

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR VE KURŞUNUN DAĞITICI KATI FAZ
EKSTRAKSİYONU İLE TAYİNİNE YÖNELİK
YENİLİKÇİ NANOMALZEMELERİN SENTEZİ**

Meltem ŞAYLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Danışman

Dr. Öğretim Üyesi Gülten ÇETİN

Eş Danışman

Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Temmuz, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR VE KURŞUNUN DAĞITICI KATI FAZ
EKSTRAKSİYONU İLE TAYİNİNE YÖNELİK YENİLİKÇİ
NANOMALZEMELERİN SENTEZİ**

Meltem ŞAYLAN tarafından hazırlanan tez çalışması 07.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğretim Üyesi Gülten ÇETİN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğretim Üyesi Gülten ÇETİN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Fatma TURAK, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Hasan ÇABUK, Üye
Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Gülten ÇETİN ve eş danışmanım Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Bakır ve Kurşunun Dağıtıcı Katı Faz Ekstraksiyonu ile Tayinine Yönelik Yenilikçi Nanomalzemelerin Sentezi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Meltem ŞAYLAN

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FBA-2021-4725 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesi ile beni yönlendiren, bana karşı daima sabırlı ve sevecen davranan saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Gülten ÇETİN’e çok teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden bu yana bana bilim kültürünü aşılayan, ileri görüşlülüğü ile akademik bakış açımı genişleterek bilimsel araştırmalara olan ilgimi ve sevgimi arttıran, kendisinden çok şey öğrendiğim ve öğrenmeye devam edeceğim değerli eş danışman hocam Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE’ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Tezimin her aşamasındaki bilgi birikimi, desteği, sabrı ve yol göstericiliği için kendisine minnettarım.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)-Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı’na 2210-A Yüksek Lisans Burs Programı kapsamındaki destekleri için teşekkür ederim.

Bu tez kapsamında, kullanılan deniz suyu örnekleri, TÜBİTAK tarafından 119Z846 proje numarası ile desteklenen çalışma dahilinde kullanıldığından ilgili kuruma destekleri için teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her daim beni destekleyen, sevgisi ve değerli dostluğu ile yanımda olan Merve FIRAT AYYILDIZ’a, sevgilerini ve desteklerini her zaman yanımda hissettiğim, ne zaman bir problem ile karşılaşsam bu problemi aşabilmem için beni motive eden Gamze DALGIÇ BOZYİĞİT’e ve Buse Tuğba ZAMAN’a bu süreçte yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca yardımları ve destekleri için Dotse Selali CHORMEY, Miray ÖNER, Ümmügülsüm POLAT KORKUNÇ, Rabia DEMİREL, Tülay BORAHAN KUSTANTO, Ayça GİRĞİN, Cansu DEMİR, Berfin METİN, Hilal AKBIYIK, Selim GÜRSOY, Elif YAZICI ve Hakan SERBEST’e teşekkür ederim.

Birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum Celile DERVİŞOĞLU ÖZDEMİR’e bu süreçteki değerli dostluğu, sevgisi ve desteği için teşekkür ederim.

Lisans öğrenimimden bu yana her türlü bilgi ve destekleri ile yanımda olan “Bakırdere Araştırma Grubu” üyelerinin tümüne teşekkür ederim.

Bu süreçte daima yanımda olan, her kararımı destekleyen, motive eden, sevgisi ile her sorunu aşabileceğim konusunda beni cesaretlendiren, çocukluğumdan beri üşenmeden her sabah kalkıp yüzünde kocaman bir gülümsemeyle beni okula gönderen ve bugünümün mimarı olan annem Fatma ŞAYLAN'a, yanımda olamasa bile her daim sevgisini ve özlemini içimde taşıdığım benim bugünkü kişi olmamda büyük rol oynayan babam Hasan Hüseyin ŞAYLAN'a ve sevgili ablalarım Mine ve Merve ŞAYLAN'a sonsuz destekleri, sabırları ve fedakarlıkları için teşekkür ederim.

Meltem ŞAYLAN



İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
TABLO LİSTESİ	xvii
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xx
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	4
1.3 Hipotez.....	4
2 GENEL BİLGİLER	6
2.1 Ağır Metaller.....	6
2.1.1 Bakır.....	12
2.1.2 Kurşun.....	14
2.2 Ağır Metallerin Tayini İçin Kullanılan Spektroskopik Teknikler.....	15
2.2.1 Spektroskopik Yöntemler	15
2.2.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi	16
2.2.3 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi	18
2.2.4 Atomik Floresans Spektrometresi	19
2.2.5 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	19
2.2.6 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	20
2.3 Yarıklı Kuvars Tüp	25
2.4 Örnek Hazırlama Teknikleri	26
2.4.1 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi.....	27
2.4.2 Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi	29
2.5 Nanomalzemeler	31
2.5.1 Kadmiyum Sülfür Nanoparçacıklar	33
2.5.2 Nikel Hidroksit Nanoçiçekler	33
2.5.3 Kobalt Kalay Hidroksit Nanoküpler	33
2.6 Nanomalzemelerin Sınıflandırılması	34
2.7 Nanomalzemelerin Sentez Yöntemleri	36
2.7.1 Hidrotermal Yöntem	37

2.7.2 Solvothermal Yöntem	38
2.7.3 Sol-jel Yöntemi	38
2.7.4 Birlikte Çöktürme Yöntemi	38
2.7.5 Mikrodalga Destekli Sentez Yöntemi	39
2.8 Nanomalzemelerin Karakterizasyonu	40
2.9 Yöntem Validasyonu	42
2.10 Literatürde Bakır ve Kurşun ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	43
3 MALZEMELER VE YÖNTEMLER	46
3.1 Kimyasallar	46
3.2 Cihazlar ve Aparatlar	47
3.3 YKT-AAAS Sistemi ile Enginar Yaprığı Örneklerinde Bakır İyonlarının Tayini için CdS Nanoparçacık Esaslı Önderiştirme Yöntemi	48
3.3.1 CdS Nanoparçacıkların Mikrodalga Sistemi Destekli Sentezi	48
3.3.2 CdS Nanoparçacık Esaslı Önderiştirme Yönteminin Deneysel Prosedürü	49
3.3.3 Enginar Yaprığı Ekstraktlarının Hazırlanması	50
3.4 AAAS Sistemi ile Çevre Örneklerinde Bakır İyonlarının Tayini için Ni(OH) ₂ Nanoçiçek Esaslı Önderiştirme Yöntemi	51
3.4.1 Ni(OH) ₂ Nanoçiçeklerin Sentezi	51
3.4.2 Ni(OH) ₂ Nanoçiçek Esaslı Önderiştirme Yönteminin Deneysel Prosedürü	52
3.4.3 Musluk Suyu Örneklerinin Hazırlanması	53
3.5 AAAS Sistemi ile Antarktika Bölgesinden Toplanan Deniz Suyu Örneklerinde Kurşun Tayini için CoSn(OH) ₆ Nanoküp Esaslı Önderiştirme Yöntemi.....	53
3.5.1 CoSn(OH) ₆ Nanoküplerin Sentezi.....	54
3.5.2 CoSn(OH) ₆ Nanoküp Esaslı Önderiştirme Yönteminin Deneysel Prosedürü	55
3.5.3 Deniz Suyu Örneklerinin Hazırlanması	55
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	57
4.1 CdS Nanoparçacık Esaslı Önderiştirme Yöntemi ile YKT-AAAS Sisteminde Bakır Tayini için Karakterizasyon, Optimizasyon ve Validasyon Çalışmaları	57
4.1.1 Sentezlenen CdS Nanoparçacıkların Karakterizasyon Çalışmaları ..	57
4.1.2 CdS Nanoparçacık Esaslı Önderiştirme Prosedürünün Optimizasyon Çalışmaları.....	59
4.1.3 Sistemin Analitik Performansının Belirlenmesi	67
4.1.4 Enginar Yaprığı Ekstraktında Geri Kazanım Çalışmaları	71

4.2	Ni(OH) ₂ Nanoçiçek Esaslı Önderiştirme Yöntemi ile Bakır Tayini için Karakterizasyon, Optimizasyon ve Validasyon Çalışmaları.....	72
4.2.1	Sentezlenen Ni(OH) ₂ Nanoçiçeklerin Karakterizasyon Çalışmaları.....	72
4.2.2	Ni(OH) ₂ Nanoçiçek Esaslı Önderiştirme Prosedürünün Optimizasyon Çalışmaları	74
4.2.3	Sistemin Analitik Performansının Belirlenmesi	82
4.2.4	Musluk Suyu Örneklerinde Geri Kazanım Çalışmaları	84
4.3	CoSn(OH) ₆ Nanoküp Esaslı Önderiştirme Yöntemi ile Deniz Suyu Örneklerinde Kurşun Tayini için Karakterizasyon, Optimizasyon ve Validasyon Çalışmaları	85
4.3.1	Sentezlenen CoSn(OH) ₆ Nanoküplerin Karakterizasyon Çalışmaları	86
4.3.2	CoSn(OH) ₆ Nanoküp Esaslı Önderiştirme Yönteminin Optimizasyon Çalışmaları.....	88
4.3.3	CoSn(OH) ₆ -NK Esaslı Önderiştirme Yönteminin Analitik Performans Değerleri.....	96
4.3.4	Antarktika Bölgesinden Toplanan Deniz Suyu Örneklerinde Geri Kazanım Çalışmaları	98
5	SONUÇLAR	101
	KAYNAKÇA	103
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	126

SİMGELİSTESİ

$\pm$	Belirsizlik
β	Beta
$>$	Büyüktür
rpm	Dakikadaki devir sayısı
m	Eğim
GHz	Gigahertz
g	Gram
K	Kelvin
kg	Kilogram
R^2	Korelasyon Katsayısı
$<$	Küçüktür
m/z	Kütle/Yük Oranı
L	Litre
MHz	Megahertz
M Ω	Megaohm
m	Metre
μ g	Mikrogram
μ L	Mikrolitre
mA	Miliamper
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
M	Molar
nm	Nanometre

°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
σ	Sigma
S/N	Sinyal/Gürültü Oranı
W	Watt
%	Yüzde



KISALTMA LİSTESİ

AAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AFS	Atomik Floresans Spektrometresi
BSS	Bağıl Standart Sapma
CCD	Yük Eşlenik Dedektör
CV	Varyasyon Katsayısı
DKFE	Dağıtıcı Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi
DSSME	Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GFAAS	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GL	Gözlenebilme Limiti
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
KFE	Katı Faz Ekstraksiyon
KFME	Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntem
MW	Mikrodalga
NÇ	Nanoçiçek
NK	Nanoküp
NM	Nanomalzeme
NP	Nanoparçacık
SD	Standart Sapma

SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SFME	Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
SSE	Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TL	Tayin Limiti
USA EPA	Amerika Birleşik Devletleri- Çevre Koruma Ajansı
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür
XRD	X-ışını Kırınımı
YKT	Yarıklı Kuvars Tüp
YKT-AAS	Yarıklı Kuvars Tüp-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	ICP sistemin şematik gösterimi [101]	18
Şekil 2.2	ICP-MS sisteminin şematik gösterimi [103]	19
Şekil 2.3	Geleneksel AAS sisteminin şematik gösterimi [111].....	20
Şekil 2.4	Geleneksel AAAS sisteminin şematik gösterimi (1: Birincil ışık kaynağı, 2: alev, 3: atomlaştırıcı, 4: yanma gazları, 5: örnek girişi, 6: optik dağıtıcı sistem, 7: dedektör, 8: amplifikatör ve sinyal işlemci) [113].....	21
Şekil 2.5	Oyuk katot lambanın şematik gösterimi [114]	22
Şekil 2.6	Bir elementin atomlaşma sırasında alev veya plazma içerisinde oluşan süreçleri [109]	23
Şekil 2.7	YKT ile birleştirilmiş AAAS sisteminin şematik gösterimi	26
Şekil 2.8	SSE metodunun şematik gösterimi [136]	28
Şekil 2.9	Sıvı numuneler/ekstrakteler için DKFE yönteminin şeması [158] .	31
Şekil 2.10	Nanomalzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılması [187]	36
Şekil 2.11	Tipik bir hidrotermal yöntem ekipmanının gösterimi [190]	37
Şekil 3.1	YKT aparatının gösterimi.....	47
Şekil 3.2	Mikrodalga destekli reaksiyon ile sentezlen CdS nanoparçacıkların kurutma sonrası görüntüsü.....	49
Şekil 3.3	CdS-NP esaslı önderiştirme yönteminin şematik gösterimi.....	50
Şekil 3.4	Homojen çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni(OH) ₂ nanoçiçeklerin kurutma sonrası görüntüsü.....	52
Şekil 3.5	Ni(OH) ₂ nanoçiçek esaslı önderiştirme yönteminin şematik gösterimi	53
Şekil 3.6	Stokiyometrik birlikte çöktürme tekniği ile hazırlanan CoSn(OH) ₆ nanoküplerin kurutma sonrası görüntüsü.....	54
Şekil 3.7	CoSn(OH) ₆ -NK esaslı önderiştirme stratejisinin şematik gösterimi	55
Şekil 4.1	CdS nanoparçacıklara ait XRD görüntüsü	58
Şekil 4.2	Mikrodalga destekli sentez kullanılarak elde edilen CdS nanoparçacıklara ait SEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.3	CdS nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu	59
Şekil 4.4	CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için tampon çözelti pH'ının optimizasyonu (n=3) (DeneySEL Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 1.0 mL tampon çözeltisi, 20 mg sorbent, 0.20 mL 14.4 M HNO ₃)	60
Şekil 4.5	CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için tampon çözelti hacminin optimizasyonu (n=3) (DeneySEL Koşullar: 8.0 mL	

	numune hacmi, pH 4.0 tampon çözeltisi, 20 mg sorbent, 0.20 mL 14.4 M HNO ₃)61
Şekil 4.6	CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için sorbent miktarının optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 0.1 mL pH 4.0 tampon çözeltisi, 0.20 mL 14.4 M HNO ₃) ...62
Şekil 4.7	CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için numune hacminin optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar, 0.10 mL pH 4.0 tampon çözeltisi, 7.5 mg sorbent, 0.20 mL 14.4 M HNO ₃).....63
Şekil 4.8	CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için karıştırma türünün optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 40 mL numune hacmi, 0.10 mL pH 4.0 tampon çözeltisi, 7.5 mg sorbent, 0.10 mL 14.4 M HNO ₃)64
Şekil 4.9	CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için ultrasonikasyon süresinin optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 40 mL numune hacmi, 0.1 mL pH 4.0 tampon çözeltisi, 7.5 mg sorbent, 0.20 mL 14.4 M HNO ₃)65
Şekil 4.10	CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için HNO ₃ derişiminin optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 1.0 mL pH 4.0 tampon çözeltisi, 20 mg sorbent, 0.20 mL HNO ₃)66
Şekil 4.11	CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için HNO ₃ miktarının optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 40 mL numune hacmi, 0.1 mL pH 4.0 tampon çözeltisi, 7.5 mg sorbent, 14.4 M HNO ₃)67
Şekil 4.12	AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon doğrusu68
Şekil 4.13	YKT-AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon doğrusu69
Şekil 4.14	CdS-NP-AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon eğrisi69
Şekil 4.15	CdS-NP-AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon doğrusu 70
Şekil 4.16	CdS-NP-YKT-AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon doğrusu70
Şekil 4.17	Ni(OH) ₂ nanoçiçeklere ait XRD görüntüsü.....73
Şekil 4.18	Ni(OH) ₂ nanoyapılara ait SEM görüntüleri.....73
Şekil 4.19	Ni(OH) ₂ nanoçiçeklere ait FT-IR spektrumu74
Şekil 4.20	Ni(OH) ₂ -NÇ esaslı önderiştirme yönteminde tampon çözelti pH değerinin bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 1.0 mL tampon çözelti, 7.5 mg sorbent, 200 µL 14.4 M HNO ₃)75
Şekil 4.21	Ni(OH) ₂ -NÇ esaslı önderiştirme yönteminde tampon hacminin bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, pH 9.0 tampon çözelti, 7.5 mg sorbent, 200 µL 14.4 M HNO ₃)76
Şekil 4.22	Ni(OH) ₂ -NÇ esaslı önderiştirme yönteminde sorbent miktarının bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL

	numune hacmi, 0.5 mL pH 9.0 tampon çözelti, 200 µL 14.4 M HNO ₃)	77
Şekil 4.23	Ni(OH) ₂ -NÇ esaslı önderiştirme yönteminde örnek hacminin bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3) (Deneysel Koşullar: 0.50 mL pH 9.0 tampon çözelti, 5.0 mg sorbent, 200 µL 14.4 M HNO ₃)	78
Şekil 4.24	Ni(OH) ₂ -NÇ esaslı önderiştirme yönteminde karıştırma türünün bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 0.5 mL pH 9.0 tampon çözelti, 5.0 mg sorbent, 200 µL 14.4 M HNO ₃).....	79
Şekil 4.25	Ni(OH) ₂ -NÇ esaslı önderiştirme yönteminde karıştırma süresinin bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3) (Deneysel Koşullar: 32 mL numune hacmi, 0.5 mL pH 9.0 tampon çözelti, 5.0 mg sorbent, 200 µL 14.4 M HNO ₃).....	80
Şekil 4.26	Ni(OH) ₂ -NÇ esaslı önderiştirme yönteminde HNO ₃ derişiminin bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3) (Deneysel Koşullar: 32 mL numune hacmi, 0.5 mL pH 9.0 tampon çözelti, 5.0 mg sorbent, 200 µL HNO ₃)	81
Şekil 4.27	Ni(OH) ₂ -NÇ esaslı önderiştirme yönteminde HNO ₃ miktarının bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3) (Deneysel Koşullar: 32 mL numune hacmi, 0.5 mL pH 9.0 tampon çözelti, 5.0 mg sorbent, 8.0 M HNO ₃).....	82
Şekil 4.28	AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon doğrusu	83
Şekil 4.29	Ni(OH) ₂ -NÇ-AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon doğrusu	83
Şekil 4.30	Bakır tayininde Ni(OH) ₂ -NÇ esaslı önderiştirme yöntemi ile AAAS sisteminde optimum deneysel koşullar altında TW1 ile elde edilen kalibrasyon doğrusu.....	85
Şekil 4.31	CoSn(OH) ₆ nanoyapılara ait SEM görüntüleri.....	86
Şekil 4.32	CoSn(OH) ₆ nanoküplere ait FT-IR görüntüleri.....	87
Şekil 4.33	CoSn(OH) ₆ nanoküplere ait XRD görüntüleri	87
Şekil 4.34	Farklı pH değerlerinde kurşun türlerinin dağılımı [241]	88
Şekil 4.35	CoSn(OH) ₆ -NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için tampon çözelti pH'ının optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 1.0 mL tampon çözelti, 30 mg sorbent, 0.20 mL 14.4 M HNO ₃)	89
Şekil 4.36	CoSn(OH) ₆ -NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için tampon çözelti miktarının optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, pH 6.0 tampon çözelti, 30 mg sorbent, 0.20 mL 14.4 M HNO ₃).....	90
Şekil 4.37	CoSn(OH) ₆ -NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için sorbent miktarının optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 0.75 mL pH 6.0 tampon çözelti, 0.20 mL 14.4 M HNO ₃).....	91

Şekil 4.38	CoSn(OH) ₆ -NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için numune hacminin optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 0.75 mL pH 6.0 tampon çözelti, 20 mg CoSn(OH) ₆ nanoküp, 0.20 mL 14.4 M HNO ₃).....	92
Şekil 4.39	CoSn(OH) ₆ -NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için karıştırma türü optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 40 mL örnek hacmi, 0.75 mL pH 6.0 tampon çözelti, 20 mg CoSn(OH) ₆ nanoküp, 0.20 mL 14.4 M HNO ₃).....	93
Şekil 4.40	CoSn(OH) ₆ -NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için vorteks süresinin optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 40 mL örnek hacmi, 0.75 mL pH 6.0 tampon çözelti, 20 mg CoSn(OH) ₆ nanoküp, 0.20 mL 14.4 M HNO ₃).....	94
Şekil 4.41	CoSn(OH) ₆ -NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için desorpsiyon çözeltisi derişiminin optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 40 mL örnek hacmi, 0.75 mL pH 6.0 tampon çözelti, 20 mg CoSn(OH) ₆ nanoküp, 0.20 mL HNO ₃).....	95
Şekil 4.42	CoSn(OH) ₆ -NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için desorpsiyon çözeltisi hacminin optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 40 mL örnek hacmi, 0.75 mL pH 6.0 tampon çözelti, 20 mg CoSn(OH) ₆ nanoküp, 4.0 M HNO ₃).....	96
Şekil 4.43	AAAS sisteminde kurşun analitine ait kalibrasyon doğrusu	97
Şekil 4.44	CoSn(OH) ₆ -NK esaslı önderiştirme yöntemi ile AAAS sisteminde kurşun analitine ait kalibrasyon doğrusu	98
Şekil 4.45	Kurşun tayini için deniz suyu örnekleri için matriks uyumlu elde edilen kalibrasyon doğruları (A: HS-D-25 ve B: HS-D-9).....	99

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Ağır metallerin yaşam formları üzerindeki etkileri [45]	8
Tablo 2.2	İçme suyundaki çeşitli ağır metallerin maksimum derişim seviyeleri [58].....	11
Tablo 2.3	Analitlerin atomizasyonu için yöntemler ve sıcaklık aralıkları [109]	22
Tablo 2.4	Nanomalzemelerin karakterizasyonu için kullanılan teknikleri [183]	41
Tablo 3.1	CdS nanoparçacıkların sentezi sırasında kullanılan sıcaklık programı	48
Tablo 4.1	CdS-NP esaslı önderiştirme sisteminin optimize edilmiş parametreleri	67
Tablo 4.2	Cu tayini için incelenen sistemlerin analitik performans değerlerinin karşılaştırılması.....	71
Tablo 4.3	Ni(OH) ₂ -NÇ esaslı önderiştirme sisteminin optimize edilmiş parametreleri	82
Tablo 4.4	Bakır tayini için AAAS ve Ni(OH) ₂ -NÇ-AAAS sistemlerinin analitik performanslarının karşılaştırılması	84
Tablo 4.5	CoSn(OH) ₆ -NK esaslı önderiştirme sisteminin optimum deneysel parametreleri	97
Tablo 4.6	Kurşun tayini için AAAS ve CoSn(OH) ₆ -NK-AAAS sistemlerinin analitik performanslarının karşılaştırılması.....	98
Tablo 4.7	Kurşun tayini için CoSn(OH) ₆ -NK-AAAS sistemi ile deniz suyu örneklerinden elde edilen yüzde geri kazanım değerleri (n=3)	100

Bakır ve Kurşunun Dağıtıcı Katı Faz Ekstraksiyonu ile Tayinine Yönelik Yenilikçi Nanomalzemelerin Sentezi

Meltem ŞAYLAN

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Gülten ÇETİN

Eş-Danışman: Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Bu tez kapsamında, gıda ve çevresel su örneklerinde eser düzeylerde bakır ve kurşun iyonlarının hassas ve yüksek doğrulukta tespitine ve tayinine yönelik yenilikçi önderiştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu kapsamda, farklı yapı ve morfolojilere sahip nanomalzemeler sentezlenmiş ve önderiştirme yöntemlerinde katı sorbent olarak kullanılmıştır. Tezin ilk bölümünde, enginar yaprağı ekstraktındaki bakır iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılması için kadmiyum sülfür nanoparçacık (CdS-NP) esaslı önderiştirme yöntemi geliştirilmiştir. CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi, ilk kez yarıklı kuvars tüp (YKT) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAAS) ile bu tez kapsamında birleştirilmiştir. CdS nanoparçacıklarının sentezlenmesi için CdS öncü çözeltilerini kullanan yeni ve verimli bir mikrodalga destekli sentez yöntemi uygulanmıştır. CdS-NP-YKT-AAAS yönteminin optimum koşullar altında gözlenebilme limiti, doğrusal aralığı ve sistemin tayin gücündeki artış sırasıyla 0.71 µg/L, 2.5–30 µg/L ve 162 kat olarak hesaplanmıştır. Önerilen yöntemin uygulanabilirliği ve doğruluğu, enginar yaprağı ekstraktları kullanılarak değerlendirilmiştir.

Tezin ikinci bölümünde, AAAS sisteminde tayinden önce musluk suyu örneklerinden bakır iyonlarının tayini için nikel hidroksit nanoçiçek ($\text{Ni(OH)}_2\text{-NÇ}$) esaslı önderiştirme yöntemi geliştirilmiştir. Çiçek benzeri morfolojiye sahip Ni(OH)_2 , homojen çöktürme tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Optimize edilen yöntemin gözlenebilme limiti ve tayin limiti $1.33 \mu\text{g/L}$ ve $4.42 \mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiş ve doğrusal aralığı $3.0\text{--}40 \mu\text{g/L}$ olarak kaydedilmiştir. Geliştirilen yöntem, geleneksel AAAS sistemi ile karşılaştırıldığında tayin gücünde 107.5 katlık bir artış elde edilmiştir. Yöntemin uygulanabilirliğinin ve güvenilirliğinin test edilebilmesi için farklı musluk suyu örnekleri kullanılmış test edilmiştir.

Tezin son kısmında, Antarktika bölgesinden toplanan deniz suyu örneklerinde kurşunun varlığını ve miktarını belirlemek için kobalt kalay hidroksit nanoküp ($\text{CoSn(OH)}_6\text{-NK}$) esaslı önderiştirme yöntemi geliştirilmiş ve hedef analitin tayini AAAS sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CoSn(OH)_6 nanoküpler, homojen birlikte çöktürme tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Optimum koşullar altında önderiştirme yönteminin gözlenebilme limiti, tayin limiti ve doğrusal aralığı sırasıyla $11.3 \mu\text{g/L}$, $37.6 \mu\text{g/L}$, ve $40\text{--}600 \mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur. AAAS sistemin tayin gücündeki artış 158.7 kat olarak hesaplanmıştır. Yöntemin, uygulanabilirliğini ve etkililiği Antarktika bölgesinden toplanan deniz suyu örnekleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Geri kazanım sonuçları %89-112.9 aralığında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bakır, kurşun, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, CdS nanoparçacık, Ni(OH)_2 nanoçiçek, CoSn(OH)_6 nanoküp.

Synthesis of Innovative Nanomaterials for the Determination of Copper and Lead by Dispersive Solid Phase Extraction

Meltem ŞAYLAN

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gülten ÇETİN

Co-supervisor: Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

In this thesis, novel preconcentration methods have been developed for the sensitive and high-accuracy detection and quantification of trace levels of copper and lead ions in food and environmental water samples. In this context, nanomaterials with different structures and morphologies were synthesized and used as solid sorbents. In the first part of the thesis, an analytical method based on cadmium sulfide nanoparticles (CdS-NP) based preconcentration was developed for the separation of copper ions in the artichoke leaves extract. For the first time, the CdS-NP based preconcentration method was combined with slotted quartz tube (SQT)-flame atomic absorption spectrometry (FAAS). A novel and efficient microwave-assisted method employing CdS precursor solutions was developed to synthesize CdS nanoparticles. The limit of detection, linear range, and enhancement in detection power under optimum conditions of the CdS-NP-SQT-FAAS method were calculated as 0.71 µg/L, 2.5–30 µg/L, and 162-folds, respectively. The feasibility and accuracy of the proposed method were evaluated using artichoke leave extracts.

In the second part of the thesis, the nickel hydroxide nanoflower ($\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NF}$)-based preconcentration method was developed for the determination of copper ions in tap water samples before the FAAS system. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with a flower-like morphology was synthesized using the homogeneous precipitation technique. Analytical performance parameters such as limit of detection/quantification, and linear range of the method were determined to be 1.33/4.42 $\mu\text{g/L}$ and 3.0–40 $\mu\text{g/L}$, respectively. The detection power of the optimized method was enhanced 107.5 folds compared to the conventional FAAS system. Tap water samples were used to test the practicality and reliability of the developed method, and high recovery values were obtained.

In the final section of this thesis, the cobalt tin hydroxide nanocube ($\text{CoSn}(\text{OH})_6\text{-NC}$)-based preconcentration method was applied to detect and quantify lead ions in Antarctic seawater samples. The FAAS system was used to determine the target analyte. $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ nanocubes were prepared using a homogeneous coprecipitation method. The limit of detection, limit of quantification, and linear range of the purposed analytical method were found to be 11.3 $\mu\text{g/L}$, 37.6 $\mu\text{g/L}$, and 40–600 $\mu\text{g/L}$, respectively. Based on a comparison of the detection limit of each system, the enhancement in detection power was calculated as 158.7-folds. Seawater samples collected from Antarctica region were evaluated to assess the method's applicability and effectiveness. The recovery results varied between 89 and 112.9%.

Keywords: Copper, lead, flame atomic absorption spectrometry, CdS nanoparticles, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflowers, $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ nanocubes.

1.1 Literatür Özeti

Ağır metaller, yüksek atomik ağırlığa ve suyunkinden beş kat fazla yoğunluğa sahip elementler olarak tanımlanmaktadır. Endüstriyel, tarımsal, evsel, tıbbi ve teknolojik uygulamalar ağır metallerin çevrede geniş bir şekilde dağılmasına yol açmaktadır [1]. Ağır metal iyonları biyolojik olarak parçalanamamaları, besin zincirinde aşamalı yer değiştirmeleri ve insanların temel organlarında birikme eğilimleri nedeniyle toksik özellik sergilemektedirler [2]. Bu metallerin toksisiteleri maruz kalan bireylerin genetiği, yaşı, cinsiyeti ve beslenme durumu dahil çeşitli faktörlerle ilişkilidir. Bununla birlikte maruz kalınan doza, maruz kalma yoluna ve kimyasal türe de bağlıdır [1]. Son yüzyılda madencilik, galvanik kaplama, gübre, böcek ilaçları, kâğıt ve elektronik endüstrileri büyük miktarlarda ağır metallerin doğal ekosisteme salınmasında rol oynamaktadır. Tarım ve insan sağlığında rolü olan ekotoksik ağır metaller arasında bakır, kurşun, çinko, nikel, mangan, cıva, krom ve kadmiyum yer almaktadır [3], [4].

Çevre, ekosistem ve insan sağlığı üzerinde bakır önemli bir etkiye sahiptir. Enzimatik süreçlerde kofaktör olarak kullanılan bakır, biyolojik sistemlerde ihtiyaç duyulan bir eser metaldir. Dolayısıyla, alınması gereken bakır miktarının çok düşük veya yüksek olması olumsuz sağlık etkileri ile sonuçlanmaktadır [5], [6]. Çeşitli dermatolojik, nörolojik, hematolojik, kardiyovasküler, immünolojik ve iskelet sorunları bakır eksikliği ile ortaya çıkabilmektedir [7]. Ek olarak, bakır eksikliğinin, kemik iliği hematopoezi, optik sinir fonksiyonu ve sinir sistemi gibi fizyolojik sistemler üzerinde de olumsuz etkileri bulunmaktadır [8]. Öte yandan, bakıra aşırı maruz kalma, hücresel süreçlerin dengesini bozarak Alzheimer, Parkinson ve Wilson gibi bir dizi nörodejeneratif hastalıklara yol açmaktadır [9]. Sarılık, karaciğer veya böbrek hasarı ve sindirim sorunları gibi hastalıklar da aşırı bakır alımı ilişkilendirilmiştir [10]. Bakır, kimya, elektrik-elektronik, inşaat, ulaşım, kuyumculuk, endüstriyel ekipman, boya sanayi gibi çeşitli endüstriyel alanda önemli bir metaldir [11]. Bunun dışında, bakırın sanayi ve tarımda yaygın olarak

kullanılması, su sistemlerinin bakır iyonları ile kirlenmesine katkıda bulunur [9]. Su sistemindeki bakır kalıcıdır ve biyobirikimlidir. Bu sistemlerdeki metale toleranslı mikroorganizmalar metalleri biriktirebilmekte ve bunları besin zincirinin farklı düzeylerinde bulunan diğer organizmalara iletebilmektedir [12]. Endüstriyel ve biyolojik önemine rağmen bakır su, toprak ve gıda gibi birçok çevresel örnekte kirleticiler olarak raporlanmıştır. Bu sebeple bakır, Çevre Koruma Ajansı tarafından listelenen öncelikli kirleticiler arasında yer almaktadır [13].

Kurşun, iyi bilinen çevre kirleticilerinden birisidir. Solunması veya yutulması yoluyla maruz kalınması insan sağlığı üzerinde çeşitli etkilere yol açmaktadır [14]. Kurşuna başlıca maruziyet kaynakları tüketilen yiyecek ve içeceklerdir. Besinler içerisinde bulunan kurşunun varlığı, toprakla ilişkili çevresel kontaminasyon, atmosferik yağış, pestisitler ve üretimleri sırasında kullanılan malzemelerden kaynaklanmaktadır [15]. Kurşun çok düşük derişimlerde bile ciddi toksisiteye sahiptir ve hayati organlarda birikme eğilimi sebebiyle ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Kurşun zehirlenmesi semptomları arasında karın ağrısı, anemi, baş ağrısı, böbrekte kronik nefrit, beyin hasarı ve merkezi sinir sistemi bozuklukları yer almaktadır [16].

Çevre Koruma Ajansı taşınabilir suda maksimum Pb(II) değeri olarak 15 µg/L tavsiye ederken, Dünya Sağlık Örgütü'ne göre belirlenen sınır değeri 10 µg/L olarak raporlanmıştır [17]. Bakır ve kurşunun çevre ve insan sağlığı üzerindeki olası etkileri göz önüne alındığında, seçilen gıda ve çevre örneklerinde hassas, doğru ve kesin bir şekilde değerlendirilmeleri ve tayin edilmeleri için yeni analitik stratejilerin geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi [18], voltametri [19], indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometrisi [20], indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi [21] ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAAS) [22] dahil olmak üzere çeşitli analitik cihazlar ağır metallerin eser düzeyde tespiti için kullanılmaktadır. AAAS, birçok laboratuvarında yaygın olarak kullanılan kesin ve doğru sonuçlar elde edilmesini sağlayan basit bir cihazdır. Düşük maliyeti, kullanım kolaylığı, yüksek numune kapasitesi nedeniyle ağır metallerin tayini için ideal bir sistemdir [23]. Öte yandan, AAAS sisteminin hassasiyetini etkileyen bazı önemli sınırlamalar bulunmaktadır. Bu sınırlamalardan

biri numune çözeltisinin maksimum %10'nun alev gönderilebilmesidir. Bu durum sistemin veriminin düşmesine neden olmaktadır. Diğer bir sınırlama ise alev tarafından üretilen analit atomlarının optik yolda kısa kalma süreleridir [24]. Ayrıca, $\mu\text{g/L}$ seviyesinde analitlerin doğrudan tayin edilmesi matriks etkileşimleri ve analitlerin düşük derişimleri sebebiyle oldukça zordur [25]. Bu sınırlamaları ortadan kaldırmak ve sistemin duyarlılığını artırmak için sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonu (KFE) gibi çeşitli örnek hazırlama teknikleri kullanılmaktadır. Enstrümantal analizden önce, bu numune hazırlama teknikleri, metal iyonlarının su, gıda ve biyolojik örneklerden önderiştirilmesi ve ayrılması için çok önemlidir [6]. KFE yöntemi düşük maliyeti, kolay kullanımı, yüksek ekstraksiyon verimi ve birçok algılama tekniği ile kombinasyon yeteneği sayesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir [26]. Geleneksel KFE yöntemine alternatif bir yaklaşım olan dağıtıcı katı faz ekstraksiyonu (DKFE), katı sorbentin numune matrisi boyunca dağılmasını içeren bir örnek hazırlama tekniğidir. Sorbent ve analit arasındaki yakın etkileşim, amaçlanan yöntemin verimliliğini artıran sorpsiyon kinetiği ile desteklenmektedir [27]. KFE yöntemlerinde kullanılan çeşitli sorbentler ile tatmin edici geri kazanım sonuçlarının elde edilmesi her zaman mümkün değildir. Dahası, bileşiklerin ayrı bir şekilde izolasyonu ve zenginleştirilmesi oldukça zor ve zaman alıcıdır [28]. Nanomalzemelerin KFE yöntemlerinde katı sorbent olarak kullanımı, benzersiz fiziksel, kimyasal, optik, termal, morfolojik ve mekanik özelliklerinden dolayı oldukça popülerdir [29]. Ağır metal iyonlarının seçilen numune matrislerinden önderiştirilmesi ve ayrılması için çok duvarlı karbon nanotüpler, CdS, ZnO, CuO, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 ve CeO_2 gibi çeşitli nanosorbentlerin kullanılabileceği raporlanmıştır [30]–[32]. AAAS sisteminin duyarlılığının arttırılabilmesi için kullanılabilecek bir diğer yaklaşım ise alev başlığı üzerine yerleştirilen yarıklı kuvars tüp (YKT) aparatıdır. YKT, atomların optik yolda daha fazla kalmasını sağlamaktadır. Böylece oyuk katot lambadan gelen ışık ile atomların etkileşim süresini arttığından daha yüksek absorbans sinyali elde edilmektedir [33]. YKT dışında, hidrür oluşturma [34], atom tuzaklama [35] ve fotokimyasal uçucu bileşik oluşturma [36] gibi teknikler AAAS sisteminin duyarlılığının arttırılması için kullanılan diğer alternatif yöntemlerdir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tezin amacı, AAAS sistemi kullanarak seçilen çevre ve gıda örneklerinde bakır ve kurşun analitlerinin tayini için hassas, kesin, güvenilir, hızlı, kolay ve ekonomik analitik teknikler geliştirmek ve uygulamaktır. Bu hedef doğrultusunda, AAAS sisteminin yetersiz duyarlılığının ve seçiciliğinin üstesinden gelmek için farklı yapı ve morfolojiye sahip nanoyapılar kullanılarak önderiştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Çeşitli çevresel ve gıda örneklerinde yapılan geri kazanım deneyleri, geliştirilen yeni önderiştirme esaslı analitik metotların geçerliliğini ve uygulanabilirliğini doğrulamıştır.

Bu tez kapsamında yapılan ilk çalışmada enginar yaprağı ekstraktında bakır tayini için yenilikçi bir yaklaşımla ile sentezlenen kadmiyum sülfür nanoparçacıklar (CdS-NP) kullanılmıştır. CdS nanoparçacık esaslı önderiştirme yöntemi, cihaz duyarlılığının artırılabilmesi amacıyla YKT-AAAS sistemi birleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında, CdS nanoparçacıkların hızlı ve verimli bir şekilde sentezlenebilmesi için mikrodalga sisteminin kullanıldığı yeni, basit ve çevre dostu bir sentez metodu tasarlanmıştır. İkinci çalışmada, AAAS sistemi ile tayinden önce musluk suyu örneklerinde bakır analitinin kalitatif ve kantitatif analizi için nikel hidroksit nanoçiçek ($\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NÇ}$) esaslı önderiştirme yöntemi geliştirilmiştir. Tez kapsamında tamamlanan son çalışmada ise, Antarktika bölgesinden toplanan deniz suyu örnekleri içerisinde bulunan kurşun elementinin varlığının belirlenmesi için kobalt kalay hidroksit nanoküp ($\text{CoSn}(\text{OH})_6\text{-NK}$) esaslı önderiştirme yöntemi geliştirilmiş ve AAAS sistemi ile birleştirilerek kurşun tayini gerçekleştirilmiştir.

1.3 Hipotez

Ağır metaller, insanlar, bitkiler ve su sistemleri üzerinde olumsuz etkileri bulunan çevre kirleticileridir. Çevre güvenliğini sağlamak ve olumsuz sağlık etkilerini önlemek için bakır, cıva, kadmiyum ve kurşun dahil olmak üzere eser miktardaki ağır metalleri doğru ve hassas bir şekilde tespit ve tayin edebilmek oldukça önemlidir. Ağır metal iyonlarının varlığını belirlemek ve tayin etmek için yaygın olarak AAAS sistemi kullanılmaktadır. Bu sistemin maliyet, hız ve kullanım kolaylığı gibi birçok avantajına rağmen hedef analitler için düşük tayin limitleri elde edilememektedir. Cihazın bu dezavantajını ortadan kaldırmak için farklı

yaklaşımlar uygulanabilmektedir. YKT kullanımı bunlardan birisidir. Alev başlığı üzerine yerleştirilen bu aparat ile analit atomlarının ölçüm bölgesinde daha fazla kalması sağlanmaktadır. Böylece analit ışık etkileşiminin artması sonucu cihaz duyarlılığında bir artış gözlemlenmektedir. Bununla birlikte, çevre ve gıda örnekleri içerisindeki ağır metallerin tespiti ve tayini matriks bileşenlerinin neden olduğu girişim ve örnekler içerisindeki düşük analit derişimi sebebiyle oldukça zorlayıcıdır. Bu sebeple, analizden önce ekstraksiyon gibi bir örnek hazırlama işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tez kapsamında, CdS nanoparçacık, Ni(OH)₂ nanoçiçek ve CoSn(OH)₆ nanoküp esaslı üç farklı önderiştirme tekniğı seçilen gıda ve su örnekleri içerisinde hedef analitleri tayin etme ve ayırma amacıyla kullanılmıştır. Hazırlanan nanoyapılar farklı sentez prosedürleri kullanılarak elde edilmiş ardından Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını kırınım yöntemleriyle kimyasal bağları, morfolojileri ve yapıları değerlendirilmiştir. Nanosorbent esaslı geliştirilen yöntemlerin ekstraksiyon ve desorpsiyon koşullarını etkileyen tüm deneysel parametreler tek değişkenli optimizasyon yaklaşımı ile sistematik olarak incelenmiştir. Geliştirilen yöntemlerin geçerliliğı, uygulanabilirliğı ve güvenirliliğı geri kazanım çalışmaları ile doğrulanmış ve matriks eşleştirme kalibrasyon stratejisi ve standart katma yöntemleri yardımıyla yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemler kapsamında, enginar yaprağı ekstraktlarındaki ve musluk suyu numunelerindeki bakır içeriğini değerlendirmek için sırasıyla CdS-NP ve Ni(OH)₂-NÇ esaslı önderiştirme yöntemleri uygulanmıştır. Ardından, Antarktika bölgesinden toplanan deniz suyu numunelerinde kurşun analitinin varlığının ve miktarının incelenebilmesi için geliştirilen CoSn(OH)₆-NK esaslı önderiştirme yöntemi kullanılmıştır.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Ağır Metaller

Çevre, insanların, bitkilerin, hayvanların ve mikroorganizmaların yaşadığı veya çalıştığı ortam olarak ifade edilmektedir. Çevresel kirleticiler, çevrenin herhangi bir bölümünde olduğundan daha yüksek seviyelerde bulunan kimyasallardır [37]. Sanayi ve kentsel alanlardaki hızlı artış dünya çapında artan çevre kirliliğine yol açmaktadır [38]. Bu durum, doğal ekosistemin kirlenmesinin sonucu olarak insanların, hayvanların, bitkilerin ve mikroorganizmaların sağlığını ve hayatta kalmasını ciddi bir şekilde etkilemektedir [39]. Başlıca kirleticiler arasında radyoaktif maddeler, organik kirleticiler, patojenler, ağır metaller ve endüstriyel kirleticiler yer almaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan doğası, potansiyel toksisitesi, biyolojik olarak birikme yeteneği ve yarı ömürleri sebebiyle diğer birçok kirletici arasında, ağır metal kontaminasyonu birincil endişe kaynağıdır [40]. Ağır metaller, çevre ve canlılar üzerinde olumsuz etkileri bulunan ve yüksek yoğunluğa (5.0 g/cm^3) sahip metaller olarak tanımlanmaktadır. Bunun yanı sıra günümüzde, çevreye ve insana zararlı metalik kimyasal elementleri ve metaloidleri ifade etmek için de kullanılmaktadır [37].

