS İLE TAYINI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY	iv
TEŞEKKÜR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
Giriş.....	1

1. BÖLÜM

TEMEL BİLGİLER

1.1. Eser Element	3
1.2. Mangan.....	4
1.3. Kurşun.....	5
1.4. Eser Elementlerin Örnek Ortamından Ayrılması ve Zenginleştirilmesi.....	6
1.5. Dispersif Katı Faz Mikroekstraksiyonu	8
1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	9
1.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Temel Bileşenleri.....	9
1.6.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopide Oluşan Girişimler	13
1.6.3. Zemin Girişimlerin Düzeltme Yöntemleri	15
1.6.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ve Derişim Arasındaki İlişki	16
1.6.5. AAS ile İlgili Analitik Terimler	17
1.7. Literatürde Bazı Pb ve Mn Deriştirme Çalışmaları	18

2. BÖLÜM

Gereç ve Yöntem

2.1. Kullanılan Alet ve cihazlar.....	21
2.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	21
2.1.2. X-Işınları Kırınım cihazı (XRD)	21
2.1.3. Zeta Potansiyel Analizi	22
2.1.4. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)	22
2.1.5. Fourier Transform-Infared Spektrometresi (FT-IR).....	22
2.1.6. Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizi	22
2.1.7. pH-Metre.....	22
2.1.8. Santrifüj Cihazı	22
2.1.9. Vorteks	23
2.1.10. Ultra-saf Su Cihazı	23
2.1.11. Analitik Tartı.....	23
2.1.12. Mikropipet	23
2.1.13. Isıtıcı.....	23
2.2. Kullanılan Reaktifler ve Kimyasallar.....	23
2.2.1. Tamponlar.....	24
2.3. Pb(II) ve Mn(II)'nin Dispersif Katı Faz Mikroekstraksiyonu ile Ayırma ve Zenginleştirilmesi için NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ Nanokompozitin Adsorban Olarak Kullanılması	25
2.3.1. NiCo ₂ O ₄ @ZnCo ₂ O ₄ Nanokompozit Sentezi	25
2.3.1.1. ZnCo ₂ O ₄ Sentezi.....	25
2.3.1.2. NiCo ₂ O ₄ Sentezi.....	25
2.3.1.3. NiCo ₂ O ₄ @ZnCo ₂ O ₄ Sentezi.....	25
2.3.2. Dispersif Katı Faz Mikroekstraksiyonu Yöntemi.....	26
2.3.3. Yöntemin Gerçek Örnekler Üzerine Uygulanması	26

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Sentezlenen NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ Karakterizasyonu.....	28
---	-----------

3.2. Dispersif Katı Faz Mikroekstraksiyonunda Analitik Parametrelerin Araştırılması	32
3.2.1. pH Etkisi	32
3.2.2. Etkileşme Süresi.....	33
3.2.3. Elüsyon Koşulları	35
3.2.4. Örnek Hacmin Etkisi.....	35
3.2.5. Matriks Bileşenlerinin Etkisi	36
3.2.6. Yeniden Kullanabilirlik	38
3.2.7. Adsorpsiyon Kapasitesi	38
3.2.8. Analitik Parametreleri.....	38
3.2.9. Metodun Doğruluk Çalışmaları	39

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

KAYNAKÇA.....	47
----------------------	-----------

ÖZGEÇMİŞ

KISALTMALAR VE SİMGELER

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyon
LLE	: Sıvı Sıvı Ekstraksiyon
BSS	: Bağlı Standart Sapma
R	: Geri Kazanma
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Tayın Sınırı
SD	: Standart Sapma
mg	: Miligram
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Optik Emisyon Spektrometrisi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektrometrisi
MOF	: Metal Organik Kafes
d-SP _μ E	: Dispersif Katı Faz Mikroekstraksiyonu
S	: Sinyal
HCL	: Oyuk Katot Lambası
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
ETA	: Elektrotermal Atomlaştırıcı
CRM	: Standart Referans Madde
UHP	: Ultrasaf su
ppm	: Milyonda kısım
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	: Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi
EG	: Etilen Glikol
PAN	: Poliakrilonitril
MDSPE	: Manyetik Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Mn ve Pb için FAAS ölçüm şartları	21
Tablo 3.1.	Elüent türü, derişimi ve hacmi geri kazanma üzerinde etkisi	35
Tablo 3.2.	Girişim yapan iyonların analitlerin geri kazanması üzerine etkisi	37
Tablo 3.3.	Yöntem CRM analiz sonuçları	40
Tablo 3.4.	Yöntemin sıvı örneklerine uygulanmasının sonuçları	41
Tablo 3.5.	Yöntemin katı örneklere uygulanmasının sonuçları	42
Tablo 4.1.	Pb(II) ve Mn(II) zenginleştirilmesinde geliştirilmiş diğer d-SP μ E yöntemleri ile karşılaştırılması	45



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Bir katı faz ekstraksiyonun basamakları.....	8
Şekil 1.2.	FAAS blok diyagramı.....	10
Şekil 1.3.	Bir Oyuk Katot lambasının şematik şekli.....	11
Şekil 1.4.	Bir fotoçoğaltıcı dedektör.....	13
Şekil 2.1.	NiCo ₂ O ₄ @ZnCo ₂ O ₄ sentezlemesi ve d-SPuE yönteminde adsorban olarak kullanılması	26
Şekil 3.1.	FESEM görüntüleri (a) NiCo ₂ O ₄ , (b) ZnCo ₂ O ₄ , (c,d) NiCo ₂ O ₄ @ZnCo ₂ O ₄	28
Şekil 3.2.	NiCo ₂ O ₄ , ZnCo ₂ O ₄ , NiCo ₂ O ₄ @ZnCo ₂ O ₄ XRD desenleri.....	29
Şekil 3.3.	NiCo ₂ O ₄ , ZnCo ₂ O ₄ ve NiCo ₂ O ₄ @ZnCo ₂ O ₄ FT-IR spektrumu	30
Şekil 3.4.	NiCo ₂ O ₄ , ZnCo ₂ O ₄ ve NiCo ₂ O ₄ @ZnCo ₂ O ₄ malzemelerin pH' a karşı Zeta potansiyeli	31
Şekil 3.5.	NiCo ₂ O ₄ @ZnCo ₂ O ₄ nanokompozitin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi.....	32
Şekil 3.6.	Pb(II) ve Mn(II) Geri Kazanmalarına pH etkisi	33
Şekil 3.7.	Pb(II) ve Mn(II) adsorpsiyon etkileşme süresi, geri kazanmasındaki etkisi	34
Şekil 3.8.	Pb(II) ve Mn(II) elüsyon etkileşme süresi, geri kazanmasındaki etkisi	34
Şekil 3.9.	Örnek hacmin etkisi geri kazanma üzerinde etkisi	36

Giriş

Son yıllarda sürekli artan ve gelişen endüstriyel faaliyetler, çevreye ağır metaller, toksik bileşenler ve pestisitler gibi farklı toksik maddeler salınmasına neden olmaktadır. Bakır, çinko, mangan ve kobalt gibi bazı ağır metaller, belirli miktarlarda canlı organizmalar için gerekli iken, kurşun, arsenik ve cıva gibi ağır metaller çok küçük derişimlerde bile yüksek toksisiteye sahip olup insan sağlığı için zararlı etkilere sahiptir. Endüstri süreçlerinde çevreye yayılan zararlı ağır metallerin tayini ve bertaraf edilmesi oldukça önemlidir [1].

Ağır metallerin tayini için çok farklı spektroskopik teknikler mevcuttur. Bunların arasında kullanım açısından daha yaygın olan Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) çok çeşitli araştırmalarında kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan daha duyarlı teknikler indüktif eşleşmeli plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmeli plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS)'dir. Bu teknikler arasında ICP-OES ve ICP-MS ile daha düşük derişimlerde element tayini yapılabilmektedir [2-4]. Her ne kadar bu teknikler ile düşük derişimlerde element tayini yapılabilse de bir ayırma ve zenginleştirme yöntemine gerek duyulmaktadır, çünkü ağır metaller örneklerde genellikle kompleks matrikslerde bulunmaktadır. Bu nedenle doğrudan analiz ve tayin işlemi zordur [5].

Bir tayin tekniğinin öncesi, çeşitli zenginleştirme yöntemlerine başvurulabilir. Zenginleştirme yöntemlerinde istenen özellikler arasında genelde yüksek hız, çevre dostu olması, basit olması, etkin olması, düşük maliyetli ve yüksek zenginleştirme faktörü yer almaktadır. Genelde bu özelliklerin hepsini veya birçoğunu dispersif katı faz mikroekstraksiyonu taşımaktadır [6]. Nanobilimin ilerlemesi ve nano malzemelerin sentezlenmesi ile, çeşitli nanomalzemeler katı faz olarak kullanılmaktadır. Boyutu 100 nm ve altında olan bu nanomalzemeler daha yüksek yüzey alanına, daha yüksek

kapasite ve daha dayanıklı kimyasal ve fiziksel özellikler sahip olması nedeni ile eser metallerin deriştirilmesinde oldukça etkindir [7].

Nanopartiküllerin bu üstün özellikleri ve farklı alanlarda kullanımları, araştırmalarda ilgi artışına sebep olmuştur [8]. Son zamanlarda metal-organik kafes (MOF) [9,10], grafen [11], nano boyutlu süngerimsi metal oksit [12], manyetik ZnFe_2O_4 nanotüp [13] ve nanoçiçek [14] gibi farklı nano boyutlu adsorbanlar kullanılmıştır.

Adsorpsiyon işlemlerinde, metal oksitler spesifik yüzey özellikleri, yüksek yüzey alanı, iyi stabilite ve iyi seçicilik nedeni ile oldukça ilgi görmeye başlamıştır. Metal oksitlerin yüksek yüzey alanı ve aktif bölgeleri adsorpsiyonu kolaylaştırır [14, 15, 16]. Tekli ve ikili metal oksitlere kıyasla daha fazla karışık metal oksit içeren malzemeler, sinerjik olarak güçlenmeleri nedeniyle daha iyi bir performans gösterir [17].

Bu çalışma için $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ nanokompozit sentezlenmiştir. NiCo_2O_4 ikili oksit, toksik olmayan, kararlı ve boyutu ve şekli kontrol edilebilir olması nedeniyle en çok kullanılan karışık oksitlerden biridir [6]. ZnCo_2O_4 yapısına nikel (Ni) ve kobalt (Co) elementlerinin dahil edilmesi, ZnCo_2O_4 yüzeylerindeki aktif alan sayısını önemli ölçüde artırabilir, böylece spesifik yüzey alanını iyileştirir. Zn – Co – Ni etkileşmesi ile sinerjik etki oluşmakta ve bu sebeple sentezlenen $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ daha geniş bir yüzey alanına sebep olmaktadır [18, 19].

Bu çalışmada $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ başarılı bir şekilde sentezlendi ve karakterize edildi ve ilk kez Mn(II) ve Pb(II) iyonlarının dispersif katı faz mikro ekstraksiyonunda (d-SP μ E) adsorban olarak kullanıldı. D-SP μ E yönteminde önemli faktörler olan pH, etkileşme süreleri, örnek hacmi, elüe edicinin türü, derişimi ve hacmi, girişim yapan matriks bileşenleri ve adsorban kapasitesi araştırıldı ve geliştirilen bu yöntem Mn(II) ve Pb(II) zenginleştirilmesi için kullanıldı. Yöntem, baraj suyu, atık suyu, deniz suyu, çay ve tarçın analizine uygulandı ve yöntemin doğruluğu, BCR-482 Lichen, TMDA-70.2 Lake water, and NIST RM 8704 Buffalo River Sediment sertifikalı standart referans maddenin (CRM) analizi ile test edildi.

BÖLÜM 1

TEMEL BİLGİLER

1.1. Eser Element

Doğada çok farklı biyolojik, gıda ve çevre örneklerinde bulunan elementler, uzun yıllar çok düşük derişim seviyelerde bulunduğundan analitik yöntemlerle tespit edilememiştir. Varlıklarına ilişkin, analitik metotların gelişmesiyle bilgi edinildi ve “eser element” teriminden bahsedildi [20]. Eser elementler çevrede %0.01 veya 100 mg L^{-1} altındaki derişimlerde bulunmaktadır [21]. Ayrıca, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC), eser elementi, ortalama derişimi yaklaşık olarak 100 ppm veya $100 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ’dan daha az olan herhangi bir element olarak tanımlar [22]. Analitik metotların gelişmesi ile günümüzde ultra-eser element terimi de ortaya çıkmıştır. Bu terim 1 mg kg^{-1} analitik derişimlerinde bulunan elementlere söylenmektedir [23].

Kirlenmemiş yer kabuğunda, arsenik (As), kadmiyum (Cd), krom (Cr), kobalt (Co), bakır (Cu), demir (Fe), cıva (Hg), molibden (Mo), nikel (Ni), kurşun (Pb), selenyum (Se) ve çinko (Zn) gibi elementler, çok bol miktarda bulunmazlar ve bu nedenle eser element olarak sınıflandırılırlar [24].

Senelerce sanayi faaliyetleri, çevrenin çeşitli ağır metaller formlarına maruz kalmasına sebep olmuştur. Bunlar arasında cıva, kadmiyum ve kurşun, özellikle zehirlidir. Bu metallere maruz kalmak, vücutta birikmeye ve çeşitli olumsuz sağlık etkilerine yol açabilir [25]. Örnek olarak, kurşuna yüksek derişimlerine maruz kalmak, merkezi sinir sistemi, üreme sistemi, karaciğer, akciğer, beyin, kemikler ve böbreklerde ciddi zehirlenmelere neden olmaktadır veya uzun süre kadmiyuma maruz kalmak böbrek ve kemik hasarlarına neden olmaktadır [26, 27].

Diğer taraftan, bakır, çinko ve mangan gibi bazı metallerin, belirli dozlarda canlı organizmalar için gerekli olduğu bilinmektedir. Ancak gerekli olan bu elementlere bile

yüksek dozlarda maruz kalınması sağlık sorunlara yol açılabilir. Örnek olarak, aşırı bakır alımı mide ağrısı, baş dönmesi ve gastrointestinal sorunlara neden olabilir [28] veya mangana aşırı maruz kalmak nörotoksik etkilere, DNA mutasyonlarına, depresyona ve halüsinasyonlara neden olabilir [29, 30].

Eser elementler ve etkilerinden bahsederken akla gelen başka bir soru, kirlenmeye sebep olan kaynakların ne olduğudur? Doğal kaynaklar, rüzgarla savrulan toprak parçacıkları, orman yangınları, volkanik püskürmeler, biyolojik süreçler ve deniz tuzu salınımı gibi nedenlerden dolayı çevre, ağır metaller açısından kirlenirken, asıl kirleticiler insan ve antropojenik faktörlerdir [31]. Toprak ve su kaynakları, madencilik işlemleri, pestisit ve gübrelerin kullanımı, endüstriyel ve kanalizasyon suyuyla tarlalarının sulanması, motorlu araç egzoz emisyonları ve sanayi faaliyetleri kirlilik kaynaklarıdır. Ağır metaller, kirlenmiş su kaynakları veya kirlenmiş topraklarda yetişen gıdaları ve o gıdaları kullanan canlıları da zehirlemektedir [32, 33].

1.2. Mangan

Mn simgesi ile belirtilen mangan, periyodik tabloda 25 atom numarası ve 54.94 atom ağırlığına sahip VIIB grubunun önemli bir geçiş metaldir. α -Mn'nin oda sıcaklığındaki yoğunluğu 7.44 g cm^{-3} 'tür. Mn sert ama kırılğan bir elementtir ve erime noktası 1260°C 'dir [34]. Mangan çok eskiden beri kullanılmasına rağmen, elementel mangan 1774 yılında Carl Wilhelm Scheele tarafından bulundu. Pirolüsit, mangan'ın en çok bilinen filizlerinden biri olup, cama katıldığı zaman demir oksitten ileri gelen yeşil ve sarı rengi giderir [35]. Manganez olarak da bilinen mangan, kökeni, Latince'de "manyetik" anlamına gelen "magnes" kelimesidir [36].

Dünya Sağlık Örgütü'ne göre, içme suyundaki Mn^{2+} için tolere edilebilir maksimum limit yaklaşık 0.5 mg L^{-1} 'dir [37]. Kükürt tutucu, oksit giderici ve alaşımlama özellikleriyle çelik üretiminde vazgeçilmez bir unsur olan Mn, ekonomik kalkınma için kritik önem taşımaktadır. Alüminyum alaşımları, inşaat malzemeleri, piller, tıbbi uygulamalar, hayvan yemi ve gübre gibi sektörlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır [38, 39].

Mangan, insan vücudunda sinir sistemi, beyin, kemik gelişimi, protein, amino asit, karbonhidrat ve lipid metabolizmaları ve antioksidan sistem gibi birçok hayati fonksiyon

için gerekli olan temel bir elementtir. Metalloproteinlerin de dahil olduğu enzimlerin önemli bir bileşenidir. Hem fazlalığı hem de eksikliği ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir [40]. Mangan iyonları, tahıllar, pirinç, elma, buğday, fasulye, fındık, soya fasulyesi, yapraklı sebzeler ve yeşil/kırmızı çay gibi çeşitli yiyecek ve sebzelerde doğal olarak bulunmaktadır [41].

1.3. Kurşun

Kurşun, Pb simgesi ile belirtilen, atom numarası 82, periyodik çizelgede IV A grubunda bulunan ve yoğunluğu 25°C'de 11.34 g cm⁻³ olan bir ağır metaldir. İnsanlık tarihi boyunca 7000 yılı aşkın bir süredir kullanılmakta olan, kolaylıkla elde edilebilen ve işlenebilen, yüksek yaygınlığa sahip bir metaldir. Yumuşak yapısı, düşük iletkenliği, kolay şekil verme özelliği ve hafif kokusu ile öne çıkan kurşun, çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [42, 43].

Kurşun, çevrede bulunan ağır metaller arasında en toksik olanlardan biridir ve mikrokirletici olarak sınıflandırılır. Bu metal, pillerde, kurşun bazlı boyalarda, kozmetik sektöründe, cam sanayiinde, madencilik faaliyetlerinde, eritme işlemlerinde, kurşunlu benzinlerde, gübrelerde ve pigmentlerde olmak üzere geniş bir yelpazede kullanılmaktadır [44, 45].

Kurşun, vücutta diş ve kemiklerde birikme eğilimi gösteren toksik bir ağır metaldir. Nörolojik sistemi, beyin fonksiyonlarını, üreme sistemini, karaciğeri, böbrekleri ve temel hücresel süreçleri olumsuz yönde etkileyebilir. Baş ağrısı, anemi, sinirlilik, baş dönmesi, böbrek hasarları, uykusuzluk, halüsinasyon ve kas güçsüzlüğü gibi belirtiler kurşun zehirlenmesinin tipik semptomları arasındadır [46].

Amerika Birleşik Devletlerin'de içme suyundaki kurşun için kabul edilebilir limit değeri 5 µg L⁻¹ olarak verilirken Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ise içme suyundaki kurşun 10 µg L⁻¹ altında olmasını gerektiğini belirtmiştir [47, 48]. Öte yandan, tütün kullanımı, Pb alımını artıran önemli faktörlerden biridir. Sigara içmeyen genel kitle için günlük kurşun alımının temel kaynağı, tahıl ürünleri ve sebzeler de dahil olmak üzere gıdalardır. Bu gıdaların yetiştirildiği toprak ve su kaynaklarının kurşun kirliliğine maruz kalması, besin zinciri yoluyla kurşun birikimini tetiklemektedir. Diğer kaynaklar arasında,

kullanımı azalmış olsa da kurşunla lehimlenmiş gıda ve içecek kutuları, eski ev tesisatlarında kurşun içeren borular ile toprak ve toz yer almaktadır [49].

Kurşun kirliliği, besin zincirinde birikmesi nedeniyle insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle, gıda ve suda bulunan kurşun miktarının doğru bir şekilde tespit edilmesi son derece önemlidir [45].

1.4. Eser Elementlerin Örnek Ortamından Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Çevre ve gıda örneklerindeki eser element miktarlarını tayin etmek için çeşitli duyarlı i tayin teknikleri mevcuttur. Her ne kadar bu teknikler duyarlı ve düşük derişimlere inebilme kabiliyetine sahip (düşük gözlenebilme sınırı) olsa da genelde örneklerin doğrudan enstrümantal analizi ve eser element tayini iki nedenden dolayı zordur. Birincisi, gerçek örneklerde analitlerin derişiminin, kullanılan yöntemin tayin sınırlarından daha düşük olmasıdır. Bu durum, cihazın analiti algılayabilmesi için yeterli sinyali oluşturmamasına neden olur. İkinci sorun, örnekte bulunan yoğun matrislerin negatif ya da pozitif etkisi veya girişimidir. Bu sorunlar genellikle birlikte ortaya çıkarak analizlerin duyarlılığını ve doğruluğunu olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, bir ön ayırma ve deriştirme yöntemi vazgeçilmezdir [50].

Genelde analitlere veya analiz edilecek örneklere göre mevcut zenginleştirme yöntemlerinden biri seçilmektedir. Zenginleştirmeden sonra elde edilen örnek formu veya fazı, tayin tekniği ile uyumlu olmak zorundadır. Çok farklı zenginleştirme yöntemleri mevcuttur. Bunlar arasında çok klasik yöntemler olan birlikte çöktürme, süzme veya buharlaştırma ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu söz konusu olup, katı faz ekstraksiyonu hatta son zamanlarda daha gelişmiş yöntemler olan dispersif katı faz mikroekstraksiyonu ve dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonu da yer almaktadır. Bu yöntemlerin etkinliği geri kazanma terimi ile değerlendirilmektedir. R (Recovery) sembolü ile bilinen geri Kazanma terimi, genelde % şeklinde aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\%R = (Q/Q^{\circ}) \times 100$$

Q° örnek ortamında zenginleştirme yapılmadan analit miktarı olup Q, zenginleştirmeden sonra ortamda bulunan analit miktarını ifade eder. Genelde bir zenginleştirme yöntemi

uygulandığında R bir veya %R %100 olması istenir, ancak pratikte %90 veya %95 de kabul edilir ve kantitatif geri kazanma olarak bilinmektedir [51].

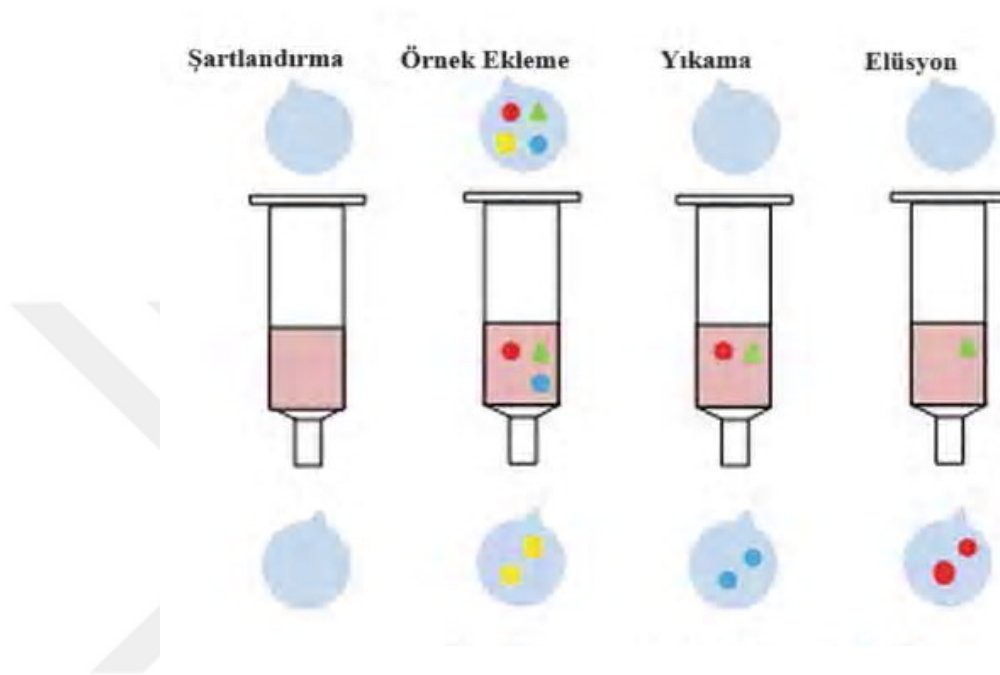
Birlikte çöktürme veya **buharlaştırma** gibi eski yöntemler kullandığı zaman bazı sınırlamalar söz konusudur. Çok fazla kimyasal reaktiflere ihtiyaç duyması, analiti çöktürebilme veya uçucu olmayan özellikleri, yöntemin karışık mekanizmaları vb. durumlar söz konusudur. Birbirine karışmayan iki faz kullanarak, analitin birinden diğerinde geçmesi ve bu şekilde deriştirme yöntemi **sıvı – sıvı ekstraksiyonu (LLE)** olarak bilinir. Bu yöntem hızlı ve kolaydır. Ancak bazen büyük hacim organik çözücü gerektirmesi, bu çözücülerin yanıcı veya çevreye zararlı olması ve yöntemin maliyetli olması nedeni ile bu yöntemde zorluklarla karşılaşmaktadır [52, 53].

Katı faz ekstraksiyonu (SPE), sıvı sıvı ekstraksiyonun bir alternatifi olarak ortaya çıktı. Analitler bir katı faz üzerinden geçirilir ve sonra uygun bir sıvı faz ile geri alınır. Bu şekilde örnek, kompleks matrikslerden kurtulur. LLE dezavantajları üstesinden gelen SPE, nispeten ekonomik, daha kolay ve basittir, daha az çözücü gerektirir, toksik çözücülere gerek kalmaz ve daha yüksek zenginleştirme verimliliği sağlar.

Genelde katı faz kolonda doldurulur veya çözeltiye dağılır ve bu şekilde analitler katı faz üzerinde adsorblanır. Bu şekilde yapılan yöntemler 4 basamakta gerçekleşir. İlk olarak katı fazı, adsorpsiyon işlemine hazırlamak için bir çözelti örneğin uygun pH da olan bir çözelti ile şartlandırılır. Bu şekilde adsorban pH'ı örnek geçişine hazırlanmaktadır. İkinci basamakta, istenilen analitleri içeren örnek katı faz üzerinden geçer ve analitler adsorban yüzeyinde tutunur. Adsorpsiyon için örneğin akış hızına dikkat edilmelidir. Bu şekilde analitler matriksten ayrılır. Çok karmaşık matriksler varlığında, analitler bazı matriks bileşenleri ile adsorbe olur ve sonra birlikte elüe edilir. Bunu önlemek için elüsyon öncesi ek bir yıkama basamağı gerekebilir. Son olarak, uygun bir elüent ile analitler katı faz üzerinden geri alınır, ancak tutunmuş olan matriks bileşenleri varsa, elüe olması istenmez [23, 54].

SPE kendi içerisinde bazı sınırlamalar ve dezavantajlara sahiptir. Özellikle kolon tekniğinde akış hızı yavaş olmaktadır. Akış hızını arttırmak için emme veya vakum uygulanmaktadır, ancak yine de son zamanlarda gelişen dispersif tekniklere göre çok yavaştır. SPE için adsorban seçimi önemlidir. Adsorbanın yüksek kapasite, kantitatif

adsorpsiyon/elüsyon, hızlı adsorpsiyon/elüsyon, kararlılık, tekrar kullanılabilirlik ve seçimli olması istenir. Nanomalzemeler istenilen adsorban özelliklerine çok yakındır ancak nano boyuttaki malzeme kolonda örnek akışını çok zorlaştırmaktadır.



Şekil 1.1. Bir katı faz ekstraksiyonun basamakları [55]

1.5. Dispersif Katı Faz Mikroekstraksiyonu

Analitik kimyacılar, çeşitli örnek matrislerinde hedef bileşenlerin tayininin kalitesini, güvenliğini ve izlenebilirliğini garantileyen daha hızlı, daha yeşil, daha kesin ve doğru yöntemler geliştirmek için sürekli olarak çalışmaktadır [56]. Dispersif katı faz mikroekstraksiyonu ilk kez 2003 yılında pestisit analizi ve tayini için kullanıldı ve daha sonra birçok araştırmada kullanıldı[57].

Katı faz ekstraksiyon teknikleri, verimlilikleri doğrudan partikül boyutuna ve adsorban yüzey alanına bağlı olduğu bir yöntemdir. Dispersif katı faz mikroekstraksiyonu, geleneksel katı faz ekstraksiyonuna alternatif olarak ortaya çıkmış, daha hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli bir örnek hazırlama/zenginleştirme yöntemidir. Bu yöntem, SPE yöntemine dayanmaktadır ancak adsorban, şartlandırma yapmadan, az miktarda (örn. 50 mg) örnek çözeltisine eklenir ve dispersiyon, harici bir enerji

genellikle bir vorteks veya ultrasonik karıştırıcı yardımı ile gerçekleştirilmektedir. Fazlar santrifüjleme ile kolayca ayrılmaktadır. Adsorban dispersiyonu, adsorbanın aktif yüzeyinin artmasına ve dolayısıyla ekstraksiyon kinetiğinde bir iyileşmeye yol açmaktadır. Ayrıca, bu yöntem geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla daha az miktarda adsorban kullanımına izin verir. Daha ekonomik ve çevre dostudur. Analitik bilgi elde etmek için analitler, spektroskopik bir teknik kullanarak doğrudan adsorban yüzeyinde izlenebilir. Başka bir yol ise, analitler elüent ile kolayca elüe edilip sonra tayin edilir. Adsorban sonraki analizler için yeniden kullanılabilir [58].

DSPE'nin geleneksel SPE'e benzer, kritik adımlarından biri adsorban seçimidir ve analitler ile adsorban arasında maksimum etkileşime izin veren, matrislerde bulunan analitlerin seçici ekstraksiyonu, ayrılması veya zenginleştirilmesini sağlayan kimyasal ve fiziksel özellikleri dikkate almak gerekir. D-SP_μE yöntemi, özellikle az miktar elüe edici kullanılması gibi ek bir avantaja sahiptir. Bu nedenle, LLE ve SPE gibi klasik yöntemlerle karşılaştırıldığında düşük maliyetli, basit ve hızlı bir yöntem olarak kabul edilir [59].

1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

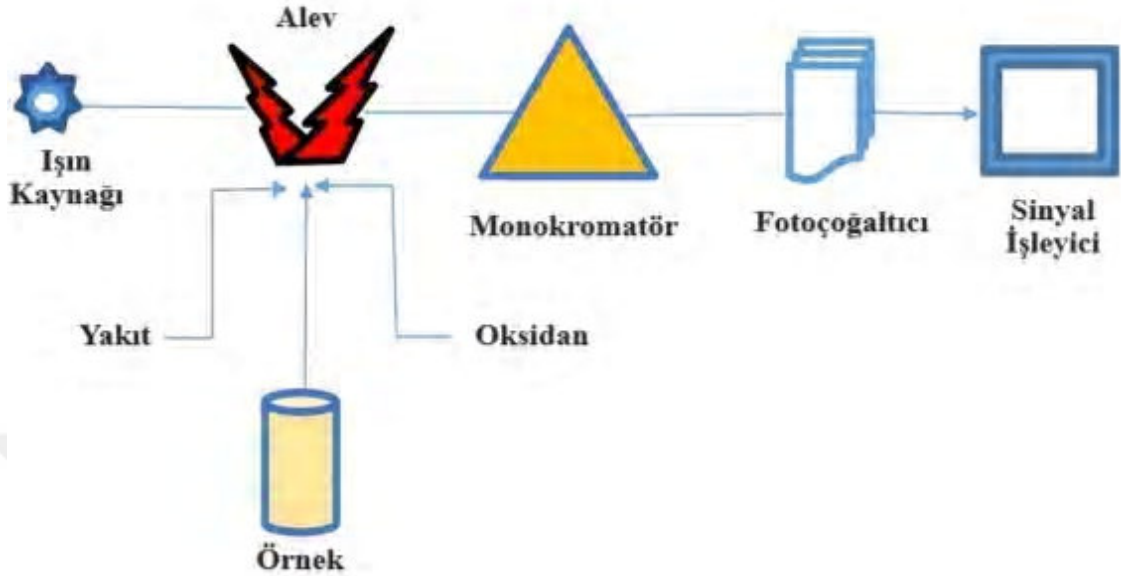
Atomik absorpsiyon spektroskopisi, temel enerji düzeyinde ve gaz halinde bulunan element atomlarının, elektromanyetik ışınları absorplaması/soğurmasına dayanmaktadır. Nötral haldeki atomlar, atomik buhar haline geçer ve gelen elektromanyetik ışının yolunda bulunan bu atomlar kendine özgü olan enerji absorplar ve bir üst seviye enerji düzeyine geçer. Bu spektroskopik yöntemine esas alan tekniğe, atomik absorpsiyon spektrometrisi ve cihazına atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) denir [60].

1.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Temel Bileşenleri

AAS işlemini gerçekleştirmek için gerekli bazı temel parçalar şunlardır:

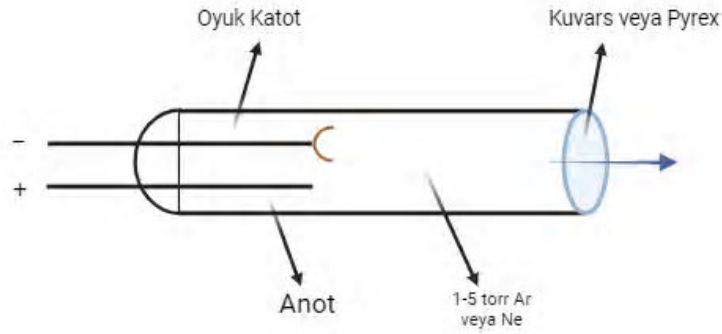
- Işın Kaynağı: Analite özgü elektromanyetik ışını vermek için kullanılır.
- Atomlaştırıcı: Analitlerin elementel, nötral ve gaz halindeki atomlarını oluşturmak için kullanılır. Bu sayede, analitler ışın ile etkileşime girebilir hale gelir.
- Monokromatör: Analitin İstenilen hattını, ışın kaynağından gelen diğer dalgaboyundaki hatlardan ayırır.

- Alıcı: Kaynaktan gelen ve analitten geçen ışın şiddetindeki azalmayı algılar.



Şekil 1.2. FAAS blok diyagramı [61]

Işın kaynağı, Oyuk katot lambaları, buhar boşalım lambaları ve elektrotsuz boşalım lambaları olabilir. AAS içinde en çok kullanılan oyuk katot lambalarıdır. Bu lambada genel olarak anot titan veya tungsten gibi refrakter metallere yapılır. Katot silindirik veya hilal şeklinde olup, analiz edilecek elementin türünden veya alaşımındandır. Lamba camdan yapılmış, içinde 1-5 torr arası neon veya argon gibi inert bir gaz ile doludur. Lambanın penceresi ise kuvars veya pireksden yapılmıştır. Anot ve katot arasında gerilim uygulanır ve inert gaz atomları iyonlaştırılır. İyonlar çok yüksek hızla katoda çarparak katot yüzeyindeki atomlar koparılır ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Bu atomlar sonra temel hale döner ve analiz edilecek türe özgü elektromanyetik ışınlarını yayar [60].



Şekil 1.3. Bir Oyuk Katot lambasının şematik şekli

AAS’de ölçülen örnekler genelde sıvı fazındadır ve içindeki elementler yüksek sıcaklıkta gaz fazında ve temel enerji düzeyinde bulunan element atomlarına dönüşür. Bu görevi AAS’de **atomlaştırıcı** yapmaktadır. Genelde tayinin duyarlılığı bu basamağın verimliliğine bağlıdır. Atomlaştırıcılar, alevli veya alevsiz olabilir. Cıva için soğuk buhar tekniği ve bazı atomlar için hidrür tekniği de kullanılmaktadır [62].