Bazı metaller ve metaloidler vücuttaki biyokimyasal reaksiyonları katalize eden enzimlerin yapılarında ve vücutta önemli fizyolojik ve biyokimyasal süreçlerde yer aldıklarından kritik öneme sahiptir. Biyolojik sistemlerdeki rolleri dikkate alındığında, ağır metaller esansiyel ve esansiyel olmayan olarak iki kategoride incelenmektedir. Mn, Fe, Cu ve Zn gibi esansiyel ağır metaller canlı organizmalar için önemlidir ve vücutta oldukça düşük miktarlarda gereklidir. Öte yandan, Cd, Pb ve Hg gibi esansiyel olmayan ağır metallerin canlı organizmalar üzerinde bilinen bir biyolojik bir rolü yoktur ve toksik özellik sergilerler [41]. Fe, Mn, Cu ve Zn çok sayıda enzimin kofaktörü olarak görev yapmaktadır. Bu metallerin, Fe için 8.0-18 mg/gün, Mn için 1.8-2.3 mg/gün, Cu için 0.9 mg/gün, Zn için 8.0-11 mg/gün ve Ni için 0.5 mg/gün olmak üzere vücuda yeterli olan bir alım aralığı bulunmaktadır [42]. Bu metaller bitkilerde ve insanlarda birçok organının normal işlevini yerine

getirebilmesi için düşük miktarlarda gerekliyken derişimleri güvenli düzeyin üzerine çıktığında olumsuz etkilere yol açmaktadır [43]. Bu durum, hem esansiyel hem de esansiyel olmayan ağır metallerin aşırı birikmesinin neden olduğu toksisite ve hücreler için ölümcül etkiler ile ilişkilidir [44]. Tüm metallerin yüksek derişimlerde zararlı etki gösterme potansiyeli bulunmaktadır. Her metalin toksisitesi organizmalar için mevcut olan miktara, maruz kalma yoluna, emilen doza ve süresine bağılı olarak değişmektedir [45].

İnsanlar, iş yerinde ve çevrede ağır metallere yutma, soluma ve dermal absorpsiyon gibi çeşitli yollar ile maruz kalmaktadır. İnsanların iş yerinde toksik kimyasallara maruz kalması mesleki maruziyet olarak isimlendirilirken, genel çevrede bu tür kimyasallara maruz kalınması mesleki olmayan veya çevresel maruziyet olarak ifade edilmektedir. Örneğin, mesleki olarak uzun süre kaynak dumanına maruz kalan işçilerin kanlarında Cr, Ni, Cd ve Pb gibi ağır metal miktarlarının kontrol grubuna göre önemli ölçüde daha yüksek olduğu ve oksidatif strete bir artışa yol açtığı bildirilmiştir [41].

Ağır metallerle kontamine olmuş gıdaların tüketimi diğer maruziyet yollarına kıyasla insanların maruziyetine önemli bir şekilde katkıda bulunmaktadır. Ağır metal kontaminasyonu, endokrin sisteminde bozulma, immünolojik problemler, nörotoksisite, karsinogenesis ve bozulmuş psiko-sosyal davranış gibi çeşitli bozukluklara yol açmaktadır [46]. Örneğin, Cd, Cr, Ni ve Pb gibi metallerin aşırı biyobirikimleri canlı vücudunda biyokimyasal değişikliklere yol açmaktadır. Bu durum, böbrek fonksiyon bozukluğu, astım, hafıza bozukluğu, kemik kırılması, polisitemi, solunum yolu hastalığı, kalp sorunları ve çeşitli kanser türleri ile ilişkilidir [47]. Çeşitli metallerin canlılar üzerindeki etkileri Tablo 2.1’de listelenmiştir [45].

Tablo 2.1 Ağır metallerin yaşam formları üzerindeki etkileri [45]

Metal	Kaynak	İnsan Üzerindeki Etkileri	Bitkiler Üzerindeki Etkileri	Mikroorganizmalar Üzerindeki Etkileri
Antimon	Kömür yakma, madencilik, eritme, toprak erozyonu ve volkanik patlama	Kanser, kardiyovasküler hastalıklar, dermatit, karaciğer hastalıkları ve solunum yolu hastalıkları	Bazı metabolitlerin sentezinde azalma, büyümeyi ve klorofil sentezini engelleme	Enzim aktivitelerini inhibe etme ve büyüme oranının düşürme
Arsenik	Kaya sedimantasyonu, madencilik, pestisitler ve eritme	Beyin hasarı, dermatit, cilt kanseri, kardiyovasküler ve solunum bozuklukları	Hücre zarına zarar verme, büyümeyi, köklerin uzamasını ve çoğalmasını engelleme, verim ve meyve üretimine etki	Enzimlerin devre dışı bırakılması
Berilyum	Kömür ve petrol yanması, volkanik toz	Alerjik reaksiyonlar, berilyoz, kanser, kalp hastalıkları ve akciğer hastalıkları	Tohum çimlenmesini engelleme	Kromozomal sapma ve mutasyon
Kadmiyum	Gübre, madencilik, pestisitler, plastikler ve arıtma	Kemik hastalığı, öksürük, amfizem, baş ağrısı, hipertansiyon, itai-itai, böbrek hastalıkları, kusma, akciğer ve prostat kanseri	Kloroz, bitki besin içeriğinde azalma, büyüme inhibisyonu ve tohum çimlenmesinde azalma	Nükleik asit hasarı, proteini denatüre etme, hücre bölünmesini ve transkripsiyonu engelleme, karbon ve nitrojen mineralizasyonunu engelleme
Bakır	Bakır parlatma, madencilik, boya, kaplama ve baskı işlemleri	Karın ağrısı, anemi, ishal, baş ağrısı, karaciğer ve böbrek hasarı, metabolik bozukluklar, bulantı ve kusma	Kloroz, oksidatif stres ve büyümeyi geciktirme	Hücresel işlevlerde bozukluk ve enzim aktivitelerini engelleme

Tablo 2.1 Ağır metallerin yaşam formları üzerindeki etkileri (devamı) [45]

Krom	Boyama, galvanik kaplama, boya üretimi, çelik imalatı ve tekstil	Kronik bronşit, ishal, amfizem, baş ağrısı, cilt tahrişi, solunum yolu problemleri, karaciğer hastalıkları, akciğer kanseri, mide bulantısı, böbrek yetmezliği, üreme toksisitesi ve kusma	Kloroz, azalmış biyosentez çimlenmesi, bodur büyüme ve oksidatif stres	Gecikme fazının uzaması, büyümenin inhibisyonu ve oksijen alımının inhibisyonu
Cıva	Piller, kömür yakma, jeotermal faaliyetler, madencilik, boya endüstrileri, kâğıt endüstrisi, volkanik patlama ve kayaların ayrışması	Ataksi, dikkat eksikliği, körlük, sağırılık, doğurganlık hızında azalma, bunama, baş dönmesi, böbrek sorunu, hafıza kaybı, akciğer ödemi, azalmış bağışıklık ve skleroz	Antioksidatif sistemi üzerinde etki, fotosentez üzerinde etki, lipid peroksidasyonunu artırma, genotoksik etkiyi indüklemeye, bitki büyümesini, verimi, besin alımını ve homeostazı ve oksidatif stresi inhibe etme	Popülasyon büyüklüğünü azaltma, proteini denatüre etme, hücre zarını bozma, enzim fonksiyonunu inhibe etme
Kurşun	Kömür yakma, galvanik kaplama, pil üretimi, madencilik, boya ve pigmentler	Anoreksiya, kronik nefropati, nöronlarda hasar, yüksek kan basıncı, hiperaktivite, uykusuzluk, öğrenme bozuklukları, doğurganlıkta azalma, renal sistem hasarı ve Alzheimer hastalığı için risk faktörü	Fotosentezi ve büyümeyi, üzerinde etki, kloroz, enzim aktivitelerini ve tohum çimlenmesini engelleme ve oksidatif stres	Nükleik asit ve proteini denatüre etme, enzim aktivitelerini ve transkripsiyonu inhibe etme
Nikel	Galvanik kaplama, demir dışı metal, boyalar ve porselen emaye	Kardiyovasküler hastalıklar, göğüs ağrısı, dermatit, baş dönmesi, kuru öksürük ve nefes darlığı, baş ağrısı, böbrek hastalıkları, akciğer ve burun kanseri, mide bulantısı	Klorofil içeriğini azaltma, enzim aktivitelerini ve büyümeyi engelleme ve besin alımını azaltma	Hücre zarını bozma, enzim aktivitelerini engelleme, oksidatif stres

Ağır metaller, en ciddi kirleticilerden biri olarak kabul edilmektedir [48]. Bu kirliliğinin ana unsurlarını doğal ve antropojenik faaliyetler oluşturmaktadır [49]. Doğal kaynaklar arasında metal açısından zengin kayaların ayrışması, bakteriyel aktivite, erozyon ve volkanik patlamalar bulunurken, antropojenik faaliyetler arasında atık bertarafı, eritme, fosil yakıtların yakılması, endüstriyel faaliyetler, metal içeren gübrelerin ve böcek ilaçlarının tarımsal uygulamalarda kullanılması yer almaktadır [50]. Sanayileşme, tarımsal faaliyetler ve nükleer endüstrinin hızlı gelişimi ağır metal iyonlarının, organik kirleticilerin ve radyonüklidlerin büyük miktarlarda su ortamına salınmasına neden olmaktadır [51]. Bu durum, antropojenik faaliyetler ile birlikte yüzey sularında ağır metal miktarlarının önemli bir şekilde artmasını sağlayarak küresel bir çevre kirliliğine sebep olmaktadır [52]. Oluşan bu kirlilik, su kütlelerinin, atmosferin ve tarım ürünlerinin kalitesini bozmakla birlikte gıda zinciri yoluyla insan ve hayvan sağlığı üzerinde büyük bir tehdit oluşturmaktadır [53]. Dahası, sudaki yüksek oranda çözünürlükleri sebebiyle ağır metaller canlılar tarafından kolayca alınmakta ve proteinlere ve nükleik asitlere bağlanarak vücutta birikme eğilimi göstermektedirler [54]. Ağır metaller organizmalarda amino asitler, proteinler ve yağ asitleri ile reaksiyona girerek organik asit tuzları ve şelatları oluşturmaktadır [55]. Bu açıdan, ağır metal iyonlarının doğal ve içme sularında tespit edilmesi ve miktarlarının belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu doğrultuda, birçok uluslararası kuruluş insanların ağır metallere izin verilen alım ve maruz kalma miktarları için kılavuz değerler belirlemiştir. Bu kapsamda, Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ), Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USA EPA) ve Avrupa Birliği gibi çeşitli kuruluşlar ağır metalleri takip edilecek öncelikli maddeler olarak sınıflandırmış ve çevresel kalite standartları doğrultusunda sudaki derişimleri için izin verilen sınır değerleri raporlamıştır [56], [57]. Çeşitli kuruluşlar tarafından önerilen, içme suyundaki ağır metallerin maksimum derişim seviyesi Tablo 2.2’de sunulmuştur [58].

Tablo 2.2 İçme suyundaki çeşitli ağır metallerin maksimum derişim seviyeleri [58]

Metal	Maksimum derişim seviyeleri, µg/L				
	DSÖ ^a	Avrupa Birliği Konseyi	USA-EPA ^b	Kanada ^c	Çin ^d
As	10	10	10	10	10
Cd	3	5	5	5	5
Cr	50	50	100	50	50 ^e
Cu	2000	2000	1300	–	1000
Pb	10	10	15	10	10
Hg	6	1	2	1	-
Ni	7	20	-	-	20
Zn	-	-	-	-	1000

a: Dünya Sağlık Örgütü, **b:** Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, **c:** Su ve Hava Kalitesi Bürosu - Sağlıklı Ortamlar ve Tüketici Güvenliği Şubesi (2017), **d:** Çin Sağlık Bakanlığı (2006), **e:** Altı değerlikli krom olarak rapor edilmiştir.

Toprakta gözlemlenen ağır metal kirliliğine ise çoğunlukla Cr, Hg, Pb ve As gibi metallerin sebep olduğu bilinmektedir. Bu durumun başlıca sebebi, ağır metallerin, organik kirleticilerin aksine mikrobiyolojik ve kimyasal bozulmaya uğramamasıdır. Bu sebeple, ağır metaller toprakta birikerek uzun süreli toksisite ve kalıcı davranış sergilemektedir [59], [60]. Tarım arazilerindeki ağır metal kaynakları arasında, atıksu ile sulama, kireçleme, insektisit ve herbisitler ile organik ve inorganik gübre kullanımı yer almaktadır. Tüm canlı organizmalar gibi, bitkiler de temel mikro besin olarak bazı ağır metal iyonlarının eksikliğine ve fazlalığına karşı hassastır. Bu bağlamda, yüksek derişimlerde ve Cd, Hg, As gibi metallerin fazlalığı metabolik sistem için oldukça zehirlidir [38]. Ağır metallerin bitkiler üzerindeki etkileri Tablo 2.1’de sunulmuştur.

Ağır metallerin özellikleri göz önüne alındığında, biyolojik numuneler (kan, serum, tükürük vb.), doğal ve atık su, gıda, hava ve toprak gibi çeşitli karmaşık matrislerde

bu toksik ağır metal iyonlarının eser seviyelerinin belirlenmesi için oldukça hassas ve seçici yöntemlerin geliştirilmesini gerektirir [56].

2.1.1 Bakır

Bakır (Cu), iyi süneklik, iletkenlik, termal kararlılık ve dayanıklılık ile saf formda kırmızımsı-kahverengi metalik bir elementtir. Bakır, atom numarası 29, molekül ağırlığı 63.546 g/mol, yoğunluğu 8.94 g/cm³, erime noktası 1356°C ve kaynama noktası 2868°C olan bir geçiş metalidir. Metalik bakır bileşikleri (sülfürleri) tipik olarak pirinç sarısı renkteyken, karbonatları yeşil ve sarı renkte bulunur. Bakır, doğada ⁶³Cu ve ⁶⁵Cu olmak üzere iki farklı kararlı izotopa sahiptir ve bunların doğal bolluğu sırasıyla %69.2 ve %30.8'dir [61], [62]. Doğada bakır sülfürler, doğal bakır, bakır sülfotuzları, bakır karbonatlar ve Cu(I) veya Cu(II) oksitler dahil olmak üzere çeşitli bakır türleri bulunmaktadır [63]. Bakır, yerkabuğunun en bol bulunan yirmi beşinci bileşeni ve dünyada en çok kullanılan üçüncü metali olarak bilinmektedir [64].

Bakır, doğada metalik haliyle, cevher ve minerallerde bulunur ve insanlar tarafından kullanılan ilk metallerden birisi olarak kabul edilmektedir. Bakır kullanımının Ege bölgesinde yaklaşık M.Ö. 5000'e kadar uzandığı ve değerli sanat objeleri elde etmek için kullanıldığı düşünülmektedir. Adını Latince “*cuprum*” kelimesinden alan Kıbrıs, Anadolu ve İspanya'daki bölgeler için önemli bir bakır kaynağı olmuştur. Kalay ile 9:1 oranında karıştırılan bakır bronzu oluşturmakta ve bu alaşımın oluşturulabilmesi Taş Devri'nin sonunu ve Tunç Devri'nin başlangıcını işaret etmektedir. Günümüzde de bakır ve alaşımları evlerde ve diğer sıhhi tesisat sistemlerinde ve yemek pişirme gereçleri yapımında yaygın olarak kullanılmaya devam etmektedir [65]. Endüstride ve günlük hayatta da yaygın olarak kullanılan bakır, sanayi devriminden bu yana altyapı, ulaşım, endüstriyel makineler, elektrikli ve elektronik aletler dahil olmak üzere çok çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır [66].

Eser elementler, biyolojik ve fizyolojik süreçlerde oldukça önemlidir [5]. Bakır, çeşitli metabolik süreçlerde yer aldığı için organizmalardaki temel elementlerden biri olarak kabul edilmektedir [67]. En önemli esansiyel eser mineral olan bakır, çeşitli metalloenzimlerin aktivasyonu için bir kofaktör olmasının yanı sıra çeşitli proteinler için yapısal bir bileşen olarak oldukça önemlidir. Redoks potansiyeli

sayesinde enzimlerin kofatörü olarak görev alan bakır, oksidatif fosforilasyon dahil çeşitli hücre içi süreçlere katılmaktadır. Bunlar, mitokondriyal solunum, reaktif oksijen türlerinin inaktivasyonu, elastin, kolajen ve nöropeptidlerin translasyonu sonrası işlenmesi ve nörotransmitterlerin sentezi sırasında aktif bir görev almaktadır [68]. Bakırın fizyolojik süreçlerdeki görevleri göz önüne alındığında, bu elementin eksikliği anemi, nötropeni, periferik nöropati ve miyelopati gibi hastalıklarla bağlantılıdır [69]. Ayrıca, Alzheimer hastalığı, amiotrofik lateral skleroz, Huntington hastalığı, Menkes hastalığı, oksipital boynuz sendromu, Parkinson hastalığı ve Wilson hastalığı gibi birçok sağlık probleminin gelişiminde rol oynamaktadır [70].

Öte yandan, yaşam için önemli ağır metallere bir olan bakır, algler, mantarlar, virüs ve bakteri gibi birçok organizma için toksiktir [71]. Bakıra gerektiğinden fazla maruz kalındığında kusma, ishal, bulantı, gastrointestinal kanama, hipertansiyon ve dermatit gibi problemler ortaya çıkmaktadır [72]. İnsanlar genellikle yiyecek ve içme suyu tüketimi ile bakıra maruz kalmaktadır. Yiyeceklerden suya göre nispi bakır alımı coğrafi konuma bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak, bakır alımının yaklaşık %20-25'i içme suyundan gelmektedir [65]. Yetişkinlerde beslenme düzeni ile alınması gereken bakır miktarı yaşa ve cinsiyete bağlı olmak koşulu ile 900 µg/gün olarak önerilmektedir. Bu bağlamda, ortalama bir yetişkin bir birey günde 1.0-1.6 mg arasında bakır alımına sahiptir [73].

Bakır, doğal ve antropojenik faaliyetler sonucu yüksek seviyelerde çevre kirliliği oluşturmaktadır. Bakır kirliliğinin başlıca kaynakları, bu metali veya ilgili bileşikleri kullanan veya yapan fabrikalar, evsel atık su, fosfatlı gübre üretimi, volkanlar, fosil yakıtların ve atıkların yanması, bitki örtüsünün çürümesi ve orman yangınlarıdır. Ayrıca, bakır üretimi de çevre dostu değildir ve bir kirlilik kaynağı olarak belirtilmektedir [63].

Bu faaliyetler atmosfer, toprak, yüzey ve yeraltı sularının kalitesi üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Gübreler ve pestisitlerin tarımsal uygulamalarda yaygın olarak kullanılması topraktaki bakır kirliliğinin ana kaynağıdır. Topraktaki yüksek bakır seviyesi, parçalanamaz ve mikroorganizmalar için toksik olduğundan besin döngüsünü bozmakla birlikte azot ve fosfor gibi temel besinlerin mineralizasyonunu engellediği de bilinmektedir [63]. Öte yandan, su ekosisteminde

de bakır kalıcı ve biyobirikimlidir. Bu nedenle su sistemindeki mikroorganizmalar metalleri biriktirerek besin zincirinde yer alan diğer organizmalara aktarmaktadır [12]. Bu sebeple, içme suyunda izin verilen maksimum bakır miktarı ABD Çevre Koruma Ajansı'na göre 1.3 mg/L iken, Avrupa Komisyonu ve Brezilya Sağlık Gözetim Kurumu'na göre 2.0 mg/L olarak belirlenmiştir [72]. İnsan tüketimine yönelik suyun kalitesine ilişkin Konsey Direktifi 98/83/EC ve Dünya Sağlık Örgütü'ne göre, içme suyundaki bakır içeriği 2.0 mg/L olarak sınırlandırılmıştır [74]. Ayrıca, gıdalardan maruz kalınan Cu(II) derişim limiti, Avrupa Gıda Güvenliğı Otoritesi tarafından 1.2–4.2 mg bakır/gün olarak belirlenmiştir [75].

2.1.2 Kurşun

Kurşun (Pb), yeryüzünde oldukça fazla bulunan doğal maddelerden ve insan ırkı tarafından keşfedilen en eski metallerden birisidir [76], [77]. Kurşun, Latince "*Plumbum*" kelimesinden türetilmiştir [78]. Pb, yoğunluğu 11.342 g/cm³ ve 207.2 atom ağırlığına sahip bir ağır metaldir. Periyodik cetvelin 4A grubunda yer alır. Doğada metalik formda bulunabilen birkaç metalden bir tanesidir. Toksik özelliklere sahip bu metal, Pb²⁺ ve Pb⁴⁺ olmak üzere iki farklı oksidasyon durumuna sahiptir. İki değerlikli oksidasyon durumu kurşunun en kararlı halidir [61], [78]. Kurşun, kuru bir atmosferde hafif mavimsi, parlak gümüşü bir renge sahiptir [79]. Kurşun, düşük erime noktası ve yüksek işlenebilirlik gibi fiziksel özellikleri sayesinde endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple, metaller arasında kullanım açısından beşinci sırada yer almaktadır [77]. Kurşun, antik çağın yedi metalinden bir olarak bilinmekte ve bununla beraber kullanımının bakır ve bronzdan daha önceye dayandığı düşünülmektedir. Tarihi açıdan kurşun minerallerinin işlenmesinin büyük ölçüde yaklaşık 6000 yıl öncesinde geliştiğine inanılmaktadır [80]. Kendine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı kurşun, çeşitli sanayileşme ve madencilik faaliyetlerinde kullanım alanı bulmaktadır [81]. Boya, kozmetik, cam, korozyon önleyici kaplama, böcek ilacı, kimyasal gübre, oyuncak, boru, mürekkep, seramik ve pil üretimi gibi çeşitli faaliyetler kurşunun yaygın kullanımını içermektedir [82].

Kurşun, çevresel kalıcılığı ve taşınabilirliği nedeniyle çevre kirliliğine neden olduğu bilinen toksik bir ağır metaldir. Kurşunun biyolojik olarak parçalanamayan doğası, çevrede kalıcılığının birincil nedenidir [81]. Kurşuna bağlı zehirlenme, esas

olarak kurşunla kontamine olmuş yiyecek veya suyun tüketilmesiyle gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, kirlenmiş toprak, toz veya kurşun bazlı boyanın kazara yutulması da zehirlenmeye yol açabilmektedir. Ek olarak, kurşunun eritilmesi ve yakılması gibi endüstriyel işlemler, çömlükçilik, tekne yapımı, kurşun bazlı boyama, kurşun içeren borular, pil geri dönüşümü, ızgaralar, silah endüstrileri, pigmentler ve kitap baskısı gibi çeşitli faaliyetler insanların kurşun ve bileşiklerine maruz kalmasına neden olmaktadır [83].

Toksik ağır metaller, besin zinciri yoluyla insan vücudunda kademeli olarak birikebilmektedir. Bu açıdan, kurşun, çeşitli yollar (yutma vb.) ile vücuda girdiğinde kemiklerde, karaciğerde, böbrekte, beyinde ve deride biriken en toksik elementlerden birisidir. Dahası, kurşun bir nörotoksin olarak bilinmektedir. Bu bakımdan, davranış anormalliklerine, zeka ve zihinsel gelişimin gecikmesine neden olabileceği bildirilmiştir [84], [85]. Kurşun, vücutta sülfidril ve diğer nükleofilik fonksiyonel gruplara bağlanmakta ve oksidatif strese katkıda bulunarak çeşitli biyokimyasal süreçlere müdahale etmektedir [86]. Örneğin, içme suyu içerisindeki düşük miktarlarda yer alan kurşun iyonları, alerjik reaksiyonlara, DNA hasarına, böbrek anormalliklerine, böbrek ve karaciğer yetmezliğine yol açmaktadır [87]. Bu kapsamda, kurşun ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından Grup B2 insan kanserojeni olarak sınıflandırılırken Avrupa düzenlemelerine göre endişe duyulan kimyasal olarak listelenmiştir. ABD Çevre Koruma Ajansı'na göre içme sularındaki kurşunun maksimum kirletici seviyesi 15 µg/L olarak kabul edilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre haftalık en yüksek kurşun alımı 0.025 mg/kg iken içme sularındaki maksimum izin verilen kurşun sınırı 10 µg/L olarak sınırlandırılmıştır [88]–[90].

2.2 Ağır Metallerin Tayini İçin Kullanılan Spektroskopik Teknikler

2.2.1 Spektroskopik Yöntemler

Spektroskopi, maddelerin elektromanyetik ışınla etkileşime girdiğinde veya yaydığında üretilen spektrumların araştırılması ve ölçülmesi ile ilgilenen bir bilim dalıdır [91]. Optik spektroskopi yöntemi elektromanyetik ışının çeşitli biçimlerde madde ile etkileşimini incelemektedir. Birçok spektroskopik yöntem incelenen

maddenin tespiti ve tanımlanması amacıyla kullanılmaktadır. Analiz için kullanılacak uygun spektroskopik yöntemin seçimi çalışılacak maddenin doğası, kullanılan elektromanyetik spektrum bölgesi, ışının türü ve madde ile etkileşimi göz önüne alınarak belirlenmektedir. Spektroskopik tekniklerde, ışının malzeme ile etkileşimi, numune veya numunedeki bir analit hakkında bilgi sağlamalıdır. Burada, için ışık, ısı, elektrik enerjisi, parçacıklar ve kimyasal reaksiyonlar dahil olmak üzere çeşitli enerji kaynaklarının kullanılması mümkündür. En düşük enerji durumundaki analit (temel durum) bu enerji formlarından biri aracılığıyla uyarılmaktadır. Daha sonra analit daha yüksek bir enerjiye veya çıkış durumuna geçmektedir [92].

Madde ile elektromanyetik etkileşimin doğası açısından, optik spektroskopik yöntemler, emisyon ve absorpsiyon spektroskopileri olmak üzere iki ana sınıfta incelenebilmektedir. Absorpsiyon spektroskopisinde, enerjisi soğurucu ortamı daha yüksek bir enerji düzeyine çıkaran malzeme tarafından bir foton soğurulmaktadır. Emisyon sürecinde, uyarılmış ortam atomları, enerjisi genellikle uyarma enerjisine eşit olan bir foton yayarak enerji kaybetmektedir [92].

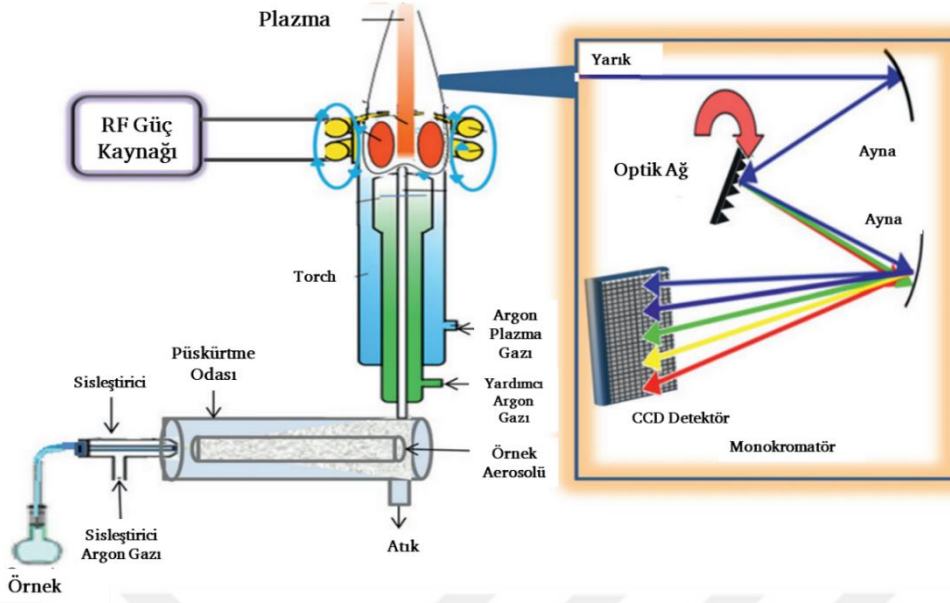
Spektrometrik teknikler, çevresel, biyolojik ve gıda örneklerinde eser metal miktar tayini için yaygın olarak uygulanmaktadır [93]. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), atomik floresans spektroskopisi ve atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) dahil olmak üzere çeşitli teknikler ağır metal iyonlarının tespiti için tercih edilmektedir [94].

2.2.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi

İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), bir elementin çeşitli derişimlerde çevresel, endüstriyel, bitki, doku ve farmasötik numunelerde tayinleri için kullanılan modern ve çok işlevli bir analitik tekniktir [95]. Bu yöntem ile yapılan ilk element analizi Stanley Greenfield tarafından 1964 yılında bildirilmiştir [96].

Plazma, iyonlar, elektronlar ve nötr parçacıklardan meydana gelen yüksek enerjili ve elektriksel olarak nötr bir gaz olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak plazma bir yüksek frekanslı elektromanyetik alan veya doğru akım ile enerjilendirilen bir argon akımı tarafından üretilmektedir. Plazma, atomlaştırıcı alevinden daha az

reaktif kimyasal bir ortama sahiptir [97]. ICP-OES, numuneyi hızla çözüdüren, buharlaştıran ve atomize eden 6000 ile 10000 K arasında inert bir argon plazması kullanılmaktadır. ICP, bir radyofrekans (RF) jeneratöründen gelen enerjinin, iki veya üç turlu, su soğutmalı bir bakır bobin aracılığıyla indüklenen manyetik alan ile uygun bir gaza bağlanmasıyla üretilmektedir. RF enerjisi 27 veya 40 MHz frekansında 500 ile 2000 W güç sağlamaktadır. Plazma, bakır bobine eksenel olarak yerleştirilmiş eş merkezli üç tüplü kuvars torchun tepesinde bulunur. Torch duvarlarının erimesini önlemek için dış argon akışı teğetsel olarak sürekli akmaktadır. Bu plazma bölgesi, numune matrisinden türetilen analit ve türlerini içermektedir [98], [99]. Plazma tarafından atomizasyon-uyarma işleminden sonra optik ağ, emisyon radyasyonunu temel dalga boylarına (spektral çizgilere) ayırmaktadır [100]. ICP sisteminden yayılan ışın daha sonra sinyallerin kaydedildiği ve ardından bir bilgisayar tarafından işlendiği bir spektrometreye aktarılmaktadır. Rowland çemberi veya Echelle tasarımı en popüler iki spektrometre türüdür [99]. Modern cihazlarda dedektör olarak, yük eşlemeli düzenekler (CCD) ve yük enjeksiyon düzenekleri (CID) kullanılabilir [96]. ICP-OES sisteminin temel eksiklikleri arasında numunenin sisleştirilmesi ve plazma için sabit bir gaz kaynağının ihtiyaç duyulması, yüksek işletme maliyeti, spektral girişim etkileri ve nispeten yüksek arka plan gürültüsü yer almaktadır [100]. ICP sistemi Şekil 2.1’de gösterildiği gibi sisleştirici, torch, radyo frekans bobini, torch ve dedektör gibi kısımlardan oluşmaktadır [101].

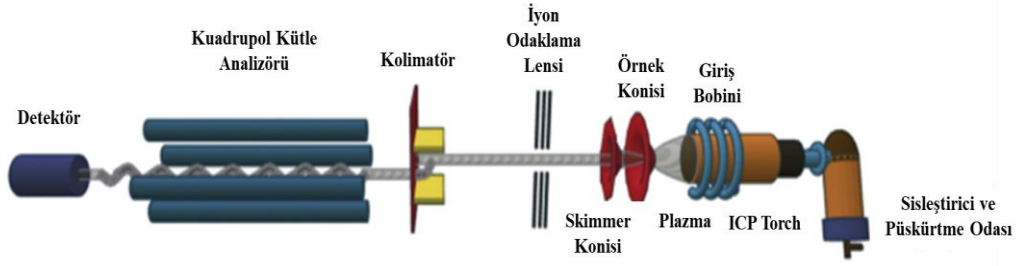


Şekil 2.1 ICP sistemin şematik gösterimi [101]

2.2.3 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi

İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), bir ICP sistemini bir kütle spektrometresi ile birleştirir (Şekil 2.2). Bu sistemin avantajları şunlardır: (i) yüksek hassasiyet, (ii) geniş doğrusal çalışma aralığı, (iii) düşük tayin limitleri ve (iv) izotopik analize olanak vermesidir.

Sisleştirici, örnek çözeltisini bir aerosol haline dönüştürür ve daha sonra sisleştirici gazı (aerosol taşıyıcı gaz olarak da adlandırılır) tarafından büyük damlacıkların boşaldığı bir sprey odası boyunca taşınır. Bu aerosol filtrelemesi, solventin aşırı yüklenmesiyle plazmanın yok olmasını önlemek için gereklidir. Ardından numune, desolvasyon, buharlaşma, atomizasyon ve iyonizasyon gibi adımlardan geçer. Analite ait iyonlar kütle spektroskopisi ile kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılarak bireysel akımlarını ölçmek için detektöre yönlendirilir. Kütle analizörü olarak, dört kutuplu, manyetik sektör, uçuş zamanlı ve iyon tuzaklı olmak üzere farklı tür kütle analiz cihazları da kullanılabilir. Ayrılan iyonlar, detektör olarak elektron çoğaltıcı veya Faraday kupası kullanılarak tespit edilmektedir [98], [102], [103].



Şekil 2.2 ICP-MS sisteminin şematik gösterimi [103]

2.2.4 Atomik Floresans Spektrometresi

Atomik floresans spektrometresinde (AFS), belirli bir dalga boyundaki ışının soğurulmasının ardından atomik buhar temel halden uyarılmış bir duruma geçmektedir. AAS'den farklı olarak AFS, elementleri tespit etmek için uyarılmış atomların bozunması sırasında yayılan floresansı ölçmektedir. Bu yöntem, basit çalışma, yüksek hassasiyet ve düşük matris girişimi, kesinlik ve yüksek verimlilik özelliklerine sahiptir [104]. Hem AAS hem de AFS'de, analit atomlarının uyarılması için bir ışık kaynağına gerek duyulmaktadır. Bununla birlikte, AAS'de kullanılan ışık kaynağı düz bir optik eksen konfigürasyonunda iken, AFS'de ışık kaynağı 90° döndürülmektedir. AFS ile tespit, bazı elementler için AAS ölçümlerinden daha hassas bir şekilde gerçekleştirilmektedir [105].

2.2.5 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

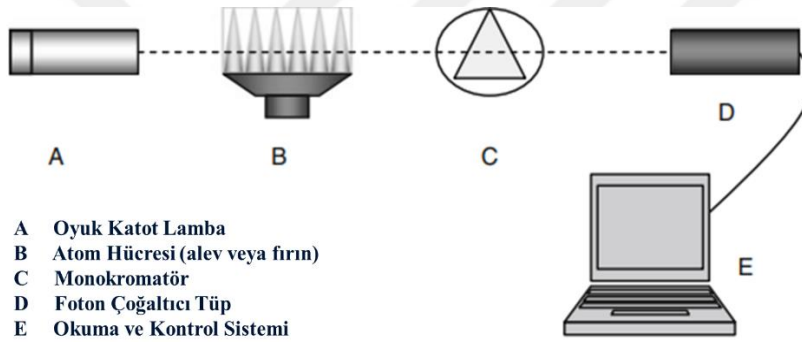
AAS, 1950'de icat edilen geleneksel bir tayin yöntemidir. Bu yöntemde, belirli bir dalga boyundaki ışın analit ile etkileşerek temel durum elektronlarını uyarılmış duruma geçirmektedir. Gelen ve soğrulan ışıktaki meydana gelen değişiklik spektrometre tarafından kaydedilmektedir [106]. AAS, elementin temel durum atomlarının absorpsiyon yoğunluğuna bağlı olarak numunedeki elementin derişimini belirlemek için kullanılmaktadır [107]. AAS kısaca, gaz halindeki serbest atomlar tarafından ışının absorpsiyonunu kullanarak elementlerin kantitatif tayini için uygulanan bir tekniktir. Bu doğrultuda, analiz edilecek bir numunedeki belirli bir elementin (analitin) derişimini belirlemek için kullanılmaktadır. Ölçülen absorbans ile analit derişimi arasındaki ilişkiyi kurmak için bilinen analit içeriğine sahip standartlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ilişkiyi kurmak için Beer-Lambert

yasası kullanılmaktadır [108]. Analit tarafından absorplanan ışının miktarı Beer yasası tarafından verilir:

$$A=\log(I_0/I)=abc \quad (2.1)$$

Burada, A absorbansı, I_0 alev üzerine gelen ışının yoğunluğunu, I alevden çıkan ışının yoğunluğunu, a molar absorptiviteyi, b alevden geçen yol uzunluğunu ve c ise alevdeki atomlarının derişimi ifade etmektedir. Absorbans, alevdeki atomların derişimi ile doğrudan ilişkilidir [109].

AAS sistemi ışık kaynağı, alev veya grafit fırın gibi bir atomlaştırıcı, örnek giriş sistemi, monokromatör ve dedektör gibi sistemlerden oluşmaktadır (Şekil 2.3) [110], [111]. AAS, farklı atomizasyon tekniklerine göre alev AAS, grafit fırın AAS (GFAAS), hidrür AAS ve soğuk buhar AAS olarak sınıflandırılabilir [107].

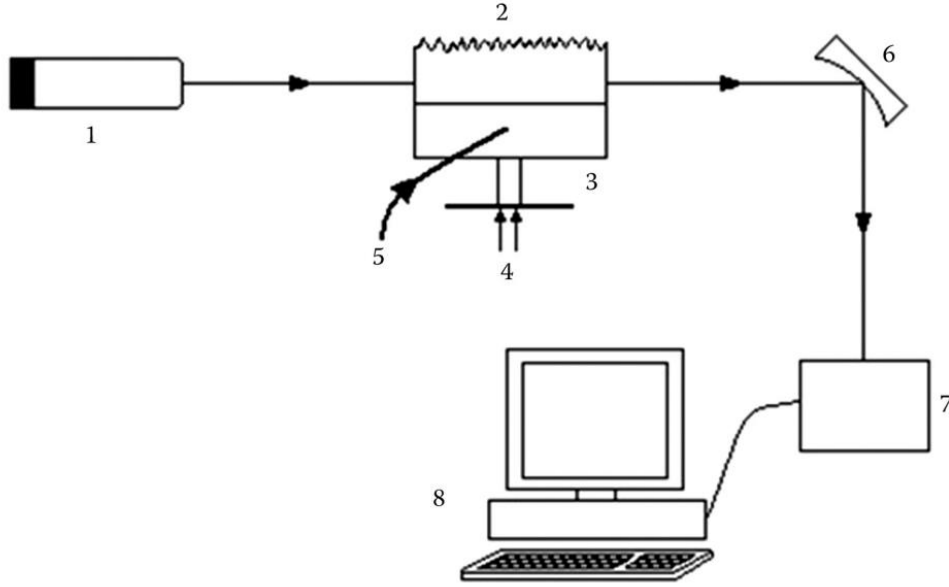


Şekil 2.3 Geleneksel AAS sisteminin şematik gösterimi [111]

AAS, yüksek hassasiyet, güçlü seçicilik, geniş analiz aralığı, girişim etkilerinin az olması, doğru ve güvenilir sonuçlar, basit ve hızlı çalışma, operasyon kolaylığı gibi avantajları sunmaktadır [107]. Bu sebeple, AAS sistemi gıda, ilaç, çevre, petrol ve diğer sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [112].

2.2.6 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

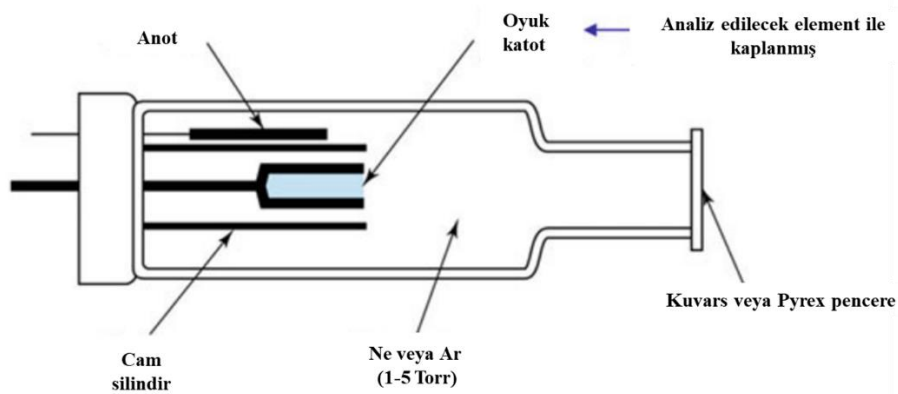
Günümüzde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAAS), laboratuvarlarda element tayinleri için kullanılan standart tekniklerden birisidir [105]. Geleneksel AAS sistemi, fotonların üretilmesi için bir ışık kaynağı, örnek girişinin sağlandığı bir örnekleyici, serbest analit atomlarının üretilebilmesi için bir atomlaştırıcı, dalga boyu seçici olarak bir monokromatör ve bir dedektörden (foton çoğaltıcı tüp) meydana gelmektedir (Şekil 2.4) [111], [113].



Şekil 2.4 Geleneksel AAAS sisteminin şematik gösterimi (1: Birincil ışık kaynağı, 2: alev, 3: atomlaştırıcı, 4: yanma gazları, 5: örnek girişi, 6: optik dağıtıcı sistem, 7: dedektör, 8: amplifikatör ve sinyal işlemci) [113]

AAS sisteminde, oyuk katot lamba (OKL) ve elektrotsuz deşarj lambası olmak üzere iki farklı ışın kaynağı kullanılmaktadır. OKL'da katodun içerisinde içi boş bir kap bulunur (Şekil 2.5). Burada anot tungsten bir telden meydana gelmektedir. İki elektrot arası bir inert gaz ile doldurulmaktadır. Lamba penceresi, kuvars, silika veya camdan yapılmış olabilir. İki elektrot arasına voltaj uygulandığında inert gaz anotta kısmen iyonlaşarak katoda doğru hareket etmektedir. Katodun içerisinde bulunan metal atomlarını buharlaştırarak o metalin spektrumunu oluşturur. Lamba basıncı genellikle 1 ile 5 Torr arasında tutulmaktadır. Bunun sebebi, OKL'lar düşük basınç ile doldurulduğunda iyonlaşma büyük ölçüde katodun iç kısmıyla sınırlı kalmaktadır [114]. Ticari olarak, OKL tek elementli veya çok elementli olarak üretilmektedir. Çok elementli OKL, katodun tek bir element yerine preslenmiş alaşımlardan veya birkaç elementin tozlarından hazırlanır ve çalışma prensibi tek elementli OKL ile aynıdır. Çok elementli oyuk katot lambaların ekonomik avantajları bulunmasına rağmen tek elementli olanlara kıyasla daha kısa bir kullanım süresine sahiptir. Bunun en büyük sebebi ise katodun üzerindeki metal atomlarının farklı uçuculuklara sahip olmasıdır. Zamanla en yüksek uçuculuğa sahip element, katodun yüzeyi üzerinde birikerek katodun diğer metallerinin inert

gazla etkileşimini azaltır. Erişilemeyen metal atomlarının hassasiyeti zamanla azalarak lambanın etkin ömrü kısalmaktadır [115].



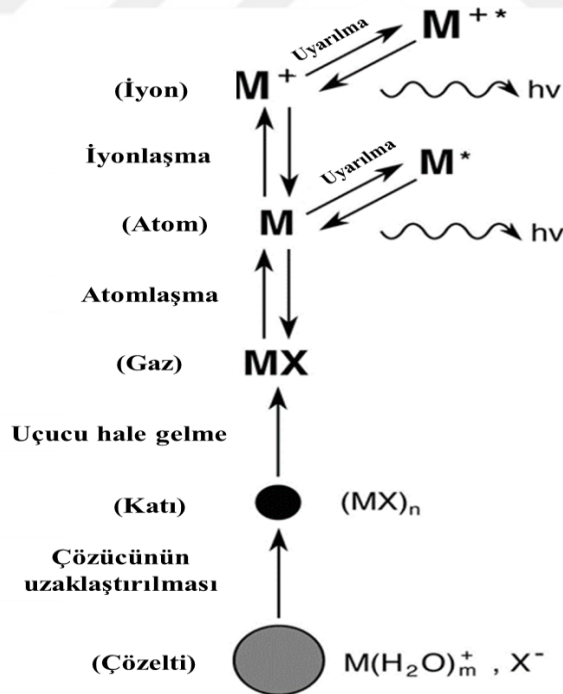
Şekil 2.5 Oyuk katot lambanın şematik gösterimi [114]

AAS sisteminde atomların üretilmesi için alev (kimyasal yanma enerjisi) ve elektrotermal (elektrik enerjisi) olmak üzere iki farklı ısı kaynağı yaygın olarak kullanılmaktadır. AAAS sisteminde sıvı numunelerin analizi genellikle çözeltinin aspirasyonu ve sisleştirilmesi, büyük damlacıkların elimine edilmesini ve son olarak ince damlacıkların aleve gönderilmesi gibi adımları içerir [116]. Atomlaştırıcılar, AAS sisteminde atomizasyonun sağlanmasından sorumlu kısımlardır. Atomizasyon işlemi, tayin edilmek istenilen metalin serbest atomlarının ısı yardımıyla üretildiği bir adımdır. Bu işlemin gerçekleştirilebilmesi için numunede bulunan analitin yüksek sıcaklıkta aleve maruz kalması gerekir [114]. Analitlerin atomizasyonu için kullanılan farklı yöntemler ve sıcaklık aralıkları Tablo 2.3'te listelenmiştir [109].

Tablo 2.3 Analitlerin atomizasyonu için yöntemler ve sıcaklık aralıkları [109]

Atomizasyonda Kullanılan Enerji Kaynağı	Yaklaşık Atomizasyon Sıcaklık Aralığı (K)	Analitik Yöntem
Alev	2000-3400	AES, AAS
Elektrotermal	1500-3300	AAS (grafit fırın)
ICP	6000-7000	ICP-MS/OES

AAS sisteminde atomlaşmanın sağlanması için alev örnek ince aerosol formda sunulmalıdır. Bu işlem sisleştirci ve püskürtme odası kullanılarak sağlanmaktadır. Numune çözeltisi önce plastik kılcal bir tüp ucunda oluşturulan basınç yardımıyla sisteme verilir. Bu işlem sırasında numune, bir aerosol üretmek için kılcal borudan geçerken küçük damlacıklar meydana gelir. Püskürtme odasında, sisleştirme verimini etkileyecek büyük damlacıklar alev ulaşmadan uzaklaştırılır. Çapı 10 mm'den büyük parçacıklar bu işlem ile atığa gönderilir. Bu işlem alev sadece küçük parçacıkların gitmesine izin verdiği için sistem verimliliği yaklaşık %10 olmaktadır. Bu da sistemin hassasiyetinin düşmesine katkıda bulunmaktadır [117], [118]. Alevde atomların üretilmesi oldukça karmaşık bir süreçtir ve birçok yan işlemi de beraberinde getirmektedir. Öncelikle alev püskürtülen çözelti damlacıkları kurutulur. Ardından elde edilen katı mikroparçacıklar erimekte ve buharlaşmaktadır. Süreç sonunda serbest atomlara ayrılan gaz molekülleri uyarılabilir, iyonlaşabilir veya yeni bileşikler oluşabilmektedir. Bu işlemler genellikle kullanılan alev ile ilişkilidir ve birkaç milisaniye içerisinde gerçekleşmektedir [119]. Bir elementin plazma veya alev içerisindeki atomizasyonunun şematik gösterimi Şekil 2.6 ile verilmektedir [109].



Şekil 2.6 Bir elementin atomlaşma sırasında alev veya plazma içerisinde oluşan süreçleri [109]

AAS sisteminde atomların üretilmesi iki tür alev kullanılmaktadır. Bunlardan biri yakıt ve oksidan gazın önceden karıştırılmış bir yanma alevi ve hava ile temas ettiğinde yanan difüzyon alevidir. Önceden karıştırılmış alevlerde yakıt gazı olarak, asetilen, propan veya hidrojen gazı kullanılırken oksidan olarak nitröz oksit veya hava kullanılmaktadır. Tüm bu türler arasında en yaygın olarak kullanılan alev türü asetilen-hava (2100–2400°C) karışımıdır ve 30'dan fazla element bu alev türü ile belirlenebilmektedir. Daha sıcak ve daha indirgeyici nitröz oksit-asetilen alevi (2600–2900°C), hava-asetilen alevinde ısıya dayanıklı oksitler oluşturma eğiliminde olan Al veya Si gibi elementlerin analizinde kullanılmaktadır [116], [120].

Alev özellikleri, oksidan/yakıt oranları ile değiştirilebilmektedir. Bazı elementler için diğer oksitleyiciler ve yakıtlar kullanırken genellikle, hava-asetilen ve nitröz oksit-asetilen en yaygın kullanılan oksitleyici-yakıt karışımlarıdır [109]. Üç tür alev bulunmaktadır:

- i. **Stokiyometrik Alev:** Bu alev, oksitleyici ve yakıtın stokiyometrik miktarlarından (kesin reaksiyon oranları) üretilmektedir. Burada, yakıt tamamen yanarak oksitleyici tamamen tüketilmektedir.
- ii. **Oksitleyici Alev:** Bu alev, yakıtça fakir (fazla oksijen) bir karışımdan üretilmektedir. En sıcak alevdir ve berrak mavi bir görünüme sahiptir.
- iii. **İndirgeyici Alev:** Bu alev, yakıt açısından zengin (oksijene kıyasla fazla yakıt) bir karışımdan üretilmektedir. Nispeten soğuk bir alevdir ve sarı bir renge sahiptir [109].

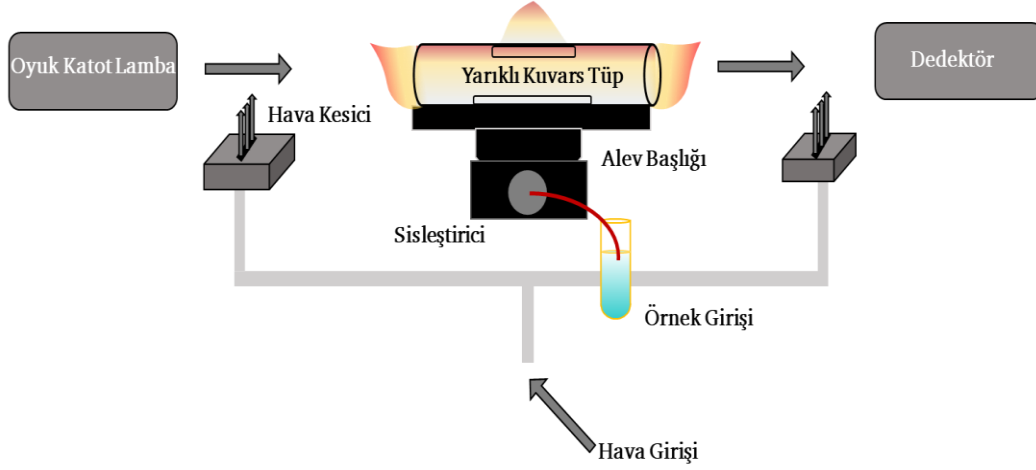
Atomlaşma işleminin ardından ilgilenen analite özgü bir dalga boyunda ışığın ölçüldüğünden emin olmak için bir dalga boyu seçiciye ihtiyaç duyulmaktadır [121]. Monokromatör, AAS sisteminin en önemli parçalarından bir tanesidir. Spektral çizgilerin ayırt edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. AAS sisteminin etkinliği iyi bir monokromatör kullanılmadığında metalik türlerin spektral çizgilerinin ayırt edilmesini zorlaştırmaktadır [114]. Monokromatöre tüm dalga boylarındaki ışın bir giriş yarığından girmektedir. Gelen ışın prizma gibi bir dağıtıcı yardımıyla belirli dalga boylarına bölünmektedir. Dağıtıcı elemanın konumu değiştirilerek detektöre belirlenen dalga boyundaki ışın geçmektedir [121].

Bir dalga boyu seçicinin çıkış yarığından geçen ışığın yoğunluğunun ölçülmesi için uygun bir dönüştürücüye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla genellikle detektör olarak bir fotoçoğaltıcı tüp kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüp geniş dalga boyu aralığı, geniş dinamik aralık, yüksek amplifikasyon kazancı ve düşük gürültü dahil çeşitli avantajlar sunmaktadır [116].

2.3 Yarıklı Kuvars Tüp

AAAS sisteminin oldukça yaygın bir şekilde kullanılmasına karşın sistemin iki önemli sınırlaması bulunmaktadır. Bu sınırlamalardan biri sisleştirme işlemi sırasında alev, numunenin %1-10 verim ile atomlaştırıcıya gönderilebilmesi ve numunenin alev gazları tarafından büyük ölçüde seyreltilmesidir. Bir diğer sınırlama ise analit atomlarının ölçüm bölgesinde kısa kalma süresidir. Her iki eksiklik AAAS sistemin hassasiyetini önemli ölçüde sınırlamaktadır [118]. Bunun yanı sıra, matriks etkisi ve tespit limitleri hemen hemen tüm sistemler için ortak bir problemdir [122].

AAAS sisteminin duyarlılığını artırmaya yönelik geliştirilen yöntemlerden biri, 1977 yılında Watling tarafından sunulan yarıklı kuvars tüp (YKT) kullanımıdır. Bu birbiriyle 120°'lik bir açıda iki yuvaya sahip YKT, alevin tüpün altındaki yuvaya girmesine izin verecek bir şekilde alev başlığının üzerine yerleştirilmektedir. Şekil 2.7'de görüldüğü üzere YKT, analit atomlarının girişini sağlamak için kuvars tüpün altında bir giriş yuvasına ve üstte bir çıkış yuvasına sahiptir [118], [123], [124]. Alev başlığı üzerine yerleştirilen YKT analit atomlarının ışık yolunda kalma süresinin artırılmasını sağlamaktadır. Böylece analit atomlarının OKL'dan gelen ışıyla olan etkileşim süresi artmaktadır [33], [125]. Bu yöntem ile Ag, As, Bi, Cd, Pb, Sb, Se ve Sn gibi bazı elementler için tespit edilecek olan analite bağlı olmak üzere sistemin duyarlılığında 2-5 kat arası bir artış elde edilebileceği bildirilmiştir [126].



Şekil 2.7 YKT ile birleştirilmiş AAAS sisteminin şematik gösterimi

2.4 Örnek Hazırlama Teknikleri

Analitik bir yöntemin geliştirilmesi, örnek toplamadan sonuçların raporlanmasına kadar bir çok adımı içermektedir [127]. Bu adımlar, özellikle karmaşık matrisler ve analitlerin eser ve ultra eser miktarlarda bulunduğu çevresel, gıda ve biyolojik numunelerde oldukça önemli bir role sahiptir. Bu doğrultuda, numune alma, numune koruma, taşıma ve depolama, analitlerin izolasyonu ve/veya zenginleştirilmesi, tanımlama, tayin etme ve veri işleme ile ilgili adımları içermektedir. Numune hazırlama işlemleri, hedef analitlerin potansiyel girişim etkilerinden ayrılması, zenginleştirilmesini sağlamak, analiz edilen bileşikleri detektörle uyumlu hale getirebilmek ve bunların saptanabilirliğini geliştirmek için önemlidir [28], [128]. Bir numune hazırlama adımına; (i) gerçek numunelerin türü ve fiziksel durumundan dolayı çoğunun analiz için doğrudan cihaza gönderilememesi, (ii) analitlerin cihaz tarafından doğrudan ölçülememesi ve analizden önce türevlendirme gibi işlemlere ihtiyaç duyulması, (iii) gerçek numunelerde analit derişimi genellikle oldukça düşük olması ve bu analitlerin ölçümü için yüksek hassasiyete ve masrafa sahip bir tespit yöntemi gerekmesi ve (iv) gerçek örneklerde numune matrislerinin karmaşık olması ve analit tayininden önce girişim etkisi yapması gibi nedenlerden dolayı gerek duyulmaktadır [129].

Matriks girişimleri, fiziksel ya da kimyasaldır. Fiziksel girişimler hem emisyon hem de absorpsiyon süreçlerinde aynı etkiye sahip olabilmektedir. Bu girişimler, numuneler ve standartlar arasındaki viskozite farklılıklarından ve aspire edilen

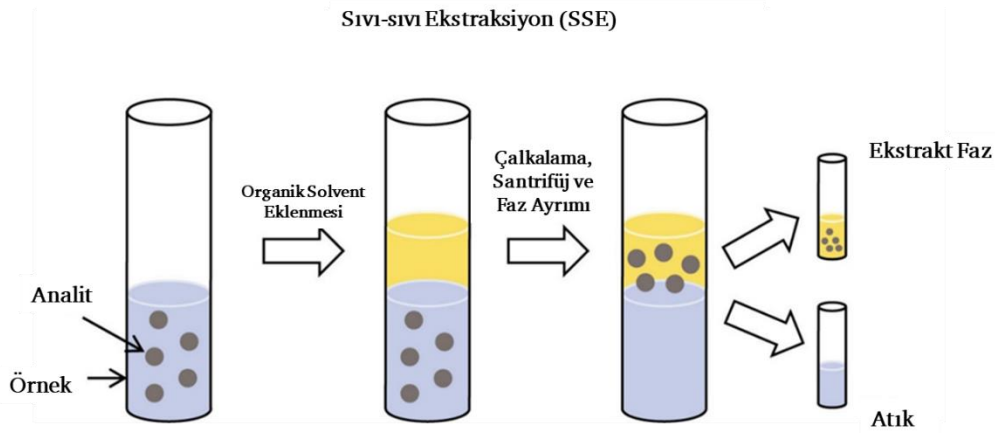
çözeltilinin aerosole farklı şekilde dönüştürülmesinden kaynaklanmaktadır. Kimyasal girişimler, atomizasyon işlemi sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Analit, kalibrasyon için kullanılan standartlardan farklı şekilde buharlaşan ve ayrışan yeni bileşikler meydana getirebilmektedir. Bu işlemler absorpsiyon değerlerini etkiler. Bu tür girişimler AAAS ve GFAAS sistemlerinde yaygın olarak gözlemlenmektedir [130]. Bu bağlamda, numune hazırlama adımının ana amacı numunenin yapısından kaynaklanabilecek sorunları en aza indirmek ve enstrümantal analizden önce matris girişimlerini ortadan kaldırmaktadır [131]. Bunun yanı sıra, numune hazırlanmasında meydana gelebilecek hatalar ayırma veya algılama yöntemleri ile düzeltilemeyeceğinden en kritik basamaktır. Bu sebeple uygun yönteminin seçimi hedef bileşiklerin kantitatif ve kalitatif tayininde oldukça önemlidir [132].

Bugüne kadar birçok numune hazırlama yöntemi bildirilmiştir. Bunlar arasında, katı faz ekstraksiyonu (KFE) ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu (SSE) gibi geleneksel yöntemler yer almaktadır [133]. Klasik SSE ile karşılaştırıldığında KFE yöntemi, düşük organik çözücü tüketimi ve kolaylığı gibi daha fazla avantaja sahiptir. KFE yönteminin kilit noktası, analitleri hedeflemek için iyi kapasiteye ve ekstraksiyon verimliliğine sahip uygun bir adsorpsiyon malzemesi seçmektir [134].

2.4.1 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (SSE) uzun bir geçmişe sahip ve kapsamlı uygulama alanı bulunan kimyasal işlemlerden biri olarak bilinmektedir. Bu teknik bir sıvı karışımının içerisinde bulunan bileşenleri ayırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra hedeflenen bileşenleri önderiştirme veya safsızlıklardan arındırılması için bir yıkama adımı olarak da tercih edilmektedir. Bu tekniğin temel prensibi çözünmüş bir maddenin bir sıvı fazdan onunla temas halinde olan karışmayan veya kısmen karışabilir başka bir sıvı faza transfer süreci olarak tanımlanmaktadır. Dolayısıyla SSE yöntemi, bir sıvı fazdaki bir veya birden fazla maddenin başka bir sıvı faza aktarıldığı eşit olmayan bir dağılım işlemidir. Bu eşit olmayan dağılım, genellikle sulu faz ve organik faz olmak üzere karışmayan iki farklı faz arasındaki maddelerin çözünürlük farklılıklarından kaynaklanmaktadır [135]. SSE tekniğinin şematik gösterimi Şekil 2.8 ile verilmiştir. SSE yönteminin yüksek miktarda

numune ve organik çözücü kullanılması, kötü seçicilik ve düşük geri kazanım gibi bazı dezavantajlara sahiptir [136].



Şekil 2.8 SSE metodunun şematik gösterimi [136]

Sıvı faz mikroekstraksiyon (SFME), analitlerin küçük bir sıvı hacmine transfer edilerek gaz, sıvı veya katı numunelerden izole edildiği sıvı-sıvı ekstraksiyonunun minimize edilmiş bir versiyonudur. İlk kez 1995 yılında sunulan SFME yöntemi ile büyük hacimlerde kullanılan çözücülerin yüksek maliyeti, emülsiyon oluşumu veya uzun ekstraksiyon süreleri gibi SSE yönteminin sahip olduğu dezavantajlar ortadan kaldırılmıştır [137]. Geleneksel numune hazırlama yöntemleriyle kıyaslandığında numune alma, ayırma, saflaştırma ve önderiştirmeyi bir araya getirmekle birlikte kolaylık, ucuzluk, yüksek zenginleştirme faktörü ve çevre dostu bir yöntemdir. Bu sebeple, karmaşık matrislere uygulanarak eser analitlerin analizinde yaygın olarak uygulanmaktadır [138]. Bu tekniğin tek damla mikro ekstraksiyon, oyuk fiber sıvı fazlı mikro ekstraksiyon ve dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (DSSME) olmak üzere üç ana modu bulunmaktadır [139].

DSSME yöntemi, SFME yöntemlerine alternatif olarak 2006 yılında Rezaee ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde sulu bir numune, suyla karışmayan bir ekstraksiyon çözücüsü ve her iki faz ile karışabilen bir dağıtıcı çözücünden meydana gelen üç fazlı bir sistemden meydana gelmektedir [140]. Ekstraksiyon çözücüsünün, analitleri ekstrakte edebilmesi, dağıtıcı solventte çözünürken sulu numunelerde çözünmemesi ve yoğunluğu sudan daha yüksek olması gerekmektedir. Öte yandan, dağıtıcı çözücünün hem suda hem de ekstraksiyon çözücüsünde çözünürlüğü bulunmalıdır [141]. DSSME yönteminde,

dağıtıcı ve ekstraksiyon çözücüsü karıştırılarak hızlı bir şekilde sulu numune çözeltisi içerisine enjekte edilmektedir. Bu işlem analitlerin dağılmış ekstraksiyon çözücüsüne transferini hızlandırmaktadır. Ardından faz ayrımının gerçekleşmesi için çözeltiler santrifüjlenir ve yüksek yoğunluklu ekstraksiyon fazı bir mikro şırınga ile toplanarak tercih edilen analitik sisteme gönderilmektedir. Bu yöntem, küçük numune hacmi, düşük çözücü tüketimi, yüksek zenginleştirme faktörü, iyi tekrarlanabilirlik ve yüksek geri kazanım gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır. Çözücü karışımının eklenmesinden sonra oluşan ince emülsiyon, sulu faz ile ekstraksiyon çözücüsü arasında geniş bir temas alanı sağlamaktadır. Bu açıdan, dengeleme hızlıdır ve ekstraksiyon oldukça verimlidir [140]. Ayrıca, bu yöntemde kullanılan organik çözücülerin AAAS sistemi göz önünde bulundurularak seçilmesi gerekmektedir. Bu seçim bazı nedenlerden dolayı sınırlıdır çünkü seçilen çözücü iyi nebulizasyon ve yanma özellikleri sergilemeli, düşük kaynama noktası ve suda düşük çözünürlük göstermemeli ve analiti etkili bir şekilde ekstrakte edebilmelidir [142].

2.4.2 Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

Katı faz ekstraksiyonu (KFE), hedeflenen analitlerin karmaşık matrislerden etkili bir şekilde ekstraksiyonu için numune temizleme ve önderiştirme tekniğidir [143]. KFE, çeşitli inorganik ve organik analitlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için oldukça güçlü bir yöntemdir. Bunun yanı sıra, katı fazın stabilitesi ve yeniden kullanılabilirliği, yüksek zenginleştirme faktörü sunması, ayırma ve zenginleştirme kolaylığı, düşük reaktif kullanımı ve düşük maliyet gibi diğer tekniklere göre birçok avantajı birlikte sunmaktadır [144]. Katı desteğin şartlandırılması, numune yükleme, yıkama ve elüsyon, ekstraksiyon aşamasının destekte (kartuş, fiber veya karıştırma çubuğu) kaldığı KFE yönteminin ana adımlarını oluşturmaktadır [145]. KFE yönteminin temel prensibi analitlerin sulu fazdan katı fazın aktif bölgelerine transferidir [146]. KFE tekniklerinde adsorban seçimi ağır metal iyonlarının ekstraksiyonunda kilit rol oynamaktadır [147]. KFE yöntemi kullanılarak yapılan araştırmalar, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, iyi yenilenebilirliğe ve yüzey alanı erişilebilirliğine sahip yeni adsorbanların geliştirilmesine yöneliktir. Bunun sebebi uygun bir adsorbanın seçimi bir analitik yöntemin performans özellikleri üzerinde birincil önceliğe sahiptir. Etkili bir adsorban, hedef metal iyonları ile etkileşime

giren uygun aktif gruplara sahip, kararlı ve çözünmeyen gözenekli bir matristen oluşmalıdır [148].

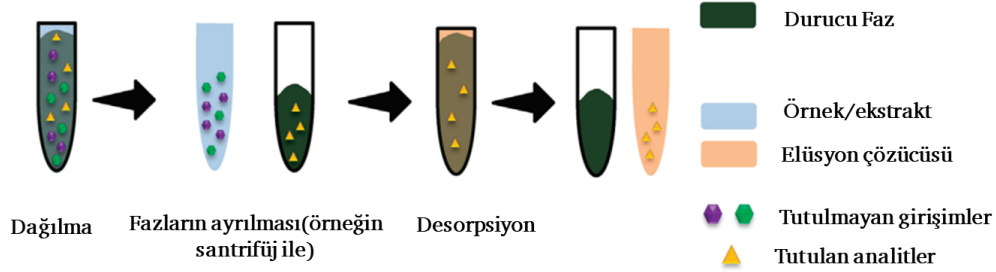
Pipet ucu katı faz ekstraksiyonu [149], manyetik katı faz ekstraksiyonu [150], katı faz mikro ekstraksiyonu [11] ve dağıtıcı katı faz ekstraksiyonu [151] gibi bu analitik tekniğe dayanan çeşitli KFE varyasyonları raporlanmıştır.

Günümüzde sürdürülebilir kalkınma ve yeşil kimya ilkelerine uygun yeni metodolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ilkelerin en önemlisi, tüketilen reaktiflerin, üretilen katı ve sıvı atıkların ve yayılan buhar ve gazların ortadan kaldırılması veya miktarlarının önemli ölçüde azaltılmasıdır [152]. Yeşil analitik kimyanın gereksinimlerini karşılayan analiz için numune hazırlamaya yönelik en popüler tekniklerden biri, 1990 yılında Arthur ve Pawliszyn tarafından ilk kez tanımlanan katı faz mikroekstraksiyon (KFME) yönteminin geliştirilmesidir. KFME solventsiz bir numune hazırlama tekniğidir ve numune alma, analit izolasyonu ve zenginleştirmeyi tek adımda birleştirir [152], [153]. Geleneksel ekstraksiyon teknikleriyle karşılaştırıldığında, KFME yöntemi, yüksek hassasiyeti ve basitliği nedeniyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [154]. Bu yöntem, çözücü tüketimini en aza indiren hassas, hızlı, basit, uygun maliyetli, güvenilir, otomasyon kolaylığı bulunan oldukça avantajlı bir numune hazırlama tekniğidir [155].

2.4.2.1 Dağıtıcı Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

KFE yöntemleri, hedef bileşiğin karmaşık matrislerden etkili bir şekilde ekstraksiyonu için bir numune temizleme ve önderiştirme tekniğidir. Bu yöntemin varyasyonlarından biri olan dağıtıcı KFE (DKFE) yöntemi, deney süresini önemli ölçüde azaltan ve ekstraksiyon sürecini basitleştiren bir yöntemidir [143]. İlk kez 2003 yılında Anastassiades ve arkadaşları tarafından pestisit kalıntılarının tayini için DKFE yöntemi literatüre sunulmuştur [156]. Bu yöntemde, kullanılan sorbentin küçük bir miktarı doğrudan numune çözeltisine eklenmekte ve sonikasyon, manuel çalkalama, mekanik çalkalama vb. yöntemler ile çözeltiye dağıtılmaktadır. Bu işlemten sonra adsorbe edilen analitleri içeren sorbent partikülleri, santrifüjleme veya filtreleme işlemi ile numune çözeltisinden ayrılmaktadır. Ardından uygun bir elüsyon solventi kullanılarak sorbent yüzeyine adsorbe edilen analitler desorbe edilmektedir. Son olarak, desorbe edilmiş analitleri

içeren elüsyon çözeltisi uygun bir analitik teknikle birleştirilerek hedef analitler belirlenmektedir [151], [157]. DKFE yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.9 ile sunulmuştur [158].



Şekil 2.9 Sıvı numuneler/ekstrakteler için DKFE yönteminin şeması [158]

DKFE yöntemi geleneksel KFE yöntemi ile kıyaslandığında düşük maliyet, hız, yüksek hassasiyet, yüksek ekstraksiyon verimliliği, düşük organik solvent tüketimi ve çeşitli analitik yöntemlerle kombine edilebilme gibi avantajlar sunmaktadır [159], [160]. DKFE yönteminin verimliliği ve performansı numunelerin veya analitlerin karakteristik özellikleri, yüzey alanı, etkileşim mekanizmaları ve pH dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır. Ayrıca kullanım kolaylığı ve hızına rağmen, DKFE yöntemin performansı adsorbanların doğasına ve özelliklerine direkt olarak bağlıdır [161]. Ağır metal ve metaloid iyonlarının çözeltilerden ayrılabilmesi için en basit mekanizmalardan biri, fonksiyonel gruplar (özellikle farklı oksijen içeren gruplar, hidroksil grupları veya karbonil grupları olanlar) ve metal iyonları arasındaki kimyasal etkileşimlerden kaynaklanan sorpsiyon ile sağlanmaktadır. [162]. Yapısal özelliklerine göre analit ve sorbent arasındaki etkileşim türleri temel olarak elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağı, Van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol bağları hidrofobik ve hidrofilik etkileşimlerdir [163]. Bu mekanizmalar, hidrofobik etkileşimler, π - π donör-alıcı etkileşimleri, hidrojen bağı etkileşimleri ve elektrostatik çekim yoluyla güçlü yüzey komplekslerinin oluşumu tarafından yönetilmektedir [162].

2.5 Nanomalzemeler

Günümüzde nanoteknoloji içinde bulunduğumuz yüzyılın kilit teknolojilerinden birisidir. Uygulamaları arasında biyoteknoloji, eczacılık, elektronik ve endüstriyel

üretim süreçleri gibi çeşitli alanlar yer almaktadır [164]. *Nano* terimi, Uluslararası Standardizasyon Örgütü'ne göre 1-100 nm arasında değişmekte olan bir boyutu ifade etmektedir. Nanomalzemeler (NM'ler), tek bir atomdan veya küçük atom gruplarından daha büyüktür [165].

Numune hazırlama sorbentleri, karmaşık matrislerde bulunan hedef analitlerin analizinde yüksek temizleme ve zenginleştirme verimliliğinin sağlanmasında önemli bir role sahiptir [166]. Nanometre ölçeğindeki partikül boyutlarına ve minyatürleştirmedeki kullanımları göz önüne alındığında, nanoparçacıklar KFE yöntemlerinde kullanılan ideal sorbentlerdir. Nanoparçacıkların ana üstünlükleri kolay türevlendirilebilmeleri, yüksek yüzey-hacim oranları ve benzersiz termal, mekanik ve elektronik özelliklerdir [167].

Metal sülfür esaslı nanomalzemelerde, adsorpsiyon süreci, bir adsorbent ile adsorbat arasında kimyasal ve fiziksel etkileşimler ile gerçekleşmektedir. Bu kapsamda, kimyasal adsorpsiyon sırasında iyonik veya kovalent bağlar oluşmakta ve bu da sürecin son derece spesifik olmasını sağlamaktadır. Fiziksel süreç, tersinir bir şekilde adsorbat ve adsorban arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetlerini içermektedir. Metal iyonlarının nanomalzemelere bağlanmasını açıklayan bazı adsorpsiyon mekanizmaları şunlardır: (i) redoks reaksiyonu, (ii) parçacık içi difüzyon, (iii) yüzey adsorpsiyonu, (iv) kompleksleşme, (v) elektrostatik etkileşim, (vi) çöktürme ve (vii) iyon değişimi [168].

Hedef analit ve nanoparçacıklar veya nano yapıları malzemeler arasında kurulan kovalent olmayan etkileşim; dipol-dipol gibi iyonik etkileşimleri, hidrojen bağlarını, $\pi - \pi$ istifleme, dispersiyon kuvvetlerini, koordine kovalent bağ ve hidrofobik etkiyi içermektedir [169]. Bunlara ek olarak, birçok metal iyonuna karşı yüksek kimyasal aktivite ve adsorpsiyon kapasitesine sahip atomların çoğunun NM'lerin yüzeyinde bulunmasıdır. Buradaki yüzey atomları doymamıştır ve bu nedenle statik etki ile diğer element iyonları ile kombine edilebilmektedir. Bu nedenle NM'ler, eser metaller ve polar organik bileşikler dâhil olmak üzere birçok maddeyi güçlü bir şekilde adsorbe edebilme yeteneğine sahiptir [170].

NM'lerin hazırlanmasında istenilen özelliklere göre farklı fiziksel, kimyasal veya mekanik işlemler uygulanabilmektedir. En yaygın NM türleri şunlardır:

nanofilamentler, nanotozlar, nanotüpler, nanoteller, nanokablolara, nanofilmler ve nanobloklar [171].

2.5.1 Kadmiyum Sülfür Nanoparçacıklar

Kadmiyum sülfür (CdS) nanoparçacıklar fotosensörler, güneş pilleri, DNA sensörleri, metal adsorpsiyonu ve fotokataliz gibi farklı amaçlarla kullanılmaktadır [172]. Solvothermal yöntem, termal buharlaştırma, kolloidal yöntem ve hidrotermal yöntemi içeren farklı hazırlama yöntemleri CdS sentezlenmesi amacıyla kullanılabilir. Literatürde çeşitli morfolojilere (örneğin çiçek benzeri şekil, nanoteller ve nanoçubuklar) sahip sentezlenmiş CdS nanoyapılar bulunmaktadır [30], [172].

2.5.2 Nikel Hidroksit Nanoçiçekler

Son zamanlarda nanoçiçekler (çiçek benzeri yapıdaki nanoparçacıklar), sentez kolaylığı, yüksek verimlilik ve yüksek stabilite nedeniyle büyük ilgi görmüştür [173]. Nikel hidroksit ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) [174], ZnO [175] ve TiO_2 [176] dahil olmak üzere literatürde çeşitli çiçek benzeri nanoyapı raporlanmıştır. Bunlar arasında, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, yüksek özgül kapasitansı, iyi kararlılığı ve diğer değerli metallerle kıyasla düşük maliyeti sebebiyle umut verici malzemelerden birisidir. Ancak, ticari olarak temin edilebilen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ küçük bir özgül yüzey alanına ve zayıf bir iletkenliğe sahiptir. Dolayısıyla, yüksek özgül yüzey alanına sahip olan ve daha iyi elektrokimyasal performans sergileyebilen yapıların sentezlenebilmesi oldukça önemlidir [177]. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 'nin iyi bir termal iletkenliğe sahip olduğu ve çeşitli nanoyapılar oluşturmak için farklı sentetik yaklaşımlarla kolayca elde edilebilmektedir. Ek olarak, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ parçacıkları boyutunu ve morfolojisini $\text{Ni}(\text{OH})_2$ reaksiyon sıcaklığı, öncüsü reaktifler, şablon tipi/derişimi ve çözücünden etkilenmektedir [178]. Yüksek yüzey alanları, benzersiz yapıları ve iyi elektrokimyasal özellikleri nedeniyle çiçek benzeri $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoyapılarının üretimi üzerine birçok araştırma rapor edilmiştir [179].

2.5.3 Kobalt Kalay Hidroksit Nanoküpler

Üç boyutlu (3D) nanoküpler, küresel nanoparçacıklar ve diğer nanoyapılarla karşılaştırıldığında daha yüksek elektriksel iletkenlik sağlayabildikleri özellikle ilgi çekicidir. Kobalt kalay hidroksitler ($\text{CoSn}(\text{OH})_6$), bir ReO_3 kafesinin bağlantısına

sahip bir perovskit yapıli metal hidroksistannattır [180]. Perovskit tipi $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ ilk olarak sitrat iyonlarının varlığında Sn^{4+} , Co^{2+} ve OH^- iyonlarını hızlı stokiyometrik birlikte çökertilmesiyle sulu bir çözelti içinde hazırlanmaktadır. İçsel kübik kristal yapısı, tek kristalli nanoküpün kendiliğinden oluşumunu sağlamaktadır [181]. $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ ve türevleri katalizör, fotodegrasyon ve lityum-iyon pil için uygulanabilmektedir [182].

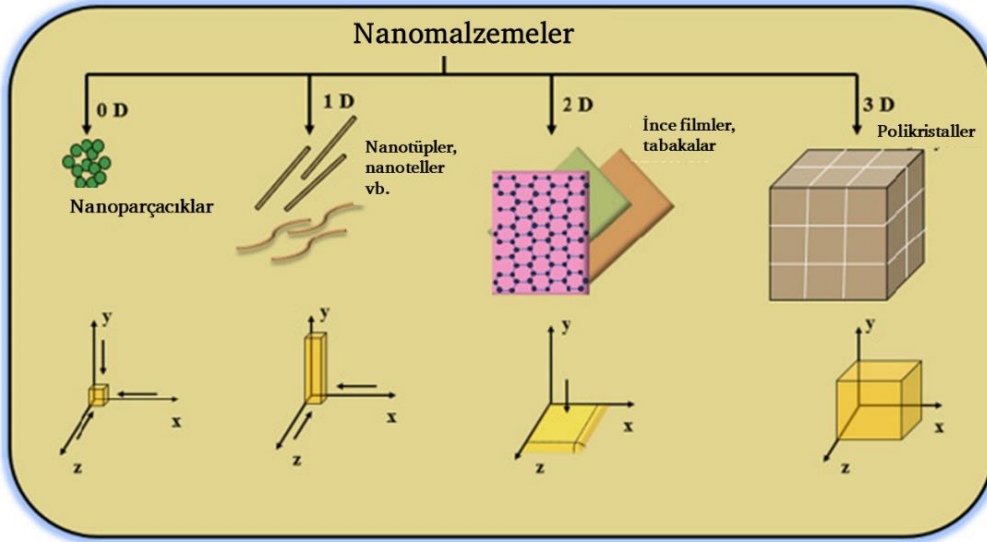
2.6 Nanomalzemelerin Sınıflandırılması

NM'ler çeşitli kriterler göz önünde bulundurularak sınıflandırılmaktadır. Genellikle, bu sınıflandırma NM'lerin boyutlarına, morfolojilerine, hallerine ve kimyasal bileşimlerine göre değişiklik göstermektedir [183]. Kaynaklarına göre NM'ler, doğal ve yapay olarak sınıflandırılmaktadır. Doğal NM'ler, herhangi bir insan işlemi ve modifikasyonu olmaksızın minerallerden ve hayvanlardan elde edilmektedir. Doğal karbon partiküller (elmas ve grafit), inorganik doğal NM'ler (mineraller ve killer), pamuk, kollajen, bakteri lifleri, dış iskelet ve endoskeletonların yanı sıra böceklerde bulunan kitin gibi yapılar doğal NM'lerin önemli örnekleri arasında yer almaktadır. Bunun yanı sıra, yapay NM'ler, deneysel ve iyi tanımlanmış mekanik ve fabrikasyon süreçleri ile elde edilmektedir. Karbon nanotüpler, grafen, metal oksitler vb. yapay NM'lerin örnekleri arasında yer almaktadır [108]. Ek olarak, NM'lerin elde edilebilmesi için kullanılan en yaygın yöntem, NM'lerin biyolojik, fiziksel, kimyasal veya hibrit yöntemlerle üretilmesine izin veren sentetik yöntemdir. Farklı şekil ve boyutlarda büyük miktarlarda NM'lerin üretilmesi sentetik olarak üretilen NM'lerin en önemli avantajlarından birisidir. Farklı kimyasalların ve reaktiflerin NM'ler ile doğru ve kesin bir şekilde bağlanabilmesi veya konjuge edilebilmesi ise önemli başka bir avantajdır [184].

NM'ler, malzemeler yönünden sınıflandırıldığında karbon bazlı NM'ler, inorganik bazlı NM'ler, organik bazlı NM'ler, kompozit bazlı NM'ler olarak kategorize edilmektedir [185]. Karbon bazlı NM'ler, karbon içeriğinden oluşur ve çeşitli morfolojilere sahiptir. Karbon bazlı nanomalzemelere, oyuk tüpler veya küreler, karbon nanolifler ve grafen örnek olarak verilebilir. İnorganik bazlı NM'ler, metal ve metal oksitleri oluşturan yapılardır. Ag, Au ve Fe gibi metallerden sentezlenebilirler. Ek olarak, TiO_2 , ZnO ve MnO_2 gibi yapılar inorganik bazlı

NM'lere örnek olarak verilebilmektedir. Organik esaslı NM'ler, karbon ve inorganik malzeme dışındaki organik maddelerden oluşur. Bu nanomalzemelerin sentezi, kendiliğinden bir araya gelme veya organik maddeden istenen yapıya dönüşüm yoluyla gerçekleşir. Kovalent olmayan (zayıf) etkileşim bu tür malzemelerde geçerlidir [185]. Kompozit malzeme, temel olarak iki veya daha fazla malzemenin birlikte kullanılmasıyla oluşturulan ve oluşturulduklarından farklı özelliklere sahip olan yeni malzeme türlerini belirtilmesi için kullanılan bir ifadedir. Yeni bir kompozit malzeme sınıfı olarak tanımlanan nanokompozitler, seramik, metal, plastik gibi genel malzeme grupları için, moleküler düzeyde yapısı düzenlenmiş kompozit malzemelerin adlandırılmasında, iki veya daha fazla fazın en az biri nanometre düzeyinde boyutlara sahip farklı yapılar elde edilmesinde kullanılmaktadır [186].