Alevli atomlaştırıcılar, örnek kapiler boru ile çekilir. Alev başlığına gitmeden önce bir karıştırma/sisleştirme odasına taşınır. Örnek sisleştirme odasına taşınırken yolunda bulunan bazı engellerle çarpışır ve damlacıkları ince/büyük haline döner. Büyük damlacıklar atığa giderken, küçük olanlar yakıcı ve yanıcı gaz ile karışır. Bu sis/aerosol örnek ve gaz karışımı alev başlığına ulaşır ve yanmış olan alevde atomlaştırma gerçekleşir. Bu alev içinden ışın demeti geçmektedir. Atomlaştırma basamağı, alev sıcaklığı ve gazların cinsine bağlıdır. Bu gazlar yakıcı ve yanıcı olarak ikiye ayrılır ve alevin sıcaklığını belirler. Yakıcı gazlar genelde asetilen iken, yanıcı gazlar hava, oksijen ve azot protoksit olabilir [62].

Analiz sırasında alevin kararlı olması gerekir. Kullanım açısından kolay ve ucuz olduğu için avantajlıdır ancak gözlenebilme sınırı ve duyarlılık açısından dezavantajlıdır. Bazen de alevin farklı noktalarında sıcaklığı farklı olduğundan homojen bir atomlaştırma gerçekleşmez [62].

Alevsiz veya elektrotermal atomlaştırıcılar (ETA'lar), en çok bileneni grafit fırındır ve AAS için yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel olarak, iki elektrot arasına yerleştirilmiş 25-30 mm uzunluğunda, 4-6 mm iç çapa ve 1 mm duvar kalınlığına sahip

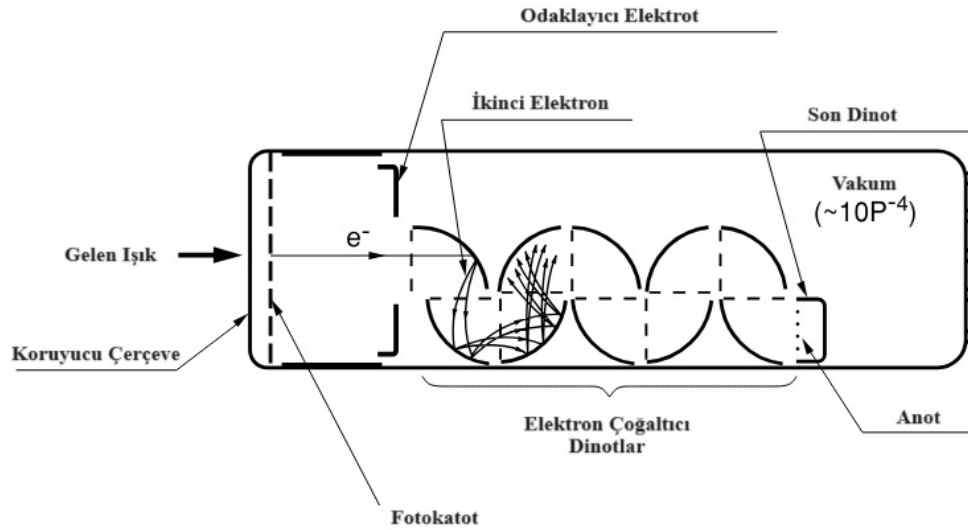
bir grafit tüpten oluşmaktadır. Grafit tüpün iki ucuna 12 V'a kadar voltaj ve 500 ampere kadar akım uygulanır, bu şekilde Grafit fırının sıcaklığı 2700°C'ye kadar yükselmektedir. Tüpe bir mikropipet aracılığıyla 5-100 µL arasında bir örnek hacmi eklenir. Oksijen varlığında yanmayı önlemek için grafit tüpü argon gibi inert bir gaz çevreler. Bir sinyal elde etmek için genelde grafit fırın üç adımda ısıtma yapmaktadır. Öncelikle fırın, kurutma adımıyla 100°C ila 200°C arasına ısıtılır. Ardından, analit kaybı olmadan numunedeki diğer bileşenleri uzaklaştırmak amacıyla fırın sıcaklığı 300-1500°C'ye yükseltilir. Fırın daha sonra atomlaşma adımıyla analit atomları üretmek için yeterince yüksek bir sıcaklığa ısıtılır. Genellikle 3-7 saniyelik bir zaman aralığında sinyal elde edilir. ETA'nın aleve göre temel avantajı daha yüksek duyarlıktır. ETAAS'nin gözlenebilme sınırları, iki sebepten dolayı FAAS gözlenebilme sınırından daha düşüktür. Birincisi, tüm numune fırına verilir. İkincisi, fırında atomların bulunma süresi (atomların atom hücresinde kaldığı süre) 3-7 saniye iken, atomlar alevde yalnızca birkaç milisaniye kalır [63].

Hidrür oluşturma tekniği ile arsenik, selenyum, antimon, kurşun ve tellür gibi elementler ppb düzeyinde tayin edilebilir. Bu elementler, sodyum hidrür ile uçucu hidrür oluşturur, düşük sıcaklıkta ayrıştığı için, ısıtılmış kuvarsa taşınır ve atomlaşma gerçekleşir [64].

Monokromatörler, oyuk katot lambası tarafından yayılan ışıktan, analiz edilen elementin rezonans hattını diğer dalga boylarından ayırmak için kullanılır, yani bu şekilde monokromatik ışın elde edilmeye çalışılır. Pratik olarak, 0.2 nm bant genişliği yeterlidir. AAS'de oyuk katot lambası kullanıldığı için monokromatörün sadece OKL'den gelen diğer hatları ayırması gerekir. Bu sebeple monokromatörün çok yüksek ayırıcılığı gerekmez [65].

Monokromatör olarak prizma veya optik ağ (şebeke) kullanılabilir. AAS'de, genel olarak ışığın farklı dalga boylarını farklı açılarda dağıtan bir optik ağ kullanılır. Optik ağ ayırıcılığı, üzerindeki bulunan çizgilerin sayısı ile orantılıdır. İstenilen dalgaboyu dışında kalan ışınlar, şebekenin döndürülmesi ile engellenerek dedektöre ulaşma imkânı bulamaz [65].

Dedektörler, ışın sinyalini elektrik sinyaline dönüştürür. En çok kullanılan dedektör fotoçoğaltıcılardır. Bu sistem, ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizilmiş bir seri dinod ve en sonunda yer alan bir anottan oluşmaktadır. Katot, sezyum ve antimon gibi kolay iyonlaşan bir alaşımla kaplıdır. Monokromatörden çıkan foton katot yüzeyine gelir ve bir elektron koparır. Bu elektron ardarda dizilmiş dinotların birincisine çarpar ve daha fazla koparılmasına sebep olur. Bu şekilde devam eden olay, diğer dinodlar boyunca devam eder ve 12 dinottan oluşan dizide 1.7×10^7 'den fazla elektron açığa çıkar. Sonuç olarak, foton sinyali oldukça yüksek genliğe sahip bir elektronik sinyale dönüştürülmektedir [66].



Şekil 1.4. Bir fotoçoğaltıcı dedektör [67]

1.6.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopide Oluşan Girişimler

Diğer teknikler gibi, atomik absorpsiyon spektrometrisinde analiz yaparken farklı girişimlerle karşılaşılır. Bu girişimler beş farklı kategoride sınıflandırılabilir. Bunlar, fiziksel, kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimleridir.

Fiziksel girişim, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özelliklerin farklılığından kaynaklanmaktadır. Bu fiziksel farklılıklar, vizkozite, yüzey gerilimi, matriksteki majör bileşenler ve çözücü türünün farklılığı gibi özellikler olabilir. Bu şekilde örnek ve standartlar, farklı şekilde cihaz tarafında emilir, aleve püskürtülür veya alevde

atomlaşma olur. Bu durum fiziksel girişime sebep olur. Fiziksel girişimler, örnek ve standartların matriks ortamları birbirine benzetilmeye çalışarak giderilmektedir [68].

Örnek çözeltisinde, analitin absorpsiyon özelliği değiştiğinde veya atomlaştırıcıda başka kimyasal formlara dönüştüğünde, **kimyasal girişim** ortaya çıkar. Bazen atomlaştırıcıda, analitin yükseltgenme basamağı değişir veya bazı bileşenler oksitlenir ya da ısıya karşı kararlı formlara dönüşür ve bu şekilde kimyasal girişim oluşmaktadır. Bu durumu bertaraf etmek için oksijen gazı içeriği zengin olmayan ve daha sıcak alev oluşturan diazot monoksit kullanılır. Bazen de SO_4^{2-} gibi anyonlar varlığında uçucu olmayan metaller oluşur. Bu şekilde kimyasal girişimleri önlemek için de bu anyonlar çöktürülür veya başka bir reaktif eklenerek daha uçucu olan metal tuzları oluşturmaya çalışılır [68].

Kolay iyonlaşabilen elementler alev sıcaklığı yüksek olduğu zaman iyonlaşır ve bu şekilde **İyonlaşma girişimi** oluşup duyarlılık azalır. Özellikle 1A ve 2A grubu için gerçekleşen bir girişimdir. Bazen alev türünü değiştirip bu girişim bertaraf edilmeye çalışılır ancak sıcaklık düşük olduğunda atomlaşmanın verimi azalmakta ya da kimyasal girişim türlerine yol açmaktadır. Daha etkileyici bir yol, örnek ve standartlara potasyum gibi kolay iyonlaşan bir element eklemektir. Bu şekilde alevde iyonlaşan potasyum veya benzeri elementler serbest elektron yaymaktadır, böylece analit elementlerinin iyonlaşması bastırılır [68].

Bazen analitin absorpsiyon yaptığı dalga boyunun yakınında örnekteki başka bir element girişim yapar. Bu dalga boyları birbirleri ile çakışır veya monokromatörün ayıramayacağı kadar birbirine yakın olabilir. Bu tür girişime **spektral girişim** denir. Bu durumu bertaraf etmek için genelde analitin başka dalga boyununda çalışılır. Bazen de spektral girişimler başka sebeplerden kaynaklanır. Alevdeki moleküller ve partiküller ışın saçılmasına sebep olur, ortamda bulunan yabancı türler absorpsiyon dalga boyuna yakın emisyon yapar ve alevi oluşturan gazların soğurma yapması gibi örnekler verilebilir [68].

Bir örnek ortamında birçok farklı moleküller, iyonlar ve diğer bileşenler mevcuttur. Bu çok atomlu türlerin (moleküller ya da radikaller) absorpsiyon yaptığı durumda **zemin girişimi** meydana gelmektedir. Zemin girişimine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır. Bu girişimi önüne geçmek için zemin düzeltme tekniklerine başvurulmaktadır. Bu tekniklerde temel, zeminden kaynaklı olan absorbans ve analiti

içine alan toplam absorbans arasındaki farka dayanmaktadır. Bu şekilde analite ait absorbans elde edilir. En çok başvurulan yöntemler arasında, sürekli ışın kaynağı yöntemi, çift hat yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith Hieftje yöntemi vardır [68].

1.6.3. Zemin Girişimlerin Düzeltme Yöntemleri

En çok kullanılan yöntem **sürekli ışın kaynağı yöntemidir**. AAS'de bir HCL yanında bir döteryum lambası yanı sıra sürekli ışın kaynağı kullanılmaktadır. Bir chopper yardımı ile iki lambanın ışıkları sırayla alev başlığına gider. HCL ışınları hem analit, hem de örnekteki çok atomlu türler tarafından absorplanırken, döteryum lambasının ışınları sadece zemin bileşenleri tarafından absorplanır. Elde edilen iki sinyal arasındaki fark, analite ait atomların sinyalini verir [68].

Çift hat yöntemi başka bir alternatif yöntemdir. Bu teknikte analitin rezonans hattında ve rezonans hattı olmayan başka bir dalgaboyunda iki kez ölçüm yapılır. İkinci hat analit rezonans hattına oldukça yakın olmalı ancak analit bu dalgaboyunda absorpsiyon yapmamalıdır. Bu ikinci referans hat, HCL'deki gazlardan neon veya argon hattı olabilir veya katot malzemesindeki bir safsızlıktan kaynaklanabilir. Bu şekilde rezonans hattında analit ve zemin absorbansı elde edilirken diğer hattan elde edilen sinyal zemine aittir. İki absorbans arasındaki fark, analitin absorbansıdır [23].

Zeeman zemin düzeltme yöntemi, zeeman etkisine dayanarak düzeltme yapılır. Zeeman etkisi, bir manyetik alan uygulandığında atomik spektral çizgilerin birden fazla bileşene ayrılması olayıdır. Bu etki, Hollandalı fizikçi Pieter Zeeman tarafından 1896 yılında keşfedilmiştir. Manyetik alan tarafından atomun enerji seviyeleri etkilendiğinde, spektral çizgilerin dalga boyunda küçük bir kaymaya ve çizgilerin çoklu bileşenlere ayrılmasına neden olur. Zeeman etkisi sonucu oluşan bileşenler, π , σ^+ ve σ^- olarak adlandırılır. π bileşeni, manyetik alana paralel yönde ve orijinal dalgaboyunda polarize olurken, σ^+ ve σ^- bileşenleri, manyetik alana dik yönde polarize olur ve orijinal spektral çizginin dalga boyundan biraz daha kısa ve daha uzun dalga boylarında bulunur. Bu bileşenler örnekten geçer. π bileşeni analit ve zemin toplam absorbansına ait iken, σ^+ ve σ^- bileşenleri sadece zemin girişimine neden olan türe ait absorbansı vermektedir. İkişinin arasındaki fark, analite ait absorbanstır [68].

Smith –Hieftje zemin düzeltme yönteminde, sadece bir ışık kaynağı kullanılır. İlk olarak, normal akımda HCL'dan gelen ışın ile analit ve zemine ait absorbans elde edilir. İkinci bir absorbans, HCL'na çok yüksek bir akım uygulandığında, sadece zemine ait absorbans elde edilir. Bu yaklaşım belirli bir frekansta tekrar çalıştırılırsa sürekli analit + zemin ve sadece zemin absorbansı ölçülür. Elde edilen absorbanslar birbirinden çıkarıldığı zaman analite ait absorbans hesaplanır [68].

1.6.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ve Derişim Arasındaki İlişki

Belirli bir eser elementin derişimi, AAS ile tayin edildikten sonra elde edilen sinyalin ilişkisi nedir? Beer-Lambert yasası açıklık getirmiştir.

Bir hücrede bulunan çözeltinin atomları, geçen monokromatik ışın ile etkileşir ve uyarılır. Dolayısıyla ışın şiddetinde bir azalma olur ($I_0 \rightarrow I$). Geçirgenlik (T) bu iki ışının oranına bağlıdır.

$$T = I/I_0.$$

Ayrıca geçirgenlik ve absorbans ilişkisi de aşağıdaki gibidir.

$$A = \log (I_0/I) = \log (1/T) = - \log T$$

Belirli bir dalgaboylu ışın, örnekten geçerken ışın şiddetinde üstel olarak azalır. Lambert yasası bu azalmayı, örnekteki yol uzunluğuna, Beer yasası ise bu azalmayı derişime bağlı olduğunu belirtmiştir. Dolayısıyla Beer – Lambert yasası:

$$A = abc$$

A absorbans, a absorpsiyon katsayısı, b hücre uzunluğu ve c derişimdir. Eğer c mol L⁻¹ olarak elde edilir ise, a yerine ϵ yani molar absorpsiyon katsayısı yer almaktadır.

$$A = \epsilon bc$$

Sonuç olarak, AAS'de ışın kaynağından gelen ışın miktarındaki azalma alev başlığın uzunluğu ve örnek derişimine bağlıdır ve bu şekilde analit türlerinin derişimi elde edilir [23].

1.6.5. AAS ile İlgili Analitik Terimler

Belirli bir tayin tekniği kullanıldığı zaman, elde edilen sonuçların kalitesinin bir ölçüsü olmalıdır. Bu ölçü, sonuçların ne kadar doğru olduğunu, hata içerip içermediği, aynı yolla analiz tekrar edilirse aynı sonuçlar elde edilip edilmeyeceği gibi sorulara açıklık getirmelidir.

Elde edilen sonuçlar/sinyallerin, doğru kabul edilen değere yakınlığı, **doğruluk** olarak tanımlanır. Genelde uluslararası akredite laboratuvarlar tarafından analiz edilmiş standart referans maddelerin içeriği, kabul edilen değerdir. Yapılan çalışmada bu standart referans madde kullanılır ve bu maddenin içeriği, gerçek değer olarak kabul edilir. Elde edilen sonuçların, bu değerden sapmaları hata olarak kabul edilir ve mutlak hata veya yüzde bağıl hata şeklinde belirtilir.

$$\text{Mutlak hata} = x_i - \mu$$

$$\text{Yüzde bağıl hata} = (x_i - \mu) / \mu \times 100$$

x_i bulunan değer ve μ gerçek değeri ifade eder.

Kesinlik başka önemli bir parametredir. Kesinlik aynı yoldan elde edilen değerlerin birbirine yakınlığını temsil eder. Kullanılan teknikte/yöntemde rastgele veya belirsiz hataların varlığını gösterir. Genelde standart sapma (SD), varyans ve yüzde bağıl standart sapma (%BSS) en çok kullanılan parametrelerdir.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

$$\text{Varyans} = SD^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}$$

$$\%BSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100$$

Bu eşikliklerde x_i elde edilen sonuçlar ve $\bar{x}$ ise ortalama değerdir.

Gözlenebilme sınırı (LOD) başka bir önemli parametredir. Spesifik bir güven seviyesinde tayin edilebilecek en düşük analit miktarı ile tanımlanır. Farklı

yaklaşımlarla hesaplanabilir ancak pratikte hesaplanması büyük belirsizlik içerir. Hazırlanmış bir kalibrasyon eğrisi karşısında körlerin ölçümü ve istatistiksel hesaplaması ile değeri elde edilir. $LOD = 3s/m$ den, körlerin standart sapması ve m ise kalibrasyon doğrusunun eğimidir. Pratikte, bir analitin tayin edilebilecek en düşük miktarı olarak, **Tayın Sınırı** (LOQ) olarak bilinir. $LOQ = 10s/m$ şeklinde hesaplanır.

Duyarlık, analit derişiminde çok küçük farklılıkları ayırt edebilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Başka bir deyiş ile birim derişim başına sinyaldeki değışimi ifade eder. Kalibrasyon duyarlılığı, çizilen doğrunun eğimi ile ilişkilidir.