Nanomalzemeler boyutlarına ve bu malzemelerin genel şekline bağlı olarak da dört sınıfta incelenmektedir. Sıfır boyutlu nanomalzemelerin (0D) tüm boyutları nano ölçeklidir ve 100 nm'nin altında bulunmaktadır [183]. Tek boyutlu nanomalzemeler (1D), bir boyutu nano ölçekte olmayan, diğer iki boyutu ise nano ölçekte olan malzemelerdir. 1D malzemelere, metalik, polimerik, seramik, nanotüp nanoteller ve nanolifler örnek olarak verilebilir. İki boyutlu nanomalzemeler (2D), nano ölçekte yalnızca bir boyut içerirken diğer ikisi içermediği NM sınıfıdır. Üç boyutlu (3D) malzemeler, çeşitli boyutları 100 nm aşmaktadır [183]. Şekil 2.10 ile nanomalzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılmasının şematik gösterimi sunulmuştur [187].



Şekil 2.10 Nanomalzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılması [187]

Sıfır boyutlu nanoparçacıklar, boyutları nano ölçekte olan en yaygın nanomalzeme türüdür. Bu nanoparçacıklar nokta benzeri bir yapıya sahiptir. En yaygın örnekleri arasında kuantum noktaları (tekdüze parçacık dizileri), içi boş küreler, nano mercekler vb. yapılar yer almaktadır [185].

2.7 Nanomalzemelerin Sentez Yöntemleri

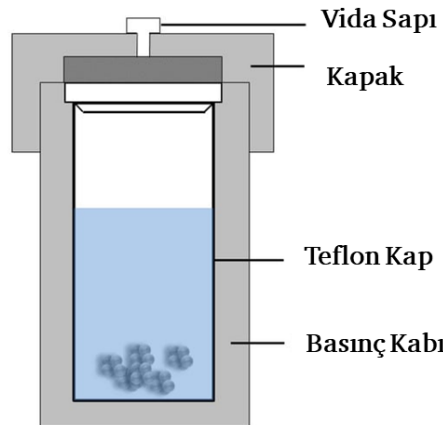
Nanomalzemelerin üretilmesi genellikle “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” olarak isimlendirilen iki farklı teknik kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Yukarıdan aşağıya olarak isimlendirilen teknikte, süreç daha büyük ölçekli bulk katılar ile başlamaktadır. Ardından, nano ölçekli parçacıklara indirgenmektedir. Aşağıdan yukarıya olan yöntemde ise atomlar veya moleküller bir araya gelir ve çeşitli nanoparçacıkları oluşturmaktadır. Aşağıdan yukarıya olan sentez yöntemine kıyasla yukarıdan aşağıya sentez yöntemi zaman alıcı ve nispeten daha pahalı bir tekniktir. Nanomalzemelerin sentezlenmesi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik sentez yöntemleri kullanılmaktadır [188].

Nanoparçacıkların hazırlanması için kimyasal yöntemler kullanılarak aşağıdan yukarıya çeşitli sentez teknikleri bulunmaktadır. Bu yöntem kullanılarak saf ve kontrollü parçacık boyutu sağlanabilmektedir. Boyut, tür, yöntemin uygulanışı ve yöntem kolaylığı gibi özellikler kullanılacak sentez yöntemi ile ilişkilidir. Çeşitli sentez teknikleri, sol-jel yöntemi, birlikte çöktürme, hidrotermal teknik,

solvothermal, sonokimyasal, piroliz, mikroemülsiyon, mikrodalga destekli gibi farklı sentez yöntemleri nanomalzemelerin hazırlanması için raporlanmıştır [189].

2.7.1 Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal sentez, basınç, sıcaklık ve kimyasal bileşim gibi termodinamik koşulların ve karıştırma gibi termodinamik olmayan koşulların kontrolü ile sulu çözeltilerin içerisinde bulunan malzemelerin kristal faza dönüştüren bir teknik olarak tanımlanmaktadır. Hidrotermal sentez yöntemi, reaksiyon sistemini yüksek sıcaklıkta ve basınçta özel kapalı bir reaksiyon ortamında ısıtılması ve reaksiyon sistemi olarak sulu bir çözeltinin kullanılmasını içerir. Bu sentez işlemi ile normal koşullar altında az çözünen veya çözünmeyen bir maddenin çözünmesi ve yeniden kristalleştirilmesi sağlanmaktadır [190], [191]. Hidrotermal sentez, sıcaklık ve basıncın kontrol edilip düzenlenebildiği "otoklav" adı verilen basınçlı kaplarda gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.11) [190], [192]. Bu teknikte malzemenin morfolojisini etkileyen basınç ayarı, solvent olarak kullanılan su miktarı değiştirilerek gerçekleştirilir. Bu tip bir sentez reaksiyonu sulu ortamda gerçekleştiği için diğer tekniklere kıyasla daha çevre dostudur. Hidrotermal sentez tekniğinde genellikle jeller ve süspansiyonlar gibi öncü çözeltiler kullanılmaktadır. Ek olarak, bazı inorganik ve organik bileşikler pH kontrolünün sağlanması, parçacık dağılımının belirlenmesi ve kristal morfolojisini kontrol edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu teknik genellikle, çiçek benzeri nanoyapıların sentezinde morfoloji kontrolü sağladığından yaygın olarak tercih edilmektedir [191].



Şekil 2.11 Tipik bir hidrotermal yöntem ekipmanının gösterimi [190]

2.7.2 Solvothermal Yöntem

Hidrotermal yönteme benzerliğiyle beraber aralarındaki tek fark bu yöntemde su dışında farklı çözücüler kullanmasıdır. Solvothermal yöntem, özellikle organik çözücüler veya yüksek kaynama noktalarına sahip kimyasallar seçildiği durumlarda, iyi bir dağılıma sahip nanomalzemelerin elde edilmesi için etkilidir. Ayrıca bu yöntem, hidrotermal yönteme kıyasla daha iyi boyut ve şekillerde nanomalzemelerin sentezlenmesi için kontrol yönetimini daha iyi sağlamaktadır [192]. Bu yöntem, gümüş nanoparçacıkların sentezlenmesinde, mikrodalga destekli koşul altında indirgeyici madde olarak polietilen glikol veya metanol kullanılarak Pt, Pd, Ag ve Au nanoyapılarının hızlı bir şekilde sentezlenmesi için uygulanabilmektedir [193].

2.7.3 Sol-jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, nanoparçacıkların sentezi için başka bir yöntemdir. Bu yöntem temel olarak metal alkoksit veya metal oksit çözeltisinin hidrolizine ve yoğunlaşmasına dayanmaktadır. Sol olarak bilinen hidroliz adımında kolloidal bir çözelti meydana gelmekte ve yoğunlaştırma işlemiyle yarı katı bir faz olarak bilinen jele dönüştürülmektedir. Bu jel daha sonra istenen nanoparçacıkların elde edilebilmesi amacıyla yüksek sıcaklıkta kurutulmaktadır [194]. Sol-jel işleminin avantajları, ürünün yüksek saflığı, parçacık boyutu dağılımı ve düşük sıcaklıklarda tek tip nanoyapının elde edilmesidir [195].

2.7.4 Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi, nanoparçacıkların hazırlanmasında basit ve yaygın bir yöntemdir. Bu yöntemde, çöktürme için sulu bir ortama ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntem ile tek tip nanoparçacıklar elde edilebilmektedir [189]. Basit deneysel düzenlemesi ve düşük sinterleme sıcaklığında verimi yüksek ultra ince parçacıkların elde edilebilmesi nedeniyle birlikte çöktürme en iyi ve çekici sentez yöntemlerinden biri olarak bilinmektedir [196]. Bu yöntem kısaca, eşzamanlı çekirdeklenme, büyüme ve/veya aglomerasyon işlemlerinin gerçekleşmesine izin veren reaksiyonlara dayanmaktadır. Aşırı doymuş koşullar altında çözünmeyen türler elde edilmektedir. Birlikte çöktürme, çok sayıda küçük boyutlu parçacıkların oluşumuna yardımcı olmaktadır [194]. Kısaca, birlikte çöktürme yöntemi,

genellikle iki değerlikli ve üç değerlikli metal iyonlarının suda çözünür iki veya daha fazla tuzunun karıştırılmasını içermektedir. Buradaki suda çözünür tuzlar reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyon sonucunda, bu tuzlar çökelen suda çözünmeyen en az bir tuz oluşturmak üzere indirgenir. Çözeltinin, reaksiyon koşullarına ve ayrıca indirgeyici ajana bağlı olarak ısı koşulları dikkate alınarak sürekli olarak karıştırılması gerekmektedir. Genellikle, bu yöntemi kullanarak, parçacıklar daha az kristal yapı göstermektedir. Bu kapsamda, parçacıkların kristallik derecesini artırmak için ısı enerjisi uygulanabilmektedir. Tüm süreç, gerekli pH'ı değerini korumak için amonyak çözeltisi, sodyum hidroksit gibi yaygın indirgeyici maddeler kullanılarak alkali ortamda tutulur. Nanoparçacıkların boyutu, seçilen tuzun oranı, çözeltinin pH'ı, reaksiyon ortamının sıcaklığı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [189].

2.7.5 Mikrodalga Destekli Sentez Yöntemi

Mikrodalga (MW), kızılötesi radyasyon ile radyo dalgaları arasındaki, frekansı 300 MHz–300 GHz ve dalga boyu 1-1000 mm aralığında olan elektromanyetik dalga olarak tanımlanmaktadır. MW ısıtma işlemi sırasında, reaksiyon, mikrodalga ve malzemeler arasındaki etkileşime dayanmaktadır. MW destekli yaklaşım, fonksiyonel nanomalzemelerin sentezi için hızlı, enerji tasarrufu sağlayan ve gelecek vaat eden bir yol olarak bilinmektedir [197]. Yeşil çözücülerin seçimi ve enerji verimliliği, MW destekli sentetik kimya için iki temel yeşil kimya ilkesidir. Geleneksel yöntemlerden daha az enerji kullandığından, MW ısıtmanın birçok süreçte ısıtmayı yönetmenin daha verimli bir yolu olduğu düşünülmektedir [198]. MW destekli sentez, geleneksel ısıtmaya alternatif bir termal enerji kaynağı kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal sentez yöntemidir. Daha spesifik olarak, elektrik ve manyetik alanların senkronize dikey salınımları, moleküler/atomik seviyede malzeme boyunca dielektrik ısıtma üretmektedir. MW ışınlaması sayesinde kısa reaksiyon sürelerinde yani dakikalar mertebesinde yüksek seçicilik ve yüksek verim ile basit, hızlı ve güvenilir bir sentez sağlanmaktadır [199]. Bu sebeple, MW ışınlaması, solvent ve reaktanların dielektrik sabitlerindeki farklılık nedeniyle hızlı hacimsel ısıtma, yüksek reaksiyon hızı ve seçici dielektrik ısıtma gibi büyük avantajlar sunması yönünden nanomalzemelerin sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [200].

Nanoparçacıkların ve nanoyapıların sentezi, mikrodalga ısımasının sağladığı kontrollü ve verimli ısıtmadan büyük ölçüde yararlanmaktadır. Aynı zamanda kimyasal reaksiyon sürelerini azaltmasının yanı sıra yan reaksiyonların oluşumunu da engellemektedir. Bu durum sentez yaklaşımının verimini ve tekrarlanabilirliği de geliştirmektedir. Tüm avantajlar göz önüne alındığında daha çevreci sentez metodolojilerinin geliştirilmesinde bu yöntem oldukça önemlidir. Bu sebeple, bu tekniğin gelecekte çevre dostu “sentetik nanoteknoloji” de temel bir role sahip olacağı düşünülmektedir [201].

2.8 Nanomalzemelerin Karakterizasyonu

İyi kontrol edilen boyutlara, morfolojilere, gözeneklere, kristal fazlara ve topolojilere sahip yenilikçi fonksiyonel nanomalzemelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, çeşitli sürdürülebilir enerji teknolojileri açısından oldukça önemlidir [202]. Uygulama türüne göre, nanoparçacıklar kimyasal, fiziksel ve diğer özelliklerinin belirlenmesi için karakterize edilmektedir. Karakterizasyon çalışmaları, nanoparçacıklar önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri, bileşimleri, boyutları, şekilleri ve yüzey alanlarının yanı sıra dağılımını, kararlılığını ve yüzey kimyası gibi çeşitli özelliklerin incelenmesini içermektedir. Bu çalışmalar çeşitli cihazlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu cihazlar arasında, UV spektrofotometre, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), atomik kuvvet mikroskobu, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, manyetik kuvvet mikroskobu ve termal gravimetrik analiz gibi analitik cihazlar yer almaktadır [183], [189].

Nanoparçacıkların karakterizasyonunda incelenen ana parametreler ikisi şekil ve boyuttur [203]. Tablo 2.4 ile nanoparçacıkların karakterizasyonu için kullanılabilecek tekniklerin ve bu teknikler yardımıyla elde edilecek özellikler özetlenmiştir [183].

Tablo 2.4 Nanomalzemelerin karakterizasyonu için kullanılan teknikleri [183]

Teknikler	Elde Edilebilecek Özellikler
Raman ve Kızılötesi spektroskopisi	Fonksiyonel grup analizi
Nükleer manyetik rezonans	Yapı, kompozisyon, saflık, konformasyonel değişim
UV-görünür spektroskopisi	Kimyasal özellikler
X-ışını fotoelektron spektroskopisi	Yüzeydeki elementel ve kimyasal bileşim
SEM	Boyut ve boyut dağılımı
TEM	Boyut ve boyut dağılımı, şekil heterojenliği
Diferansiyel taramalı kalorimetri	İlaç ve polimerin fizikokimyasal durumu ve olası etkileşimleri
X-ışını kırınımı (XRD)	Topografya özellikleri (yüzey)
Zeta potansiyeli	Yüzey yükünün belirlenmesi
Kütle spektrometresi	Moleküler ağırlık, bileşim, yapı, yüzey özellikleri
Yüksek performanslı sıvı kromatografisi	Numune içerisindekiler
In vitro hücre canlılığı, In vivo, Mikrobiyal koloni canlılığı	Biyolojik özellikler

Sentezlenen malzemenin boyutu, dağılımı ve nano veya mikro ölçekte olup olmadığının belirlenebilmesi için yaygın olarak elektron mikroskobu (SEM veya TEM gibi) kullanılarak değerlendirilmektedir. Yüzey alanı da nanoparçacık karakterizasyonunda önemli bir faktördür [204]. XRD, nanoparçacıkların karakterizasyonu için en yaygın kullanılan tekniklerden biri olması ile birlikte kristal yapı, fazın doğası, kafes parametreleri, kristal tane boyutu, kimyasal bileşimini ve fiziksel özelliklerini tanımlamak için kullanılan bir başka tekniktir [203], [205]. Ultraviyole görünür (UV-Vis) spektroskopisi, nanomalzemelerin optik özelliklerini incelenebilmesi için nanoteknoloji tabanlı bilimlerde yaygın olarak kullanılmakta olan analitik bir tekniktir [205]. Sentezlenen nanoparçacıkların, stabilitesini ve partikül miktarını belirlenmesi için uygulanmaktadır. Bu teknikte, çözeltiden sabit dalga boyuna (200–400 nm) sahip bir ışın geçirilmekte ve çözelti tarafından absorplanan ışın ölçülmektedir. Bu yöntem ile nanoparçacık çözeltisinin

derişimi Beer-Lambert Yasası yardımıyla belirlenebilmektedir [206]. FT-IR spektroskopisi, nanoparçacıkların yüzeyinde bulunan indirgeme ve stabilizasyondan sorumlu olabilecek fonksiyonel grupların veya metabolitlerin özelliklerinin incelenebilmesi amacıyla kullanılmaktadır [207].

2.9 Yöntem Validasyonu

Doğruluk, deneysel değerin matriste bulunan gerçek madde miktarına yakınlığının bir ölçüsü olarak veya ölçümlerin *gerçek* olarak kabul edilen bazı referans veya standart değerlere yakınlığını ifade etmektedir [208], [209]. İdeal olarak, doğruluk, sertifikalı referans malzemeler kullanılarak doğrulanmalıdır. Bu malzemeler, herhangi bir matriks türü için ve eser düzeylerde çoğu durumda mevcut değildir. Bu sebeple, laboratuvarlar arası deneyler, alternatif yöntemler ve standart eklemeli (spike) geri kazanım deneyleri gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır [210]. Kesinlik, bireysel ölçümlerin birbirine ne kadar yakın olduğunu belirtmektedir [209]. Kesinlik, enstrümantal tekrarlanabilirlikten laboratuvarlar arası tekrar üretilebilirliğe kadar çeşitli kavramları birleştiren bir tanımdır. Kesinlik, standart sapma (SD) veya %bağıl standart sapma (%BSS) olarak ifade edilmektedir. Bununla beraber, varyasyon katsayısı (CV) olarak da isimlendirilmektedir [210]. BSS, standart sapmanın ölçülen ortalama değere bölünmesi ile elde edilmektedir [211].

Tekrarlanabilirlik, kısa bir zaman aralığında aynı çalışma koşulları altında kesinliği temsil etmektedir. Yeniden üretilebilirlik ise analizin birden fazla laboratuvar, operatör tarafından, ekipman kullanılarak ve belirsiz bir zaman diliminde gerçekleştirilmesidir. Bir analitik prosedürün gözlenebilme limiti (GL), bir numunede tespit edilebilen ancak kesin bir değer olarak veya nicel olarak belirtilmesi gerekmeyen en düşük analit miktarı olarak tanımlanmaktadır. Analitik bir yöntemin tayin limiti (TL), bir örnek içerisinde bulunan analitin uygun hassasiyet ve doğrulukla kantitatif olarak belirlenebilen en düşük miktarını temsil etmektedir [212]. Öte yandan, tipik olarak bir analizde, analit derişimleri sıfıra kadar doğru bir şekilde ölçülemez. Bu sebeple, analit yokluğunda üretilen sinyal olan analitik gürültüden güvenilir bir şekilde ayırt edilebilmesi ve bir analitik sinyal üretilebilmesi için yeterli analit derişimine sahip olmalıdır [213]. Bununla birlikte,

GL ve TL değerlerinin belirlenmesine yönelik bazı yaygın yöntemler şunlardır: (i) Görsel tanım, (ii) Sinyal-gürültü (S/N) oranından hesaplama (GL ve TL sırasıyla gürültü seviyesinin 3 veya 2 ve 10 katına karşılık gelmektedir.), (iii) kör (blank) çözeltinin standart sapmasından hesaplama, (iv) düşük derişimlerde kalibrasyon grafiğinden hesaplama [213]. Bu kapsamda, GL ve TL değerlerinin hesaplanması için yaygın olarak kullanılan eşitlikleri sırasıyla (2.2) ve (2.3) belirtilmiştir.

$$\text{Gözlenebilme Limiti (GL)} = 3 \cdot \sigma / m \quad (2.2)$$

$$\text{Tayin Limiti (TL)} = 10 \cdot \sigma / m \quad (2.3)$$

Burada σ (SD) en düşük kalibrasyon derişiminin 6 tekrarlı standart sapmasını ve m ise, lineer kalibrasyon grafiğinin eğimini ifade etmektedir [33][214].

Bir analitik yöntemin doğrusallığı, numunedeki analitin derişimi (miktarı) ile doğru orantılı olarak belirli bir aralık dahilinde test sonuçları elde etme kabiliyetidir. Kısaca, test sonuçları ile analitin bilinen derişimi arasındaki ilişki olarak belirtilebilmektedir [212].

2.10 Literatürde Bakır ve Kurşun ile İlgili Yapılan Çalışmalar

2018 yılında sunulan bir çalışmada, su ve tahıl numunelerinden bakırın DKFE yöntemi ile tayin edilebilmesi için N,N'-bis(asetilaseton)etilendiimin ile işlevselleştirilmiş silika kaplı Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklara dayalı yeni bir sorbent sentezlenmiştir. Yöntem AAAS sistemi ile birleştirilmiştir. Optimum deneysel koşullar altında elde edilen, GL, TL, zenginleştirme faktörü ve %BSS sırasıyla şu şekilde raporlanmıştır: 1.5 ng/mL, 4.0 ng/mL, 13 ve %2.3. Kalibrasyon doğrusu $R^2 > 0.998$ ile 4.0–175 ng/mL aralığında doğrusal olarak kaydedilmiştir. Raporlanan geri kazanımlar (%90-95) önerilen yöntemin bakırın eser tayini için uygun bir alternatif olarak uygulanabileceğini göstermektedir [215].

K. Imran ve arkadaşları tarafından 2019 yılında sunulan bu çalışmada, mezogözenekli bir hibrit malzeme olan 2,2'-Pyridil-SBA-15 sentezlenerek Cu(II) iyonlarının su numunelerinden ayrılması ve zenginleştirilmesi için sorbent olarak kullanılmıştır. Yöntem, AAS sistemi ile birleştirilmiştir. Optimum deneysel

koşullar altında, Cu(II)'nin zenginleştirme faktörü ve tespit limiti sırasıyla 66.6 ve 0.38 µg/L olarak bulunmuştur [216].

Gıda örneklerinde, Cu(II)'nin zenginleştirilmesi için adsorban olarak manyetik kitosan-grafen kuantum noktaları (Fe₃O₄@Chi-GQDs) nanokompozit kullanılmış ve yöntem ICP-OES sistemi ile birleştirilmiştir. Optimum koşullar altında, 0.999 korelasyon katsayısı ile 0.05-1500 µg/L aralığında iyi bir doğrusallık sağlanmıştır. Tespit limiti 0.015 µg/L olarak bulunmuştur. %85.4-107.5 aralığında bağıl geri kazanım değerleri elde edilmiştir [217].

AAAS sistemi kullanılarak yemeklik yağ numunelerinde (ayçiçeği, zeytin, keten tohumu ve mısır) ve bebek yağında bakırın belirlenmesi için yeni bir ligandsız ters faz değiştirilebilir hidrofilik çözücü sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi raporlanmıştır. Bu yöntem ile hesaplanan GL ve TL değerleri sırasıyla 6.9 ve 23 ng/mL olarak bildirilmiştir. Yüksek R² değeri (0.9998) ve 22.7 önderiştirme faktörü iyi bir doğrusallık ile elde edilmiştir. Yüzde geri kazanım sonuçları %85-100 aralığında bulunmuştur [218].

Bildirilen diğer bir çalışmada, zirkonyum bazlı gözenekli metal-organik çerçeve MOF-545 sentezlenerek, tahıl, içecek ve su numunelerinden Pb(II)'nin vorteks destekli katı faz ekstraksiyonu için adsorban olarak kullanılmıştır. Pb (II) absorbans ölçümleri AAAS sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Tespit limiti, zenginleştirme faktörü ve %BSS sırasıyla 1.78 µg/L, 125 ve %2.6 olarak kaydedilmiştir. Kullanılan sorbentin Pb için adsorpsiyon kapasitesi 73 mg/g olarak bulunmuştur. Yöntem, iki sertifikalı referans malzeme (BCR-482 Liken ve SPS-WW1 Batch 114) ve tahıl, içecek ve su örneklerinden Pb(II) ayrılması ve zenginleştirilmesi için uygulanabileceğini göstermektedir [219].

Sunulan bir başka araştırmada, adsorban olarak grafen oksit-siyanürik asit (GO-CA) nanokompoziti, Pb(II)'nin katı faz ekstraksiyonu ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için kullanılmıştır. Optimum koşullar altında, kalibrasyon eğrisi 0.15-3.0 µg/L aralığında doğrusallık göstermiştir. Bununla birlikte, yöntemin GL ve %BSS değeri sırasıyla 0.021 µg/L (n=7) ve %3.1 olarak bildirilmiştir [220].

2017 yılında K. Molaei ve arkadaşları tarafından sunulan bu çalışmada, pirol-politiofen kopolimeri ile modifiye edilmiş SiO₂ kaplı manyetik grafen oksit, basit bir prosedürle sentezlenmiş ve hedef analitlerin ekstraksiyonu için sorbent olarak kullanılmıştır. Sentezlenen bu nanokompozit, su, meyve ve sebze örneklerinde eser miktarda bakır, kurşun, krom, çinko ve kadmiyumun hızlı manyetik katı faz ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Belirlenen uygun ekstraksiyon koşulları altında, seçilen ağır metaller için tespit limitleri 0.15 ile 0.65 µg/L arasında değiştiği bildirilmiştir. Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cr(III) ve Cd(II) için kullanılan nanokompozitin maksimum sorpsiyon kapasitesi 201, 230, 125, 98 ve 80 mg/g olarak raporlanmıştır [221].



3.1 Kimyasallar

Deneysel çalışmaların tüm aşamalarında yüksek analitik saflığa sahip kimyasallar ve reaktifler kullanılmıştır. Derişimi 1000 mg/L olan Cu(II) ve Pb(II) stok standart çözeltileri High Purity Standards'tan (Kuzey Charleston, ABD) temin edilmiştir. Kalibrasyon ve çalışma çözeltileri, stok çözeltilerin aşamalı olarak deiyonize su ile seyreltilmesiyle günlük ve taze olarak hazırlanmıştır. Tüm seyreltme ve temizleme işlemleri Elga Pure Flex 3 Ultrapure Water'dan temin edilen deiyonize su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tez kapsamında, tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alınmıştır. Kullanılan tampon çözeltilerin hazırlanışı şu şekildedir: pH 2.0 ve 3.0 tampon çözeltileri potasyum hidrojen ftalat ve hidroklorik asit (HCl); pH 4.0 ve 5.0 tampon çözeltileri potasyum hidrojen ftalat ve sodyum hidroksit (NaOH); pH 6.0 ve 7.0 tampon çözeltileri potasyum dihidrojen fosfat ve NaOH, pH 8.0 tampon çözeltisi tris(hidroksimetil) aminometan ve HCl; pH 9.0 tampon çözeltisi boraks ve NaOH; pH 10 tampon çözeltisi sodyum bikarbonat ve NaOH kullanarak hazırlanmıştır.

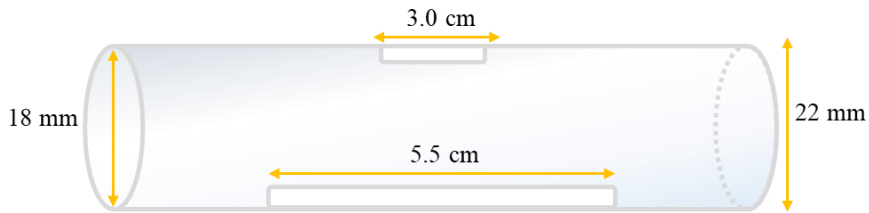
CdS nanoparçacıkların mikrodalga destekli sentezinde kullanılan kükürt tozu, tiyoasetamid (C_2H_5NS), etilen glikol ve etanol Merck firmasından (Darmstadt, Almanya) ve kadmiyum sülfat ($CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$) Riedel-de-Haën, Almanya'dan satın alınmıştır. CdS esaslı geliştirilen ekstraksiyon yönteminin geri kazanım çalışmalarında kullanılan enginar yaprakları İstanbul/Türkiye'de bulunan farklı yerel aktarlardan temin edilmiştir. $Ni(OH)_2$ nanoçiçeklerin sentezi için gerekli olan öncü reaktifler nikel nitrat ($Ni(NO_3)_2$), amonyum florür (NH_4F) ve amonyum hidroksit (NH_4OH) çözeltisi Merck'ten (Darmstadt, Almanya) satın alınmıştır. $CoSn(OH)_6$ nanoküplerin sentezinde kullanılan $CoCl_2$ ve susuz $SnCl_4$ Merck firmasından, trisodyum sitrat Isolab'tan temin edilmiştir.

Desorpsiyon çözeltisi olarak kullanılan nitrik asit (HNO_3 , %65 v/v) çözeltisi Isolab, Almanya'dan temin edilmiştir.

3.2 Cihazlar ve Aparatlar

Bakır ve kurşun miktar tayini için absorbans ölçümleri, döteryum zemin düzelticisine sahip bir ATI UNICAM 929 AA model AAAS (Cambridge, UK) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm absorbans ölçümleri için stokiyometrik bir hava/asetilen alevi kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak Varian marka bakır analitine özgü OKL ve Photron marka multi elementli kurşun OKL kullanılmıştır. Analitlerin tayini için seçilen dalga boyu, maksimum çalışma akımı ve slit genişliği sırasıyla şu şekildedir: Cu için 324.8 nm, 10 mA, ve 0.5 nm; Pb için 283.3 nm, 15 mA ve 0.5 nm. Belirlenen diğer cihaz çalışma koşulları, üretici firmaların yönergeleri dikkate alınarak belirlenmiştir. pH ayarlamaları için Hanna marka Multiparameter HI2020 model bir pH metre kullanılmıştır. Ayrırma işlemleri, BKC-TL5II, Biobase model santrifüj ile gerçekleştirilmiştir. Karıştırma ve sentez işlemleri için Hapa M-100 ultrasonik su banyosu, ISOLAB marka vorteks ve Kermanlar marka mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Sentezlenen nanoyapıların kurutma işlemleri, Heraeus D-6450 model etüv kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Isıticılı manyetik karıştırıcı (IKA, RCT Basic) Ni(OH)_2 nanoçiçeklerin, WiseStir-MSH20A marka manyetik karıştırıcı CoSn(OH)_6 nanoküplerin sentezi için kullanılmıştır. CdS nanoparçacıklar, Milestone marka Ethos Up model mikrodalga sistemi yardımıyla sentezlenmiştir.

Sistemin duyarlılığının artırılması amacıyla kullanılan yarıklı kuvars tüp alev başlığına uygun olarak laboratuvarında bulunan kesme cihazı kullanılarak hazırlanmıştır. 5.5 cm giriş yuvası uzunluğu, 3.0 cm çıkış yuvası uzunluğu, 20 mm dış çap ve 18 mm iç çapa sahip kullanılan YKT, Şekil 3.1’de sunulmaktadır.



Şekil 3.1 YKT aparatının gösterimi

3.3 YKT-AAAS Sistemi ile Enginar Yaprağı Örneklerinde Bakır İyonlarının Tayini için CdS Nanoparçacık Esaslı Önderiştirme Yöntemi

Bu tezin ilk çalışması, 2023 yılında “Journal of Food Composition and Analysis” isimli dergide “*Microwave assisted effective synthesis of CdS nanoparticles to determine the copper ions in artichoke leaves extract samples by flame atomic absorption spectrometry*” ismi ile yayınlanmıştır [222].

3.3.1 CdS Nanoparçacıkların Mikrodalga Sistemi Destekli Sentezi

Kadmiyum sülfür (CdS) nanoparçacıklar, literatürde raporlanan kimyasallar kullanılarak mikrodalga çözündürme sistemiyle sentezlenmiştir [200]. Sentez yöntemi kısaca şu şekildedir: 7.5 mmol CdSO₄, 3.75 mmol C₂H₅NS ve 3.75 mmol күкүрт тозу, 15 mL etilen glykol içinde çözülmüştür. Ardından CdS öncü çözeltisi, mikrodalga sisteminin teflon kabına aktarılmıştır. Mikrodalga sisteminin sıcaklığı şu şekilde programlanmıştır: sıcaklık oda sıcaklığından 100°C'ye 5.0 dakikada artırılmış ve bu sıcaklıkta 10 dakikada boyunca tutulmuştur. Bu işlemi takiben, sıcaklık 100°C'den 150°C'ye 5.0 dakikada artırılmış ve 15 dakika 150°C'de tutulmuştur. Son olarak sistem 10 dakikada boyunca soğutulmuştur. Toplam sentez süresi 45 dakika olarak belirlenmiştir. CdS nanoparçacıkların sentezine yönelik mikrodalga sisteminde belirlenen sıcaklık programı Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1 CdS nanoparçacıkların sentezi sırasında kullanılan sıcaklık programı

Zaman, dakika	Sıcaklık, °C	Güç, W
0.0-5.0	100	400
5.0-15	100	400
15-20	150	400
20-35	150	400

Mikrodalga destekli sentez ile uzun sentez periyotlarına göre daha kısa sentez süresi, küçük parçacık boyutu ve nanoparçacıkların homojen dağılımı sağlanmıştır. Dahası, bu sentez yöntemi ile nanoparçacıkların sentezlenmesi için gerekli enerji

ve süre azaltılmış ve enerji açısından verimli ve çevre dostu bir yöntem sunulmuştur. Mikrodalga sentezinden sonra, son çözelti teflon kaplarından santrifüj tüplerine (50 mL) aktarılmıştır. Başlangıçtaki açık sarı çözelti, CdS nanoparçacıkların oluşumunu gösteren belirli bir kokuya sahiptir ve çözelti renginin turuncuya döndüğü gözlemlenmiştir. Sentezlenmiş çözeltiden elde edilen süpernatant, 3000 rpm'de (2.0 dakika) santrifüj işlemi ile ayrılmıştır. Tüpün dibinde elde edilen çökelti, safsızlıkların giderilebilmesi amacıyla etanol ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Sentezlenen nanoyapıların tam olarak kurumalarının sağlanabilmesi amacıyla 55°C'de bir etüvde yaklaşık bir gün boyunca bekletilmiştir. Kurutma sonrası sorbent olarak kullanılan CdS nanoparçacıklarının görüntüsü Şekil 3.2'de sunulmuştur. Nanoparçacıkların yüzey morfolojisi, kimyasal bağları ve kristal yapısı SEM, XRD ve FT-IR gibi cihazlar kullanılarak doğrulanmıştır.

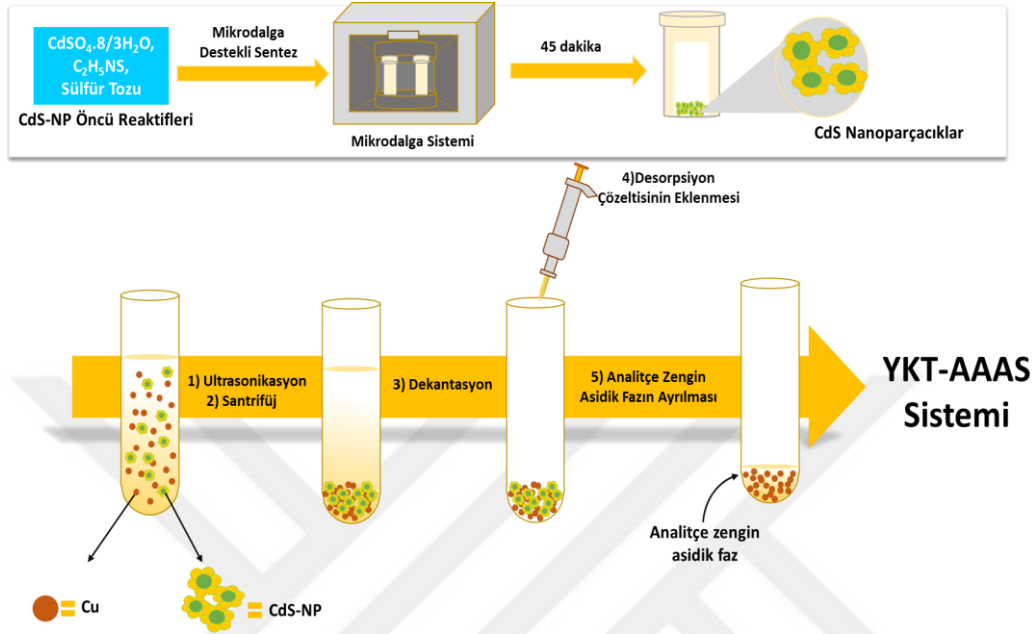


Şekil 3.2 Mikrodalga destekli reaksiyon ile sentezlen CdS nanoparçacıkların kurutma sonrası görüntüsü

3.3.2 CdS Nanoparçacık Esaslı Önderiştirme Yönteminin Deneysel Prosedürü

40 mL standart/numune çözelti üzerine 0.10 mL pH 4.0 tampon çözeltisi ve 7.5 mg CdS nanoparçacıklar eklenmiştir. Analit-sorbent etkileşiminin arttırılması ve sorbentin homojen bir şekilde dağılmasının sağlanabilmesi amacıyla numuneler ultrasonik banyoda 30 saniye boyunca karıştırılmıştır. Çözeltiye dağıtılan sorbentin toplanması amacıyla tüm örnekler 2.0 dakika boyunca 3000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Santrifüj işleminin ardından, üst faz dekante edilerek nanoparçacıklar ayrılmıştır. Hedef analitin sorbent yüzeyinden desorpsiyon işlemi, 100 µL derişik HNO₃ (14.4 M) çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elüsyon

işlemi, karışımın ultrasonik banyoda 10 saniye ve vorteks karıştırıcıda 5.0 saniye çalkalanmasıyla hızlandırılmıştır. Son olarak, analit açısından zengin asidik faz, absorbans ölçümleri için YKT-AAAS sistemine gönderilmiştir. CdS-NP esaslı DKFE yönteminin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 CdS-NP esaslı önderiştirme yönteminin şematik gösterimi

3.3.3 Enginar Yapağı Ekstraktlarının Hazırlanması

Bu tez kapsamında, Cynara scolymus türüne ait iki farklı kuru enginar yapağı örneği (Numune 1 ve 2) İstanbul/Türkiye'deki yerel aktarlardan satın alınmıştır. Analiz sırasında numunelerin ağırlıklarında artışa neden olabilecek nem alımının önlenmesi amacıyla tüm numuneler analizden önce kuru ahşap dolaplarda saklanmıştır. Yaklaşık 5.0 g enginar yapağı tartılarak 250 mL saf su ile 500 mL temiz bir cam beherde 10 dakika boyunca demlenmiştir. Ek olarak, bakır veya bakır alaşımları içerebilen geleneksel çaydanlıklardan kaynaklanabilecek olası kontaminasyonun önlenmesi için saf su bir cam beher içinde kaynatılmıştır. Demleme işlemlerinin ardından, numuneler süzölmüş oda sıcaklığında ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) soğutulmuştur. Süzölen numuneler, saf su kullanılarak 20 kat seyreltilmiştir. Geri kazanım çalışmalarında, kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında Numune 1 ve önerilen yöntemin geri kazanım deneylerinde kesinliğini ve güvenilirliğini değerlendirmek amacıyla Numune 2 kullanılmıştır. Kullanılan tüm numuneler ve

standart çözeltiler günlük ve taze olarak hazırlanmış ve gün içerisinde kullanılmıştır.

3.4 AAAS Sistemi ile Çevre Örneklerinde Bakır İyonlarının Tayini için Ni(OH)₂ Nanoçiçek Esaslı Önderiştirme Yöntemi

Tez çalışmasının ikinci kısmı, FBA-2021-4725 numaralı proje kapsamında “Nikel esaslı nanoçiçek yapıları kullanılarak bakırın eser seviyelerde tayinine yönelik yüksek doğruluk ve duyarlılıkta analitik yöntem geliştirilmesi” isimli proje ile Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Bu çalışma, 2023 yılında “Environmental Monitoring and Assessment” isimli dergide “*Nickel hydroxide nanoflower-based dispersive solid-phase extraction of copper from water matrix*” başlığı ile basılmıştır [223].

3.4.1 Ni(OH)₂ Nanoçiçeklerin Sentezi

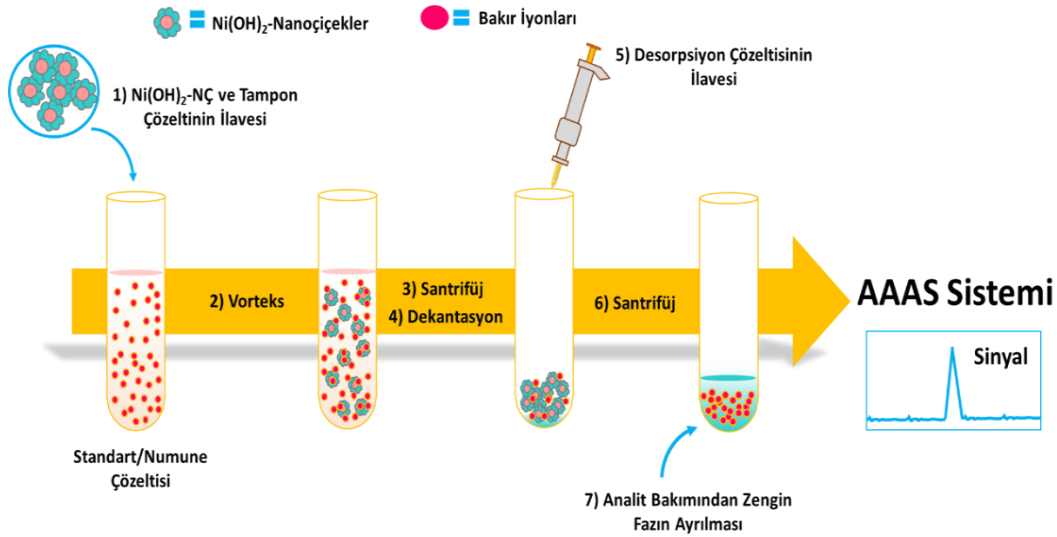
Ni(OH)₂ nanoçiçeklerin sentezi literatürde bildirilen kimyasallar referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Çiçek benzeri nano ölçekli Ni(OH)₂ nanoçiçekler homojen çöktürme tekniği kullanılarak sentezlenmiştir [179]. Sentez prosedürü kısaca şu şekildedir: 3.5 g Ni(NO₃)₂ ve 1.5 g NH₄F tartılmış ve 500 mL deiyonize su içinde çözülmüştür. Hazırlanan çözeltinin pH değeri 8.0 olacak şekilde ortama NH₄OH sulu çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Yeşil renkli çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 40 dakika boyunca 60°C'de ısıtılmıştır. Elde edilen nanoparçacıklar süzgeç kâğıdı kullanılarak süzölmüştür. Sentez aşamasında meydana gelebilecek safsızlıkların giderilmesi için etanol ve deiyonize su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama işlemlerinin ardından elde edilen sorbent, 55°C'de yaklaşık bir gün boyunca etüvde kurutulmuştur. Sentezlenen nanoçiçekler (Şekil 3.4) çeşitli cihazlar (SEM, XRD ve FT-IR) kullanılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 3.4 Homojen çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni(OH)_2 nanoçiçeklerin kurutma sonrası görüntüsü

3.4.2 Ni(OH)_2 Nanoçiçek Esaslı Önderiştirme Yönteminin Deneysel Prosedürü

32 mL sulu bakır standart/numune çözeltisi üzerine 5.0 mg Ni(OH)_2 nanoçiçekler ve 0.50 mL pH 6.0 tampon çözeltisi ilave edilmiştir. Nanoçiçeklerin numune boyunca etkin bir şekilde dağıtılabilmesi amacıyla vorteks ile 30 saniye boyunca karıştırma işlemi uygulanmıştır. Kullanılan sorbentin hızlı bir şekilde ayrılmasını sağlamak için numuneler 3000 rpm'de 2.0 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Ardından, üst faz dekante edilerek sorbent ayrılmıştır. Nanoçiçeklerin yüzeyine adsorbe olmuş bakır iyonları, 100 μL HNO_3 çözeltisi (8.0 M) kullanılarak desorbe edilmiştir. Desorpsiyon sürecinin hızlanması amacıyla örnekler 15 s vorteks ile karıştırma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen çözelti 3000 rpm'de 2.0 dakika santrifüjlenmiş ve analitçe zengin asidik faz absorbands değerlerinin ölçülmesi için AAAS sistemine gönderilmiştir. Şekil 3.5 geliştirilen analitik yöntemin şematik gösterimi temsil etmektedir.



Şekil 3.5 Ni(OH)₂ nanoçiçek esaslı önderiştirme yönteminin şematik gösterimi

3.4.3 Musluk Suyu Örneklerinin Hazırlanması

Musluk suyu örnekleri (TW 1 ve TW 2) iki farklı lokasyondan toplanmıştır: (1) TW 1 numunesi araştırma laboratuvarının musluğundan, (2) TW 2 numunesi Bahçelievler'deki (İstanbul, Türkiye) ev tipi musluktan alınmıştır. TW 1 ve 2, önerilen yöntemin güvenilirliğini ve doğruluğunu değerlendirmek için geri kazanım çalışmalarında seyreltilmeden ve filtreleme işlemi yapılmadan direk olarak kullanılmıştır. Numunelerin içerisinde bulunan bakır miktarının doğru bir şekilde değerlendirilmesi için matriks eşleştirme kalibrasyon stratejisi ve standart katma yöntemleri kullanılmıştır. Musluk suyu örnekleri ekstraksiyon işleminden önce günlük ve taze olarak temin edilmiştir ve oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) polipropilen şişelerde saklanmıştır.

3.5 AAAS Sistemi ile Antarktika Bölgesinden Toplanan Deniz Suyu Örneklerinde Kurşun Tayini için CoSn(OH)₆ Nanoküp Esaslı Önderiştirme Yöntemi

Bu çalışma, 2023 yılında “*Synthesis of nanocube-shaped CoSn(OH)₆ for the preconcentration of lead in environmental seawater collected from Antarctic region*” başlığı ile literatüre sunulmak üzere yayın haline getirilmiştir.

3.5.1 CoSn(OH)₆ Nanoküplerin Sentezi

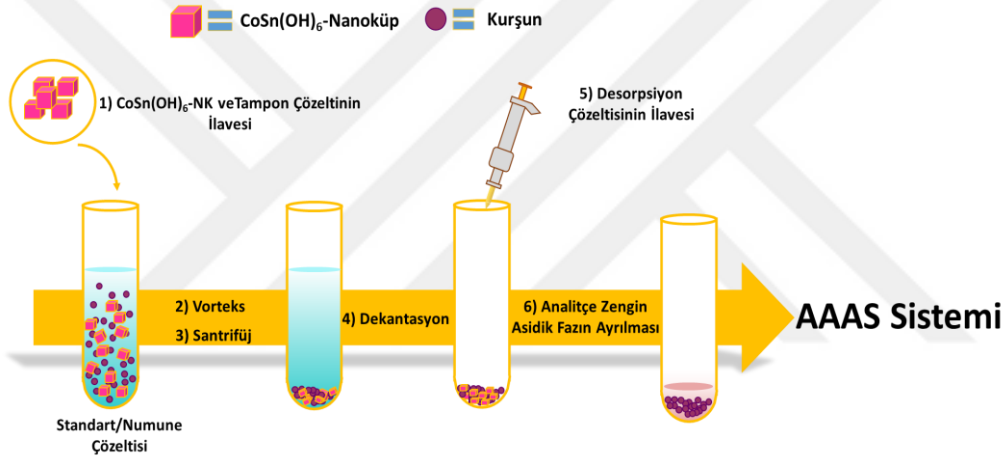
CoSn(OH)₆ nanoküpler literatürde raporlanmış sentez koşulları temel alınarak stokiometrik birlikte çöktürme tekniği ile sentezlenmiştir [180], [224]. Küp benzeri yapıya sahip nanomalzemelerin sentezlenmesi amacıyla 1.0 mmol sodyum sitrat ve 1.0 mmol CoCl₂ yaklaşık 35 mL deiyonize su içerisinde çözülmüştür. Kullanılan reaktiflerin homojen bir şekilde karışması manyetik karıştırıcı kullanılarak sağlanmıştır. Ardından, elde edilen çözeltiye sıvı formda bulunan susuz SnCl₄ (1.0 mmol) damla damla ilave edilmiştir. Karışım homojen hale geldikten kısa bir süre sonra üzerine 5.0 mL 2.0 M NaOH çözeltisi eklenmiştir. Karıştırma işlemi bir saat boyunca ısıtma olmaksızın devam etmiştir. Nanoküplerin daha iyi bir şekilde çökmesi için sentezler bir gün boyunca karanlık kuru bir ahşap dolap içerisinde bekletilmiştir. Ardından, nanoküpleri içeren çözeltiler temiz bir santrifüj tüpüne aktararak ayırma işlemlerinin hızlandırılması amacıyla 3000 rpm'de 5.0 dakika santrifüjlenmiştir. Üst faz dökülerek tüpün dibinde kalan pembe renkli çökelti, reaksiyon ortamında bulunan safsızlıkların giderilmesi amacıyla deiyonize su ve etanol kullanılarak yıkanmıştır. Son olarak, yıkanan çökeltilerin kurutulması için yaklaşık bir gün boyunca 55°C'de etüvde bekletilmiştir. Kurutma işlemlerinin ardından pembe renkli katı sorbent elde edilmiştir (Şekil 3.6). SEM, XRD ve FT-IR cihazları kullanılarak sentezlenen nanosorbentin morfolojisi ve kimyasal bağları gibi çeşitli özellikleri araştırılarak sentezlenen yapılar doğrulanmıştır.



Şekil 3.6 Stokiometrik birlikte çöktürme tekniği ile hazırlanan CoSn(OH)₆ nanoküplerin kurutma sonrası görüntüsü

3.5.2 CoSn(OH)₆ Nanoküp Esaslı Önderiştirme Yönteminin Deneysel Prosedürü

Standart/numune çözeltisi (40 mL) üzerine 0.75 mL pH 6.0 tampon çözeltisi ve 20 mg CoSn(OH)₆ nanoküp ilave edilmiştir. Sorbentin etkili bir şekilde numune boyunca dağıtılabilmesi için 30 s vorteks işlemi gerçekleştirilmiştir. Nanoküplerin numune çözeltisinden hızlı bir şekilde ayrılması için örnekler 3000 rpm’de 5.0 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Nanoküp üzerine adsorbe olan kurşun iyonları, 75 µL 4.0 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak desorbe edilmiştir. Asidik fazın ayrılmasını hızlandırmak için örnekler 3000 rpm’de 5.0 dakika santrifüjlenmiştir. Asidik faz AAAS sistemine gönderilerek kurşun için absorbands değerleri ölçülmüştür. Şekil 3.7 ile yöntemin deneysel gösterimi sunulmuştur.



Şekil 3.7 CoSn(OH)₆-NK esaslı önderiştirme stratejisinin şematik gösterimi

3.5.3 Deniz Suyu Örneklerinin Hazırlanması

Bu tez kapsamında, TÜBİTAK 119Z846 numaralı “Horseshoe Adası’ndaki Çevresel Örneklerde Organik/İnorganik Kirleticilerin, Değerli Metallerin ve Radyoaktif Elementlerin Önderiştirme Yöntemleri ile Birleştirilmiş Kromatografik ve Spektroskopik Yöntemler Kullanılarak Yüksek Doğruluk ve Duyarlılıkta Tayinleri” isimli proje kapsamında Antarktika Kıtası’ndan temin edilen deniz suları kullanılmıştır. Bu amaçla, HS-D-9 ve HS-D-25 olarak isimlendirilen iki farklı deniz suyu örneği yöntemin doğruluğunun ve güvenilirliğinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Deniz suyu örneklerinden 30 mL alınarak 1.0 L’ye deiyonize su ile seyreltilmiştir. Numunelerin içerisinde bulunan kurşun miktarının doğru bir şekilde

değerlendirilmesi için matriks eşleştirme kalibrasyon stratejisi kullanılmıştır. Tüm deniz suyu numuneleri deneylerden önce 4.0°C’de polipropilen şişelerde saklanmıştır. Ekstraksiyon işleminde kullanılan tüm çözeltiler taze olarak hazırlanarak gün içerisinde kullanılmıştır.

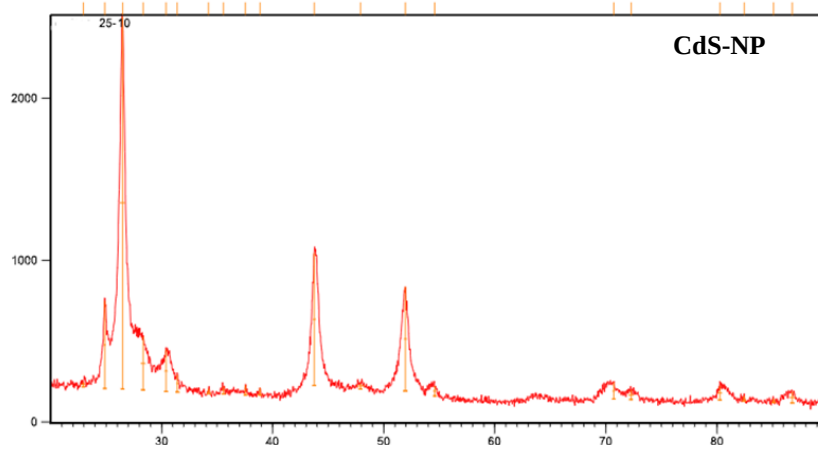


4.1 CdS Nanoparçacık Esaslı Önderiştirme Yöntemi ile YKT-AAAS Sisteminde Bakır Tayini için Karakterizasyon, Optimizasyon ve Validasyon Çalışmaları

Tez kapsamında yapılan ilk çalışmada, bakır analitinin CdS nanoparçacık esaslı önderiştirme işlemi sonrası YKT-AAAS sisteminde eser seviyelerde yüksek duyarlılıkta tayin edilebilmesi için analitik bir yöntem geliştirilmiştir. Bu kapsamda, tampon çözelti pH'ı ve miktarı, sorbent miktarı, karıştırma ve desorpsiyon koşullarını içeren çeşitli parametreler tek değişkenli optimizasyon yaklaşımı kullanılarak değerlendirilmiştir. Her bir parametre üç tekrarlı olacak şekilde çalışılmıştır. En yüksek ortalama absorbans değeri ve standart sapmaya göre optimum deneysel koşul belirlenmiştir. Numune akış hızı ve yakıt akış hızı gibi çeşitli cihaz parametreleri sürekli sinyal izleme modu kullanılarak hedef analit için en yüksek absorbans değerinin sağlanabilmesi için cihaz üzerinde manuel olarak optimize edilmiştir. Çalışma, 2023 yılının Ocak ayında “Journal of Food Composition and Analysis” isimli dergide “*Microwave assisted effective synthesis of CdS nanoparticles to determine the copper ions in artichoke leaves extract samples by flame atomic absorption spectrometry*” başlığı ile yayınlanmıştır [222].

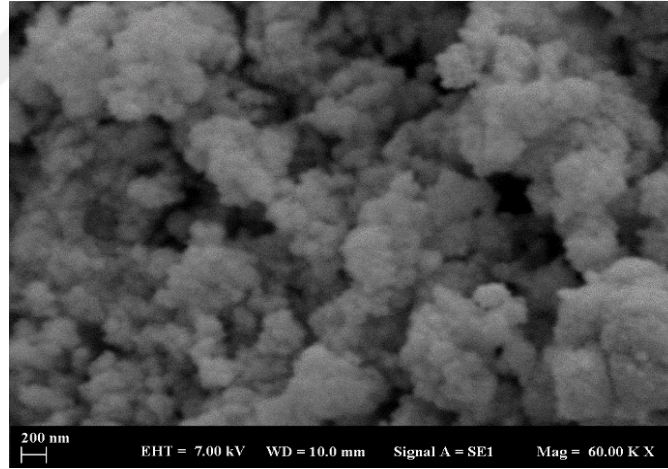
4.1.1 Sentezlenen CdS Nanoparçacıkların Karakterizasyon Çalışmaları

CdS nanoparçacıkların kristal yapısı X-ışını kırınım modeli kullanılarak araştırılmıştır. Sentezlenen CdS nanoparçacıkların XRD modeli Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Buna göre, XRD modelinde, $2\theta=26.47^\circ$, 43.74° ve 51.92° değerlerinde görülen belirgin ve geniş tepe noktaları CdS nanoparçacıklara ait karakteristik kırınım pikleri ile ilişkilendirilmiştir. Bu bulgular literatürdeki raporlanan diğer XRD görüntüleri ile karşılaştırılmıştır. Buna göre, sonuçların literatürde yer alan veriler ile uyumlu olduğu ve CdS nanoparçacıkların kübik formda yani çinkoblend yapıda olduğu doğrulanmıştır [225]–[227].



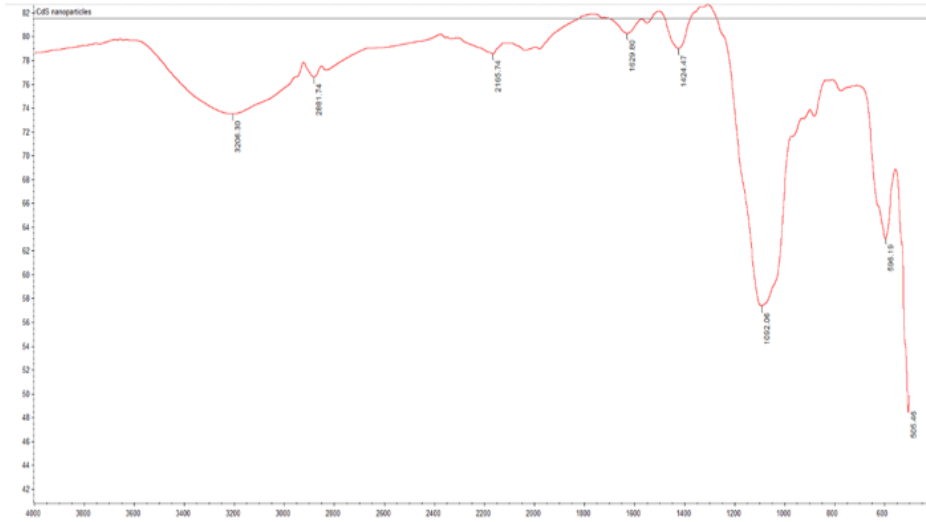
Şekil 4.1 CdS nanoparçacıklara ait XRD görüntüsü

Sentezlenen CdS nanoparçacıkların yüzey morfolojisi SEM cihazı ile incelenmiştir. CdS nanoparçacıkların morfolojisi, sentez sürecinden önemli ölçüde etkilenmekte ve bu kapsamda farklı yapılar elde edilebilmektedir. Şekil 4.2’de gösterildiği gibi CdS nanoparçacıkların yüzey morfolojisi, basınç altında mikrodalga destekli ısı kontrollü sentez kullanıldığında nano boyutlu homojen bir yapı göstermiştir.



Şekil 4.2 Mikrodalga destekli sentez kullanılarak elde edilen CdS nanoparçacıklara ait SEM görüntüsü

FT-IR, hedef malzemelerin kimyasal bağlarını ve moleküler yapılarını değerlendirmek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Şekil 4.3 ile gösterilen FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3206 cm^{-1} O-H gerilmesi ile ilişkilendirilmiştir. Bu durum, sorbent yüzeyindeki nemin varlığından kaynaklanmaktadır. Spektrumdaki pikler literatür bulguları ile benzerlik göstermektedir. Buna göre, 596 cm^{-1} civarında elde edilen pik, karakteristik Cd-S bağına atıfta bulunmaktadır [228].



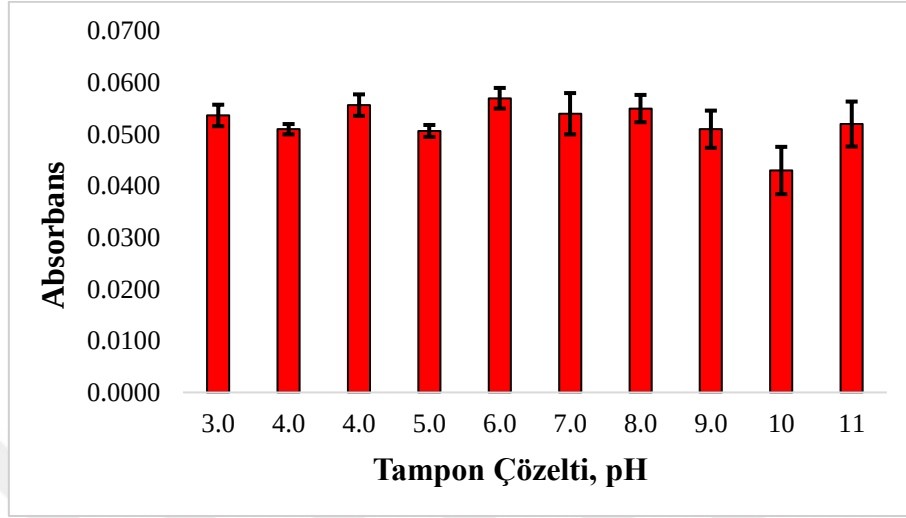
Şekil 4.3 CdS nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu

4.1.2 CdS Nanoparçacık Esaslı Önderiştirme Prosedürünün Optimizasyon Çalışmaları

4.1.2.1 pH Etkisi

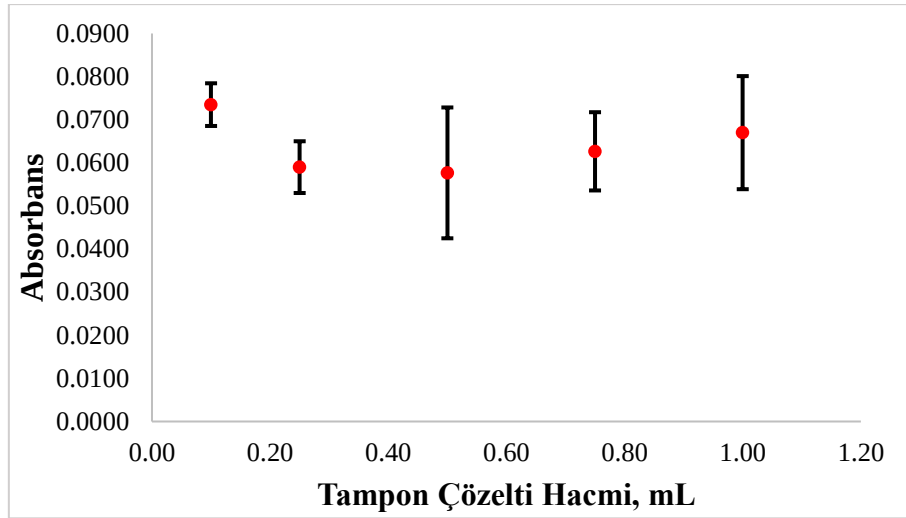
KFE yöntemlerinde, sorbent yüzeyinin yük yoğunluğu ve nanosorbentin yüzeyinde bulunan iyonik ve fonksiyonel gruplar, analit ile sorbent arasındaki etkileşimler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Numune çözeltisinin pH değeri nanosorbentin yüzey yükünü değiştirerek ekstraksiyon geri kazanımını ve analitin kimyasal formunu etkileyen ana parametrelerden birisidir [229]. Dahası, nötr veya daha düşük pH değerlerinde, ağır metaller katyonik durumdadır ve suda daha fazla çözünür ve hareketli olma eğilimi sergilerler. Öte yandan, daha yüksek pH değerleri oksidasyon durumunu etkilemekte ve hidroksitlerin ve diğer anyonların oluşumunu desteklemektedir [162]. Bakırın sulu bir çözeltide Cu(II) , Cu(OH)^+ , Cu(OH)_2 ve Cu(OH)_3^- gibi çeşitli formlarda bulunabileceği bilinmektedir. Ayrıca Cu(II) , ortam pH değeri 6.0'dan düşük olduğunda baskın ana türdür [230]. Bu doğrultuda, ekstraksiyon verimliliği üzerindeki pH etkisi, pH 3.0-11 aralığında tampon çözeltileri kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu sebeple, Cu(II) 'nin baskın tür olabilmesi ve diğer bakır formlarının etkilerinin elimine edilebilmesi amacıyla ortam pH'sının 6.0'dan daha yüksek olduğu koşullar tercih edilmemiştir. Şekil 4.4 gösterildiği üzere en yüksek absorbans değerleri Cu(II) baskın tür olduğu $\text{pH} < 6.0$ olduğu koşullarda elde edilmiştir. Deney sonuçlarına göre, pH 3.0-6.0 aralığında

elde edilen sonuçlar arasında önemli bir farklılık gözlemlenmemiştir. En düşük %BSS değerine sahip olan pH 4.0, ideal pH değeri olarak seçilmiş ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmıştır.



Şekil 4.4 CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için tampon çözelti pH'ının optimizasyonu (n=3) (DeneySEL Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 1.0 mL tampon çözeltisi, 20 mg sorbent, 0.20 mL 14.4 M HNO₃)

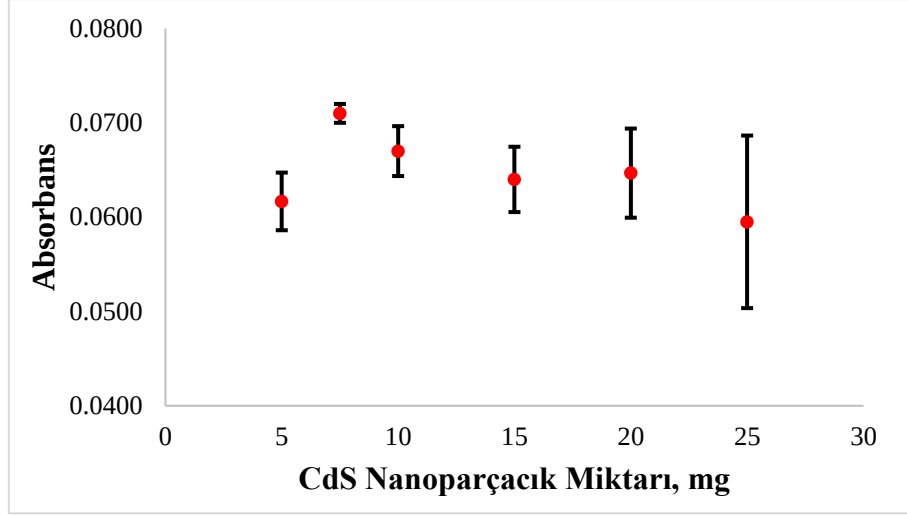
Optimum pH değeri belirlendikten sonra, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 ve 1.0 mL tampon hacimleri test edilmiştir. Şekil 4.5'te tampon hacminin ekstraksiyon etkinliği üzerine olan etkisini göstermektedir. Buna göre, 0.10 mL tampon hacmi ile en yüksek ekstraksiyon verimi ve en düşük %BSS elde edilmiştir. Sonuç olarak, 0.10 mL pH 4.0 tampon çözeltisi ile optimizasyon çalışmalarına devam edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.5 CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için tampon çözelti hacminin optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, pH 4.0 tampon çözeltisi, 20 mg sorbent, 0.20 mL 14.4 M HNO₃)

4.1.2.2 Sorbent Miktarının Etkisi

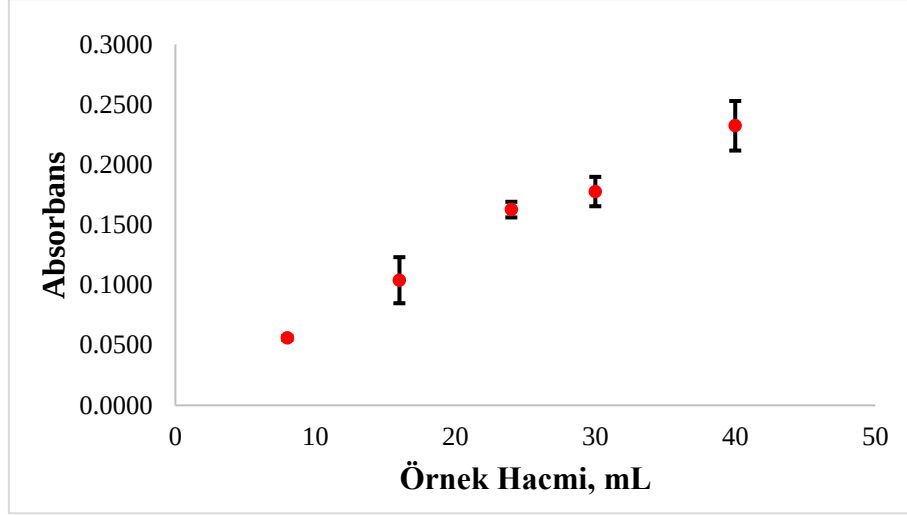
Sorbent miktarı, analitlerin geri kazanımının sağlanmasında çok önemli bir role sahiptir. Uygun sorbent miktarı, aşırı sorbent tüketiminden kaçınırken hedef analitlerin tam olarak toplanabilmesi için yeterli olmalıdır [231]. Bu nedenle, CdS nanoparçacık miktarının bakırın ekstraksiyon verimliliği üzerindeki etkisi 5.0-25 mg arasında değişen miktarlar ile araştırılmıştır (Şekil 4.6). En düşük sorbent miktarı olan 5.0 mg, çözeltiden bakır iyonlarının toplanması için yeterli olamamıştır. Sorbent miktarı 7.5 mg'dan daha yüksek olduğunda ise verimli bir faz ayrımı gerçekleşmemiştir. Bu bağlamda, absorbans değerlerinde ve tekrarlanabilirlikte bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyon yüzey alanının azalması, CdS nanoparçacıkların bir araya toplanması veya yetersiz elüsyon ile ilişkilidir. Bu sonuçlara göre sonraki deneyler için 7.5 mg CdS nanoparçacık miktarı optimum olarak seçilmiştir.



Şekil 4.6 CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için sorbent miktarının optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 0.1 mL pH 4.0 tampon çözeltisi, 0.20 mL 14.4 M HNO₃)

4.1.2.3 Numune Hacminin Etkisi

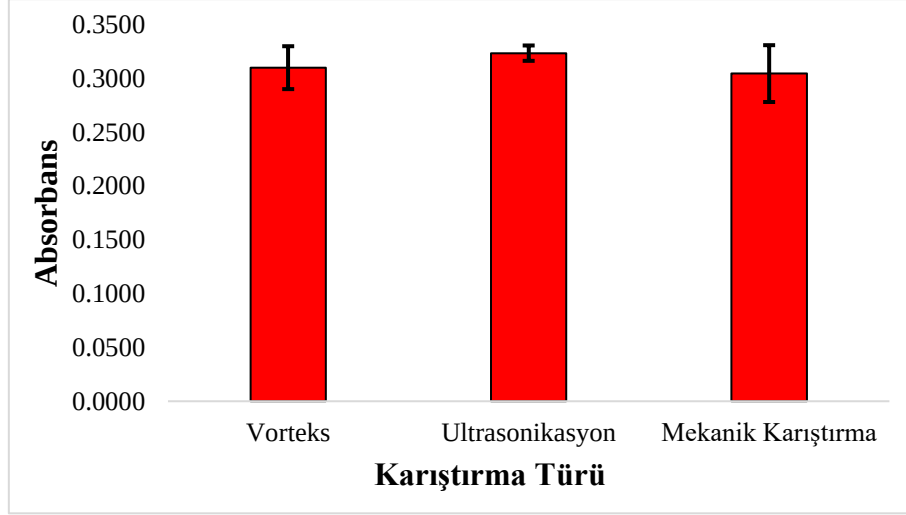
Numune hacminin geliştirilen sistem üzerindeki etkisi, yüksek bir zenginleştirme faktörü elde edilmesi ve analit için maksimum numune hacminin belirlenebilmesi için incelenmiştir. Bu doğrultuda, 7.5 mg sorbent 8.0-40 mL numune hacmi aralığında dağıtılarak optimum koşul değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, numune hacmi 8.0 ve 40 mL arasında absorbans değerlerinde doğrusal bir artış gözlenmiştir (Şekil 4.7). 40 mL numune çözelti hacmi ile tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir ve CdS nanoparçacıklar daha iyi bir şekilde dağılmıştır. Böylece, hedef analit ve sorbent arasında yüksek bir etkileşim oranı elde edilmesi sağlanmıştır. Sonraki çalışmalar için numune hacmi olarak 40 mL tercih edilmiştir. Ayrıca, santrifüj tüp hacmi ve çözeltinin etkin bir şekilde karıştırılması dikkate alınarak 40 mL'den daha yüksek numune hacimleri denenmemiştir.



Şekil 4.7 CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için numune hacminin optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar, 0.10 mL pH 4.0 tampon çözeltisi, 7.5 mg sorbent, 0.20 mL 14.4 M HNO₃)

4.1.2.4 Karıştırma Türünün Etkisi

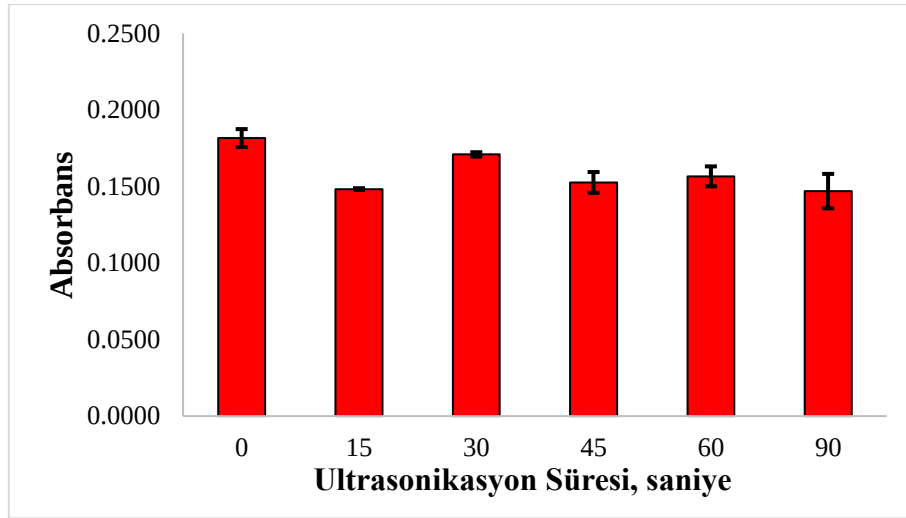
Önderiştirme yöntemlerinde analit ve sorbent arasındaki etkileşimin artırılması için karıştırma türü en önemli faktörlerden birisidir. Karıştırma türünün bakır ekstraksiyonu üzerindeki etkisi vorteks, ultrasonikasyon ve mekanik çalkalama kullanılarak değerlendirildi. Her bir karıştırma türü için 15 saniye karıştırma ile elde edilen absorbans değerleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Elde edilen bulgular doğrultusunda en yüksek absorbans ve tekrarlanabilirliğe sahip ultrasonikasyon optimum karıştırma türü olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8 CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için karıştırma türünün optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 40 mL numune hacmi, 0.10 mL pH 4.0 tampon çözeltisi, 7.5 mg sorbent, 0.10 mL 14.4 M HNO₃)

4.1.2.5 Ultrasonikasyon Süresinin Etkisi

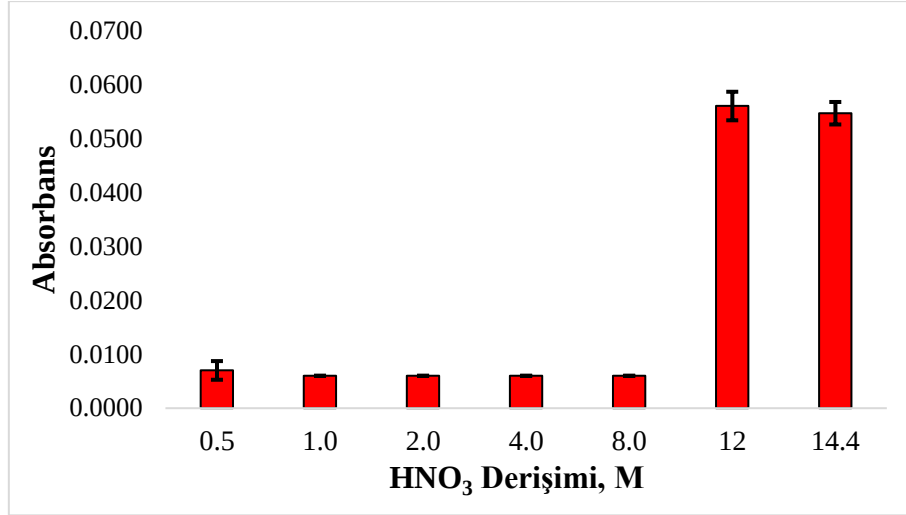
İdeal karıştırma süresi, adsorban ve hedef analitler arasında adsorpsiyon dengesinin kurulmasına yardımcı olduğu için ekstraksiyon verimliliğini artırmaktadır. Bu bağlamda, adsorpsiyon verimini artırmak ve ideal süreyi belirleyebilmek için 0.0-90 saniye arasındaki ultrasonikasyon süreleri incelenmiştir. Şekil 4.9’da gösterildiği gibi, en yüksek ekstraksiyon verimi karıştırma olmadan (0.0 saniye) elde edilmiştir. Fakat sorbentin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak ve analit-adsorban etkileşimini artırmak için bir karıştırma işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, oluşabilecek deneysel hataların azaltılması amacıyla 0.0 ve 30 saniye absorbans değerleri arasındaki 1.06-katlık fark göz ardı edilerek düşük standart sapma ile en yüksek absorbans değerine sahip 30 saniye optimum karıştırma süresi olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9 CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için ultrasonikasyon süresinin optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 40 mL numune hacmi, 0.1 mL pH 4.0 tampon çözeltisi, 7.5 mg sorbent, 0.20 mL 14.4 M HNO₃)

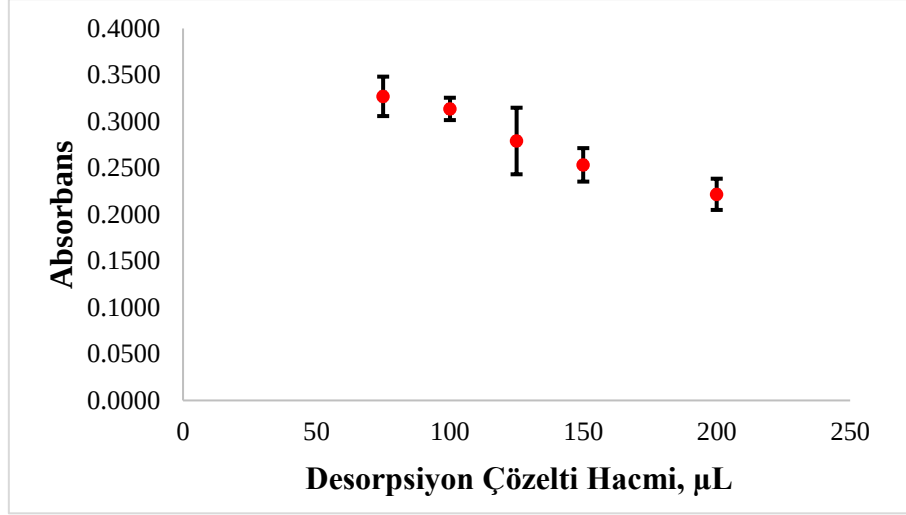
4.1.2.6 Desorpsiyon Koşulları

Uygun elüent derişimi, adsorban yüzeyinden hedef analitin yeterli elüsyonunun sağlanması için oldukça kritik bir öneme sahiptir. Bu sebeple, desorpsiyon çözeltisi olarak seçilen HNO₃ çözeltisinin farklı derişimlerde hazırlanarak (0.5-14.4 M) test edilmiştir. Sonuçlar, Şekil 4.10'da sunulmuştur. HNO₃ derişimi 8.0 M'den daha düşük olduğunda CdS nanoparçacıklar çözünmezken bu değerin üzerinde tamamen çözünmüştür. CdS nanoparçacıkların 8.0 M'den daha düşük derişimlerinde çözünmediği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, 0.5-8.0 M aralığında bakır analitine ait herhangi bir anlamlı sinyal elde edilememiştir. Bu sonuçlara göre, ölçülebilir analitik sinyaller 12.0 ve 14.4 M derişimlerde yüksek desorpsiyon verimi ile elde edilmiştir. Yüksek desorpsiyon kapasitesi ve tekrarlanabilirliği göz önüne alındığından 14.4 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak çalışmaya devam edilmiştir.



Şekil 4.10 CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için HNO₃ derişiminin optimizasyonu (n=3) (Deneyisel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 1.0 mL pH 4.0 tampon çözeltisi, 20 mg sorbent, 0.20 mL HNO₃)

Optimum desorpsiyon çözeltisinin derişimine karar verildikten sonra, en iyi analitik sonuçların elde edilebilmesi amacıyla 50, 75, 100, 200 ve 250 µL 14.4 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak denenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.11’de gösterilmektedir. Seyrelmeye bağlı olarak, desorpsiyon çözeltisinin hacmi arttıkça sonuçlarda bir azalma meydana gelmiştir. En iyi sonuçlar 75 ve 100 µL ile elde edilmiştir. Faz ayrımı daha zor olması ve dolayısıyla tekrarlanabilirliğin azalmasından dolayı 75 µL seçilmemiştir. Ayrıca, 50 µL desorpsiyon çözeltisi kullanıldığında nanoparçacıkların ayrılması oldukça güç olmuştur ve ölçüm için yeterli faz alınamamıştır. Bakır için en yüksek sonuçlar iyi tekrarlanabilirlik ile 100 µL elde edildiğinden optimum hacim olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.11 CdS-NP esaslı önderiştirme yöntemi ile bakır tayini için HNO₃ miktarının optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 40 mL numune hacmi, 0.1 mL pH 4.0 tampon çözeltisi, 7.5 mg sorbent, 14.4 M HNO₃)

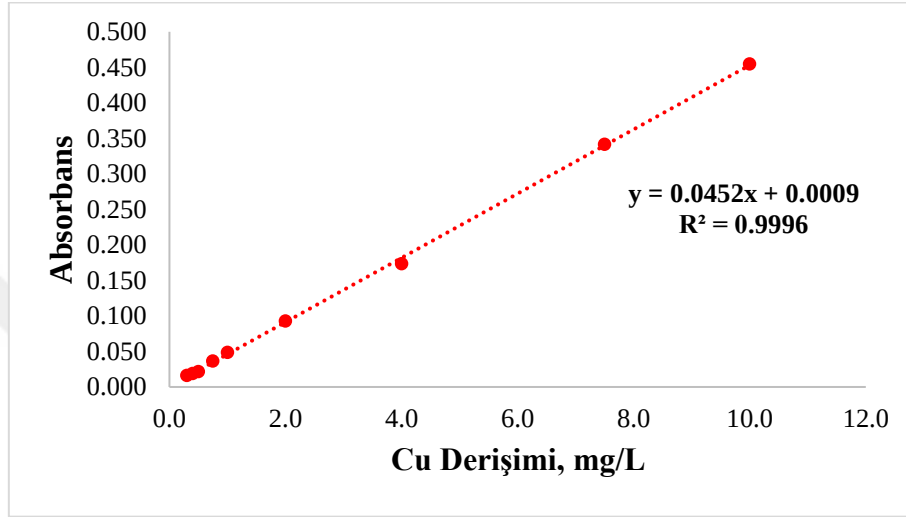
4.1.3 Sistemin Analitik Performansının Belirlenmesi

AAAS sistemin duyarlılığının artırılabilmesi amacıyla deneysel parametreler sistematik olarak optimize edilmiştir. Tablo 4.1’de geliştirilen yeni analitik yöntemin optimum değerleri özetlenmiştir.

Tablo 4.1 CdS-NP esaslı önderiştirme sisteminin optimize edilmiş parametreleri

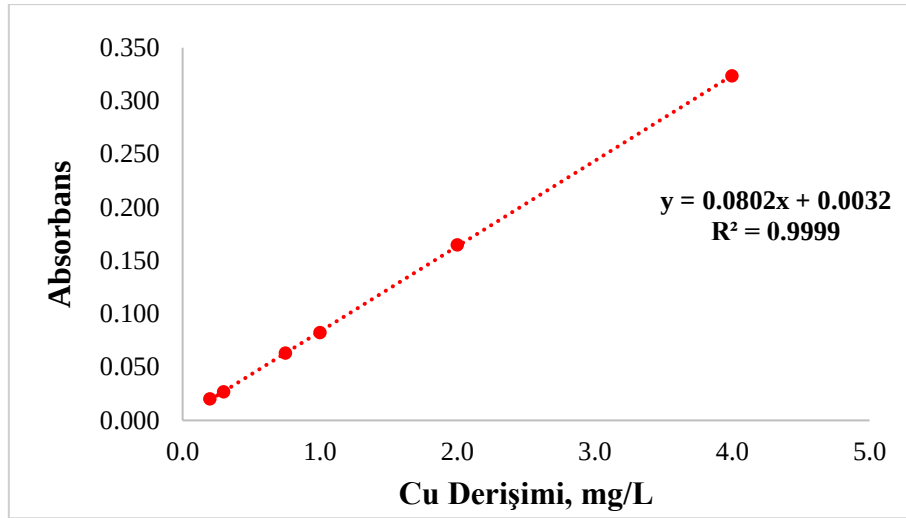
Parametre	Optimum Değer
Örnek Çözelti Hacmi	40 mL
CdS-NP Miktarı	7.5 mg
Karıştırma Türü/Süresi	Ultrasonikasyon/30 saniye
Desorpsiyon Çözelti Derişimi/Hacmi	14.4 M HNO ₃ (%65, v/v) /100 µL
Tampon Çözelti pH/Hacmi	pH 4.0/0.10 mL

Geliştiren sistemin doğruluğu ve analitik performansı GL, TL, %BSS ve doğrusal aralık gibi parametreler yardımıyla değerlendirilmiştir. Bu amaçla, tüm sistemler için kalibrasyon eğrileri ve grafikleri oluşturulmuştur. Kalibrasyon grafikleri oluşturulurken sinyal/gürültü oranının $S/N \geq 3$ olması dikkate alınarak hedef analite standart çözeltiler hazırlanmıştır. Şekil 4.12’de AAAS sisteminde bakır analitine ait elde edilen kalibrasyon doğrusu gösterilmektedir.