Analiz sırasında oluşan, analitin sinyali ile ilgisi olmayan yabancı sinyallere **gürültü** (N) denir. Gürültü analitin net sinyali (S) ile çakışır cihazın duyarlığını ve doğruluğunu etkiler. **Sinyal/gürültü oranı** (S/N) bunun bir ölçüsüdür ve genelde büyük olması istenir [69, 70].

1.7. Literatürde Bazı Pb ve Mn Derişirme Çalışmaları

Bu bölümde, literatürde bazı kurşun ve mangan çalışmaları verilmiştir. Her iki analit için farklı zenginleştirme yöntemleri mevcuttur. Özellikle Pb(II) için nano malzemeler kullanarak çok fazla farklı d-SP μ E yöntemleri geliştirilmiş iken, çeşitli numunelerden Mn(II) zenginleştirilmesi için literatürde bildirilen d-SP μ E çalışmaları çok azdır.

Behbahani ve ark., solvent destekli dispersif katı faz ekstraksiyonu (SA-DSPE) olarak adlandırılan yeni bir yöntem geliştirmiştir. Bu çalışma, diğer dispersif katı faz ekstraksiyon yöntemlere benzer bir şekilde temas yüzeyini en üst düzeye çıkarmak için adsorbanın numuneye dağılmasına dayanmaktadır. Farklı olarak bu yöntemde örneğin sulu ortamına, mg düzeyinde adsorban ve dağıtıcı çözücü enjekte edilmiştir. Böylece bir bulutlu veya bulanık bir çözelti elde edilmiştir. Yöntemi uygulandıktan sonra, bulanık çözelti santrifüjlenip, sediment fazındaki zenginleştirilmiş Pb(II) etanolde çözülmüştür ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. pH=7'de yapılmış bu çalışma, şartları optimize edildikten sonra, Pb(II) için gözlenebilme sınırı ve zenginleştirme faktörü sırayla 1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 299.3 olarak bulunmuştur. Geliştirilmiş solvent destekli dispersif katı faz ekstraksiyonu (SA-DSPE) ile Pb(II)'nin meyve ve su örneklerinde zenginleştirme sonrası tayinleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir [71].

Özalp ve ark., yeni bir adsorban sentezlemiştir. Hidrotermal yöntemi kullanarak Ag modifeli ZnO nanoçiçekler sentezlemiş ve karakterize etmiştir. Daha sonra belirli parametreler optimize edilerek dispersif mikro katı faz ekstraksiyonu (D- μ SPE) yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem, Pb (II) elementinin ayrılması ve zenginleştirilmesi ile kullanılmıştır. Sürekli ışın kaynaklı AAS kullanarak örneklerde kurşun miktarları tayin edilmiştir. Deriştirme faktörü ve gözlenebilme sınırı sırayla 100 ve $8,52 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur [72].

Feist ve ark., pirinç numunelerinde kurşun, kadmiyum, çinko, mangan ve demir tayini için oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüpler ve batofenantrolin kullanılarak dispersif mikro katı faz ekstraksiyonuna dayalı basit ve etkili bir analitik prosedür geliştirmiştir. Bu yöntemde tayin tekniği olarak alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Geliştirilen bu dispersif mikro katı faz ekstraksiyonuna yönteminde testler pH 9'da yapılır iken, deriştirme faktörü 200 ve gözlenebilme sınırı $0.13 - 0.35 \text{ ng L}^{-1}$ arasında (Pb(II) için 0.25, Mn(II) için 0.32) olarak bulunmuştur. Bu çalışmanın avantajı birden fazla elementin deriştirilmesi ve ayrılması ve yüksek deriştirme faktörü elde edilmesidir[73].

Ramutshatsha-Makhwedzha ve ark., MgO-SnO-Zeolit kompoziti sentezleyerek, bu kompoziti adsorban olarak kullanmışlar ve d-SPE kullanarak bazı elementleri zenginleştirmişlerdir. Cd, Cr, Mn, Ni ve Zn elementleri, ICP-OES tayin tekniği ile tayin edilmiştir. Analizler pH 7.5'ta gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada LOD, 0.08 ile $0.45 \mu\text{g L}^{-1}$ arasında (Mn(II) için $0.21 \mu\text{g L}^{-1}$) elde edilmiştir. Mangan için elde edilen zenginleştirme faktörü ise 4.3'tür. Daha sonra optimize yöntem atık suyuna uygulanmıştır [74].

Meira ve ark., CoFe_2O_4 nanopartiküllerin bünyesine emdirilmiş 1-(2-pyridylazo)-naphthol (PAN) yöntemi geliştirip Cd, Pb, Cu, V, Cr, ve Mn zenginleştirilmesi için kullanmıştır. Bu çalışmada, manyetik katı faz mikroekstraksiyonu (M-SPME) ile birlikte Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans spektroskopisi (EDXRF) kullanılarak etanol yakıt örneklerinde çoklu element tayini araştırılmıştır. pH, ekstraksiyon zamanı, örnek hacmi ve PAN derişimi gibi faktörler araştırılmıştır. Bu yöntemde elementler için LOD değerleri $9 - 16 \mu\text{g L}^{-1}$ arasında (Mn(II) için 11 ve Pb(II) için 16) olarak bulunmuştur [75].

Duran ve ark., çevresel numunelerde Amberlite XAD-2000 reçinesinde bir kolon içerisinde 8-hidroksikinolin (HQ) ile oluşturdıkları komplekslerin tutunmasına dayalı Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) zenginleştirilmesi için bir SPE yöntemi geliştirildi. pH, elüent tipi, hacmi, derişimi, akış hızı, numune çözeltisi hacmi ve matris etkileşimi gibi çeşitli parametreler metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerinde araştırıldı. Tayin tekniğı için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı. Optimum koşullar altında, bu metallerin geri kazanımları %95-101 aralığında elde edildi. Zenginleştirme faktörü bütün analitler için 100 olarak hesaplandı, LOD ise 0.3-2.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ arasında (Mn(II) için 2.2 ve Pb(II) için 0.8) bulundu. Geliştirilen bu yöntem, çeşme suyuna, dere suyuna ve sebze örneklerine uygulandı [76].

BÖLÜM 2

Gereç ve Yöntem

2.1. Kullanılan Alet ve cihazlar

2.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışma boyunca, analitik teknik olarak analitlerin kantitatif tayini için Perkin Almer Marka AAnalyst 800 model Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Ölçüm parametreleri her analit için aşağıdaki tabloda sıralanmıştır.

Tablo 2.1. Mn ve Pb için FAAS ölçüm şartları

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Yanıcı Gaz		Yakıcı Gaz	
				Türü	Akış Hızı (L/dak)	Türü	Akış Hızı (L/dak)
Pb	283.3	0.7	10	Asetilen	2	Hava	17
Mn	279.5	0.2	25	Asetilen	2	Hava	17

2.1.2. X-Işınları Kırınım cihazı (XRD)

Sentezlenen adsorbanın karakterizasyonu için farklı cihazlar kullanılmıştır. Bunlar arasında ilki, powder X-ray kırınımı (XRD, Panalytical Empyrean, Malvern, UK)) cihazıdır. Bu cihaz ile analizler Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır. Bu cihaz, bakır $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanarak sentezlenen malzemenin saflığı ve faz tanımlamasını yapmaktadır. Veriler, 45KV ve 40mA'da, $2\theta = 5^\circ$ - 90° aralığında, adım boyutu 0.02° ve adım başına 50s sayım süresi ile toplanmıştır.

2.1.3. Zeta Potansiyel Analizi

Sentezlenen malzeme için yüzey yükü analizleri Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Malvern Zetasizer Nano system (İngiltere) cihazı ile yapılmıştır. Yüzey yükü analizleri sulu ortamda gerçekleştirilmiştir.

2.1.4. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)

Sentezlenen adsorbanın morfolojisi araştırmak için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM, Zeiss, Gemini 500, Oberkochen, Germany) taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır.

2.1.5. Fourier Transform-Infrared Spektrometresi (FT-IR)

Sentezlenen malzemenin fonksiyonel gruplarını araştırmak için Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR, Waltham, MA, USA) cihazı kullanılmıştır. Bu analizler Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır. Analizler $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında yapılmıştır.

2.1.6. Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizi

Sentezlenen adsorbanın N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Micromeritics Gemini VII analizler (Norcross, USA) cihazı ile yapıldı. Adsorbanın spesifik yüzey alanı hesabı için Brunauer–Emmett–Teller (BET) ve gözeneklerin büyüklüğünü hesaplamak Barrett–Joyner–Halenda (BJH) metotları kullanıldı.

2.1.7. pH-Metre

Tampon çözeltilerin ve örneklerin pH'larını kontrol etmek ve ayarlamak için WTW pH 3110 model (Weilheim, Germany) pH-metre kullanılmıştır.

2.1.8. Santrifüj Cihazı

Bütün deneyler sırasında katı fazı, sıvı fazdan ayırmak için 4100 rpm'a kadar çıkabilecek Nüve NF 400 model (Ankara, Türkiye) bir santrifüj cihazı kullanılmıştır.

2.1.9. Vorteks

Bütün deneyler sırasında katı adsorbanın, sıvı faz ile etkileşebilmesini sağlamak için vorteks (Wiggen Hauser, Malaysia) kullanılmıştır.

2.1.10. Ultra-saf Su Cihazı

Çözelti hazırlamada ve bütün deneylerde kullanılan ultra saf su, iletkenliği 18.2 MΩ cm olan Milli-Q purifier Millipore Corp., Bedford, MA ((Millipore Corp., USA) cihazından elde edilmiştir.

2.1.11. Analitik Tartı

Bütün deneylerde gerekli tartımlar, analitik duyarlılığı sahip Percisa 125A SCS analitik terazi kullanılarak yapılmıştır.

2.1.12. Mikropipet

Çözelti hazırlamada ve analitleri eklemek için 10-100 µL ve 100-1000 µL kapasiteli Isolab marka mikropipetler kullanılmıştır.

2.1.13. Isıtıcı

Yapılan deneylerde çözeltileri ısıtmak-karıştırmak veya asit buharlaştırması yapmak için Elektro-mag M 4060 ısıtıcı plaka kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Reaktifler ve Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan maddeler ve reaktifler analitik saflıktadır.

1000 mg L⁻¹ Pb(II) Stok Çözeltisi: 0.7792 g Pb(NO₃)₂ tartılıp bir miktar ultra saf suda çözüldü. 1 M HNO₃ olacak şekilde asitlendirip 500 mL'ye saf su ile seyreltildi.

1000 mg L⁻¹ Mn(II) Stok Çözeltisi: 0.3257 g Mn(NO₃)₂.4H₂O tartılıp bir miktar ultra saf suda çözüldü. 0.5 M HNO₃ olacak şekilde asitlendirip 100 mL'ye saf su ile seyreltildi.

100 mg L⁻¹ Pb(II) Stok Çözeltisi: 1000 mg L⁻¹ Pb(II) stok çözeltisinden 5 mL alıp 50 mL'lik balona seyreltilmiştir.

25 mg L⁻¹ Mn(II) Stok Çözeltisi: 1000 mg L⁻¹ Mn(II) stok çözeltisinden 1.25 mL alıp 50 mL'lik balona seyreltilmiştir.

50 mg L⁻¹ Pb(II) Stok Çözeltisi: 1000 mg L⁻¹ Pb(II) stok çözeltisinden 2.5 mL alıp 50 mL'lik balona seyreltilmiştir.

10 mg L⁻¹ Mn(II) Stok Çözeltisi: 1000 mg L⁻¹ Mn(II) stok çözeltisinden 0.25 mL alıp 25 mL'lik balona seyreltilmiştir.

1 mol L⁻¹ NaOH Çözeltisi: 20 g NaOH (Merck) ultra saf suda tamamen çözüldü. Daha sonra 500 mL'lik balona seyreltilmiştir

1 mol L⁻¹ CH₃COOH Çözeltisi: %99-100 (m/m)'lik ve yoğunluğu 1.049 g mL⁻¹ olan asetik asitten 28.6 mL alıp 500 mL tamamlanmıştır.

1 mol L⁻¹ H₃PO₄ Çözeltisi: %85 (m/m)'lik ve yoğunluğu 1.71 g mL⁻¹ olan derişik H₃PO₄'ten 16.9 mL alıp 250 mL seyreltilmiştir.

1 mol L⁻¹ NH₃ Çözeltisi: %25 (m/m)'lik ve yoğunluğu 0.91 g mL⁻¹ olan derişik NH₃'ten 18.7 mL alıp 250 mL seyreltilmiştir.

1 M HNO₃ Çözeltisi: %65 (m/m)'lik ve yoğunluğu 1.4 olan HNO₃'ten 6.9 mL alıp 100 mL seyreltilmiştir.

2 M HNO₃ Çözeltisi: %65 (m/m)'lik ve yoğunluğu 1.4 olan HNO₃'ten 13.9 mL alıp 100 mL seyreltilmiştir.

1 M HCl Çözeltisi: %37 (m/m)'lik ve yoğunluğu 1.19 olan HCl'ten 8.3 mL alıp 100 mL seyreltilmiştir.

2 M HCl Çözeltisi: %37 (m/m)'lik ve yoğunluğu 1.19 olan HCl'ten 83 mL alıp 500 mL seyreltilmiştir.

2.2.1. Tamponlar

pH 2 Tampon (H₃PO₄/NaOH): 50 mL 1 mol L⁻¹ H₃PO₄ çözeltisi üzerine pH metre ile kontrol ederek 1 mol L⁻¹ NaOH den gerekli miktarda eklenmiştir.

pH 3 Tampon (H₃PO₄/NaOH): 30 mL 1 mol L⁻¹ H₃PO₄ çözeltisi üzerine pH metre ile kontrol ederek 1 mol L⁻¹ NaOH den gerekli miktarda eklenmiştir.

pH 4 Tampon (CH₃COOH/NaOH): 50 mL 1 mol L⁻¹ CH₃COOH Çözeltisi üzerine pH metre ile kontrol ederek 1 mol L⁻¹ NaOH den gerekli miktarda eklenmiştir.

pH 5 Tampon ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaOH}$): 30 mL 1 mol L⁻¹ CH_3COOH Çözeltisi üzerine pH metre ile kontrol ederek 1 mol L⁻¹ NaOH den gerekli miktarda eklenmiştir.

pH 6 Tampon ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaOH}$): 30 mL 1 mol L⁻¹ CH_3COOH Çözeltisi üzerine pH metre ile kontrol ederek 1 mol L⁻¹ NaOH den gerekli miktarda eklenmiştir.

pH 7 Tampon ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_3$): 50 mL 1 mol L⁻¹ NH_3 Çözeltisi üzerine pH metre ile kontrol ederek 1 mol L⁻¹ NaOH den gerekli miktarda eklenmiştir.

2.3. Pb(II) ve Mn(II)'nin Dispersif Katı Faz Mikroekstraksiyonu ile Ayırma ve Zenginleştirilmesi için $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{ZnCo}_2\text{O}_4$ Nanokompozitin Adsorban Olarak Kullanılması

2.3.1. $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{ZnCo}_2\text{O}_4$ Nanokompozit Sentezi

ZnCo_2O_4 , NiCo_2O_4 , ve $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{ZnCo}_2\text{O}_4$ nanokompozit sentezi Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında yapıldı.

2.3.1.1. ZnCo_2O_4 sentezi

0.2 mol L⁻¹ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.4 mol L⁻¹ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ belirli miktarlarda 80 mL ultra saf suda çözüldü. Daha sonra çözeltiye 1.0 mol L⁻¹ üre ve 1.2 mol L⁻¹ etilen glikol (EG) eklenip oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Çözelti, 100 mL'lik teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarılarak 120°C'de 16 saat bekletildi. Soğutulduktan sonra çökelek yıkayıp 60°C'de sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra, toz ZnCo_2O_4 elde etmek için 350°C'de 2 saat kalsine edildi (yakarak toz haline getirildi) [19].

2.3.1.2. NiCo_2O_4 Sentezi

0.2 mol L⁻¹ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.4 mol L⁻¹ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ belirli miktarlarda 80 mL ultra saf suda çözüldü. Önceki bölüm gibi aynı basamaklar yapıldı ve toz NiCo_2O_4 elde edildi [19].

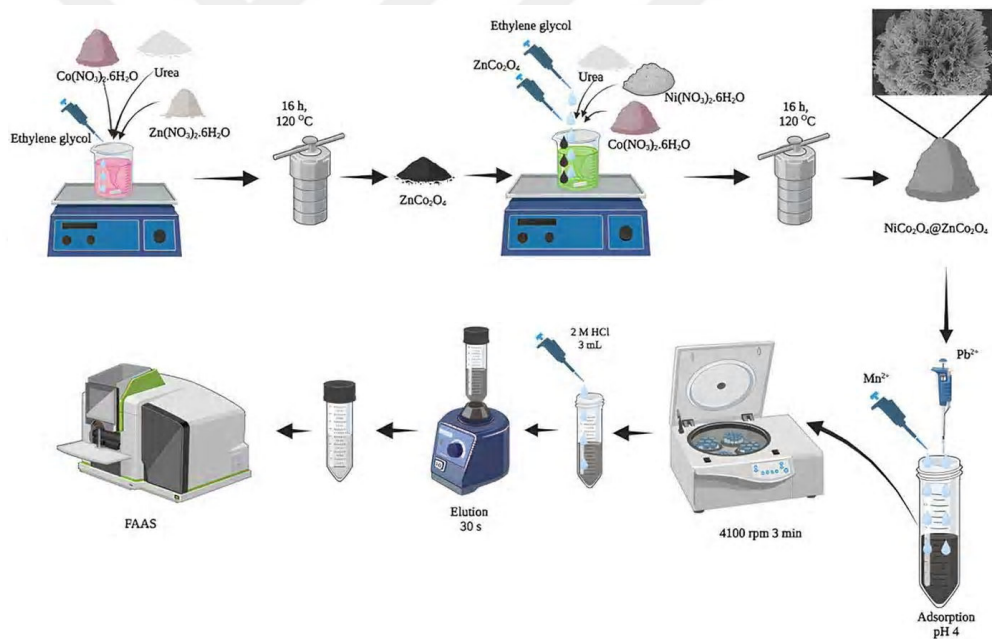
2.3.1.3. $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{ZnCo}_2\text{O}_4$ Sentezi

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, üre ve etilen glikol (EG) sırasıyla 0.1 mol L⁻¹, 0.2 mol L⁻¹, 0.5 mol L⁻¹ ve 0.6 mol L⁻¹ derişimlerde olmak üzere, 40 mL ultra saf suda çözüldü. 60 mg ZnCo_2O_4 , 40 mL ultra saf suda ultrasonik banyo yardımı ile dağıldı ve yavaş bir şekilde önceki çözeltiye eklendi. Çözelti, 100 mL'lik teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarılarak 120°C'de 16 saat bekletildi. Elde edilen madde, santrifüjlenerek

ayrıldı. Ultra saf su ile yıkandı ve 24 saat 60°C'de fırında kurutuldu. Ardından, toz $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{ZnCo}_2\text{O}_4$ elde etmek için 350°C'de 2 saat yakılarak toz haline getirildi [19].