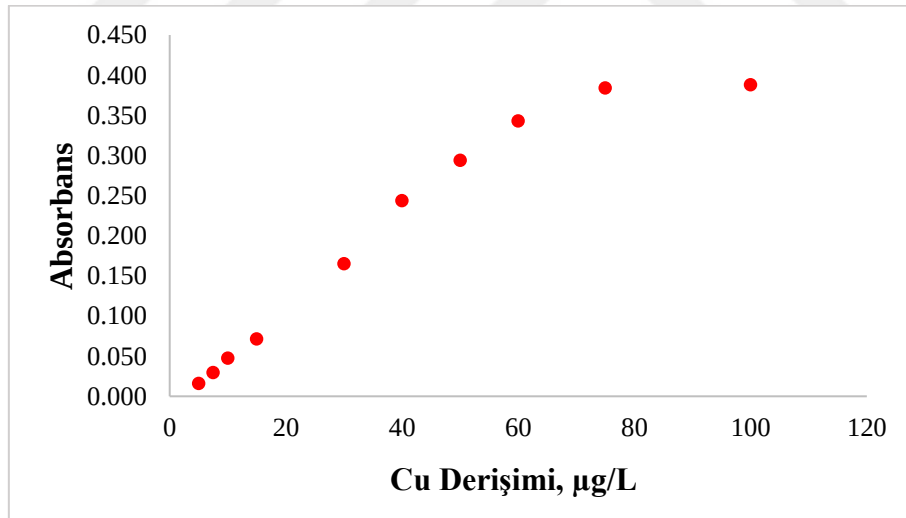
Şekil 4.12 AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon doğrusu

Ardından sistemin duyarlılığının ve hassasiyetinin artırılabilmesi ve düşük tespit limitlerinin elde edilebilmesi için YKT aparatı AAAS sistemi ile birleştirilmiştir. Sistemin analitik performans değerlerinin belirlenmesi için 0.10-5.0 mg/L derişim aralığında standart çözeltiler hazırlandı ve absorbans ölçümleri için YKT-AAAS sistemine gönderilmiştir. Elde edilen kalibrasyon doğrusu Şekil 4.13’de sunulmuştur.

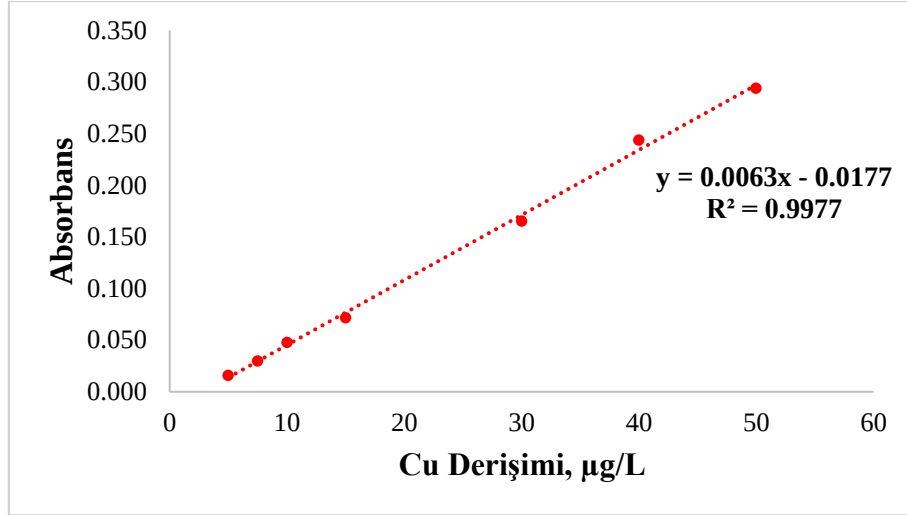


Şekil 4.13 YKT-AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon doğruşu

CdS nanoparçacık esaslı önderiştirme yöntemi, 3.0-200 µg/L derişim aralığında hazırlanan bakır standart çözeltilerine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 5.0 ve 50 µg/L aralığında doğruşsal bir artış meydana gelmiştir. 50 µg/L'den daha yüksek derişimlerde bir eğri elde edilmiştir (Şekil 4.14). Bu sebeple, Şekil 4.15'te gösterilen kalibrasyon doğruşu 5.0-50 µg/L aralığında oluşturulmuştur.

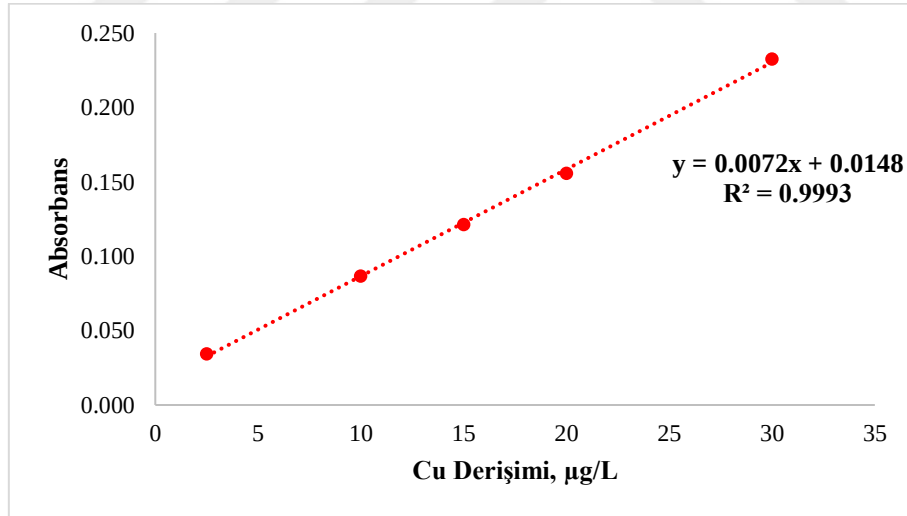


Şekil 4.14 CdS-NP-AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon eğrişi



Şekil 4.15 CdS-NP-AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon doğrusu

Ardından geliştirilen ekstraksiyon yöntemi, YKT-AAAS sistemi ile birleştirilmiştir. İyi bir lineerlik 2.5-30 µg/L derişim aralğında elde edilmiştir (Şekil 4.16). Her sisteme ait sonuçlar Tablo 4.2’de özetlenmiştir. AAAS sisteminin tayin gücündeki artış GL değerlerinin karşılaştırmasına bağılı olarak 162 kat olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.16 CdS-NP-YKT-AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon doğrusu

Tablo 4.2 Cu tayini için incelenen sistemlerin analitik performans değerlerinin karşılaştırılması

Yöntem	GL, (µg/L)	%BSS	Lineer Aralık, (µg/L)	İyileştirme Faktörü
AAAS	115	10.83	300-10000	-
YKT-AAAS	78	3.73	200-4000	1.47
CdS-NP-AAAS	0.82	10.83	5.0-50	140.2
CdS-NP- YKT-AAAS	0.71	8.95	2.5-30	162

4.1.4 Enginar Yaprığı Ekstraktında Geri Kazanım Çalışmaları

Dünyada günlük olarak tüketilen içecekler çay ve kahvedir. Siyah, yeşil ve bitkisel çaylar da dahil olmak üzere çeşitli çaylar yüksek oranlarda tüketilmektedir. Bu tüketim bakır, çinko, mangan ve demir dahil olmak üzere eser miktarda ağır metallerin diyet gereksinimlerine katkıda bulunmasını sağlamaktadır [232]. Enginar yaprağının kardiyovasküler bozukluklar, arterojenik indeks, glikoz ve kolesterol seviyeleri gibi biyokimyasal parametreleri azalttığı bildirilmiştir [233]. Bu sebeple, çay olarak kullanıma sahip enginar yaprağı ekstraktlarının içerisindeki bakır miktarının belirlenebilmesi için gerçek örnek olarak seçilmiştir. Bu kapsamda, CdS-NP-YKT-AAAS yönteminin gerçek örneklerle uygulanabilirliğinin ve güvenilirliğinin doğrulanabilmesi ve numune bileşenlerinin analit sinyali üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi amacıyla geri kazanım çalışmaları enginar yaprağı ekstraktları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune 1 ve Numune 2 olarak adlandırılan iki farklı enginar yaprağı kullanılmıştır. Enginar yaprağı ekstraktlarında ilgilenilen analitin mevcut olup olmadığının belirlenmesi amacıyla kör çözeltilere optimum deneysel koşullar uygulanmıştır. Bu analiz sonucunda elde edilen bulgular, çalışılan numunelerde yöntemin tespit limitlerine göre bakır bulunmadığını göstermiştir. Bu amaçla, Numune 1'e farklı derişimlerde (25, 50, 100 ve 150 µg/L) olacak şekilde bakır standart çözeltisi eklenmiş ve matriks uyumlu bir kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Kalibrasyon doğrusundan elde edilen doğru denklemi ve korelasyon katsayısı (R^2) sırasıyla $y=0.0014x-0.0219$ ve 0.9924 olarak belirlenmiştir. Numune 2 örneklerine derişimi 50 ve 150 µg/L olacak şekilde Cu

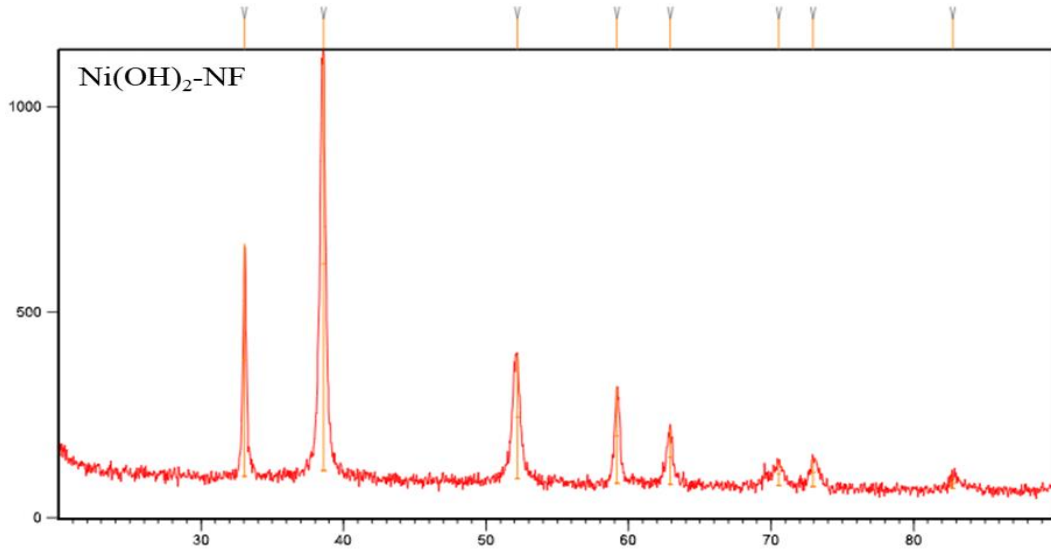
standart çözeltisi eklenmiş ve optimum deneysel koşullar uygulanmıştır. Ardından, Numune 1’den elde edilen kalibrasyon doğrusunun denklemi yardımıyla matriks eşleştirme kalibrasyon yöntemi kullanılarak Numune 2 için yüzde geri kazanım sonuçları hesaplanmıştır. 50 ve 150 µg/L için yüzde geri kazanım değerleri sırasıyla %87±12.6 ve %116.8±3.2 olarak hesaplanmıştır. Yüksek geri kazanım sonuçları, geliştirilen analitik yöntemin farklı gerçek numunelerde yüksek hassasiyet ve doğruluk ile hedef analitin tayin edilebilmesi amacıyla kullanılabileceğini göstermiştir.

4.2 Ni(OH)₂ Nanoçiçek Esaslı Önderiştirme Yöntemi ile Bakır Tayini için Karakterizasyon, Optimizasyon ve Validasyon Çalışmaları

Tez çalışmasının ikinci kısmı, “Nikel esaslı nanoçiçek yapıları kullanılarak bakırın eser seviyelerde tayinine yönelik yüksek doğruluk ve duyarlılıkta analitik yöntem geliştirilmesi” başlıklı, FBA-2021-4725 numaralı proje ile Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje kapsamında yapılan bu çalışma, 2023 yılında “*Environmental Monitoring and Assessment*” isimli dergide “*Nickel hydroxide nanoflower-based dispersive solid-phase extraction of copper from water matrix*” başlığı ile basılmıştır [223].

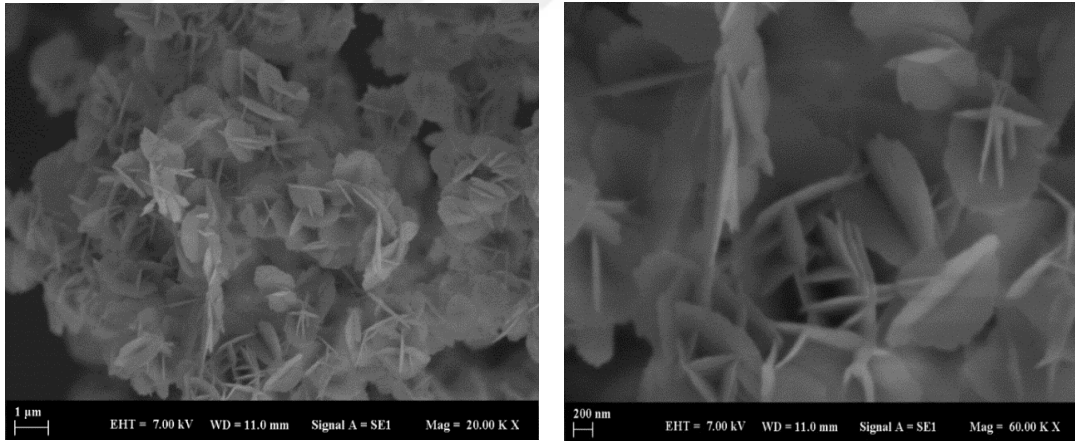
4.2.1 Sentezlenen Ni(OH)₂ Nanoçiçeklerin Karakterizasyon Çalışmaları

XRD hazırlanan nanoyapının kristal yapısını ve tane boyutunu belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Şekil 4.17 ile Ni(OH)₂ nanoçiçeklerin XRD görüntüsü verilmektedir. Kırınım tepe noktaları 2θ değerlerinde 33.05°, 38.61°, 52.20°, 59.16°, 62.92° ve 72.96°’de belirgin geniş tepe noktaları sergilemektedir. Elde edilen bulgular altıgen β-Ni(OH)₂’ye atıfta bulunmaktadır. Ni(OH)₂ nanoçiçeklerin XRD modelleri, literatürde bildirilen bulgularla benzerlik göstermektedir [223].



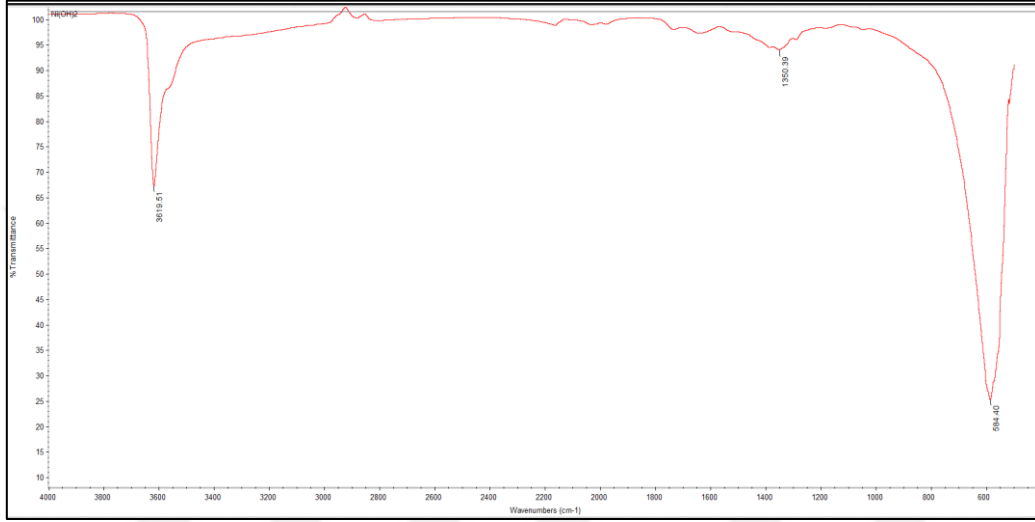
Şekil 4.17 Ni(OH)₂ nanoçiçeklere ait XRD görüntüsü

Kullanılan sentez yöntemi nanoyapıların boyutu ve morfolojisi ile doğrudan ilişkilidir. Sentezlenen Ni(OH)₂ nanoparçacıkların morfolojisi ve yapısı SEM analizi ile incelenmiştir. Ni(OH)₂ nanoparçacıkların SEM görüntüleri, homojen çökeltme yöntemi kullanıldığında nano boyutlu ve çiçek benzeri bir yapının elde edildiğini kanıtlamaktadır (Şekil 4.18) [223].



Şekil 4.18 Ni(OH)₂ nanoyapılara ait SEM görüntüleri

Ni(OH)₂ nanoçiçeklerin kimyasal bağlarının ve moleküler yapısının doğrulanabilmesi ve değerlendirilmesi için FT-IR analiz kullanılmıştır. Bu bağlamda, FT-IR spektrumları 400-4000 cm⁻¹ arasında ölçülmüş ve Şekil 4.19'da sunulmuştur. 3619 cm⁻¹'deki keskin ve dar absorpsiyon bandı, β-Ni(OH)₂'nin karakteristik titreşimini doğrulayan O-H gerilmesiyle ve yaklaşık 594 cm⁻¹ civarında elde edilen absorpsiyon piki Ni-O-H titreşimi ile ilişkilendirilmiştir. FT-IR spektrumları literatür bulguları karşılaştırılarak doğrulanmıştır [234]–[236].



Şekil 4.19 Ni(OH)₂ nanoçiçeklere ait FT-IR spektrumu

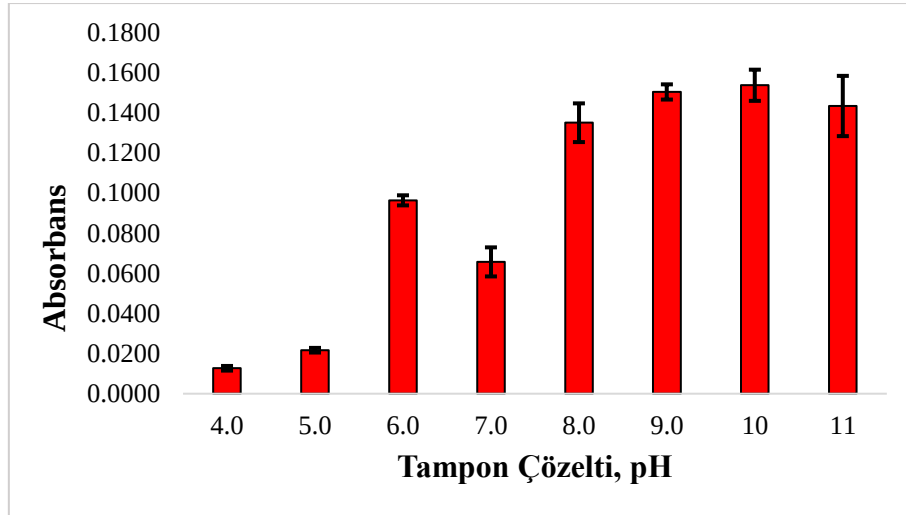
4.2.2 Ni(OH)₂ Nanoçiçek Esaslı Önderiştirme Prosedürünün Optimizasyon Çalışmaları

Ekstraksiyon verimine etki eden deneysel parametreler bakır analiti için en yüksek ekstraksiyon verimliliğinin elde edilebilmesi amacıyla detayı bir şekilde incelenerek optimize edilmiştir. Bu amaçla tampon çözelti pH'sı ve miktarı, nanosorbent miktarı, karıştırma türü ve süresi, desorpsiyon koşulları dahil olmak üzere çeşitli değişkenler incelenmiştir. Optimizasyon çalışmalarında optimum koşul tek değişkenli optimizasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Tüm parametreler üç tekrarlı olarak çalışılmış ve optimum değer en yüksek ortalama absorbans değeri ve standart sapma değerleri göz önünde bulundurularak seçilmiştir.

4.2.2.1 pH Etkisi

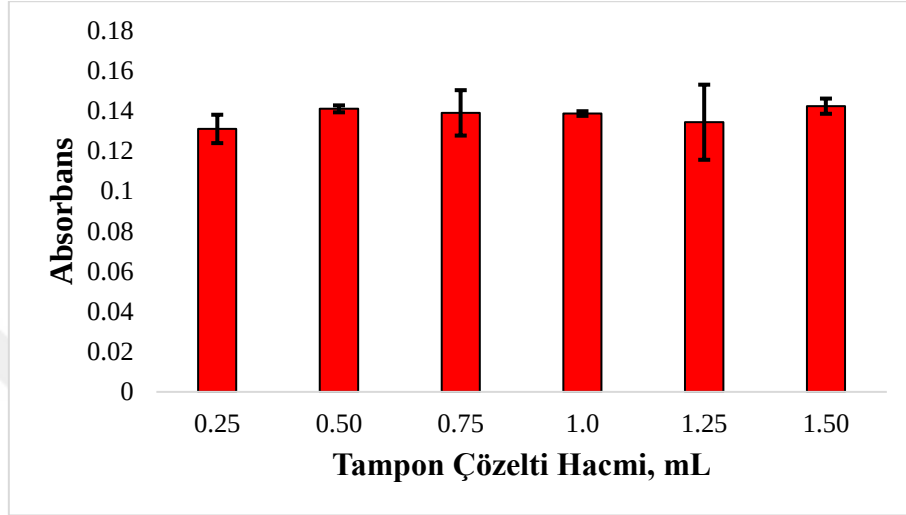
Numunenin/standart çözeltilerin pH'ı, hedef analitlerin adsorpsiyonu ile ilgili en kritik analitik değişkenlerden biridir. pH, metal iyonları ile adsorbanın aktif bölgeleri arasındaki elektrostatik veya moleküler etkileşime yardımcı olabilmektedir. Buna göre, adsorban aktif bölgelerinin protonasyonu veya protosuzlaştırılması ve analitin kimyasal bileşimindeki farklılıklar bu etkileşimlere yol açabilmektedir. Bu nedenle pH, adsorpsiyon verimini artırmada ve olası matriks girişimlerini engellemede önemli bir etkiye sahiptir [217], [237].

Bu çalışmada, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoçiçekler kullanılarak bakırın ekstraksiyon verimliliği üzerinde pH'ın etkisi, pH 4.0-11 aralığında tamponlanmış çözeltiler kullanılarak belirlenmiştir. Sulu bir çözeltide bakır farklı formlarda bulunabilir ve bakır ortam pH değeri 6.0'dan daha düşük olduğu koşullarda ana türdür. Ayrıca, numune çözeltisinde hidroksit iyonlarının varlığı, $\text{pH} > 7.0$ olduğu koşullarda bakır iyonlarının $\text{Cu}(\text{OH})_2$ olarak çökmesine neden olmaktadır [223]. Optimizasyon sonucu elde edilen sonuçlar Şekil 4.20'de gösterilmektedir. Bu optimizasyon adımı, bakır iyonlarının etkili bir şekilde zenginleştirilmesi ve ortamda bulunabilecek diğer bakır türlerinin elimine edilebilmesi amacıyla absorbans değerleri arasındaki fark göz ardı edilerek pH 6.0 değeri optimum olarak seçilmiştir.



Şekil 4.20 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -NÇ esaslı önderiştirme yönteminde tampon çözelti pH değerinin bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3) (DeneySEL Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 1.0 mL tampon çözelti, 7.5 mg sorbent, 200 μL 14.4 M HNO_3)

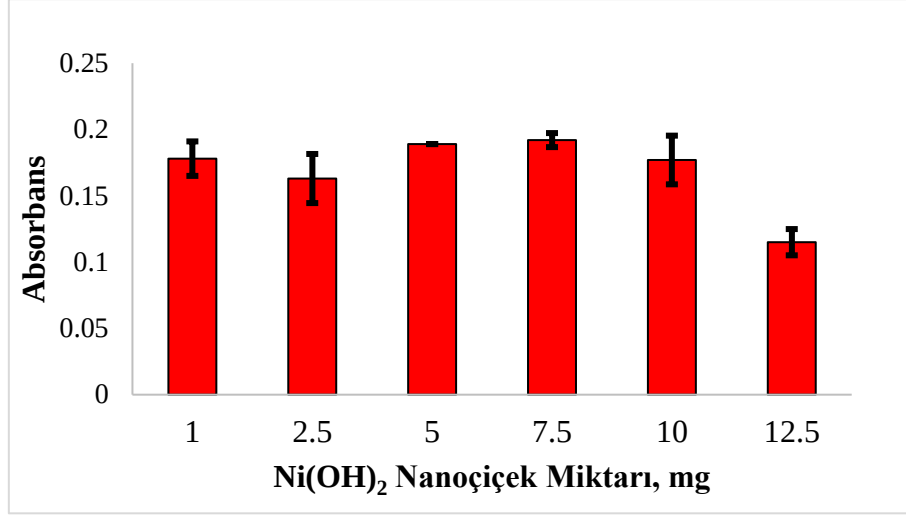
Kullanılan tampon çözeltinin pH değerinin belirlenmesinin ardından, çeşitli tampon hacimleri (0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25 ve 1.50 mL) kullanılarak optimum tampon miktarı araştırılmıştır. Daha düşük bir bağıl standart sapma ile en yüksek absorbans değeri, 0.50 mL pH 6.0 tampon çözeltisi ile kaydedilmiştir (Şekil 4.21). Bu sebeple, 0.50 mL tampon hacmi sonraki deneyler için uygun hacim olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.21 Ni(OH)₂-NÇ esaslı önderiştirme yönteminde tampon hacminin bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, pH 9.0 tampon çözelti, 7.5 mg sorbent, 200 µL 14.4 M HNO₃)

4.2.2.2 Ni(OH)₂ Nanoçiçek Miktarının Etkisi

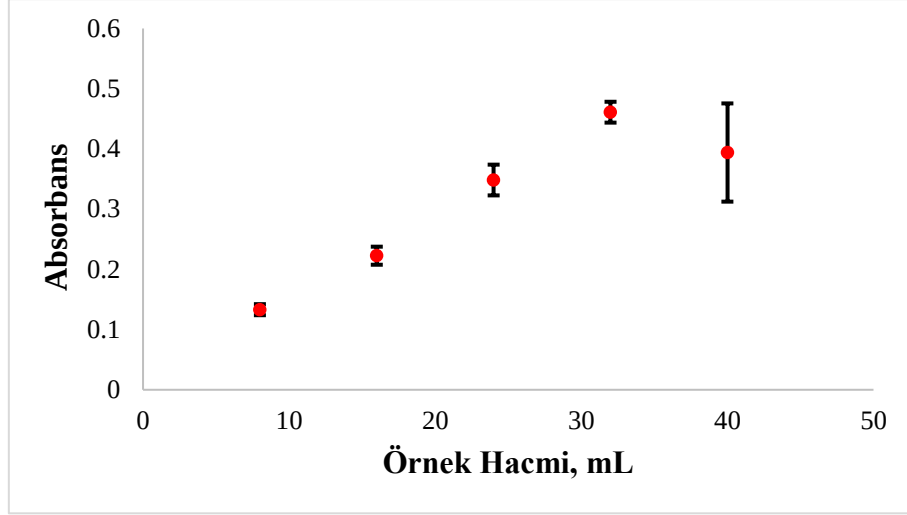
KFE yöntemlerinde kullanılan adsorban miktarı, adsorpsiyon/desorpsiyon süreçlerinde kritik bir öneme sahip temel faktördür. Bu nedenle; 1.0-12.5 mg aralığında farklı sorbent miktarları araştırılmıştır. Şekil 4.22’de açıkça görüldüğü üzere, 7.5 mg’dan daha yüksek sorbent miktarları kullanıldığında ekstraksiyon verimi ve tekrarlanabilirlikte bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durumun nanosorbentin topaklanmasından ve adsorbe edilmiş analitlerin Ni(OH)₂ yüzeyinden yetersiz elüsyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Deneysel verilere göre 5.0 mg sorbent miktarı ile bakır iyonları düşük bir standart sapma ile verimli bir şekilde desorbe edilmiştir. Ek olarak, 5.0 mg’dan daha küçük miktarlarda çözelti içinde dağılmış nanosorbentin verimli bir şekilde toplanması oldukça güçleşmiştir. Bu nedenle, ileri çalışmalar için 5.0 mg nanoçiçek optimum koşul olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.22 Ni(OH)₂-NÇ esaslı önderiştirme yönteminde sorbent miktarının bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 0.5 mL pH 9.0 tampon çözelti, 200 µL 14.4 M HNO₃)

4.2.2.3 Numune Hacminin Etkisi

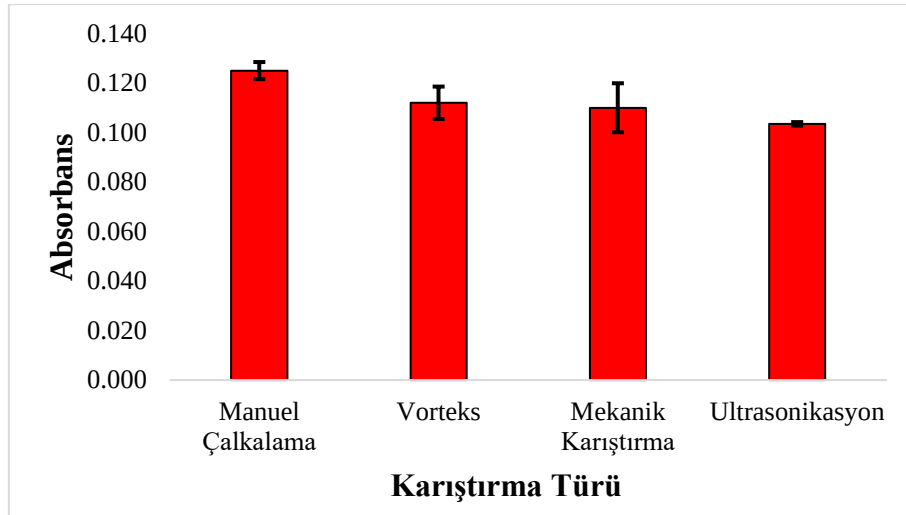
Hedef analit için yüksek zenginleştirme elde edilebilmesi için uygulanabilir en yüksek numune hacmi oldukça önemlidir. Bu bağlamda, 5.0 mg Ni(OH)₂ nanoecekler, 8.0-40 mL aralığında bulunan numune hacimleri içerisinde dağıtılmıştır. Şekil 4.23'te verildiği gibi, bakırın absorbans değerleri 32 mL numune hacmine kadar doğrusal bir şekilde artmıştır. Tekrarlanabilirlik ve ortalama absorbans değeri, dağıtılmış sorbentin toplanmasındaki zorluklar nedeniyle 32 mL'den daha yüksek bir hacimlerde azalmıştır. Ni(OH)₂ nanoecekler 32 mL numune çözeltisinde daha iyi dağılarak bakır iyonları ve sorbent arasında yüksek oranda etkileşim elde edilmesine yardımcı olmuştur. 32 mL numune hacmi ile tatmin edici sonuçlar elde edildiğinden dolayı optimum değer olarak tercih edilmiştir.



Şekil 4.23 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NÇ}$ esaslı önderiştirme yönteminde örnek hacminin bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi ($n=3$) (Deneysel Koşullar: 0.50 mL pH 9.0 tampon çözelti, 5.0 mg sorbent, 200 μL 14.4 M HNO_3)

4.2.2.4 Karıştırma Türünün Etkisi

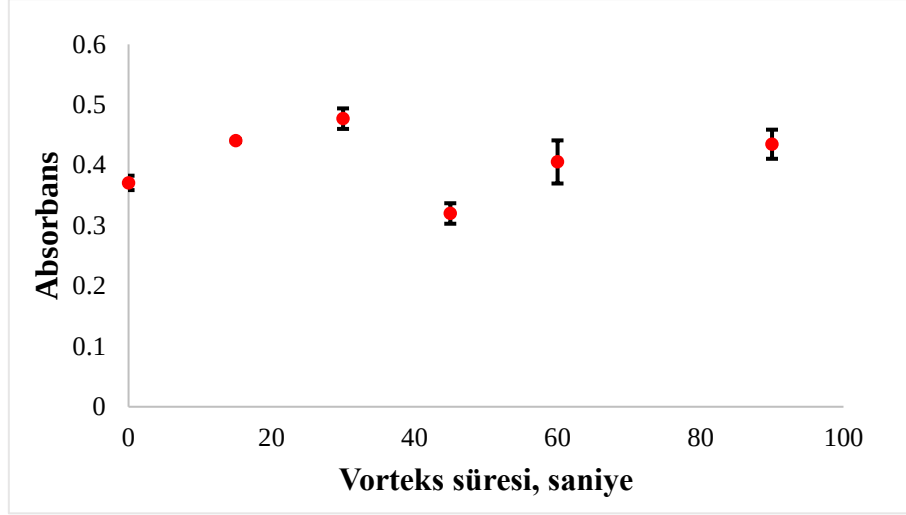
Manuel çalkalama, vorteks, mekanik çalkalama ve ultrasonikasyon gibi çeşitli karıştırma türleri, sorbentin numune çözeltisi boyunca homojen bir şekilde dağılmasını ve ekstraksiyonun etkili bir şekilde gerçekleşmesine yardımcı olabilmesi amacıyla incelenmiştir (Şekil 4.24). En yüksek absorbans değeri manuel çalkalama ile kaydedilmesine karşın geliştirilen analitik prosedürün uygulanabilirliğini zorlaştıracığı ve tekrarlanabilirliği azaltacağı göz önüne alındığında tercih edilmemiştir. Bu nedenle, manuel çalkalama ve vorteks arasındaki absorbans değerlerindeki fark göz ardı edilmiştir. Bu doğrultuda, düşük %BSS ile en yüksek absorbans değerine sahip vorteks optimum olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.24 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NÇ}$ esaslı önderiştirme yönteminde karıştırma türünün bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi ($n=3$) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 0.5 mL pH 9.0 tampon çözelti, 5.0 mg sorbent, 200 μL 14.4 M HNO_3)

4.2.2.5 Karıştırma Süresinin Etkisi

Vorteks karıştırma süresi, adsorpsiyon dengesinin hızlı bir şekilde kurulmasında ve ekstraksiyon işlemi sırasında verimli analit desorpsiyonunun sağlanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Karıştırma süresinin ekstraksiyon verimi üzerinde olan etkisinin belirlenebilmesi için Şekil 4.25 gösterildiği üzere 0.0-90 s arasındaki süreler test edilmiştir. En düşük standart sapma en yüksek ortalama absorbans değeri 30 s ile elde edilmiştir. 30 s'den daha yüksek sürelerde absorbans değerlerinde bir azalış meydana gelmiştir. Bu durum sorbent ve analit arasındaki adsorpsiyon dengesinin yeterince ve etkili bir şekilde kurulamaması ile ilişkilendirilmiştir. 30 s ileri çalışmalar için optimum süre olarak seçilmiştir.



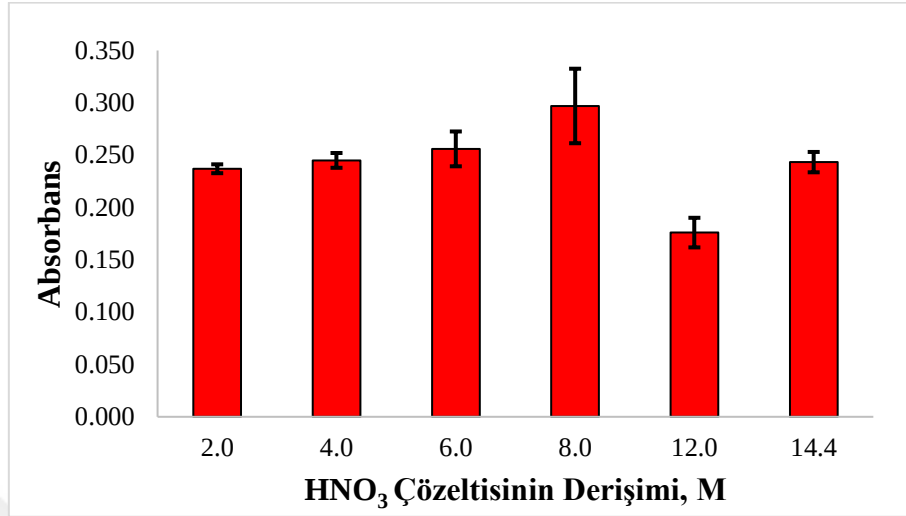
Şekil 4.25 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NÇ}$ esaslı önderiştirme yönteminde karıştırma süresinin bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi ($n=3$) (Deneysel Koşullar: 32 mL numune hacmi, 0.5 mL pH 9.0 tampon çözelti, 5.0 mg sorbent, 200 μL 14.4 M HNO_3)

4.2.2.6 Desorpsiyon Koşulları

KFE yönteminde son adım olarak, tutulan analitleri sorbent yüzeyinden geri kazanmak veya desorbe etmek için uygun bir solvent gerekmektedir. Önderiştirme ilkesine uygun olarak, yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için çok düşük hacimde elüent kullanılmalıdır. Bununla birlikte, analitin adsorbent yüzeyinden etkili bir şekilde desorpsiyonu için elüent hacmi yeterli olmalıdır. Metalik analitler için, analitlerin adsorbent yüzeyine fiziksel veya kimyasal bağlanmasını kırarak kadar güçlü oldukları için elüent olarak genellikle asidik çözeltiler tercih edilmektedir. Ek olarak, hidronyum iyonlarının toplam miktarı asidik ortamda artar ve yüksek hareketlilikleri ile adsorbe edilen analitleri adsorban yüzeyinden uzaklaştırabilir ve değiştirebilirler [238].

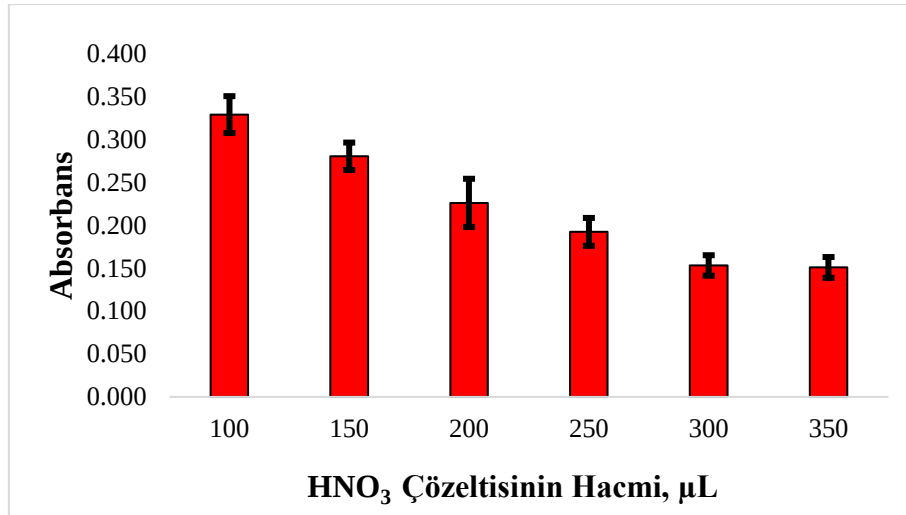
Bu optimizasyon adımına, HNO_3 desorpsiyon çözeltisi olarak seçilmiştir. Bakır iyonlarının desorpsiyonu, HNO_3 çözeltisinin (2.0-14.4 M) çeşitli derişimler kullanılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.26'da verilmektedir. Sonuçlara göre, desorpsiyon verimi 2.0-8.0 M derişim aralığında artış göstermektedir. İyonik kuvvetteki artış, 8.0 M'den daha yüksek nitrik asit derişimlerinde hidronyum iyonlarının aktivitesini azaltır ve metal iyonları ile rekabet etmelerine yol açmaktadır. Bu durumun tekrarlanabilirliğin ve absorbans değerlerinin düşmesine yol açmaktadır. En yüksek ortalama absorbans değeri 8.0

M HNO₃ çözeltisi kullanıldığında elde edilmiştir. Bu sebeple, uygun derişim değeri olarak 8.0 M belirlenmiştir.



Şekil 4.26 Ni(OH)₂-NÇ esaslı önderiştirme yönteminde HNO₃ derişiminin bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3) (Deneysel Koşullar: 32 mL numune hacmi, 0.5 mL pH 9.0 tampon çözelti, 5.0 mg sorbent, 200 µL HNO₃)

HNO₃ derişiminin belirlenmesinin ardından, elüent hacminin desorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisi 100-350 µL aralığındaki hacimler test edilerek değerlendirilmiştir. Seyrelme etkisinden dolayı 100 µL'den büyük elüent hacimlerinde doğrusal bir azalma meydana geldiği gözlemlendi (Şekil 4.27). En yüksek desorpsiyon verimi 100 µL ile elde edilmiştir. Bu nedenle, sonraki adımlar için en uygun hacim olarak 100 µL tercih edilmiştir. Ek olarak, 100 µL'den düşük hacimler enstrümantal ölçüm gerekli olan hacim göz önüne alındığında test edilmemiştir.