2.3.2. Dispersif Katı Faz Mikroekstraksiyonu Yöntemi

3 μg Mn(II) ve 12 μg Pb(II) içeren 20 mL model çözeltisine 50 mg $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{ZnCo}_2\text{O}_4$ eklendi. pH metre ile çözeltinin pH'sının 4 olması sağlandı. Analitlerin adsorpsiyon işlemi vorteks yapılmadan gerçekleştirildi. $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{ZnCo}_2\text{O}_4$ üzerinde tutunmuş Mn(II) ve Pb(II)'yi, üsteki sıvı fazdan ayırmak için 3 dakika 4100 rpm de santrifüj yapıldı ve üsteki çözelti atıldı. Elüsyon işlemini gerçekleştirmek için 3 mL 2 mol L^{-1} HCl çözeltisi eklendi. 30s vorteks yapıldı. Elüat 2 dakika 4100 rpm'de santrifüj ile adsorbandan ayrıldı ve sonrasında Mn ve Pb tayini FAAS ile yapıldı.



Şekil 2.1. $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{ZnCo}_2\text{O}_4$ sentezlemesi ve d-SP μ E yönteminde adsorban olarak kullanılması [77]

2.3.3. Yöntemin Gerçek Örnekler Üzerine Uygulanması

Geliştirilen bu yöntem, baraj suyu, atık suyu, deniz suyu, çay ve tarçın için uygulandı. Ayrıca yöntemin doğruluğu sıvı sertifikalı standart referans madde (CRM) olarak

TMDA-70.2 Lake water ve katı CRM olarak, NIST RM 8704 Buffalo River Sediment ve BCR-482 Lichen kullanarak kontrol edildi.

Baraj suyu, Kayseri bölgesinde bulunan Sarımsaklı barajından temin edildi. Atık suyu ise, Kayseri bölgesindeki Organize Sanayi Bölgesinden alınmıştır. Deniz suyu, Mersin'den toplanmıştır. Su örnekleri analiz öncesi derişik HNO_3 ile asitlendirerek saklanmıştır. Analiz öncesi bütün su örnekleri $0.45 \mu\text{m}$ geçirildi. Bütün gerçek örnekler ve TMDA-70.2 analizi için 20 mL örnek kullanıldı.

Çay ve tarçın, Kayseri'de bir marketten satın alındı. Örnekler 2 saat 40°C 'de kurutuldu, öğütüldü ve analiz için saklandı. Her behere 0.5 g tartıldı ve buharlaştırma için 10 mL derişik %65 (m/m)'lik HNO_3 eklenerek birkaç damla kalana kadar ısıtıldı. Sonrasında 3 mL %30 (m/m)'luk derişik H_2O_2 eklendi ve kuruluğa yakın bir şekilde ısıtıldı. Her bir behere 20 mL ultra saf su eklendi ve d-SP μ E uygulandı.

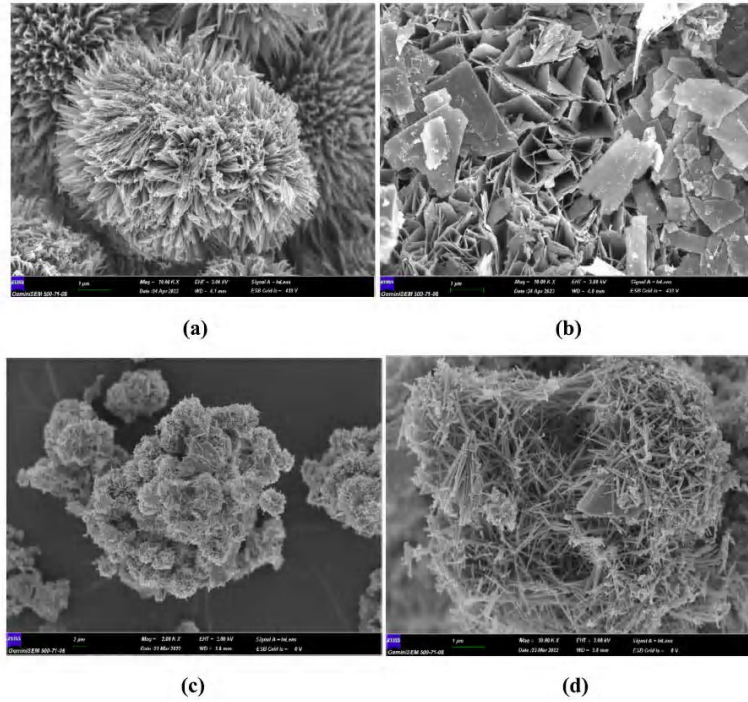
Katı CRM analizinde, 0.10 g NIST RM 8704 bir behere tartıldı. Üzerine 10 mL kral suyu çözeltisi eklendi ve kuruluğa yakın ısıtıldı. Sonra yeniden 10 mL kral suyu eklendi ve kuruluğa yakın ısıtma işlemi tekrar edildi. Üzerine saf su eklendi ve çözünmeyen katı mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek 50 mL'lik santrifüj tüpüne aktarıldı. Beherlerde kalıntı kalmaması için az bir miktar saf su ile beher yıkandı ve 20 mL'ye tamamlandı. Geliştirilen d-SP μ E yöntemi uygulandı. İkinci bir katı CRM analizi, BCR-482 Lichen ile yapıldı. 0.35 g BCR-482 Lichen behere tartıldı. 9:1 (v/v) derişik HNO_3 ve derişik HClO_4 karışımı hazırlandı ve behere eklendi. Kuruluğa yakın bir şekilde ısıtıldı. Üzerine 20 mL saf su eklendi ve pH'i 4'e ayarlanarak yöntem uygulandı. Bütün bu analizler sonunda analitler FAAS ile tayin edildi.

BÖLÜM 3 BULGULAR

3.1. Sentezlenen $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{ZnCo}_2\text{O}_4$ Karakterizasyonu

Sentezlenen $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{ZnCo}_2\text{O}_4$, ZnCo_2O_4 ve NiCo_2O_4 karakterizasyonu yapıldı. Karakterizasyon için SEM, XRD, FTIR, ve BET kullanıldı. Zeta potansiyel ölçümü yapıldı.

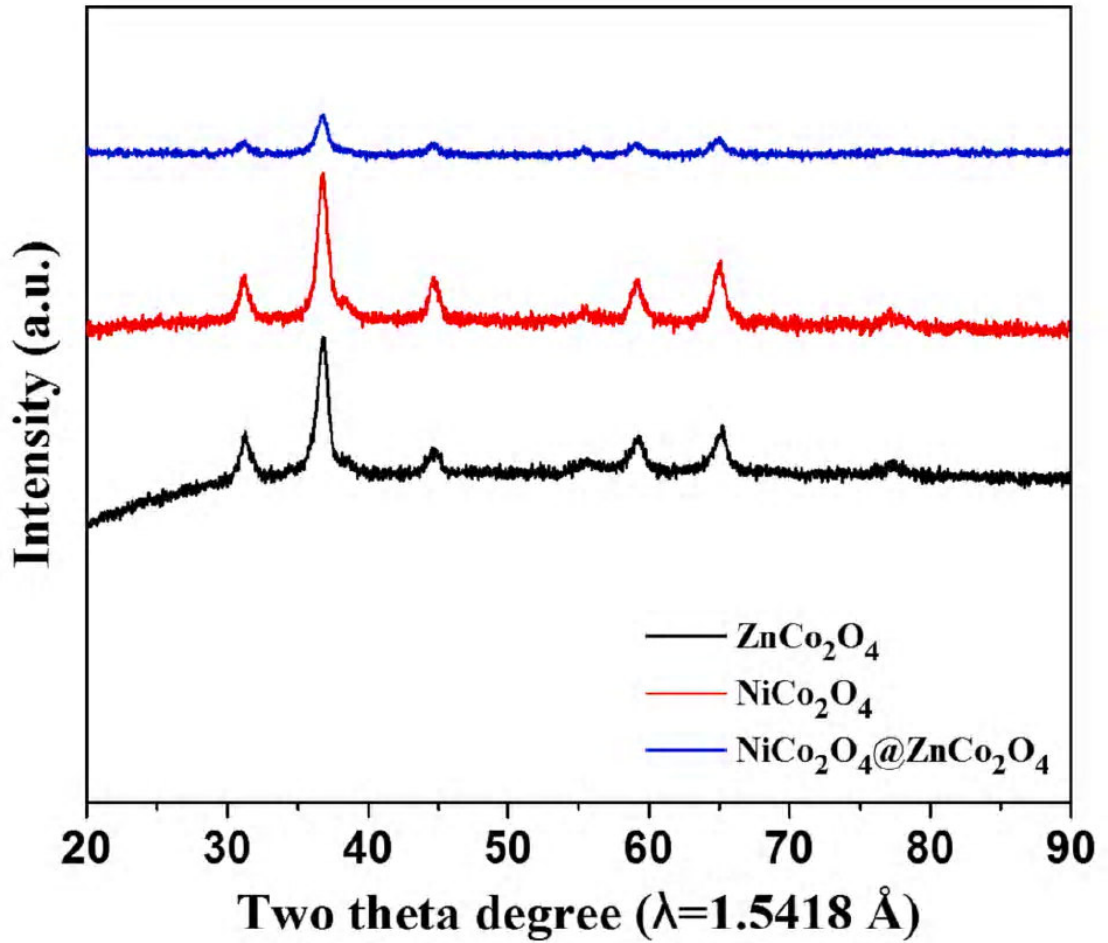
FESEM görüntüleri ZnCo_2O_4 ve NiCo_2O_4 ve $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{ZnCo}_2\text{O}_4$ için alındı. Şekil 3.1. (a) kısmına bakıldığında, çok sayıda NiCo_2O_4 nanotel bir araya gelerek kestane benzeri küre morfoloji oluşturacak şekilde bir araya gelmiştir. Şekil 3.1. (b) kısmına göre, ZnCo_2O_4 ise, nano plaka benzeri morfolojisi göstermektedir. FESEM görüntüleri (şekil 3.1. (c) ve (d) ise küresel yapılı $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{ZnCo}_2\text{O}_4$ malzemesini gösterir. Daha yüksek büyütme Fig 3-1(d)'de ZnCo_2O_4 nano plakalarının, NiCo_2O_4 nanoteller arasına



Şekil 3.1. FESEM görüntüleri (a) NiCo_2O_4 , (b) ZnCo_2O_4 , (c,d) $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{ZnCo}_2\text{O}_4$

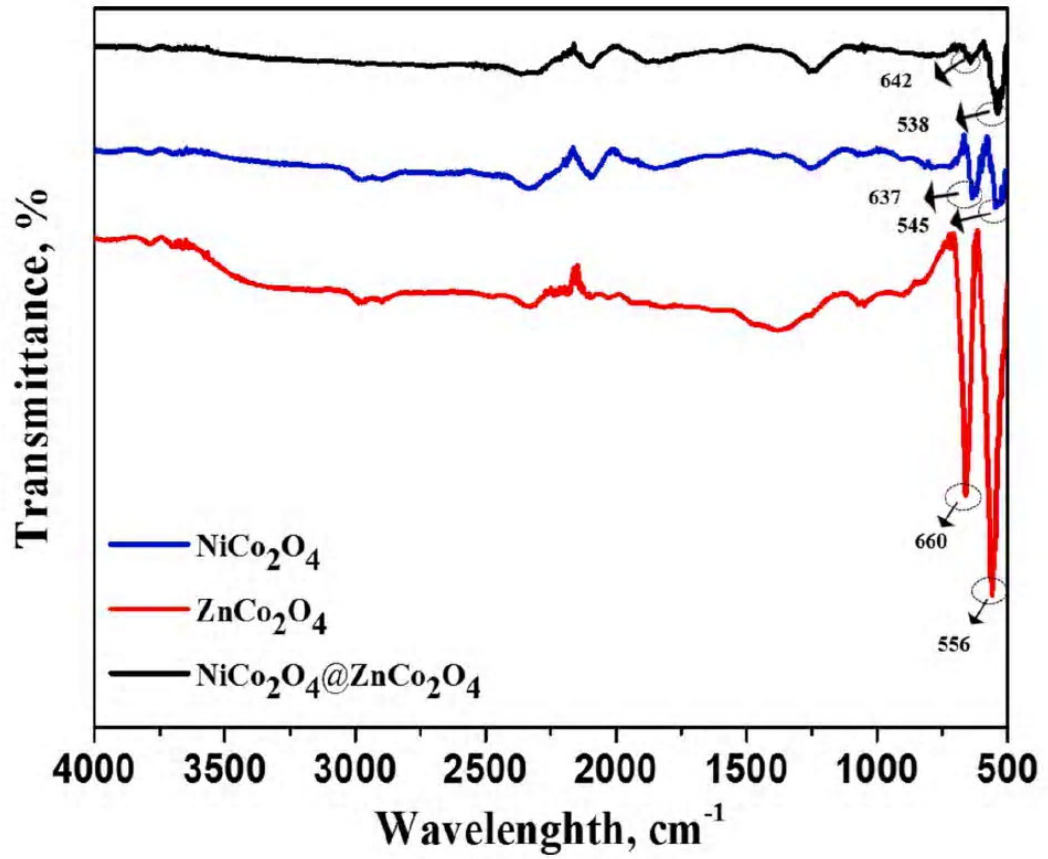
yerleřtięi açıkça gör÷lmektedir.

XRD desenleri şekil 3.2’de gösterildiği gibi, ek faz olmadan, NiCo_2O_4 (JCPDS numarası 01-073-1702) ve ZnCo_2O_4 (JCPDS numarası 00-023-1390) kübik kristal yapıya sahiptirler. $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ adsorbanının XRD kırınım pikleri her iki malzemenin standart desenlerine çok benzediği için ayırt edilmez.



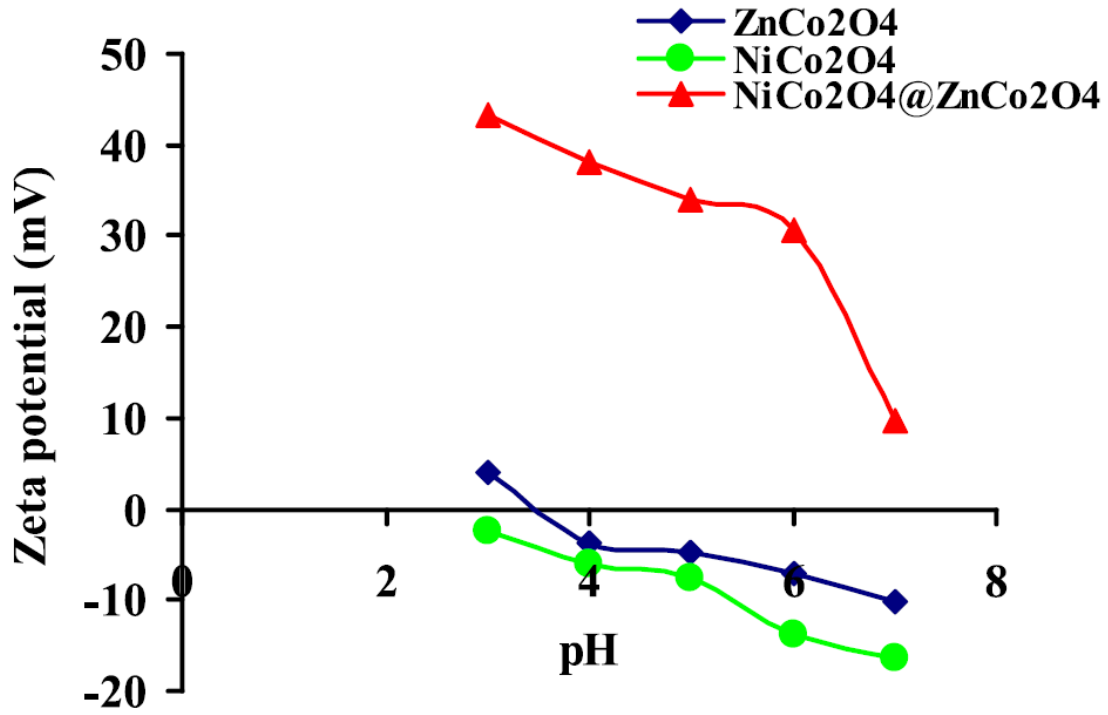
şekil 3.2. NiCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ XRD desenleri

FT-IR spektrumunda şekil 3.3’te gösterildiği gibi, sentezlenen nanomalzemelerin karakteristik pikleri, 545 cm^{-1} ve $637\text{--}666\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda gözlenmektedir. 545 cm^{-1} dalga boyundaki pik, Co – O gerilim titreşimine karşılık gelir. $637\text{--}666\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik ise, Zn-O ve Ni-O titreşim bantlarına karşılık gelir.