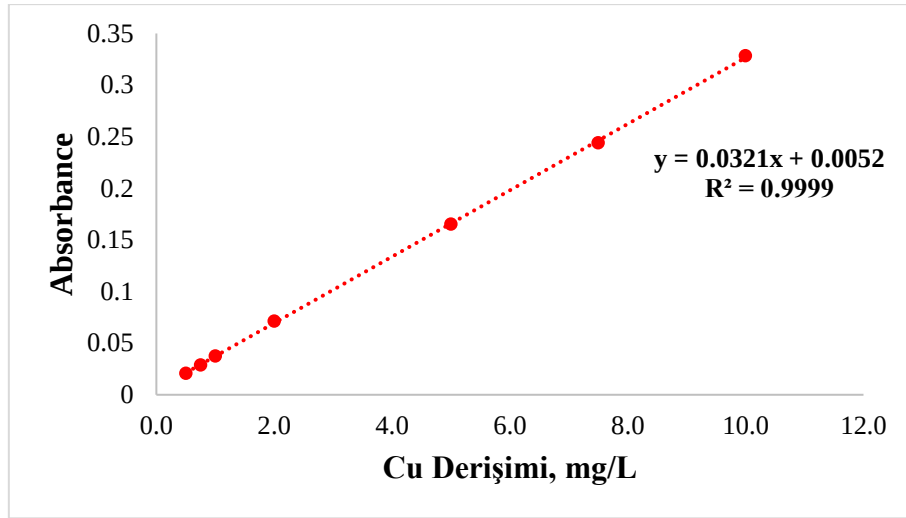
Şekil 4.27 Ni(OH)₂-NÇ esaslı önderiştirme yönteminde HNO₃ miktarının bakır ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3) (Deneysel Koşullar: 32 mL numune hacmi, 0.5 mL pH 9.0 tampon çözelti, 5.0 mg sorbent, 8.0 M HNO₃)

4.2.3 Sistemin Analitik Performansının Belirlenmesi

Ni(OH)₂-NÇ esaslı önderiştirme yönteminin optimum koşullar (Tablo 4.3) altındaki analitik performansı, doğrusallık, kesinlik, tespit limiti ve tayin limiti olmak üzere çeşitli parametreler ile doğrulanarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle bakır analitini içeren sulu standart numuneler 0.2-50 mg/L derişim aralığında hazırlanıp AAAS sisteminde kalibrasyon eğrilerini/doğrularını oluşturmak için kullanılmıştır. AAAS sisteminden elde edilen kalibrasyon doğrusu Şekil 4.28 ile verilmiştir. AAAS sisteminin analitik performans değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

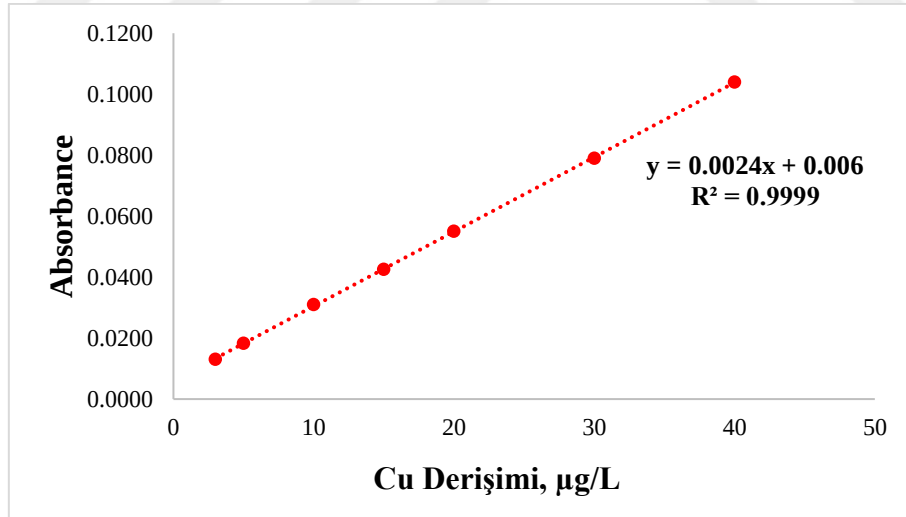
Tablo 4.3 Ni(OH)₂-NÇ esaslı önderiştirme sisteminin optimize edilmiş parametreleri

Parametre	Optimum Değer
Örnek Çözelti Hacmi	32 mL
Ni(OH) ₂ Nanoçiçek Miktarı	5.0 mg
Karıştırma Türü/Süresi	Vorteks/30 saniye
HNO ₃ Derişimi/Hacmi	8.0 M HNO ₃ /100 μL
Tampon Çözelti pH/Hacmi	pH 6.0/0.50 mL



Şekil 4.28 AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon doğrusu

AAAS sistemi geliştirilen Ni(OH)₂ nanoçiçek esaslı önderiştirme yöntemi ile birleştirilmiştir. Bu amaçla, bakır standart çözeltilerine optimum deneysel koşullar uygulanarak bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Elde edilen doğru grafiği 3.0-40 µg /L derişim aralığında iyi bir lineerlik göstermektedir (Şekil 4.29). Geliştirilen yeni ekstraksiyon stratejisi ile AAAS sisteminin tayin limitinde 107.5 katlık bir artış elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.4’de özetlenmiştir.



Şekil 4.29 Ni(OH)₂-NÇ-AAAS sisteminde bakır analitine ait kalibrasyon doğrusu

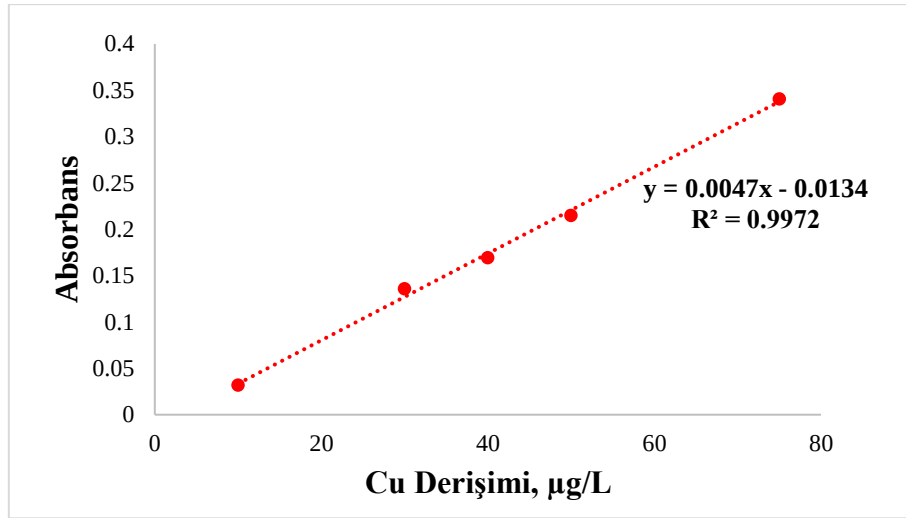
Tablo 4.4 Bakır tayini için AAAS ve Ni(OH)₂-NÇ-AAAS sistemlerinin analitik performanslarının karşılaştırılması

Yöntem	GL, (µg/L)	TL (µg/L)	%BSS	Lineer Aralık	İyileştirme Faktörü
AAAS	143	476	7.40	0.5-10 mg/L	-
Ni(OH) ₂ -NÇ-AAAS	1.33	4.42	8.15	3.0-40 µg/L	107.5

4.2.4 Musluk Suyu Örneklerinde Geri Kazanım Çalışmaları

Gerçek örneklerde geliştirilen yöntemin uygulanabilirliği ve sistemin uygunluğu farklı musluk suyu örnekleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Geri kazanım sonuçları standart ekleme yöntemi ve matris eşleştirme kalibrasyon yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Deneyin başlangıcında örnekler içerisindeki bakır analitinin varlığı kör analiz ile incelenmiştir. Bu kapsamda, TW 1 ve TW 2 olarak adlandırılan iki farklı musluk suyu örneği Ni(OH)₂-NÇ-AAAS yöntemi uygulanarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar su örneklerinin geliştirilen yöntemin tayin limitinin üzerinde bakır iyonları içerdiğini kanıtlamıştır. Bundan dolayı tüm numunelerde kör düzeltme işlemi yapılmıştır. Daha sonra musluk suyu örneğindeki bakır miktarını belirlemek için TW 1 kullanılmış ve standart ekleme yöntemi kullanılarak bakır içeriği 34.6 µg/L olarak hesaplanmıştır. TW 1 numuneleri farklı derişimlerde (10, 30, 40, 50 ve 75 µg/L) bakır standardının eklenmesiyle matris uyumlu bir kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır (Şekil 4.30).

TW 2, bakır derişimi 20 ve 30 µg/L'de olacak şekilde hazırlanmıştır. TW1'den elde edilen kalibrasyon grafiğinin denklemi kullanılarak TW2 numuneleri için yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. TW 2'nin geri kazanım yüzdeleri, 20 ve 30 µg/L için sırasıyla %94.6±1.9 ve %102.9±7.3 olarak bulunmuştu. Elde edilen bulgular farklı musluk suyu numunelerinde eser bakırın doğru ölçümü için geliştirilen yöntemin rutin analizlerde uygulanabilirliğini ve kapasitesini göstermiştir.



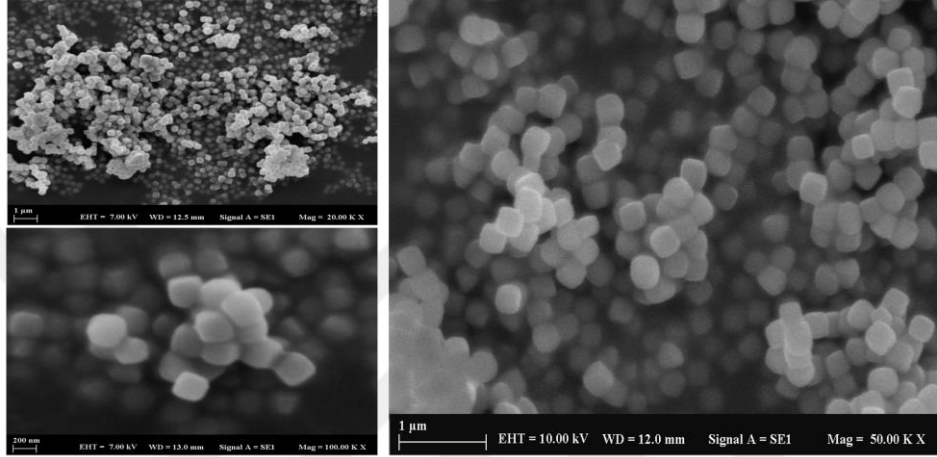
Şekil 4.30 Bakır tayininde Ni(OH)₂-NÇ esaslı önderiştirme yöntemi ile AAAS sisteminde optimum deneysel koşullar altında TW1 ile elde edilen kalibrasyon doğrusu

4.3 CoSn(OH)₆ Nanoküp Esaslı Önderiştirme Yöntemi ile Deniz Suyu Örneklerinde Kurşun Tayini için Karakterizasyon, Optimizasyon ve Validasyon Çalışmaları

Tezin bu kısmında, numune çözeltisinin pH'ı, sorbent miktarı, numune hacmi, karıştırma türü/süresi ve desorpsiyon çözelti derişimi/hacmi gibi çeşitli parametreler yüksek doğruluk ve duyarlılıkta kurşun iyonlarının adsorpsiyonu ve desorpsiyonu gerçekleştirmek için optimize edilmiştir. Her bir deneysel parametre üç tekrarlı olacak şekilde hazırlanmış ve tek değişkenli optimizasyon yaklaşımı kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan deniz suyu örnekleri, TÜBİTAK 119Z846 numaralı ve “Horseshoe Adası’ndaki Çevresel Örneklerde Organik/İnorganik Kirleticilerin, Değerli Metallerin ve Radyoaktif Elementlerin Önderiştirme Yöntemleri ile Birleştirilmiş Kromatografik ve Spektroskopik Yöntemler Kullanılarak Yüksek Doğruluk ve Duyarlılıkta Tayinleri” isimli proje kapsamında Antarktika Kıtası’ndan temin edilmiştir. Bu çalışma, 2023 yılında “*Synthesis of nanocube-shaped CoSn(OH)₆ for the preconcentration of lead in environmental seawater collected from Antarctic region*” başlığı ile literatüre sunulmak üzere yayın haline getirilmiştir.

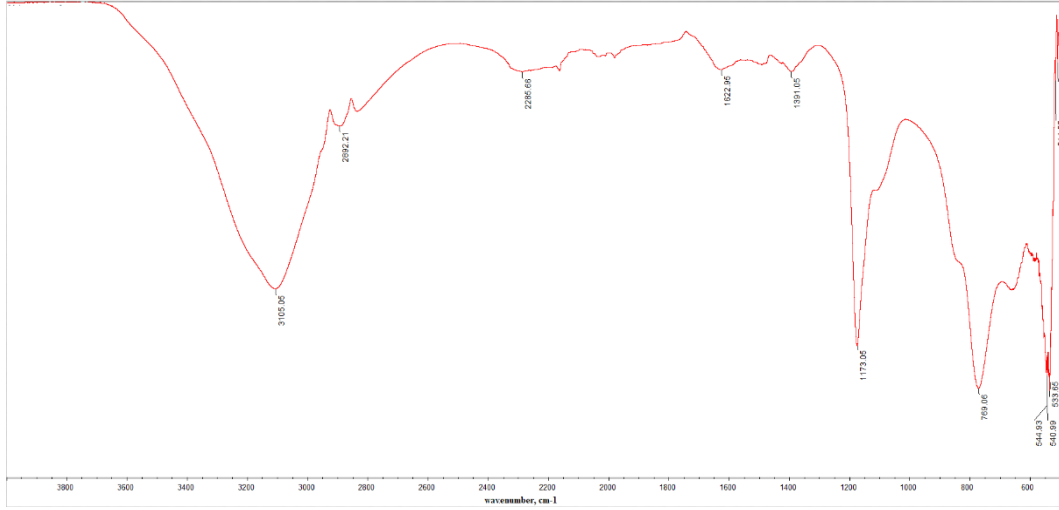
4.3.1 Sentezlenen $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ Nanoküplerin Karakterizasyon Çalışmaları

Bu çalışma kapsamında, oda sıcaklığında birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ nanoyapıları kullanılmıştır. SEM cihazı kullanılarak sentezlenen nanoyapıların morfolojisi araştırılmıştır. Şekil 4.31’de gösterilen görüntüler, hazırlanan nanoyapıların düzgün bir boyut dağılımına ve küp benzeri bir yapıya sahip olduğunu kanıtlamıştır.



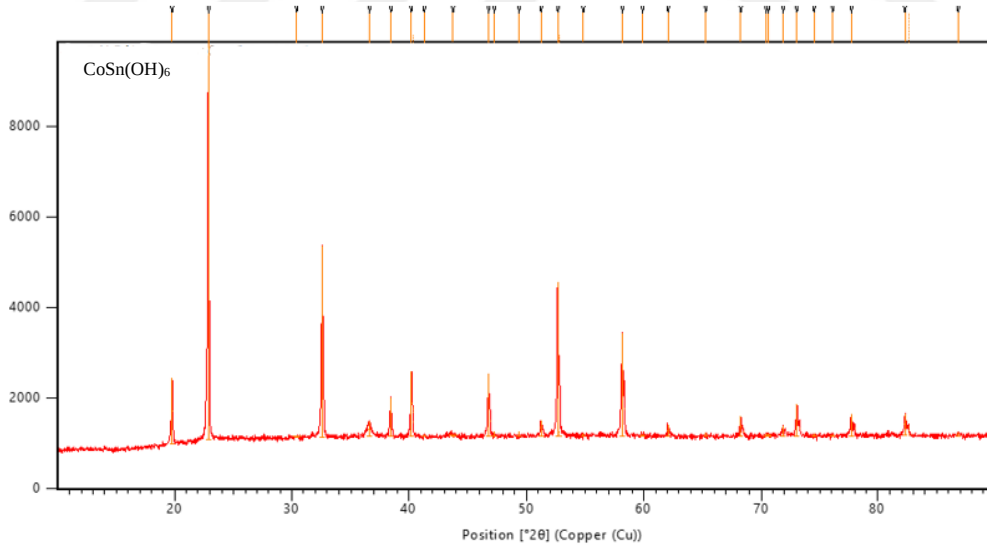
Şekil 4.31 $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ nanoyapılara ait SEM görüntüleri

$\text{CoSn}(\text{OH})_6$ nanoküplerin fonksiyonel gruplarını doğrulamak için FT-IR spektrumları $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında çalışılmıştır. FT-IR spektrumları, Şekil 4.32’de gösterildiği gibi kaydedilmiştir. FT-IR spektrumlarından da anlaşılabileceği gibi, 3105 cm^{-1} ve 1622 cm^{-1} ’de değerlerinde geniş bir bant gözlemlenmiştir. Bu da yapısal O-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Buna göre, yaklaşık 1173 cm^{-1} ve 544 cm^{-1} ’deki karakteristik absorpsiyon tepe noktaları Sn-O ve Sn-OH bantlarına atfedilmiştir. Bulgular, SEM ve FT-IR spektrumlarının literatürde daha önce bildirilen verilerle uyumlu olduğunu göstermektedir [180], [239].



Şekil 4.32 CoSn(OH)₆ nanoküplere ait FT-IR görüntüleri

Sentezlenen nanoküplerin XRD deseni Şekil 4.33’de sunulmuştur. XRD sonuçlarına göre pikler $2\theta=19.78^\circ$, 22.88° , 32.58° , 38.41° , 40.19° , 46.88° , 51.23° ve 58.15° değerlerinde bulunmuştur. Pik konumları CoSn(OH)₆ ile uyumlu olup elde edilen keskin ve güçlü pikler yapıyı desteklemektedir. Buna göre, keskin kırınım tepe noktaları perovskite tipi CoSn(OH)₆ olduğunu kanıtlamıştır. Elde edilen bulgular literatür ile karşılaştırılarak yapı doğrulanmıştır [182], [240].

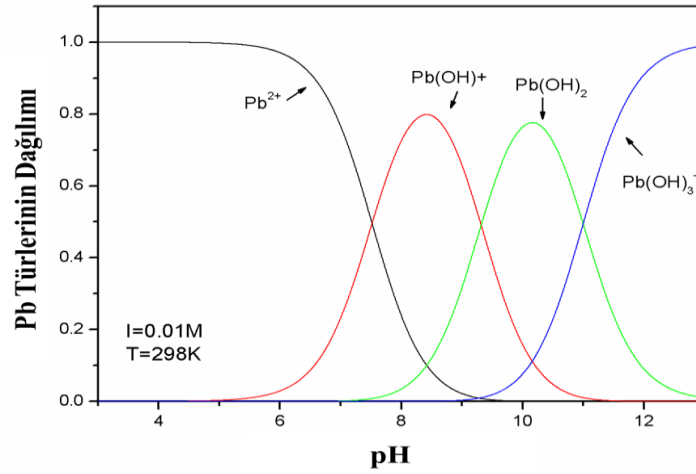


Şekil 4.33 CoSn(OH)₆ nanoküplere ait XRD görüntüleri

4.3.2 CoSn(OH)₆ Nanoküp Esaslı Önderiştirme Yönteminin Optimizasyon Çalışmaları

4.3.2.1 pH Etkisi

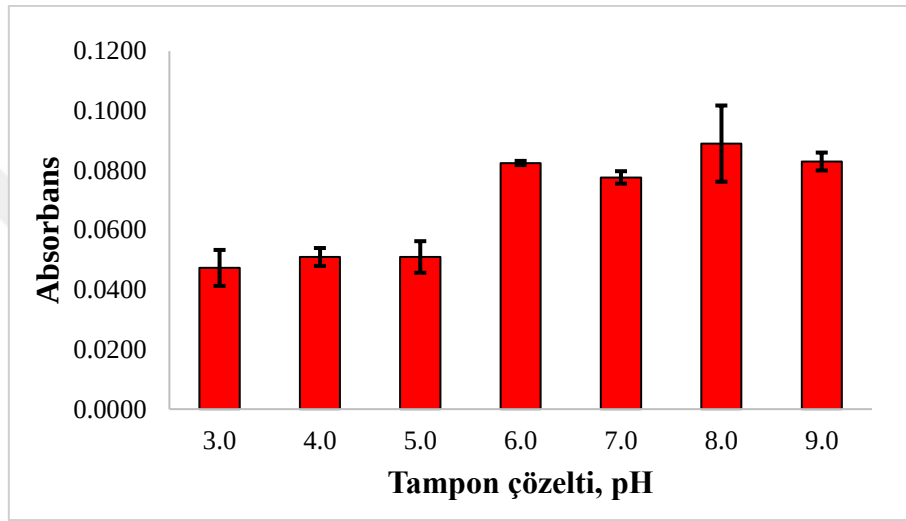
İncelenen örneğin pH değeri önderiştirme yöntemi için oldukça önemli bir parametredir. Bir çözeltinin asitliği, adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Öte yandan, bazik koşullarda bulunan hidroksit iyonları metallerle kompleks yaparak çökmelerine neden olabilir. Kurşun iyonlarının farklı pH değerlerinde Pb^{2+} , $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$ ve $Pb(OH)_3^-$ formlarında bulunduğu bilinmektedir. Şekil 4.34’de görüldüğü üzere pH<6’da, Pb^{2+} baskın türdür [241], [242].



Şekil 4.34 Farklı pH değerlerinde kurşun türlerinin dağılımı [241]

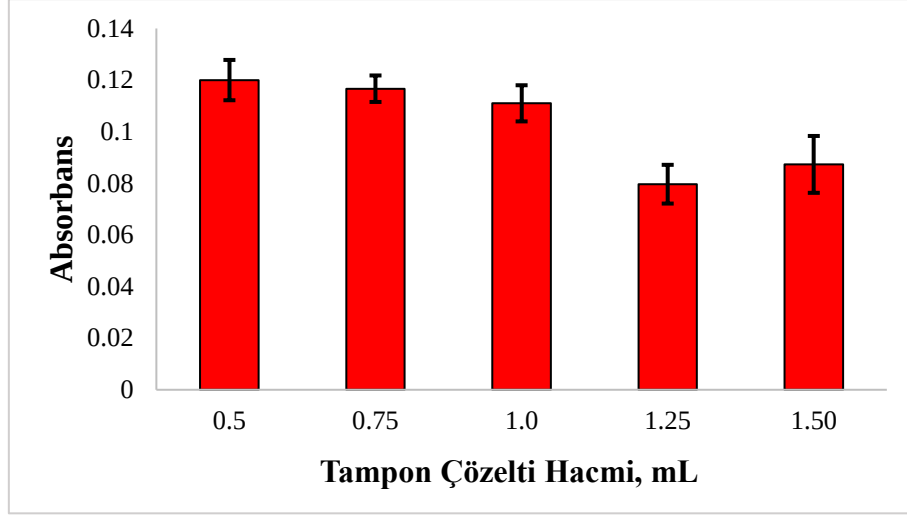
Bu doğrultuda öncelikle numune çözeltisinin pH'ının adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda, farklı pH değerlerinde (pH 3.0-9.0) tamponlanmış çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek absorbans değerleri pH değerinin 6.0'dan daha yüksek olduğu koşullarda elde edilmiştir (Şekil 4.35). Asidik bölgede, nanosorbent ve hedef analit zayıf etkileşim sebebiyle absorbans değerlerinde bir düşüş gözlemlenmiştir. En yüksek sonuçlar pH 6.0 ve pH 8.0'da kaydedilmiştir ve pH 6.0'ın üzerinde tekrarlanabilirliğin azaldığı gözlemlenmiştir. Buna göre, pH 6.0 ve pH 8.0'den elde edilen sinyaller arasındaki 1.08 katlık fark göz ardı edilerek %BSS değerinin %1.0'ın altında olduğu pH 6.0 değeri optimum koşul olarak seçilmiştir.

Sorbent malzemenin ekstraksiyon çıktıları üzerindeki etkisi, pH 6.0'da herhangi bir türde kurşunun çökme olasılığını değerlendirilebilmesi için incelenmiştir. Bu bağlamda, 1.0 mL pH 6.0 tampon çözeltisi kullanılarak sorbentli ve sorbentsiz numune çözeltileri ekstrakte edilmiş ve asidik faz AAAS sistemine gönderilmiştir. pH 6.0'da sorbent olmadan ekstraksiyon için kaydedilen absorbans değerinin, sorbent kullanılarak kaydedilen absorbans sinyaline kıyasla oldukça küçük olduğu tespit edilmiştir. Bu deney sonucunda, elde edilen sinyallerin sorbent tarafından gerçekleştirilen adsorpsiyondan kaynakladığı doğrulanmıştır.



Şekil 4.35 CoSn(OH)₆-NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için tampon çözelti pH'ının optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 1.0 mL tampon çözelti, 30 mg sorbent, 0.20 mL 14.4 M HNO₃)

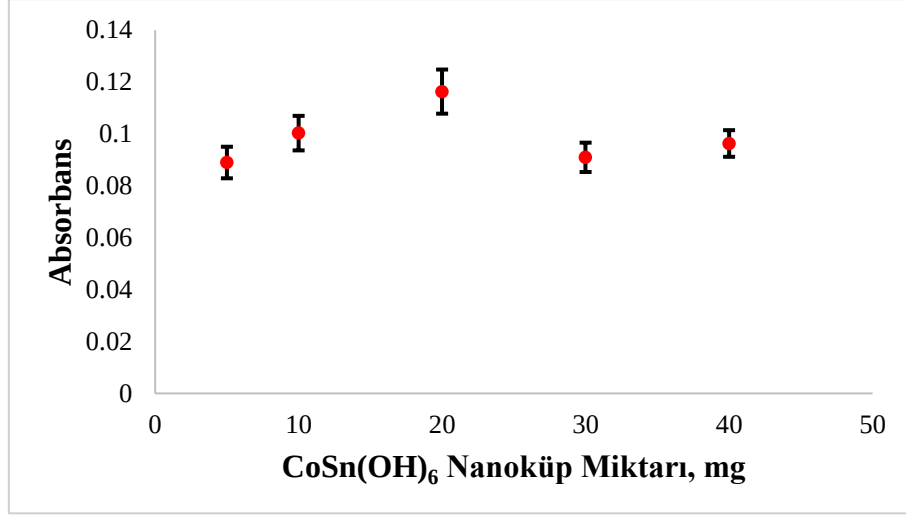
Optimum tampon çözelti pH'ının belirlenmesinin ardından, kullanılacak tampon miktarı 0.50-1.50 mL arasında test edilmiştir. Şekil 4.36'te görüldüğü üzere en yüksek absorbans değeri 0.50 mL ile kaydedilmiştir. Ancak, 0.75 mL ile daha tekrarlanabilir sonuçlar elde edildiğinden için optimum koşul olarak seçilmiştir. Sonuç olarak optimizasyon deneylerine 0.75 mL pH 6.0 tampon çözeltisi kullanılarak devam edilmiştir.



Şekil 4.36 $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ -NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için tampon çözelti miktarının optimizasyonu ($n=3$) (DeneySEL Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, pH 6.0 tampon çözelti, 30 mg sorbent, 0.20 mL 14.4 M HNO_3)

4.3.2.2 $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ Nanoküp Miktarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi

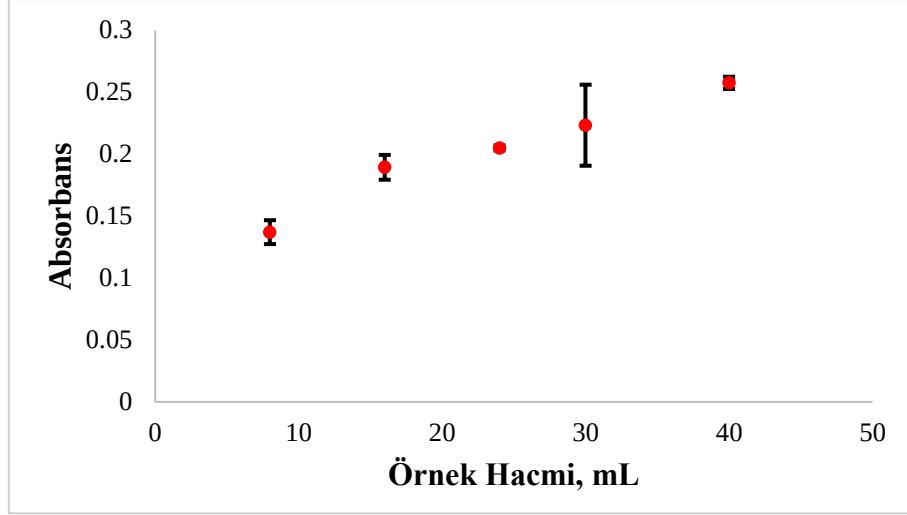
Bu çalışmada, $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ nanoküp miktarının ekstraksiyon verimliliği üzerine olan etkisi 5.0-40 mg sorbentin 8.0 mL kurşun standart çözeltisi içerisinde dağıtılması ile incelenmiştir. 5.0 mg ve 20 mg arasında doğrusal bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum, 20 mg'dan daha düşük miktarların kurşun iyonlarının toplanması için yeterli olmadığını göstermektedir. Daha yüksek miktarlarda ise absorbans değerlerinde ve tekrarlanabilirlikte gözlemlenen düşüş sorbent yüzeyine adsorbe edilen analitlerin yetersiz elüsyonundan kaynaklanmaktadır. Elde edilen bulgular, yüksek adsorpsiyon verimliliğinin 20 mg $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ nanoküp ile sağlandığını doğrulamaktadır (Şekil 4.37). Bu sebeple, 20 mg sorbent miktarı optimum koşul olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.37 CoSn(OH)₆-NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için sorbent miktarının optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 8.0 mL numune hacmi, 0.75 mL pH 6.0 tampon çözelti, 0.20 mL 14.4 M HNO₃)

4.3.2.3 Numune Hacminin Etkisi

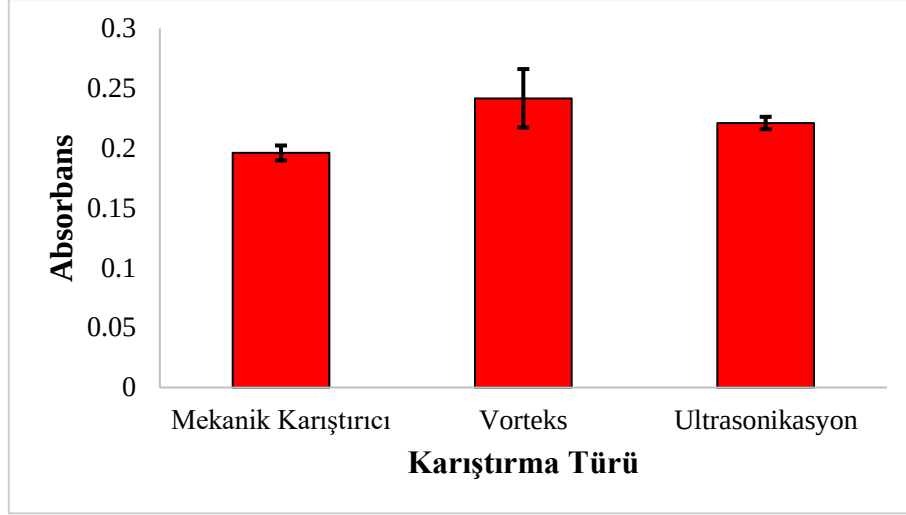
Hedef analit için yüksek bir zenginleştirme faktörü sağlanabilmesi için numune hacminin etkisi geliştirilen yöntem ile incelenmiştir. Önderiştirme ilkesine göre yüksek numune hacmi ve düşük nihai hacim, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesini sağlamaktadır. Bu kapsamda, 20 mg CoSn(OH)₆ nanoküp 8.0-40 mL örnek çözeltisi içerisinde dağıtılarak optimum hacim değerlendirilmiştir. Şekil 4.38’te açıkça görüldüğü üzere absorbans değerleri 40 mL numune hacmine kadar lineer bir şekilde artmıştır. CoSn(OH)₆ nanoküpler, 40 mL numune çözeltisinde daha iyi bir şekilde dağılarak kurşun iyonları ve sorbent arasında yüksek etkileşim elde edilmesine yardımcı olmuştur. 40 mL numune hacmi ile %2.0’den daha düşük %BSS değerleri elde edildiğinden optimum örnek miktarı olarak seçilmiştir. 40 mL’den daha yüksek örnek miktarı dağıtılan sorbentin toplanmasının zorluğu ve santrifüj tüpünün hacmi göz önünde bulundurularak denenmemiştir.



Şekil 4.38 $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ -NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için numune hacminin optimizasyonu ($n=3$) (Deneysel Koşullar: 0.75 mL pH 6.0 tampon çözelti, 20 mg $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ nanoküp, 0.20 mL 14.4 M HNO_3)

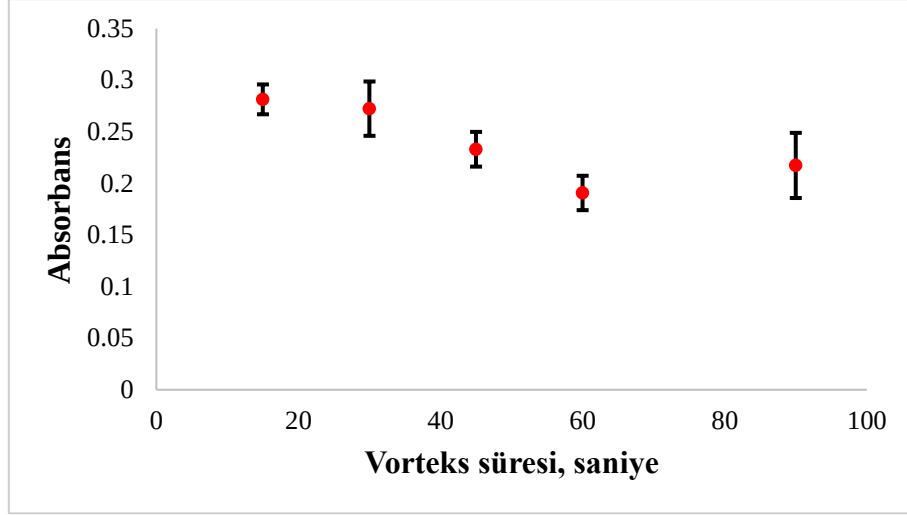
4.3.2.4 Karıştırma Türünün ve Süresinin Etkisi

$\text{CoSn}(\text{OH})_6$ numune çözeltisi boyunca homojen bir şekilde dağılmasını sağlanmak ve analit-sorbent etkileşimini arttırmak için 30 saniye boyunca gerçekleştirilen vorteks, ultrasonikasyon ve mekanik çalkama gibi farklı karıştırma türleri değerlendirilmiştir. Kaydedilen ortalama absorban değerlerine göre, en iyi deneysel sonuçlar vorteks ile elde edilmiştir (Şekil 4.39). Bu sebeple, vorteks optimum karıştırma türü olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.39 CoSn(OH)_6 -NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için karıştırma türü optimizasyonu (n=3) (DeneySEL Koşullar: 40 mL örnek hacmi, 0.75 mL pH 6.0 tampon çözelti, 20 mg CoSn(OH)_6 nanoküp, 0.20 mL 14.4 M HNO_3)

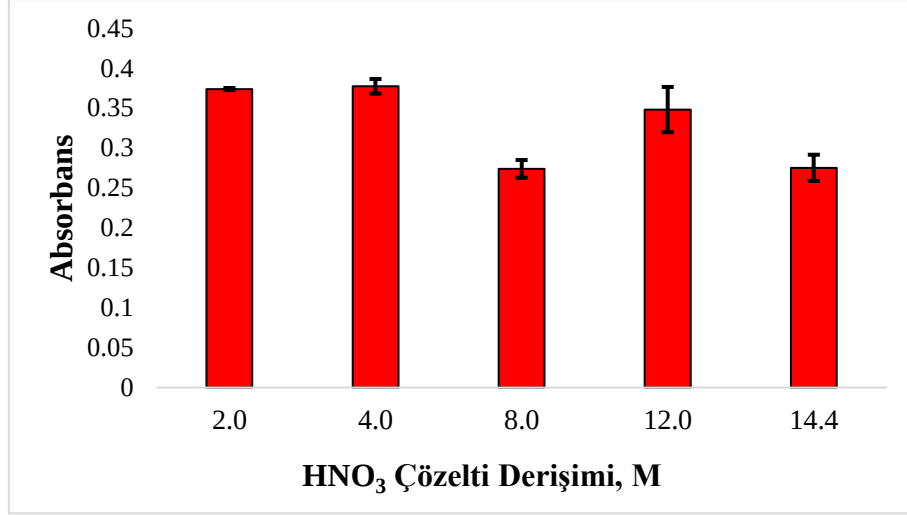
Adsorpsiyon dengesinin hızlı bir şekilde kurulması ve ekstraksiyon işleminin verimli bir şekilde gerçekleşebilmesi için vorteks karıştırma süresi oldukça önemlidir. Analit-sorbent arasındaki optimum temas süresinin belirlenebilmesi amacıyla 15-90 saniye arasındaki çeşitli vorteks süreleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.40'da sunulmuştur. Kaydedilen sonuçlara göre en yüksek absorbans değeri 15 saniye ile elde edilmiştir. Gerçek örneklerdeki adsorpsiyon dengesinin kurulmasında 15 saniyenin yeterli olamayacağı dikkate alınarak 30 saniye ile aralarındaki 1.03 katlık fark ihmal edilmiş ve optimum koşul olarak 30 saniye tercih edilmiştir. Dahası, analit ve sorbent arasındaki adsorpsiyon dengesinin yeterince ve etkili bir şekilde kurulamaması nedeniyle 30 saniyeden yüksek karıştırma sürelerinde absorbans değerlerinde ve tekrarlanabilirliklerde bir düşüş meydana gelmiştir. Sonuç olarak, 20 mg sorbentin 40 mL numune çözeltisi boyunca etkin bir şekilde dağıtılması için 30 saniye vorteks işleminin gerçekleştirilmesi optimum deneysel koşul olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.40 $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ -NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için vorteks süresinin optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 40 mL örnek hacmi, 0.75 mL pH 6.0 tampon çözelti, 20 mg $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ nanoküp, 0.20 mL 14.4 M HNO_3)

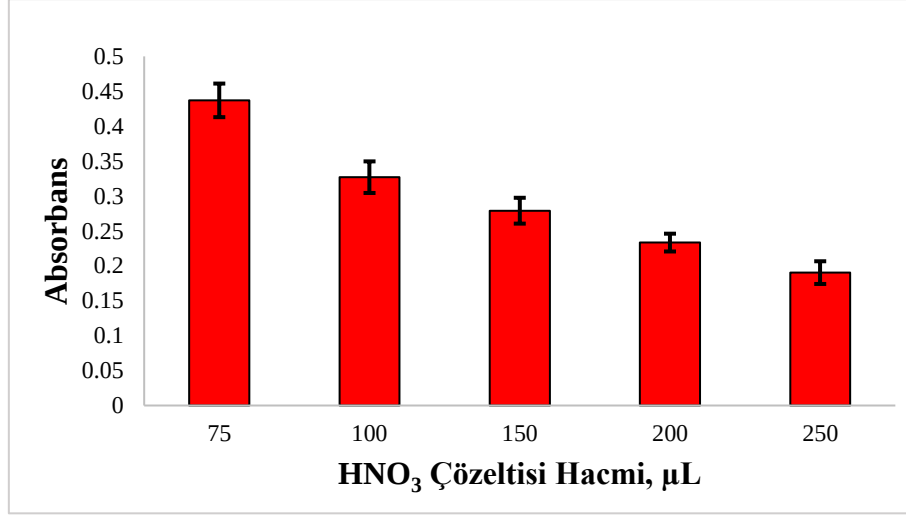
4.3.2.5 Desorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi

Sorbent yüzeyinden hedef analitlerin etkili bir şekilde elüsyonun sağlanması için uygun desorpsiyon çözeltisinin seçilmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada desorpsiyon çözeltisi olarak HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Kurşun iyonlarının desorpsiyonu, farklı derişimlerde HNO_3 çözeltisi (2.0-14.4 M) kullanılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular, 4.0 M'den daha yüksek derişimlerde absorbans değerlerinin ve tekrarlanabilirliğin düştüğü göstermektedir (Şekil 4.41). Bu durum asit çözeltilerinin derişimi artmasıyla birlikte yoğunluğunun ve vizkozite artması sonucu AAAS sisteminin nebülizasyon etkinliğinin azalmasıyla ilişkilidir. En yüksek ortalama absorbans değeri 4.0 M HNO_3 çözeltisi ile elde edildiğinden optimum koşul olarak seçilmiştir.



Şekil 4.41 CoSn(OH)₆-NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için desorpsiyon çözeltisi derişiminin optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 40 mL örnek hacmi, 0.75 mL pH 6.0 tampon çözelti, 20 mg CoSn(OH)₆ nanoküp, 0.20 mL HNO₃)

Ardından, 4.0 M HNO₃ çözeltisinin hacminin hedef analitin desorpsiyonu üzerindeki etkisi 75–250 µL aralığında incelenmiştir. Şekil 4.42 görüldüğü üzere, analitin seyreltilmesiyle birlikte 75 µL 'den yüksek hacimlerinde doğrusal bir düşüş meydana gelmiştir. AAAS sisteminde ölçüm için yeterli hacminin toplanamaması ve faz ayırımındaki zorluklar nedeniyle 75 µL'den daha düşük elüent hacimleri denenmemiştir. Bu sebeple en yüksek absorbans değerinin kaydedildiği 75 µL optimum koşul olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.42 CoSn(OH)₆-NK esaslı önderiştirme yöntemi ile kurşun tayini için desorpsiyon çözeltisi hacminin optimizasyonu (n=3) (Deneysel Koşullar: 40 mL örnek hacmi, 0.75 mL pH 6.0 tampon çözelti, 20 mg CoSn(OH)₆ nanoküp, 4.0 M HNO₃)

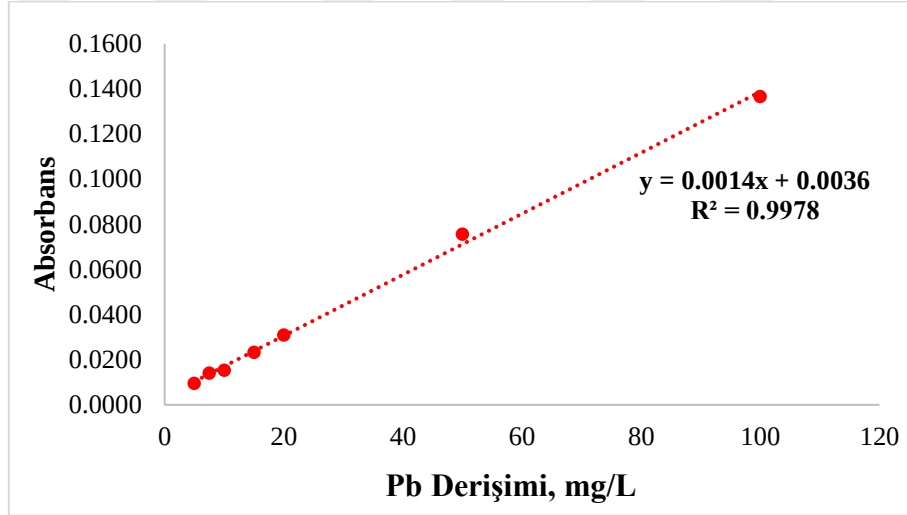
4.3.3 CoSn(OH)₆-NK Esaslı Önderiştirme Yönteminin Analitik Performans Değerleri

Bu çalışmada, CoSn(OH)₆ nanoküp esaslı önderiştirme yönteminin belirlenen optimum deneysel koşulları Tablo 4.5 ile özetlenmektedir. Geliştirilen yöntemlerin analitik performans değerleri doğrusallık, %BSS, GL ve TL değerleri dahil olmak üzere çeşitli parametreler ile değerlendirilmiştir (Tablo 4.6).