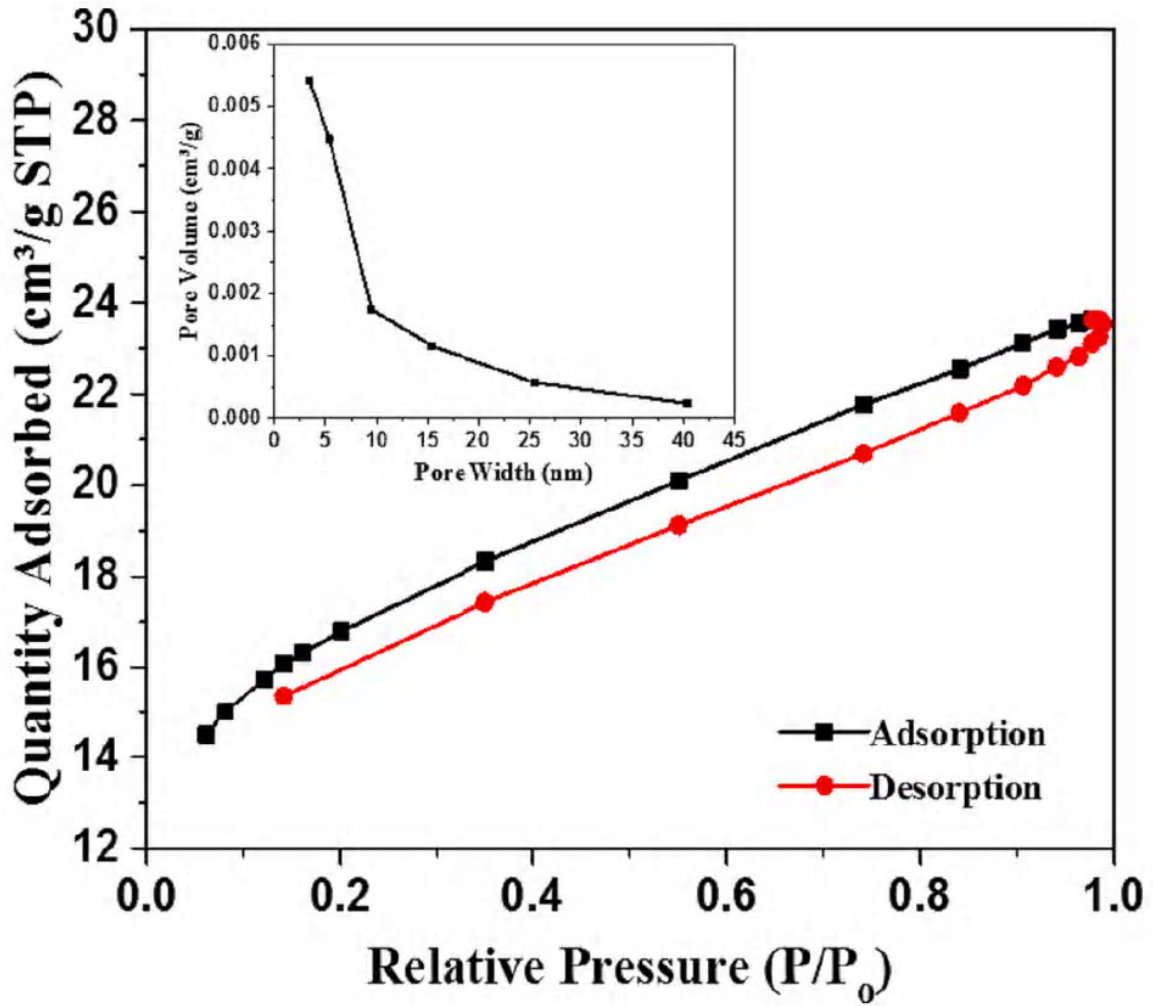
Şekil 3.3. NiCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 ve $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ FT-IR spektrumu

$\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$, NiCo_2O_4 ve ZnCo_2O_4 **zeta potansiyeli** de araştırılmıştır. Şekil 3.4'te gösterildiği gibi, $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ için pH 3.0 – 7.0 aralığında zeta potansiyeli pozitif iken, NiCo_2O_4 ve ZnCo_2O_4 için pH 3.5'ten sonra zeta potansiyelleri negatiftir.



Şekil 3.4. NiCo₂O₄, ZnCo₂O₄ ve NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ malzemelerin pH'a karşı Zeta potansiyeli

BET analizi NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ için araştırılmıştır. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyonu eğrisi şekil 3.5'te görülmektedir. BET yüzey alanı 50 m²/g ve gözenek boyutu 5 nm'dir. NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄'in mezoporoz bir yapıya sahiptir.



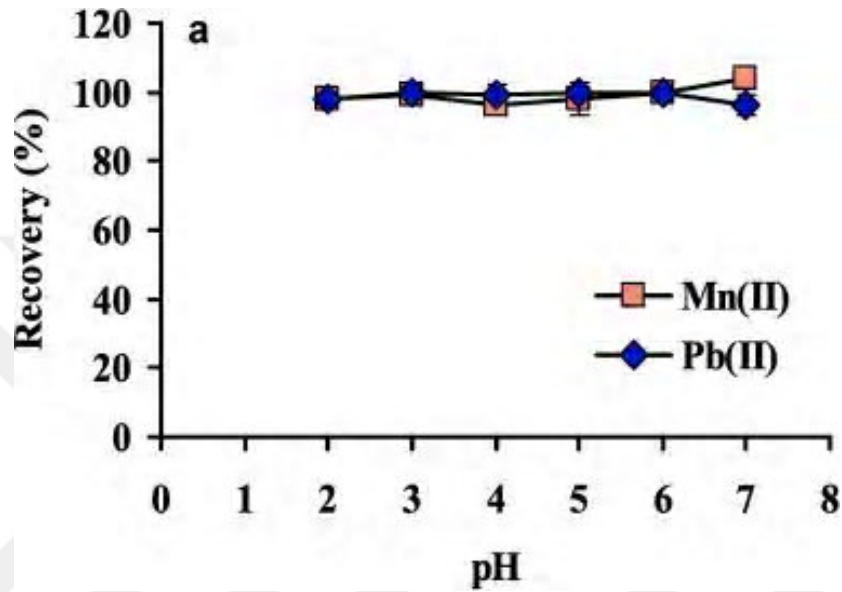
Şekil 3.5. NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ nanokompozitin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm eğrisi

3.2. Dispersif Katı Faz Mikroekstraksiyonunda Analitik Parametrelerin Araştırılması

3.2.1. pH Etkisi

pH değerinin, adsorpsiyon üzerinde etkisi çok önemlidir. pH 2.0 – 7.0 arasında NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ üzerinde Mn(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu araştırılmıştır. 50 mg adsorban kullanılmıştır. Bütün pH’larda Mn(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu mükemmeldir. pH 2.0 – 7.0 arasında, Mn(II) için geri kazanma %95-%105 arasında iken, Pb(II) için %96-%100 arasındadır. Sonraki analizler için pH 4 seçilmiştir. Bu pH’da Mn(II) ve Pb(II) geri kazanmaları sırasıyla 96 ± 2 ve 99 ± 3 elde edilmiştir. Analitlerin tüm pH

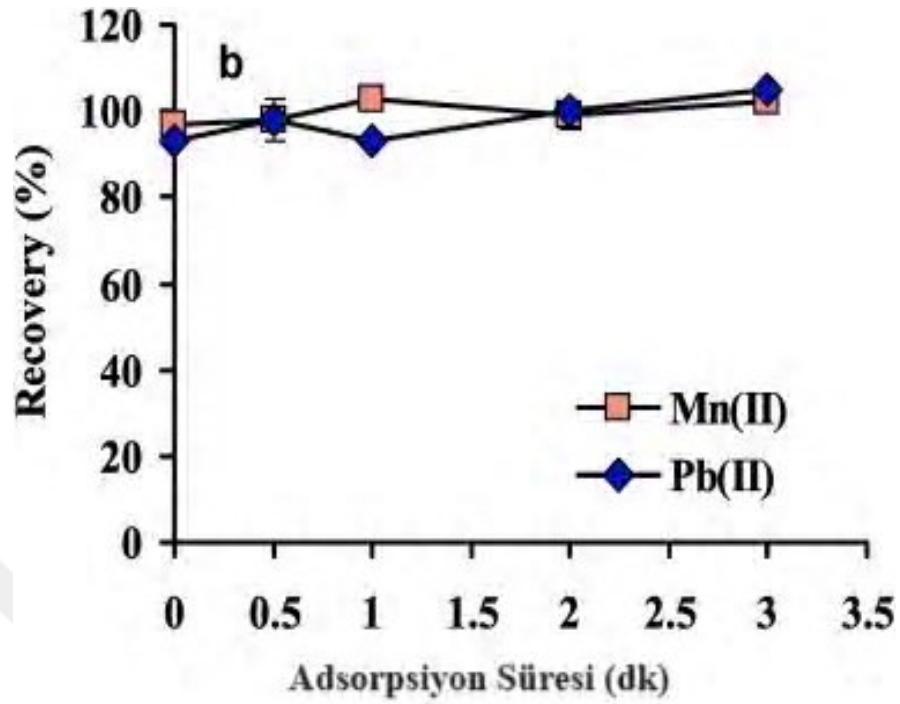
değerlerinde nicel adsorpsiyon verimliliği, adsorbent üzerindeki aktif bölgelerin sinerjik etki nedeniyle artması ve böylece yüzey alanının artmasından dolayı olabilir. Ayrıca, $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ adsorbantı ve analit iyonları (Mn(II) ve Pb(II)) arasında yüzey kompleksleşmesi olabilir. Literatürde benzer bir açıklama yapılmıştır [19, 78]



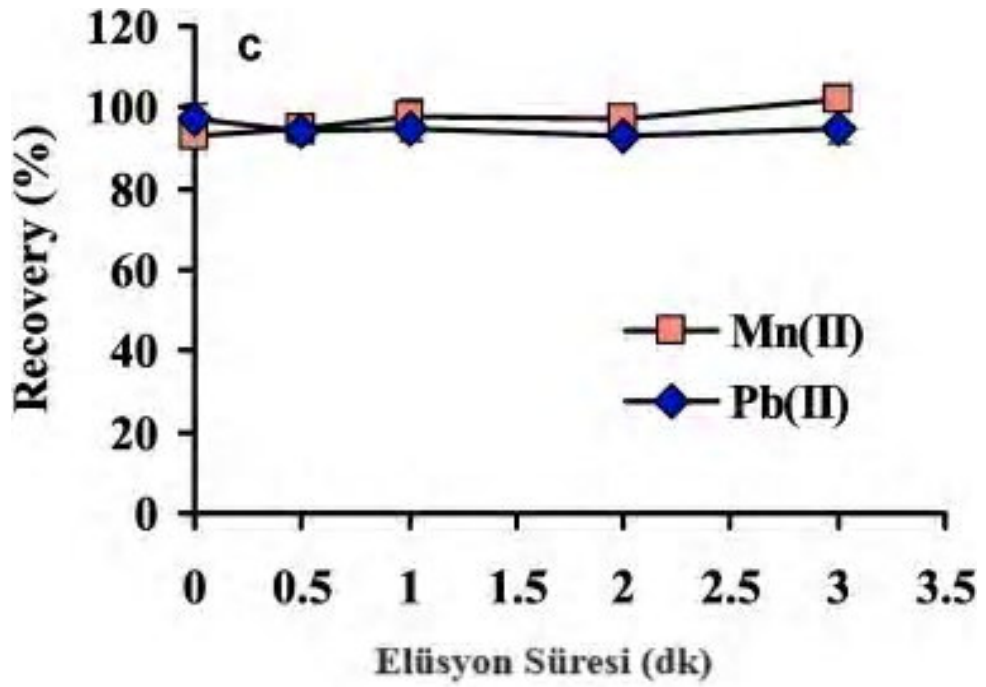
Şekil 3.6. Pb(II) ve Mn(II) Geri Kazanmalarına pH etkisi

3.2.2. Etkileşme Süresi

Adsorbant ve Mn(II) ve Pb(II) arasında optimum adsorpsiyon ve elüsyon etkileşme süresini belirlemek için farklı süreler araştırılmıştır. Sonuçlar şekil 3.7’de ve 3.8’de gösterilmektedir. Bunun için $3 \mu\text{g}$ Mn(II) ve $12 \mu\text{g}$ Pb(II) içeren çözelti hazırlandı ve pH’si 4’e ayarlanmıştır. Elüsyon süresi sabit tutulup adsorpsiyon süresi 0 ile 3 dakika arasında vorteks yardımı ile araştırılmıştır. Mn(II) ve Pb(II) için geri kazanımlar sırasıyla %97 ile 102 ve %93 ile 105 değişmektedir. Bu sonuçlar, herhangi bir vorteks gerektirmeden adsorbant ve analitler arasında bir tutunma gerçekleştiğini gösterilmektedir. Adsorpsiyon süresi optimize edildikten sonra, elüsyon etkileşme süresi 0 ile 3 dakika arasında test edildi. Mn(II) ve Pb(II) için geri kazanımlar sırasıyla %93-102 ve %93-97 arasında değişmektedir. Sonraki analizler için 30s vorteks süresi seçildi.



Şekil 3.7. Pb(II) ve Mn(II) adsorpsiyon etkileşme süresi, geri kazanmasındaki etkisi



Şekil 3.8. Pb(II) ve Mn(II) elüsyon etkileşme süresi, geri kazanmasındaki etkisi

3.2.3. Elüsyon Koşulları

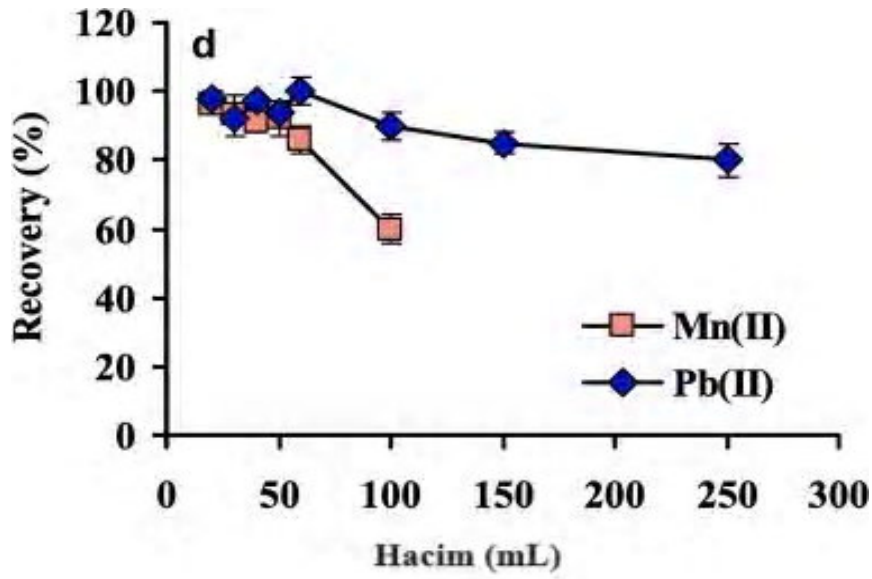
Adsorbandan Mn(II) ve Pb(II) iyonlarını elüe etmek için farklı derişimlerde HCl ve HNO₃ çözeltileri test edilmiştir. 5 mL 1 mol L⁻¹ HCl çözeltisi, 2, 3 ve 5 mL 2 mol L⁻¹ HCl çözeltisi ve 5 mL 2 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisi araştırıldı. Sonuçlar 5 mL 1 mol L⁻¹ HCl (Mn ve Pb için % 89 ve 89) ve 5 mL 2 mol L⁻¹ HNO₃ için (Mn ve Pb için % 80 ve 83) kantitatif değildi, bu sebeple HNO₃ ile daha ileri deneyler gerçekleştirilmedi. 2 mol L⁻¹ HCl çözeltisinin 2, 3 ve 5 mL hacimleri için Mn(II) ve Pb(II) geri kazanım sonuçları, %92-%98 ve %97-%100 arasında değişmektedir. Sonraki testler 3 mL 2 mol L⁻¹ HCl ile yapıldı. Geri kazanımlar 3 mL 2 mol L⁻¹ HCl ile Mn(II) için 98 % $\pm$ 2 ve Pb(II) için 98 % $\pm$ 4 elde edildi.

Tablo 3.1. Elüent türü, derişimi ve hacmi geri kazanıma üzerinde etkisi

Elüent cinsi ve derişimi	Elüent hacmi (mL)	Mn(II) için GK (%) $\pm$ SD	Pb(II) için GK (%) $\pm$ SD
2 mol L ⁻¹ HNO ₃	5	80 $\pm$ 0	83 $\pm$ 0
1 mol L ⁻¹ HCl	5	89 $\pm$ 3	89 $\pm$ 0
2 mol L ⁻¹ HCl	5	92 $\pm$ 8	97 $\pm$ 5
2 mol L ⁻¹ HCl	3	98 $\pm$ 2	98 $\pm$ 4

3.2.4. Örnek Hacmin Etkisi

Yüksek bir zenginleştirme faktörü (PF), geliştirilen bir d-SP_uE yöntemi için büyük bir avantajdır. Bu sebeple örnek hacminin büyük olması istenir. Bu amaçla 3 μ g Mn(II) içeren 20, 30, 40, 50, 60, ve 100 mL örnek hacmi, 12 μ g Pb(II) içeren 20, 30, 40, 50, 60, 100, 150 ve 250 mL örnek hacmi, optimize edilmiş parametreler kullanılarak test edildi. 50 mL örnek hacmine kadar Mn(II) geri kazanımı %91 ile %96 arasında değişirken, 100 mL'e kadar Pb(II) için %90 ile %100 arasında değişmektedir. Örnek hacmi, Mn(II) için 50 mL, Pb(II) için 100 mL seçildi. Bu sebeple Mn(II) için PF 16.7 ve Pb(II) için 33.3 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.9. Örnek hacmin etkisi geri kazanma üzerinde etkisi

3.2.5. Matriks Bileşenlerinin Etkisi

Örnek ortamında (matriks) bulunan girişim yapan iyonlar, analit iyonları ile $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ adsorban üzerinde adsorpsiyon ve elüsyon için yarışarak d-SPμE'nin seçiciliği açısından zorluk çıkarırlar [6]. Bu sebeple farklı derişimlerde matriks katyon ve anyonlarının etkisi araştırılmıştır. 50 mg adsorban, 3 μg Mn(II) ve 12 μg Pb(II) içeren 20 mL'lik model çözeltiye, artan derişimlerde potansiyel bazı girişim yapan anyon ve katyonlar eklenerek analitlerin geri kazanma değerleri üzerinde etkisi araştırıldı. K^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+3} ve Al^{+3} katyonları, SO_4^{2-} , Cl^- ve H_2PO_4^- anyonların etkisi araştırıldı. Sonuçlar tablo 3.2'de görülmektedir. Mn(II) ve Pb(II) için en az %90 geri kazanma sağlayan matriks iyon derişimi, tolerans limiti olarak tanımlanır. Mn(II) ve Pb(II) için sırasıyla tolere edilebilir derişim, K^+ için 50000 mg L⁻¹ ve 50000 mg L⁻¹, Na^+ için 7500 mg L⁻¹ ve 50000 mg L⁻¹, Ca^{+2} için 10000 mg L⁻¹ ve 50000 mg L⁻¹, Mg^{+2} için 50000 mg L⁻¹ ve 50000 mg L⁻¹, Fe^{+3} ve Al^{+3} için 25 mg L⁻¹, SO_4^{2-} ve H_2PO_4^- için 100 mg L⁻¹ ve Cl^- için 5000 mg L⁻¹ ve 10000 mg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Tolerans limiti oldukça yüksektir. Sonuçlara göre özellikle Pb(II) için tolerans limiti Mn(II)'den daha yüksektir. Geliştirilen yöntem, çok kompleks matrikslerde bile Mn(II) ve Pb(II)'nin doğru ve seçimli tayini için uygundur.

Tablo 3.2. Girişim yapan iyonların analitlerin geri kazanması üzerine etkisi

Girişim Yapan iyon	Tuz	Derişim (mg L ⁻¹)	Mn(II) için GK(%) ± SD	Pb(II) için GK(%) ± SD
K ⁺	KNO ₃	5000	93 ± 0	95 ± 0
		7500	97 ± 4	100 ± 0
		50000	95 ± 1	105 ± 0
Na ⁺	NaCl	5000	96 ± 5	102 ± 7
		7500	90 ± 4	101 ± 5
		50000	85 ± 2	98 ± 4
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	5000	106 ± 2	98 ± 4
		7500	102 ± 3	102 ± 4
		10000	99 ± 5	100 ± 4
		50000	78 ± 5	91 ± 4
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	5000	100 ± 0	100 ± 0
		7500	96 ± 3	100 ± 0
		10000	97 ± 3	98 ± 0
		50000	90 ± 4	100 ± 5
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	25	107 ± 6	95 ± 4
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	25	90 ± 2	100 ± 0
SO ₄ ²⁻	K ₂ SO ₄	100	95 ± 2	100 ± 4
H ₂ PO ₄ ⁻	NaH ₂ PO ₄	100	107 ± 3	98 ± 4
Cl ⁻	NaCl	5000	94 ± 1	96 ± 0
		7500	81 ± 0	94 ± 5
		10000	77 ± 6	91 ± 9

3.2.6. Yeniden Kullanabilirlik

Bir adsorbanın performansını tanımlayan en önemli faktörlerden biri de tekrar kullanılabilirliğidir. Mn(II) ve Pb(II) geri kazanım sonuçları birçok adsorpsiyon-elüsyon döngüsünden sonra hesaplandı. Her elüsyondan sonra adsorban, 5 mL UHP su ve 5 mL pH 4 tampon çözeltisi ile yıkandı. Adsorban kullanılmadığında 5 mL pH 4 tampon çözeltisinde saklandı. Sonuçlar, Mn(II) için 94.9 ± 3.4 ve Pb(II) için 97.7 ± 4.0 (GK $\pm$ SD) ile 24 defaya kadar tekrar kullanılabileceğini göstermektedir. 24 döngüden sonra, adsorban kaybı nedeniyle geri kazanım sonuçlarda azalma görülmektedir.

3.2.7. Adsorpsiyon Kapasitesi

NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ kapasitesini araştırmak için optimum koşullarda yöntem uygulandı. 50 mg adsorban ve 250 mg L⁻¹ Mn(II) veya 250 mg L⁻¹ Pb(II) çözeltileri hazırlandı, çözeltilerin pH'si 4'e ayarlandı. Yöntemin optimum parametresi gibi, adsorban ve analit etkileşmesi için vorteks kullanılmadı. Adsorpsiyondan sonra santrifüj yapıldı ve süpernatant ölçüm için kullanıldı. Süpernatant Mn(II) için 100 kat, Pb(II) için 30 kat seyreltildi ve seyreltilmiş çözeltiler FAAS ile tayin edildi. Adsorpsiyon kapasitesi hesaplamak için q adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹), C₀ ilk derişim (250 mg L⁻¹), C_e dengedeki Mn(II) ve Pb(II) derişimleri (mg L⁻¹), V çözelti hacmi (L) ve W (g) adsorban kütlesi olarak $q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W}$ formülü kullanarak hesaplandı.

NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ adsorpsiyon kapasitesi Mn(II) için 4.8 mg g⁻¹ ve Pb(II) için 28.9 mg g⁻¹ bulundu.

3.2.8. Analitik Parametreleri

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile analitiksel parametreler araştırıldı. Yöntemin kesinliğini belirtmek için % bağıl standart sapma (%BSS) gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik, yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD), tayin Sınırı (LOQ), ve lineer aralığı araştırıldı.

Gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik araştırmak için 0.15 mg L⁻¹ Mn(II) ve 0.6 mg L⁻¹ Pb(II) içeren çözeltiler (n=7) hazırlanarak yöntem uygulandı. Sonuçlar %BSS cinsinden gün içi tekrarlanabilirlik ve günler arası tekrarlanabilirlik olarak sırası ile Mn(II) için %2.6 ve %3.2, Pb(II) için %2.7 ve %3.7 olarak hesaplandı.

Yöntemin gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin Sınırı (LOQ) iki ayrı deneyde Mn(II) ve Pb(II) için araştırıldı. Mn(II) için 40 mL ve Pb(II) için 100 mL olan (n=12) kör çözeltiler hazırlandı. s kör çözeltilerin standart sapması ve b kalibrasyon eğrisinin eğimi olup LOD için 3 s/b ve LOQ için 10 s/b formülü kullanıldı. Hesaplamada Mn için 13.3 ve Pb(II) için 33.3 zenginleştirme faktörleri kullanıldı. LOD ve LOQ, Mn(II) için 1.7 ve 5.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve Pb(II) için 4.0 ve 13.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplandı.

Her iki analitin zenginleştirmesiz ve zenginleştirmeli kalibrasyon eğrileri de 7 standart kullanarak hazırlandı. Zenginleştirme olmadan standartlar Mn(II) için 0.05-3 mg L^{-1} ve Pb(II) için 0.5-10 mg L^{-1} aralığında hazırlandı. Tayin katsayısı (R^2) Pb(II) için 0.9986 ve Mn(II) için 0.9999 olarak elde edildi. Artan derişimlerde Mn(II) için 0.004-0.22 mg L^{-1} aralığında ve Pb(II) için 0.015-0.30 mg L^{-1} aralığında çözeltiler hazırlandı ve geliştirilen yöntem uygulanıp zenginleştirmeli kalibrasyon eğrileri elde edildi. Bu eğrilerin tayin katsayısı (R^2) değerleri Mn(II) için 0.9987 ve Pb(II) için 0.9985 di.

3.2.9. Metodun Doğruluk Çalışmaları

$\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ adsorban olarak kullanılarak geliştirilmiş d-SP μ E yönteminin doğruluğu, 3 farklı sertifikalı standart referans madde (CRM) kullanarak test edildi. CRM'ler, TMDA-70.2 Lake water, NIST RM 8704 Buffalo River Sediment ve BCR-482 Lichen dir. Tablo 3.3'te gösterildiği gibi geri kazanımlar (%R) %90-%102 ve bağlı hata ise ≤ -9.6 'den elde edildi. CRM sonuçları geliştirilen yöntemin doğruluğunu onayladı.

Geliştirilen bu yöntem geri kazanma çalışması yapmak için 5 farklı gerçek örneğe, baraj suyu, atık suyu, deniz suyu, çay ve tarçına uygulandı. Zenginleştirme sonrası analitler FAAS ile tayin edildi. Atık suyu, çay ve tarçın Mn(II) tayini için sırasıyla 50 kat, 40 kat ve 100 kat seyreltildi. Sonuçlar sıvı örnekleri için tablo 3.4'te ve katılar için 3.5'te gösterilmektedir. Su örnekleri için geri kazanma sonuçlar %89-%108 arasında iken gıda örnekleri için %88-%108 arasındadır. Bu sonuçlar, geliştirilen d-SP μ E yönteminin Mn(II) ve Pb(II) tayini için doğru, seçici ve tekrarlanabilir bir yöntem olduğunu kanıtlanmaktadır.

Tablo 3.3. Yöntem CRM analiz sonuçları

Element	TMDA-70.2 Lake water				NIST RM 8704 Buffalo River Sediment				BCR-482 Lichen			
	Sertifikalı Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	^a Bulunan Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	%GK	%Bağıl Hata	Sertifikalı Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	%GK	%Bağıl Hata	Sertifikalı Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	%GK	%Bağıl Hata
Mn(II)	312 $\pm$ 2.51 ^b	282 $\pm$ 9	90	-9.6	544 $\pm$ 21	531 $\pm$ 69	98	-2.4	^c			
Pb(II)	452 $\pm$ 3.62	445 $\pm$ 0	98	-1.6	150 $\pm$ 17	153 $\pm$ 15	102	2.0	40.9 $\pm$ 1.4	39.7 $\pm$ 1.3	97	-2.9

^a $\bar{x} \pm s$, n=3^b %95 güven aralığı^c Sertifikalı değer bulunmamaktadır

Tablo 3.4. Yöntemin sıvı örneklerine uygulanmasının sonuçları

Örnek	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)		^a Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Geri Kazanım (%)	
	Pb	Mn	Pb	Mn	Pb	Mn
Baraj Suyu			<LOQ	<LOQ		
	300	75	297 ± 12	81 ± 3	99	108
Deniz Suyu	600	150	578 ± 24	141 ± 0	96	94
			<LOQ	<LOQ		
Atık Suyu	300	75	288 ± 3	69 ± 3	96	92
	600	150	549 ± 15	134 ± 5	92	89
			<LOQ	<LOQ		
	300	75	288 ± 5	74 ± 0	96	98
	600	150	569 ± 18	138 ± 5	95	92

^a $\bar{x} \pm \text{SD}$, n=3

Tablo 3.5. Yöntemin katı örneklerle uygulanmasının sonuçları

Örnek	Eklenen ($\mu\text{g g}^{-1}$)		^a Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Geri Kazanım (%)	
	Pb	Mn	Pb	Mn	Pb	Mn
Çay			<LOQ	286 ± 5		
	12	120	11.6 ± 0.3	410 ± 17	97	103
	24	240	21.5 ± 0.0	545 ± 22	90	108
Tarçın			<LOQ	270 ± 6		
	12	300	11.9 ± 0.7	534 ± 12	99	88
	24	600	21.3 ± 0	858 ± 60	89	98

^a $\bar{x} \pm \text{SD}$, n=3

BÖLÜM 4

TARTIŞMA VE SONUÇ

Mangan ve kurşun zenginleştirilmesi için $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ başarılı bir şekilde sentezlendi ve adsorban olarak kullanılıp bir d-SP μ E yöntemi geliştirildi. Mangan ve kurşun tayini alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi kullanılarak yapılmıştır. Geliştirilmiş yöntem, yapılan diğer d-SP μ E çalışmaları ile karşılaştırıldı. Yöntemler arasında pH, vorteks süresi, zenginleştirme faktörü (PF), LOD, adsorpsiyon kapasitesi, tekrarlanabilirlik (%RSD şeklinde), matriks majör bileşenleri, adsorbanın kullanım sayısı ve gerçek örneklerle uygulanabilirliği araştırıldı. Tablo 4.1’de gösterildi gibi ve literatüre bakıldığında, mangan için yapılan d-SP μ E zenginleştirme yöntemi çok sınırlı ve azdır. Yöntemin en büyük avantajı çok kısa etkileşim süresidir. Elüsyon için 30s etkileşme süresi ve adsorpsiyon süresi için vortekse gerek yoktur. Bu yöntemin süresini azaltır. Ayrıca, yöntem için kullanılan adsorban miktarı azdır (50mg). Adsorban 24 kez yeniden kullanılabilir. FAAS ile yapılan diğer çalışmalara göre daha geniş lineer aralığı ve daha düşük LOD değerlerine sahiptir. Herhangi bir şelat yapıcı reaktif kullanmadan (genellikle kirliliği artırır) sadece sentezlenen nanaokompozit ile bu yöntem geliştirilmiştir. Yöntem, sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi majör matriks bileşenleri için yüksek tolerans limiti göstermesi, diğer yöntemlere göre önemli bir avantajdır. Örnek uygulaması yöntemin uygulanabilirliğinin fazla olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçların doğruluğu TMDA-70.2, NIST RM 8704 ve BCR-482 Lichen ile üç farklı CRM kullanarak test edildi ve sonuçlar yöntemin farklı örneklerle uygulanabildiğini kanıtladı. Bu çalışma her laboratuvarında bulunabilecek cihazlar ve ekipmanlarla yürütülmüştür. Bütün

bu sonuçlar Mn(II) ve Pb(II) zenginleştirilmesinde, $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 'in etkili, seçici, ucuz, hızlı, doğru, çevre dostu ve güvenli bir yöntem olduğunu göstermiştir.



Tablo 4.1. Pb(II) ve Mn(II) zenginleştirilmesinde geliştirilmiş diğer d-SP μ E yöntemleri ile karşılaştırılması

Adsorban/zenginleştirme metodu/tayın tekniği	Element	pH	Adsorban kapasitesi (mg/g)	PF	LOD (μ g/L)	Adsorpsiyon/ Elüsyon etkileşme süresi (dk)	Gün için /günlerarası tekrarlanabilirlik (%)	Matriks majör bileşenleri (mg/L)	Tekrar kullanılması	Gerçek örnek	Ref
MgO-SnO-zeolite/ d-SP μ E/ ICPOES	Mn	7.5	-	4.3	0.21	17.5/5	0.4/1.3			Atık suyu	74
Bismuthiol-II immobilized magnetic nanoparticles / MDSPE /ICP-OES	Pb	7	9.4	87	0.085	10/5	3.7	Na ⁺ ve K ⁺ , 3000; Ca ²⁺ ve Mg ²⁺ , 2000		Nehir suyu, göl suyu	79
CoFe ₂ O ₄ nanoparticles impregnated with 1-(2-pyridylazo)-naphthol (PAN)/MSP μ E/EDXRF	Mn, Pb	6			11, 16	10	4.5, 2.8	Na ⁺ ve K ⁺ , Ca ²⁺ ve Mg ²⁺ , 5	60	Etanol yakıt örnekleri	75
Humic acid modified magnetic nanoparticles/MDSPE FAAS	Pb	6		25	4.9	2/2	3.1/3.9	Na ⁺ , 100; K ⁺ , 50; Ca ²⁺ , 2; Mg ²⁺ , 10		Çeşme, içme ve nehir suyu	80
Multiwalled carbon nanotubes/DMSPE/HRCS GFAAS	Pb	7		15	0.03	5	4	Na ⁺ , 1000; K ⁺ ve Ca ²⁺ ve Mg ²⁺ , 10		Deniz suyu, göl suyu, mineral suyu, çeşme suyu	81
Magnetic multi-walled carbon nanotube/PAN/ FAAS	Mn/Pb	9			0.6/1.0	5/2	4.1/4.3	Mn için: Na ⁺ ve K ⁺ , 20; Ca ²⁺ , 16;	8	Ruj, pirinç	82

								Pb için: Na ⁺ ve K ⁺ , 50; Ca ²⁺ , 10.			
NiCo2O4@ZnCo2O4 /d-SPμE/ FAAS	Mn/ Pb	4	4.80/ 28.9	16.7/33.3	1.7/4.0	0/0.5	2.6/3.2, 2.7/3.7	Mn için: Na ⁺ , 7500; K ⁺ , 50000; Ca ²⁺ , 10000; Mg ²⁺ , 50000. Pb için, Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , 50000	24	Baraj suyu, deniz suyu, atık suyu/ Çay, tarçın	Bu çalışma

1ppm = 1 mg/L, 1 ppb = 1 µg/L, PF = Zenginleştirme Faktörü, LOD = Gözlenebilme Sınırı, d-SPμE = Dispersive solid Phase Microextraction,
PAN = Polyacrylonitri

KAYNAKÇA

- 1- Mohammadi, S., Afzali, D., Pourtalebi, D., 2010. Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of lead, cadmium and nickel in different matrixes after solid phase extraction on modified multiwalled carbon nanotubes. **Central European Journal of Chemistry**, **8** (4): 662-668.
- 2- Ghaedi, M., Tavallali, H., Shokrollahi, A., Zahedi, M., Montazerzohori, M., Soylak, M., 2009. Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1, 3-propanediimine chelates. **Journal of Hazardous Materials**, **166** (2-3): 1441-1448.
- 3- Xia, T., Yang, X., Zhang, R., Huang, A., Hu, K., Hao, F., Liu, Y., Deng, Q., Yang, S., Wen, X., 2023. Simultaneous determination of Co and Pb in *P. polyphylla* var. *yunnanensis* by ICP-OES after GO-TiO₂-DES-based dispersive micro solid phase extraction. **Talanta**, **256**: 124316.
- 4- Chen, S., Yan, J., Li, J., Lu, D., 2019. Dispersive micro-solid phase extraction using magnetic ZnFe₂O₄ nanotubes as adsorbent for preconcentration of Co(II), Ni(II), Mn(II) and Cd(II) followed by ICP-MS determination. **Microchemical Journal**, **147**: 232-238.
- 5- Özalp, Ö., Soylak, M., 2023. Ag modified ZnO nanoflowers for the dispersive micro-solid-phase extraction of lead(II) from food and water samples prior to its detection with high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **253**: 124497.
- 6- Yavuz, E., Tokaloğlu, Ş., Şahan, H., 2017. Vortexing/shaking-free solid phase extraction of lead(II) by using an urchin-like NiCo₂O₄ hollow microsphere adsorbent. **Microchimica Acta**, **184** (4): 1191-1198.
- 7- Yavuz, E., Tokaloğlu, S., Sahan, H., Patat, S., 2013. Ultralayered Co₃O₄ as a new adsorbent for preconcentration of Pb(II) from water, food, sediment and tobacco samples. **Talanta**, **115**: 724-729.

- 8- Ghanemi, K., Nikpour, Y., Omidvar, O., Maryamabadi, A., 2011. Sulfur-nanoparticle-based method for separation and preconcentration of some heavy metals in marine samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination. **Talanta**, **85** (1): 763-769.
- 9- Tokaloğlu, Ş., Yavuz, E., Demir, S., Patat, Ş., 2017. Zirconium-based highly porous metal-organic framework (MOF-545) as an efficient adsorbent for vortex assisted-solid phase extraction of lead from cereal, beverage and water samples. **Food Chemistry**, **237**: 707-715.
- 10- Ahmed, I., Jhung, S., 2017. Applications of metal-organic frameworks in adsorption/separation processes via hydrogen bonding interactions. **Chemical Engineering Journal**, **310** (1): 197-215.
- 11- Wang, Y., Gao, S., Zang, X., Li, J., Ma, J., 2012. Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples. **Analytica Chimica Acta**, **716**: 112-118.
- 12- Yavuz, E., Tokaloğlu, Ş., Şahan, H., Patat, Ş., 2016. Nanosized spongelike Mn₃O₄ as an adsorbent for preconcentration by vortex assisted solid phase extraction of copper and lead in various food and herb samples. **Food Chemistry**, **194**: 463-469.
- 13- Chen, S., Yan, J., Li, J., Lu, D., 2019. Dispersive micro-solid phase extraction using magnetic ZnFe₂O₄ nanotubes as adsorbent for preconcentration of Co(II), Ni(II), Mn(II) and Cd(II) followed by ICP-MS determination. **Microchemical Journal**, **147**: 232-238.
- 14- Tokaloğlu, Ş., Demirışler, M. S., Şahan, H., Patat, Ş., 2023. Environmentally friendly nanoflower Al₂O₃@carbon spheres as adsorbent for dispersive solid-phase microextraction of copper and lead in food and water samples. **Analytical Methods**, **15** (43): 5846-5854.
- 15- Xu, J., Wu, P. W., Ye, E.-C., Yuan, B., 2016. Metal oxides in sample pretreatment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **80**: 41-56.
- 16- Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., Khatri, O. P., 2019. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their

- composites: a comprehensive review. **Advances in Colloid and Interface Science**, **272**: 102009.
- 17- Hu, W., Wei, H., She, Y., Tang, X., Zhou, M., Zang, Z., Du, J., Gao, C., Guo, Y., Bao, D., 2017. Flower-like nickel-zinc-cobalt mixed metal oxide nanowire arrays for electrochemical capacitor applications. **Journal of Alloys and Compounds**, **708**: 146-153.
 - 18- Suganya, S., Maheshwaran, G., Ramesh Prabhu, M., Devendran, P., Krishna Kumar, M., Sudhahar, S., 2022. Enhanced electrochemical activity of ternary Co-Mn-Zn oxide for the fabrication of hybrid supercapacitor applications. **Journal of Energy Storage**, **56**: 106057.
 - 19- Christina Mary, A. J., Sathish, C. I., Murphin Kumar, P. S., Vinu, A., Bose, A. C., 2020. Fabrication of hybrid supercapacitor device based on NiCo₂O₄@ZnCo₂O₄ and the biomass-derived N-doped activated carbon with a honeycomb structure. **Electrochimica Acta**, **342**: 136062.
 - 20- Bulska, E., Ruszczyńska, A., 2017. Analytical techniques for trace element determination. **Physical Sciences Reviews**, **2** (5): 20178002.
 - 21- Morales-Benítez, I., Montoro-Leal, P., García-Mesa, J. C., Verdeja-Galán, J., Vereda Alonso, E. I., 2022. Magnetic graphene oxide as a valuable material for the speciation of trace elements. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **157**: 116777.
 - 22- McNaught, A. D., Wilkinson, A., 1997. IUPAC: Compendium of Chemical Terminology: The Golden Book (2nd ed.). **Blackwell Science**, London.
 - 23- Yavuz, E., 2017. Nano Metal Oksit ve Grafen Bazlı Kompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Eser Elementlerin Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesinde Kullanılması. Erciyes Üniversitesi, Doktora Tezi, Kayseri, 196 s.
 - 24- Sarkar, M. I. U., Shahriar, S., Naidu, R., Rahman, M. M., 2023. Concentrations of potentially toxic and essential trace elements in marketed rice of Bangladesh: exposure and health risks. **Journal of Food Composition and Analysis**, **117**: 05109.

- 25- Jain, R. B., 2019. Synergistic impact of co-exposures to toxic metals cadmium, lead, and mercury along with perfluoroalkyl substances on the healthy kidney function. **Environmental Research**, **169**: 342-347.
- 26- Kataria, N., Garg, V. K., 2018. Optimization of Pb(II) and Cd(II) adsorption onto ZnO nanoflowers using central composite design: isotherms and kinetics modelling. **Journal of Molecular Liquids**, **271**: 228-239.
- 27- Järup, L., Åkesson, A., 2009. Current status of cadmium as an environmental health problem. **Toxicology and Applied Pharmacology**, **238** (3): 201-208.
- 28- Rahman, S. H., Khanam, D., Adyel, T. M., Islam, M. S., Ahsan, M. A., Akbor, M. A., 2012. Assessment of heavy metal contamination of agricultural soil around Dhaka Export Processing Zone (DEPZ), Bangladesh: implication of seasonal variation and indices. **Applied Sciences**, **2** (3): 584-601.
- 29- Wasserman, G. A., Liu, X., Parvez, F., Ahsan, H., Levy, D., Factor-Litvak, P., Kline, J., van Geen, A., Slavkovich, V., LoIacono, N. J., Cheng, Z., Zheng, Y., Graziano, J. H., 2006. Water manganese exposure and children's intellectual function in Araihaazar, Bangladesh. **Environmental Health Perspectives**, **114** (1): 124-129.
- 30- Soko, L., Chimuka, L., Cukrowska, E., Pole, S., 2003. Extraction and preconcentration of manganese(II) from biological fluids (water, milk and blood serum) using supported liquid membrane and membrane probe methods. **Analytica Chimica Acta**, **485**: 25-35.
- 31- Muhammad, S., Shah, M. T., Khan, S., 2011. Health risk assessment of heavy metals and their source apportionment in drinking water of Kohistan region, northern Pakistan. **Microchemical Journal**, **98** (2): 334-343.
- 32- Zaynab, M., Al-Yahyai, R., Ameen, A., Sharif, Y., Ali, L., Fatima, M., Khan, K. A., Li, S., 2022. Health and environmental effects of heavy metals. **Journal of King Saud University - Science**, **34** (1): 101653.
- 33- Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y. M., Huang, Y. Z., Zhu, Y. G., 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. **Environmental Pollution**, **152** (3): 686-692.

- 34- Tan, Z. Z., Mei, G. G., Li, W. J., Zeng, K. X., Liang, R. T., Zeng, X. B., 2004. Metallurgy of manganese. **Press of Central South University of Technology**, Changsha.
- 35- Büyükşahin, M., 1991. Düşük Tenörlü Mangan Cevherlerinden Manganın ve Gümüşlü - Mangan Cevherlerinden Mangan ve Gümüşün Kazanılması. Dicle Üniversitesi, Doktora Tezi, Diyarbakır, 76 s.
- 36- Othmer, K., 2005. Encyclopedia of Chemical Technology 4th Edition Volume 15. **Wiley-Interscience**, 486-532.
- 37- Edition, F., 2011. Guidelines for drinking-water quality. **WHO Chronicle**, **38** (4): 104-108.
- 38- Zhu, E., Geng, Y., Xiao, S., Guo, T., Gao, Z., Gao, Z., 2024. Mapping the evolution of manganese flows and stocks in China from 2000 to 2021. **Resources, Environment and Sustainability**, 100152: 100152.
- 39- Sun, B., Liu, X., Liu, W., Zhang, D., Chen, L., Yang, T., 2020. A clean process for chloridion removal from manganese sulfate electrolyte using bismuthyl sulfate. **Hydrometallurgy**, **198**: 105508.
- 40- Gouda, A. A., 2014. Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace amount of manganese(II) in water and food samples. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **131**: 138-144.
- 41- Rakhtshah, J., Shirkhanloo, H., Dehghani Mobarake, M., 2022. Simultaneously speciation and determination of manganese (II) and (VII) ions in water, food, and vegetable samples based on immobilization of N-acetylcysteine on multi-walled carbon nanotubes. **Food Chemistry**, **389**: 133124.
- 42- Çetin, T., 2021. Kurşun Maruziyeti ve Şelasyon Tedavisi Sonrası Metabolomik ve Lipidomik Analizler. Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 142 s.
- 43- Başata, N., 2023. Doğal Sularda, Maden Sularında ve Atık Sularda Bulunan Kurşun (II) İyonlarının Misel Ortam Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi ve Tayini. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 72 s.
- 44- Wang, S., Huang, Y., Zhang, L., Li, F., Lin, F., Wang, Y., Chen, X., 2021. Highly selective fluorescence turn-on determination of Pb(II) in water by in-situ enrichment

of Pb(II) and MAPbBr₃ perovskite growth in sulfhydryl functionalized mesoporous alumina film. **Sensors**

- 45- Hosseini, T., Tokaloğlu, Ş., Patat, Ş., Dinçer, Ş., Şahan, H., 2024. Zn-doped CeO₂ nanorod based dispersive solid phase micro-extraction of lead in water, black pepper, lentils and tea samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, **131**: 106207.
- 46- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, **92** (3): 407-418.
- 47- US Food and Drug Administration, 2017. CFR-code of federal regulations title 21.
- 48- WHO, 2022. Lead in drinking-water: health risks, monitoring and corrective actions: technical brief. **World Health Organization**.
- 49- Nag, R., Cummins, E., 2021. Human health risk assessment of lead (Pb) through the environmental-food pathway. **Science of the Total Environment**, **151168**.
- 50- Berkdemir, V., 2019. Aktif Karbon@FexMnyOz Kompoziti ile Eser Metal İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 106 s.
- 51- Arsav, S., 2009. Şelat Yapıcı Polimer Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Krom Türlemesi ve FAAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 57 s.
- 52- Thurman, E. M., 1998. Solid-phase extraction: principles and practice. **Chemical Analysis**, **16**. New York: John Wiley & Sons, 372 s.
- 53- Göktaş, Ö., 2023. Manyetik Metal Organik Çerçeve Hibriti Kullanılarak Kadmiyumun Katı Faz Mikroekstraksiyonu. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 55 s.
- 54- Constantin, B., 2010. Carbon nanotubes as a new solid phase extraction sorbent for analysis of environmental pollutants. In: Marulanda J. M. (Ed.), **Carbon Nanotubes. InTech Open Science**, China, pp. 523-541.
- 55- Rosero-Moreano, M., 2018. New trends in chemical analysis of disinfection by-products. InTech.

- 56- Souza-Silva, É. A., Gionfriddo, E., Pawliszyn, J., 2015. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices II. Food analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **71**: 236-248.
- 57- Jamali, M. R., Firouzjah, A., Rahnama, R., 2013. Solvent-assisted dispersive solid phase extraction. **Talanta**, **116**: 454-459.
- 58- Islas, G., Ibarra, I. S., Hernandez, P., Miranda, J. M., Cepeda, A., 2017. Dispersive solid phase extraction for the analysis of veterinary drugs applied to food samples: a review. **International Journal of Analytical Chemistry**, **2017**: 1-16.
- 59- Sönmez, S., 2010. Klorür Katkılı Polipirolün Eser Düzeydeki Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, s.68.
- 60- Aksoy, Ü., 2012. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, CPE/FAAS ile Çevresel Örneklerde Pb ve Sn'nin Eş Anlı Tayin Olanaklarının Araştırılması. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sivas, s.140.
- 61- Raj, S., Alex, A., Paulose, A. K., Shareef, S., Sugunan, S. K., George, G., Pothan, L. A., 2023. Spectroscopic and microscopic analysis of biodegradable and biocompatible polymer nanocomposites. **Elsevier EBooks**, 69-112.
- 62- Arslan, T., 2013. Değerli Metal İyonlarının Önderiştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Tayinleri. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, 65 s.
- 63- Butcher, D. J., 2005. Atomic fluorescence spectrometry. **Encyclopedia of Analytical Science**, 221-228.
- 64- Nielsen, S. S., 2019. Food Analysis (5th ed.). **Springer Nature**, 647 s.
- 65- Kızıl, N., 2010. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 79 s.
- 66- Sabancı Kapukaya, K., 2017. Elma ve Üzüm Sirke Örneklerinde Bulunan Cu, Cd, Fe, Mg, Na ve Zn Metallerinin Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisiyle Tayini.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 58 s.

- 67- Photonics, H., 2000. Photomultiplier tubes. **Hamamatsu**.
- 68- Sezgi, H. N., 2015. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Su ve Gıda Örneklerinde Bazı Ağır Metallerin Atomik Absorpsiyon Spektrofotometri ile Tayinleri. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon, 84 s.
- 69- Aras, N. K., Ataman, O. Y., 2007. Trace element analysis of food and diet (Vol. 7). **Royal Society of Chemistry**, 362 s.
- 70- Korkmaz, S., 2019. Ultrasonik Destekli Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (UA-CPE) ile Ayırma ve Zenginleştirme Sonrası Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) ile Gıdalarda Molibden ve Vanadyumun Eşanlı Belirlenme Olanaklarının Araştırılması. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sivas, 65 s.
- 71- Behbahani, M., Ghareh Hassanlou, P., Amini, M. M., Omid, F., Esrafil, A., Farzadkia, M., Bagheri, A., 2015. Application of solvent-assisted dispersive solid phase extraction as a new, fast, simple and reliable preconcentration and trace detection of lead and cadmium ions in fruit and water samples. **Food Chemistry**, **187**: 82-88.
- 72- Özalp, Ö., Soylak, M., 2023. Ag modified ZnO nanoflowers for the dispersive micro-solid-phase extraction of lead(II) from food and water samples prior to its detection with high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **253**: 124082.
- 73- Feist, B., Sitko, R., 2018. Method for the determination of Pb, Cd, Zn, Mn and Fe in rice samples using carbon nanotubes and cationic complexes of batophenanthroline. **Food Chemistry**, **249**: 38-44.
- 74- Ramutshatsha-Makhwedzha, D., Mbaya, R., Mavhungu, M. L., Nomngongo, P. N., 2022. Ultrasonic assisted dispersive-solid phase extraction for preconcentration of trace metals in wastewater samples. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, **10**: 108187.
- 75- Meira, L. A., Almeida, J. S., Dias, F. S., Pedra, P. P., Costa Pereira, A. L., Teixeira, L. S. G., 2018. Multi-element determination of Cd, Pb, Cu, V, Cr, and Mn in ethanol fuel

- samples using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry after magnetic solid phase microextraction using CoFe_2O_4 nanoparticles. **Microchemical Journal**, **142**: 144-151.
- 76- Duran, C., Senturk, H. B., Gundogdu, A., Bulut, V. N., Elci, L., Soylak, M., Tufekci, M., Uygur, Y., 2007. Determination of some trace metals in environmental samples by flame AAS following solid phase extraction with Amberlite XAD-2000 resin after complexing with 8-hydroxyquinoline. **Chinese Journal of Chemistry**, **25** (2): 196-202.
- 77- Tokaloğlu, Ş., Moghaddam, S. T. H., Yılmaz, Y., & Patat, Ş. (2023). $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ nanomaterial for selective and fast dispersive solid phase micro-extraction of manganese and lead in water, tea and cinnamon samples followed by FAAS determination. **Microchemical Journal**, **195**, 109515–109515.
- 78- Ahmad, H., Zhao, L., Liu, C., Cai, C., & Ma, F. (2021). Ultrasound assisted dispersive solid phase microextraction of inorganic arsenic from food and water samples using CdS nanoflowers combined with ICP-OES determination. **Food Chemistry**, **338**, 128028.
- 79- Suleiman, J. S., Hu, B., Peng, H., Huang, C., 2009. Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. **Talanta**, **77**: 1579-1583.
- 80- Shan, X., Zhang, L., Ye, H., Shao, J., Shi, Y., Tan, S., Su, K., Zhang, L., Cao, C., 2022. Magnetic solid phase extraction of lead ion from water samples with humic acid modified magnetic nanoparticles prior to its flame atomic absorption spectrometric detection. **Microchemical Journal**, **179**: 107417.
- 81- Krawczyk, M., Jeszka-Skowron, M., 2016. Multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction for the sequential determination of cadmium and lead in water samples. **Microchemical Journal**, **126**: 296-301.
- 82- Tarigh, G. D., Shemirani, F., 2013. Magnetic multi-wall carbon nanotube nano composite as an adsorbent for preconcentration and determination of lead(II) and manganese(II) in various matrices. **Talanta**, **115**: 744-750.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Seyedtaeed HOSSEINI MOGHADDAM

Eğitim

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Kimya	2024
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Kimya	2022
Lise	Shahid Sayyad Shirazi High School	2012

Yabancı dil:

Türkçe, İngilizce

Yayınlar:

1. Tokaloğlu, Ş., Moghaddam, S. T. H., Yılmaz, Y., & Patat, Ş. (2023). $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ nanomaterial for selective and fast dispersive solid phase micro-extraction of manganese and lead in water, tea and cinnamon samples followed by FAAS determination. Microchemical Journal, 195.
2. Hosseini Moghaddam, S. T., Tokaloğlu, Ş., Patat, Ş., Dinçer, Ş., & Şahan, H., (2024). Zn-doped CeO_2 nanorod based dispersive solid phase micro-extraction of lead in water, black pepper, lentils and tea samples. JOURNAL OF FOOD COMPOSITION AND ANALYSIS, vol.131, 106207.
3. Tokaloğlu, Ş., Hosseini Moghaddam, S. T., & Demir, S., (2024). A zirconium metal-organic framework functionalized with a S/N containing carboxylic acid (MOF-808(Zr)-Tz) as an efficient sorbent for the ultrafast and selective dispersive solid phase micro extraction of chromium, silver, and rhodium in water samples. TALANTA, no.274, 126094.