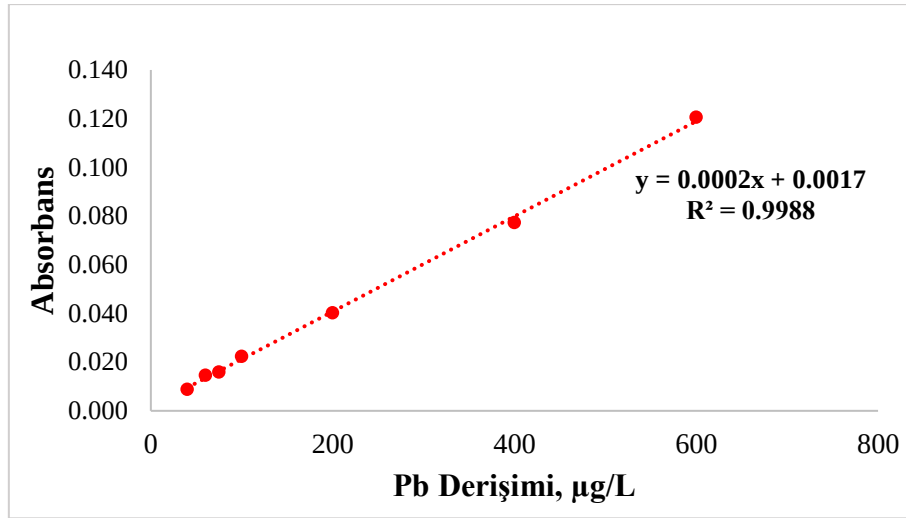
Bu amaçla, öncelikle kurşun analitini içeren sulu standart numuneler 4.0-200 mg/L derişim aralığında hazırlanarak AAAS sisteminde absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ardından, 40-2000 µg/L derişim aralığında hazırlanan çözeltilere geliştirilen yeni ekstraksiyon yöntemi uygulanmış ve kalibrasyon eğrileri/doğruları oluşturulmuştur. CoSn(OH)₆-NK esaslı önderiştirme yöntemi ile geniş bir derişim aralığında yüksek doğrusallık ile bir kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir ($R^2=0.9988$). Yöntemlere ait kalibrasyon doğruları sırasıyla Şekil 4.43 ve Şekil 4.44 ile verilmiştir. Belirlenen optimum deneysel koşullar altında, CoSn(OH)₆-NK-AAAS sisteminin GL ve TL değerleri sırasıyla 11.3 µg/L ve 37.6 µg/L olarak hesaplanmıştır. Değerlendirilen sistemlerin GL değerlerinin kıyaslamasına göre cihazın tayin gücünde 158.7 katlık bir artış kaydedilmiştir.

Tablo 4.5 CoSn(OH)₆-NK esaslı önderiştirme sisteminin optimum deneysel parametreleri

Parametre	Optimum Değer
Örnek Çözelti Hacmi	40 mL
Tampon Çözelti pH/Hacmi	pH 6.0/0.75 mL
CoSn(OH) ₆ Nanoküp Miktarı	20 mg
Karıştırma Türü/Süresi	Vorteks/30 saniye
Desorpsiyon Çözelti Derişimi/Hacmi	4.0 M HNO ₃ , 75 µL



Şekil 4.43 AAAS sisteminde kurşun analitine ait kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.44 CoSn(OH)₆-NK esaslı önderiştirme yöntemi ile AAAS sisteminde kurşun analitine ait kalibrasyon doğrusu

Tablo 4.6 Kurşun tayini için AAAS ve CoSn(OH)₆-NK-AAAS sistemlerinin analitik performanslarının karşılaştırılması

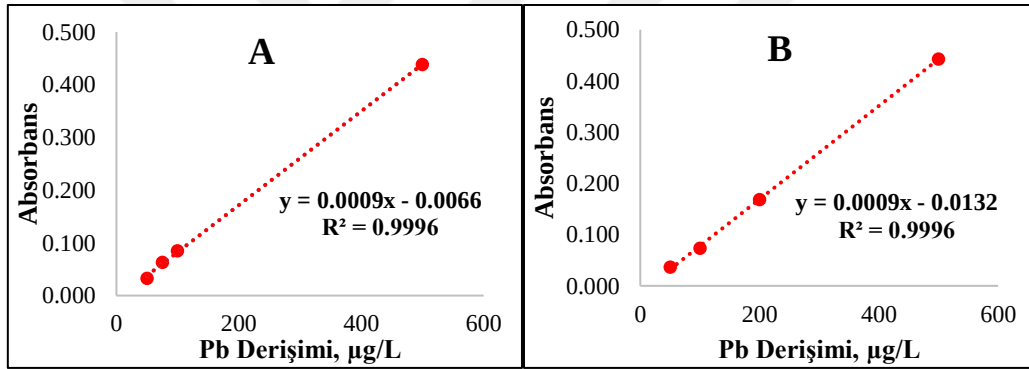
Yöntem	GL	TL	%BSS	Lineer Aralık	İyileştirme Faktörü
AAAS	1.79 mg/L	5.98 mg/L	8.8	5.0-100 mg/L	-
CoSn(OH) ₆ -NK-AAAS	11.3 µg/L	37.6 µg/L	8.5	40-600 µg/L	158.7

4.3.4 Antarktika Bölgesinden Toplanan Deniz Suyu Örneklerinde Geri Kazanım Çalışmaları

Kalıcı toksik maddeler olarak listelenen çeşitli kimyasallar kutup bölgesindeki izole alanlarda bile bulunmaktadır. Antarktika bölgesi çoğunlukla kar, buz ve okyanusla kaplıdır. Bu sebeple, Antarktika bölgesinde ortaya çıkan kirleticilerin derişimleri oldukça düşük olmasına rağmen tortularda ve organizmalarda birikerek Antarktika bölgesinin ekosistemini tehlikeye atabilmektedir [243]. Dahası, Antarktika bölgesindeki artan insan varlığı ve araştırma istasyonları, organik kirleticilerin birikmesine yol açmaktadır [244].

Geri kazanım çalışmaları, IV. Ulusal Antarktika Bilim Seferi kapsamında Horseshoe Adası'ndan toplanan ve HS-D-9 ve HS-D-25 olarak isimlendirilen iki farklı deniz suyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geri kazanım sonuçları matriks eşleştirme kalibrasyon stratejisi kullanılarak hesaplanmıştır. İncelenen iki farklı

deniz suyu örneğine $\text{CoSn(OH)}_6\text{-NK}$ esaslı önderiştirme yöntemi uygulanmış ve hedef analitin deniz suyu örneklerinde bulunup bulunmadığı kör çözelti analizleri ile değerlendirilmiştir. Bu denemeler sonucunda hedef analit için sistemin tayin limitinin üzerinde herhangi bir absorbands sinyali elde edilememiştir. Ardından, deniz suyu numunelerine, farklı derişimlerde (50, 75, 100, 200 ve 500 $\mu\text{g/L}$) olacak şekilde kurşun standardı eklenmiş ve optimum koşullar altında geliştirilen ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Böylece deniz suyu örnekleri için matriks uyumlu kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. HS-D-9 kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denklemi kullanılarak HS-D-25 için, HS-D-25 kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denklemi kullanılarak HS-D-9 için yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. HS-D-25 ve HS-D-9 için elde edilen doğru grafikleri sırasıyla Şekil 4.45 ile sunulmuştur. Geri kazanım sonuçları Tablo 4.7’de özetlenmiştir.



Şekil 4.45 Kurşun tayini için deniz suyu örnekleri için matriks uyumlu elde edilen kalibrasyon doğruları (A: HS-D-25 ve B: HS-D-9)

Tablo 4.7 Kurşun tayini için $\text{CoSn}(\text{OH})_6\text{-NK-AAAS}$ sistemi ile deniz suyu örneklerinden elde edilen yüzde geri kazanım değerleri (n=3)

Örnek İsmi	Kurşun Derişimi, $\mu\text{g/L}$	% Geri kazanım $\pm$ Standart Sapma
HS-D-9	50	96.1 $\pm$ 1.3
	75	107.6 $\pm$ 4.2
	100	89.0 $\pm$ 0.8
	200	97.3 $\pm$ 11.4
	500	99.9 $\pm$ 2.5
HS-D-25	50	102.7 $\pm$ 3.8
	75	112.9 $\pm$ 9.7
	100	109.1 $\pm$ 11.0
	500	100.3 $\pm$ 2.4

Elde edilen bulgulara göre deniz sularında %89.0-112.9 aralığında yüzde geri kazanım sonuçları elde edilmiştir. Bu sonuçlar, az miktarda sorbent (sadece 20 mg) kullanılarak çevresel su numunelerindeki kurşun iyonlarının hassas ve doğru tayini için kullanılabileceğini göstermiştir.

5

SONUÇLAR

Ağır metal kirliliği, son yıllarda ciddi bir çevre sorunu haline gelmiştir. Bu nedenle, bu metallerin gerçek örneklerde izlenmesi, taranması ve tayin edilebilmesi için hızlı ve hassas yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tez kapsamında, inorganik kirletici olan bakır ve kurşun analitleri için nanomalzeme esaslı yeni ve basit önderiştirme yöntemleri geliştirilmiş ve yöntemler seçilen gıda ve çevresel su numunelerine uygulanmıştır. Geliştirilen önderiştirme yöntemlerinde kullanılmak üzere yenilikçi nanomalzemeler sentezlenmiş ve XRD, SEM ve FT-IR gibi çeşitli teknikler yardımıyla yapı ve morfolojileri karakterize edilmiştir.

Bu doğrultuda gerçekleştirilen ilk çalışmada, enginar yapraklarındaki bakır iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni ve basit bir analitik yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla, CdS nanoparçacıklar geliştirilen önderiştirme yönteminde katı adsorbent olarak kullanılmıştır. CdS nanoparçacıkları sentezlemek için sıcaklık programlamasına sahip mikrodalga destekli sentez yöntemi geliştirilmiştir. Daha önce yayınlanmış sentez yöntemleriyle karşılaştırıldığında, mikrodalga destekli yaklaşım yeşil, hızlı, basit ve enerji açısından daha verimlidir. Bu tez kapsamında ilk kez, CdS nanoparçacık esaslı önderiştirme yöntemi, bir YKT-AAAS sistemi ile birleştirilmiştir. Bu kombinasyon, bakır iyonları için iyi bir tekrarlanabilirlik ve hassasiyet sunmuştur. Geliştirilen yöntemin GL ve iyileştirme faktörü sırasıyla 0.71 µg/L ve 162 kat olarak bulunmuştur. Bu yöntemin uygulanabilirliği ve güvenilirliği çay olarak tüketime sahip enginar yaprağı ekstraktları kullanılarak doğrulanmıştır. Bakır iyonları için tatmin edici geri kazanım yüzdeleri, %87–116.8 olarak kabul edilebilir bir aralıkta düşük standart sapma ile elde edilmiştir. Bu sonuçlar, önerilen yöntemin seçilen gıda örneklerinde eser seviyelerde bakır iyonlarının yüksek doğruluk ve hassasiyetle belirlemek ve izlemek için uygulanabileceğini doğrulamaktadır.

Sunulan bir diğer çalışmada, Ni(OH)₂ nanoçiçek esaslı önderiştirme yöntemi, AAAS ile birleştirilerek için su numunelerinden bakır iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılması için kullanılmıştır. Çiçek benzeri bir yapıya ve nano boyuta sahip Ni(OH)₂, homojen çöktürme tekniği ile başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve

adsorbent materyali olarak uygulanmıştır. Ni(OH)_2 nanoçiçekler daha düşük organik solvent ve sorbent tüketimi, daha az deneysel adım, kullanım kolaylığı ve zaman tasarrufu gibi birçok avantaja sahiptir. 5.0 mg Ni(OH)_2 nanoçiçek, adsorpsiyon için geniş yüzey alanı sunması nedeniyle yüksek ekstraksiyon verimliliği ve iyileştirme faktörü sağlamıştır. AAAS sisteminin tayin gücündeki artış, GL değerlerinin karşılaştırmasına göre 107.5 kat olarak bulunmuştur. Optimum koşullar altında yöntemin, GL ve TL değerleri sırasıyla 1.33 ve 4.42 $\mu\text{g/L}$ olarak kaydedilmiştir. Yöntem, musluk suyu numunelerine başarıyla uygulanmıştır. Elde edilen bulgular, sunulan yöntemin, çevresel su örneklerinde eser seviyelerde bakırın yüksek doğruluk ve hassasiyetle izlenmesi ve tespit edilmesi için kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu tez kapsamında gerçekleştiren son çalışmada, deniz suyu numunelerinde eser miktardaki kurşun iyonlarının hassas ve doğru bir şekilde tayini için yeni ve hızlı CoSn(OH)_6 nanoküp esaslı önderiştirme yöntemi geliştirilmiştir. CoSn(OH)_6 nanoküplerin sentezi için basit bir homojen birlikte çöktürme tekniği kullanılmış ve karakterizasyon çalışmaları ile hedeflenen küp benzeri nano yapı doğrulanmıştır. Geliştirilen bu yöntem, kurşun iyonları için iyi doğruluk ve tekrarlanabilirlik sergileyen AAAS sistemi ile birleştirilmiştir. Sunulan yöntemin GL, TL ve iyileştirme faktörü sırasıyla 11.3 $\mu\text{g/L}$, 37.6 $\mu\text{g/L}$ ve 158.7 kat olarak hesaplanmıştır. Yöntem güvenilirliği ve uygulanabilirliği, Antarktika'daki Horseshoe Adası'ndan toplanan deniz suyu örnekleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Kurşun iyonları için tatmin edici yüzde geri kazanımlar, kabul edilebilir bir aralıkta (%89-112.9) düşük bir standart sapma ile kaydedilmiştir. Bu yöntemde sadece 20 mg sorbent kullanılarak gerekli çözücü miktarı azaltılmıştır. Sonuç olarak, sunulan önderiştirme yönteminin AAAS sistemi ile birleştirilmesi ile çevresel numunelerdeki kurşun iyonlarının hassas ve doğru tayini için kullanılabileceği kanıtlanmıştır.

- [1] P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, and D. J. Sutton, "Heavy Metal Toxicity and the Environment BT - Molecular, Clinical and Environmental Toxicology: Volume 3: Environmental Toxicology," A. Luch, Ed. Basel: Springer Basel, 2012, pp. 133–164. doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
- [2] F. Xie, X. Lin, X. Wu, and Z. Xie, "Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry," *Talanta*, vol. 74, no. 4, pp. 836–843, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.018>.
- [3] S. A. Asad, M. Farooq, A. Afzal, and H. West, "Integrated phytobial heavy metal remediation strategies for a sustainable clean environment - A review," *Chemosphere*, vol. 217, pp. 925–941, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.021>.
- [4] J. M. Jacob *et al.*, "Biological approaches to tackle heavy metal pollution: A survey of literature," *J. Environ. Manage.*, vol. 217, pp. 56–70, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.077>.
- [5] T. U. Gösterişli *et al.*, "Development of a metal sieve-linked double syringe liquid phase microextraction method for the determination of copper in olive leaf extract samples by flame atomic absorption spectrometry," *Food Chem.*, vol. 377, p. 132057, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132057>.
- [6] S. Seidi and L. Alavi, "Novel and Rapid Deep Eutectic Solvent (DES) Homogeneous Liquid–Liquid Microextraction (HLLME) with Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) Detection for the Determination of Copper in Vegetables," *Anal. Lett.*, vol. 52, no. 13, pp. 2092–2106, Sep. 2019, doi: 10.1080/00032719.2019.1598425.
- [7] M. Altarelli, N. Ben-Hamouda, A. Schneider, and M. M. Berger, "Copper Deficiency: Causes, Manifestations, and Treatment," *Nutr. Clin. Pract.*, vol. 34, no. 4, pp. 504–513, Aug. 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/ncp.10328>.
- [8] Z. W. Myint, T. H. Oo, K. Z. Thein, A. M. Tun, and H. Saeed, "Copper deficiency anemia: review article," *Ann. Hematol.*, vol. 97, no. 9, pp. 1527–1534, 2018, doi: 10.1007/s00277-018-3407-5.
- [9] L. Chen *et al.*, "Highly selective and sensitive determination of copper ion based on a visual fluorescence method," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 240, pp. 66–75, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.155>.
- [10] S. B. Kharade *et al.*, "Design and optimization of sensitive analytical spectrophotometric method for micro determination of copper(II) from e-waste by using of novel chromogenic extractant," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 267, p. 120502, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120502>.

- [11] N. Ozkantar, E. Yilmaz, M. Soylak, and M. Tuzen, "Pyrocatechol violet impregnated magnetic graphene oxide for magnetic solid phase microextraction of copper in water, black tea and diet supplements," *Food Chem.*, vol. 321, p. 126737, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126737>.
- [12] H. Zhang, J. Chen, S. Ni, C. Bie, H. Zhi, and X. Sun, "A clean process for selective recovery of copper from industrial wastewater by extraction-precipitation with p-tert-octyl phenoxy acetic acid," *J. Environ. Manage.*, vol. 304, p. 114164, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114164>.
- [13] S. G. Elci, "A magnetic solid-phase extraction method using Fe₃O₄@coPANI-PTH for microsample injection system-flame atomic absorption spectrometric determination of nickel and copper in soft drinks and spice samples," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, pp. 1–15, 2020.
- [14] Y. Gao *et al.*, "Metal Ion-Assisted Photochemical Vapor Generation for the Determination of Lead in Environmental Samples by Multicollector-ICPMS," *Anal. Chem.*, vol. 87, no. 8, pp. 4495–4502, Apr. 2015, doi: [10.1021/acs.analchem.5b00533](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00533).
- [15] M. Soylak, I. Narin, M. de A. Bezerra, and S. L. C. Ferreira, "Factorial design in the optimization of preconcentration procedure for lead determination by FAAS," *Talanta*, vol. 65, no. 4, pp. 895–899, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.08.011>.
- [16] R. C. da S. Silva, B. C. Pires, and K. B. Borges, "Double-imprinted polymer based on cross-linked poly(vinylimidazole-trimethylolpropane trimethacrylate) in solid phase extraction for determination of lead from wastewater samples by UV-vis spectrophotometry," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 99, no. 10, pp. 949–967, Aug. 2019, doi: [10.1080/03067319.2019.1616717](https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1616717).
- [17] A. A. Lashari, T. G. Kazi, J. A. Baig, and H. I. Afridi, "Determination of lead in groundwater samples of three aquifers of a coal mining area at various depths using advance extraction methodology," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, pp. 1–13, Jul. 2021, doi: [10.1080/03067319.2021.1959566](https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1959566).
- [18] J. Sardans, F. Montes, and J. Peñuelas, "Determination of As, Cd, Cu, Hg and Pb in biological samples by modern electrothermal atomic absorption spectrometry," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 2, pp. 97–112, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.009>.
- [19] S. Chaiyo, O. Chailapakul, T. Sakai, N. Teshima, and W. Siangproh, "Highly sensitive determination of trace copper in food by adsorptive stripping voltammetry in the presence of 1,10-phenanthroline," *Talanta*, vol. 108, pp. 1–6, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.031>.
- [20] J. Djedjibegovic, T. Larssen, A. Skrbo, A. Marjanović, and M. Sober, "Contents of cadmium, copper, mercury and lead in fish from the Neretva river (Bosnia and Herzegovina) determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)," *Food Chem.*, vol. 131, no. 2, pp. 469–476, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.009>.

- [21] A. Massadeh *et al.*, “Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Zn, and Se in human blood of Jordanian smokers by ICP-OES,” *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 133, no. 1, pp. 1–11, 2010.
- [22] N. Baghban, E. Yilmaz, and M. Soylak, “A magnetic MoS₂-Fe₃O₄ nanocomposite as an effective adsorbent for dispersive solid-phase microextraction of lead(II) and copper(II) prior to their determination by FAAS,” *Microchim. Acta*, vol. 184, no. 10, pp. 3969–3976, 2017, doi: 10.1007/s00604-017-2384-z.
- [23] Ç. Arpa, S. Albayati, and M. Yahya, “Effervescence-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for preconcentration and FAAS determination of copper in aqueous samples,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 98, no. 10, pp. 938–953, Aug. 2018, doi: 10.1080/03067319.2018.1517872.
- [24] C. Demir, M. Öner, S. Bodur, E. Ö. Er, and S. Bakırdere, “A Simple and Efficient Extraction Method for the Preconcentration of Copper in Tap Water and Linden Tea Samples Prior to FAAS Measurement,” *ChemistrySelect*, vol. 6, no. 12, pp. 2906–2912, Mar. 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/slct.202100149>.
- [25] F. Salimi, M. Shamsipur, E. Koosha, and M. Ramezani, “A new dispersive micro-solid phase extraction based on rejection property method combined with FAAS for the simultaneous determination of cobalt and copper after optimisation by Box-Behnken design,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 102, no. 4, pp. 872–884, Mar. 2022, doi: 10.1080/03067319.2020.1727459.
- [26] H. M. Al-Saidi, “Biosorption using chitosan thiourea polymer as an extraction and preconcentration technique for copper prior to its determination in environmental and food samples by flame atomic absorption spectrometry: Synthesis, characterization and analytical applica,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 93, pp. 390–401, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.060>.
- [27] A. Chisvert, S. Cárdenas, and R. Lucena, “Dispersive micro-solid phase extraction,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 112, pp. 226–233, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.12.005>.
- [28] M. Wierucka and M. Biziuk, “Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 59, pp. 50–58, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.04.007>.
- [29] K. Murtada, “Trends in nanomaterial-based solid-phase microextraction with a focus on environmental applications - A review,” *Trends Environ. Anal. Chem.*, vol. 25, p. e00077, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00077>.
- [30] H. Ahmad, L. Zhao, C. Liu, C. Cai, and F. Ma, “Ultrasound assisted dispersive solid phase microextraction of inorganic arsenic from food and water samples using CdS nanoflowers combined with ICP-OES determination,” *Food Chem.*, vol. 338, p. 128028, 2021.

- [31] N. Kataria and V. K. Garg, "Optimization of Pb (II) and Cd (II) adsorption onto ZnO nanoflowers using central composite design: isotherms and kinetics modelling," *J. Mol. Liq.*, vol. 271, pp. 228–239, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.135>.
- [32] K. Kocot, B. Zawisza, E. Marguí, I. Queral, M. Hidalgo, and R. Sitko, "Dispersive micro solid-phase extraction using multiwalled carbon nanotubes combined with portable total-reflection X-ray fluorescence spectrometry for the determination of trace amounts of Pb and Cd in water samples," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 28, no. 5, pp. 736–742, 2013.
- [33] T. Borahan, T. Unutkan, N. B. Turan, F. Turak, and S. Bakırdere, "Determination of lead in milk samples using vortex assisted deep eutectic solvent based liquid phase microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry system," *Food Chem.*, vol. 299, p. 125065, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125065>.
- [34] N. A. Kasa, D. S. Chormey, Ç. Büyükpınar, F. Turak, T. B. Budak, and S. Bakırdere, "Determination of cadmium at ultratrace levels by dispersive liquid-liquid microextraction and batch type hydride generation atomic absorption spectrometry," *Microchem. J.*, vol. 133, pp. 144–148, 2017, doi: [10.1016/j.microc.2017.03.035](https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.03.035).
- [35] E. Kılınç, S. Bakırdere, F. Aydın, and O. Y. Ataman, "In situ atom trapping of Bi on W-coated slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometry and interference studies," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 89, pp. 14–19, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.08.008>.
- [36] Ç. Büyükpınar, S. Bodur, N. San, O. T. Komesli, and S. Bakırdere, "Photochemical Vapor Generation Based Accurate Determination of Cadmium in Wastewater Using Novel Photoreactor and Gas-Liquid Separators Using Flame Atomic Absorption Spectrometry with Matrix Matching Calibration," *Anal. Lett.*, vol. 54, no. 14, pp. 2315–2326, Sep. 2021, doi: [10.1080/00032719.2020.1858308](https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1858308).
- [37] J. Briffa, E. Sinagra, and R. Blundell, "Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans," *Heliyon*, vol. 6, no. 9, p. e04691, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>.
- [38] M. Alsafran, M. H. Saleem, M. Rizwan, H. Al Jabri, K. Usman, and S. Fahad, "An overview of heavy metals toxicity in plants, tolerance mechanism, and alleviation through lysine-chelation with micro-nutrients—A novel approach," *Plant Growth Regul.*, vol. 100, no. 2, pp. 337–354, 2023, doi: [10.1007/s10725-022-00940-8](https://doi.org/10.1007/s10725-022-00940-8).
- [39] A. Sarker *et al.*, "Biological and green remediation of heavy metal contaminated water and soils: A state-of-the-art review," *Chemosphere*, vol. 332, p. 138861, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138861>.
- [40] S. S. Habib, A. I. Batool, M. F. U. Rehman, and S. Naz, "Assessment and Bioaccumulation of Heavy Metals in Fish Feeds, Water, and Some Tissues of Cyprinus carpio Cultured in Different Environments (Biofloc Technology and Earthen Pond System)," *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 201, no. 7, pp.

3474–3486, 2023, doi: 10.1007/s12011-022-03415-z.

- [41] H. Ali, E. Khan, and I. Ilahi, “Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation,” *J. Chem.*, vol. 2019, p. 6730305, 2019, doi: 10.1155/2019/6730305.
- [42] M. Harmanescu, L. M. Alda, D. M. Bordean, I. Gogoasa, and I. Gergen, “Heavy metals health risk assessment for population via consumption of vegetables grown in old mining area; a case study: Banat County, Romania,” *Chem. Cent. J.*, vol. 5, no. 1, p. 64, 2011, doi: 10.1186/1752-153X-5-64.
- [43] A. U. Rehman *et al.*, “Toxicity of heavy metals in plants and animals and their uptake by magnetic iron oxide nanoparticles,” *J. Mol. Liq.*, vol. 321, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114455.
- [44] K. D. Fasaie and A. O. Abolaji, “Interactions and toxicity of non-essential heavy metals (Cd, Pb and Hg): lessons from *Drosophila melanogaster*,” *Curr. Opin. Insect Sci.*, vol. 51, p. 100900, 2022, doi: 10.1016/j.cois.2022.100900.
- [45] A. S. Ayangbenro and O. O. Babalola, “A New Strategy for Heavy Metal Polluted Environments: A Review of Microbial Biosorbents,” *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 14, no. 1. 2017. doi: 10.3390/ijerph14010094.
- [46] M. U. Khan, R. N. Malik, and S. Muhammad, “Human health risk from Heavy metal via food crops consumption with wastewater irrigation practices in Pakistan,” *Chemosphere*, vol. 93, no. 10, pp. 2230–2238, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.067>.
- [47] K. Khan *et al.*, “Evaluation of toxicological risk of foodstuffs contaminated with heavy metals in Swat, Pakistan,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 108, pp. 224–232, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.014>.
- [48] J. K. Riar, R. Bhanot, and S. S. Hundal, “Assessment of Heavy Metals in Samples of Soil, Water, Vegetables, and Vital Organs of Rat (*Bandicota bengalensis*) Collected from Adjoining Areas of Polluted Water Body,” *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 232, no. 7, p. 251, 2021, doi: 10.1007/s11270-021-05221-0.
- [49] B. O. Anyanwu, A. N. Ezejiofor, Z. N. Igweze, and O. E. Orisakwe, “Heavy Metal Mixture Exposure and Effects in Developing Nations: An Update,” *Toxics*, vol. 6, no. 4. 2018. doi: 10.3390/toxics6040065.
- [50] R. Yadav *et al.*, “Heavy metal toxicity in earthworms and its environmental implications: A review,” *Environ. Adv.*, vol. 12, p. 100374, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100374>.
- [51] X. Liu *et al.*, “Advanced porous nanomaterials as superior adsorbents for environmental pollutants removal from aqueous solutions,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 13, pp. 1289–1309, Jul. 2023, doi: 10.1080/10643389.2023.2168473.
- [52] K. A. Bawa-Allah, “Assessment of heavy metal pollution in Nigerian surface

- freshwaters and sediment: A meta-analysis using ecological and human health risk indices,” *J. Contam. Hydrol.*, vol. 256, p. 104199, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2023.104199>.
- [53] Z. Li, Z. Ma, T. J. van der Kuijp, Z. Yuan, and L. Huang, “A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 468–469, pp. 843–853, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.090>.
- [54] A. I. A. Sherlala, A. A. A. Raman, M. M. Bello, and A. Asghar, “A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption,” *Chemosphere*, vol. 193, pp. 1004–1017, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.093>.
- [55] D. Zhao *et al.*, “Symbiosis of microalgae and bacteria consortium for heavy metal remediation in wastewater,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 3, p. 109943, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109943>.
- [56] B. Bansod, T. Kumar, R. Thakur, S. Rana, and I. Singh, “A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 94, pp. 443–455, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.03.031>.
- [57] S. E. Berrabah, A. Benchettara, F. Smaili, S. Tabti, and A. Benchettara, “Electrodeposition of zinc hydroxide on carbon graphite electrode for electrochemical determination of trace copper in water samples using square wave anodic stripping voltammetry,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 278, p. 125670, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125670>.
- [58] J. P. Vareda, A. J. M. Valente, and L. Durães, “Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 246, pp. 101–118, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>.
- [59] Z. Wang *et al.*, “Overview assessment of risk evaluation and treatment technologies for heavy metal pollution of water and soil,” *J. Clean. Prod.*, vol. 379, p. 134043, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134043>.
- [60] L. Yang, F. Meng, C. Ma, and D. Hou, “Elucidating the spatial determinants of heavy metals pollution in different agricultural soils using geographically weighted regression,” *Sci. Total Environ.*, vol. 853, p. 158628, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158628>.
- [61] E. Callender, “11.3 - Heavy Metals in the Environment – Historical Trends,” H. D. Holland and K. K. B. T.-T. on G. (Second E. Turekian, Eds. Oxford: Elsevier, 2014, pp. 59–89. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00903-7>.
- [62] G. F. Nordberg and M. Costa, *Handbook on the Toxicology of Metals: Volume II: Specific Metals*. Academic Press, 2021.
- [63] M. Rehman *et al.*, “Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 18, pp. 18003–18016, 2019, doi: [10.1007/s11356-019-05073-6](https://doi.org/10.1007/s11356-019-05073-6).

- [64] Z. Shabbir *et al.*, “Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment,” *Chemosphere*, vol. 259, p. 127436, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127436>.
- [65] B. R. Stern *et al.*, “Copper and Human Health: Biochemistry, Genetics, and Strategies for Modeling Dose-response Relationships,” *J. Toxicol. Environ. Heal. Part B*, vol. 10, no. 3, pp. 157–222, Apr. 2007, doi: [10.1080/10937400600755911](https://doi.org/10.1080/10937400600755911).
- [66] S. Liu *et al.*, “Recycling the domestic copper scrap to address the China’s copper sustainability,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 3, pp. 2846–2855, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.019>.
- [67] M. Tarnowska and T. Krawczyk, “Click chemistry as a tool in biosensing systems for sensitive copper detection,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 169, p. 112614, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112614>.
- [68] L. V Bel’skaya, E. A. Sarf, S. P. Shalygin, T. V Postnova, and V. K. Kosenok, “Potential Diagnostic Significance of Salivary Copper Determination in Breast Cancer Patients: A Pilot Study,” *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 200, no. 3, pp. 953–960, 2022, doi: [10.1007/s12011-021-02710-5](https://doi.org/10.1007/s12011-021-02710-5).
- [69] M. Fırat Ayyıldız, E. Yazıcı, M. Şaylan, D. Selali Chormey, and S. Bakırdere, “Determination of copper in human blood serum by flame atomic absorption spectrometry after UV-assisted Fenton digestion using binary magnetite nanoparticles,” *Measurement*, p. 110108, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.110108>.
- [70] V. Desai and S. G. Kaler, “Role of copper in human neurological disorders,” *Am. J. Clin. Nutr.*, vol. 88, no. 3, pp. 855S–858S, Sep. 2008, doi: [10.1093/ajcn/88.3.855S](https://doi.org/10.1093/ajcn/88.3.855S).
- [71] R. Khani, F. Shemirani, and B. Majidi, “Combination of dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples,” *Desalination*, vol. 266, no. 1, pp. 238–243, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.032>.
- [72] C. Karadaş and D. Kara, “Dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for preconcentration and determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry,” *Food Chem.*, vol. 220, pp. 242–248, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.005>.
- [73] C. Abou Zeid and S. G. Kaler, “Chapter 2 - Normal Human Copper Metabolism,” K. H. Weiss and M. B. T.-W. D. Schilsky, Eds. Academic Press, 2019, pp. 17–22. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811077-5.00002-5>.
- [74] J. Škrlíková, V. Andruch, I. S. Balogh, L. Kocúrová, L. Nagy, and Y. Bazel’, “A novel, environmentally friendly dispersive liquid–liquid microextraction procedure for the determination of copper,” *Microchem. J.*, vol. 99, no. 1, pp. 40–45, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.03.008>.
- [75] S. Chaiyo, W. Siangproh, A. Apilux, and O. Chailapakul, “Highly selective

- and sensitive paper-based colorimetric sensor using thiosulfate catalytic etching of silver nanoplates for trace determination of copper ions,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 866, pp. 75–83, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.01.042>.
- [76] G. Flora, D. Gupta, and A. Tiwari, “Toxicity of lead: a review with recent updates,” *Interdiscip. Toxicol.*, vol. 5, no. 2, p. 47, 2012.
- [77] A. T. Jan, M. Azam, K. Siddiqui, A. Ali, I. Choi, and Q. M. R. Haq, “Heavy Metals and Human Health: Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defense System of Antioxidants,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 16, no. 12, pp. 29592–29630, 2015. doi: [10.3390/ijms161226183](https://doi.org/10.3390/ijms161226183).
- [78] M. das G. A. Korn *et al.*, “Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review,” *Talanta*, vol. 69, no. 1, pp. 16–24, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.10.043>.
- [79] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, and K. N. Beeregowda, “Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals,” *Interdiscip. Toxicol.*, vol. 7, no. 2, p. 60, 2014.
- [80] H. Cheng and Y. Hu, “Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review,” *Environ. Pollut.*, vol. 158, no. 5, pp. 1134–1146, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.12.028>.
- [81] P. Mitra, S. Sharma, P. Purohit, and P. Sharma, “Clinical and molecular aspects of lead toxicity: An update,” *Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.*, vol. 54, no. 7–8, pp. 506–528, Nov. 2017, doi: [10.1080/10408363.2017.1408562](https://doi.org/10.1080/10408363.2017.1408562).
- [82] M. R. Jalali Sarvestani, T. Madrakian, and A. Afkhami, “Ultra-trace levels voltammetric determination of Pb²⁺ in the presence of Bi³⁺ at food samples by a Fe₃O₄@Schiff base Network1 modified glassy carbon electrode,” *Talanta*, vol. 250, p. 123716, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123716>.
- [83] A. Ara and J. A. Usmani, “Lead toxicity: a review,” *Interdiscip. Toxicol.*, vol. 8, no. 2, p. 55, 2015.
- [84] V. Kumar, S. K. Dwivedi, and S. Oh, “A critical review on lead removal from industrial wastewater: Recent advances and future outlook,” *J. Water Process Eng.*, vol. 45, p. 102518, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102518>.
- [85] B. Yang *et al.*, “Preconcentration and determination of lead and cadmium in water samples with a MnO₂ coated carbon nanotubes by using ETAAS,” *Desalination*, vol. 278, no. 1, pp. 65–69, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.010>.
- [86] M. Boskabady, N. Marefati, T. Farkhondeh, F. Shakeri, A. Farshbaf, and M. H. Boskabady, “The effect of environmental lead exposure on human health and the contribution of inflammatory mechanisms, a review,” *Environ. Int.*, vol. 120, pp. 404–420, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.08.013>.

- [87] P. L. Narayana *et al.*, “Artificial neural networks modeling for lead removal from aqueous solutions using iron oxide nanocomposites from bio-waste mass,” *Environ. Res.*, vol. 199, p. 111370, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111370>.
- [88] Y. Wang, S. Gao, X. Zang, J. Li, and J. Ma, “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,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 716, pp. 112–118, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.007>.
- [89] C. Yan *et al.*, “Switchable hydrophilicity solvent-based preconcentration for ICP-OES determination of trace lead in environmental samples,” *Microchem. J.*, vol. 168, p. 106529, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106529>.
- [90] L. R. G. Silva, Y. S. Mutz, J. S. Stefano, C. A. Conte-Junior, and R. de Q. Ferreira, “A simple and reliable electroanalytical method employing a disposable commercial electrode for simultaneous determination of lead(II) and mercury(II) in beer,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 110, p. 104564, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104564>.
- [91] F. van der Meer, “Near-infrared laboratory spectroscopy of mineral chemistry: A review,” *Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinf.*, vol. 65, pp. 71–78, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jag.2017.10.004>.
- [92] Ö. Tarhan and S. M. Jafari, “Chapter Seventeen - Spectroscopic and chromatographic analyses of nanoencapsulated food ingredients,” in *Nanoencapsulation in the Food Industry*, vol. 4, S. M. B. T.-C. of N. F. I. Jafari, Ed. Academic Press, 2020, pp. 585–615. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815667-4.00017-1>.
- [93] A. P. S. Gonzáles, M. A. Firmino, C. S. Nomura, F. R. P. Rocha, P. V Oliveira, and I. Gaubeur, “Peat as a natural solid-phase for copper preconcentration and determination in a multicommuted flow system coupled to flame atomic absorption spectrometry,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 636, no. 2, pp. 198–204, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.01.047>.
- [94] M. B. Gumpu, S. Sethuraman, U. M. Krishnan, and J. B. B. Rayappan, “A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 213, pp. 515–533, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.122>.
- [95] S. R. Khan, B. Sharma, P. A. Chawla, and R. Bhatia, “Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): a powerful analytical technique for elemental analysis,” *Food Anal. Methods*, pp. 1–23, 2022.
- [96] Y. Makonnen and D. Beauchemin, “Chapter 1 - The inductively coupled plasma as a source for optical emission spectrometry and mass spectrometry,” D. B. T.-S. I. S. in I. and I. Beauchemin, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2020, pp. 1–55. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59482-2.00001-4>.

- [97] C. G. Novaes, M. A. Bezerra, E. G. P. da Silva, A. M. P. dos Santos, I. L. da S. Romão, and J. H. Santos Neto, “A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES),” *Microchem. J.*, vol. 128, pp. 331–346, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.05.015>.
- [98] J.-L. Todolí, “Atomic Mass Spectrometry | Inductively Coupled Plasma Mass spectrometry☆,” P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, and M. B. T.-E. of A. S. (Third E. Miró, Eds. Oxford: Academic Press, 2019, pp. 209–217. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14473-7>.
- [99] M. A. Rutzke, “Atomic Absorption, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, and Infrared Spectroscopy BT - Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth,” W. M. White, Ed. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 76–83. doi: [10.1007/978-3-319-39312-4_57](https://doi.org/10.1007/978-3-319-39312-4_57).
- [100] F. Caruso, S. Mantellato, M. Palacios, and R. J. Flatt, “ICP-OES method for the characterization of cement pore solutions and their modification by polycarboxylate-based superplasticizers,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 91, pp. 52–60, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.10.007>.
- [101] M. L. Fernández-Sánchez, “Atomic Emission Spectrometry | Inductively Coupled Plasma☆,” P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, and M. B. T.-E. of A. S. (Third E. Miró, Eds. Oxford: Academic Press, 2019, pp. 169–176. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14542-1>.
- [102] D. Beauchemin, “Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Methods,” J. C. Lindon, G. E. Tranter, and D. W. B. T.-E. of S. and S. (Third E. Koppenaal, Eds. Oxford: Academic Press, 2017, pp. 236–245. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11222-3>.
- [103] G. Nageswaran, Y. S. Choudhary, and S. Jagannathan, “Chapter 8 - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry,” in *Micro and Nano Technologies*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. B. T.-S. M. for N. C. Mishra, Eds. Elsevier, 2017, pp. 163–194. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00008-X>.
- [104] C. Guo *et al.*, “Applied Analytical Methods for Detecting Heavy Metals in Medicinal Plants,” *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 53, no. 2, pp. 339–359, Feb. 2023, doi: [10.1080/10408347.2021.1953371](https://doi.org/10.1080/10408347.2021.1953371).
- [105] A. Sanz-Medel, J. M. Costa, and R. B. T.-R. M. in C. Pereiro Molecular Sciences and Chemical Engineering, “Atomic Spectrometry,” Elsevier, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.05348-8>.
- [106] C. Sharma and Y. S. Negi, “Chapter 7 - Methods of inorganic pollutants detection in water,” P. Devi, P. Singh, and S. K. B. T.-I. P. in W. Kansal, Eds. Elsevier, 2020, pp. 115–134. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00007-X>.
- [107] Y. Zhang, R. Qiao, C. Sheng, and H. Zhao, “Chapter 4 - Technologies for detection of HRP in wastewater,” H. Ren and X. B. T.-H.-R. P. in W. Zhang, Eds. Elsevier, 2020, pp. 79–100. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00007-X>.

- [108] C. Jose Chirayil, J. Abraham, R. Kumar Mishra, S. C. George, and S. Thomas, "Chapter 1 - Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles," in *Micro and Nano Technologies*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. B. T.-T. and R. M. T. for N. C. Mishra, Eds. Elsevier, 2017, pp. 1–36. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00001-3>.
- [109] V. Yeung, D. D. Miller, and M. A. Rutzke, "Atomic Absorption Spectroscopy, Atomic Emission Spectroscopy, and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry BT - Food Analysis," S. S. Nielsen, Ed. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 129–150. doi: 10.1007/978-3-319-45776-5_9.
- [110] B. C. Ferreira, J. A. Velho, and M. A. M. S. da Veiga, "Atomic Absorption Spectrometry in Forensics Analysis," *Forensic Anal. Methods*, vol. 13, p. 36, 2019.
- [111] C. M. Davidson, "Methods for the Determination of Heavy Metals and Metalloids in Soils BT - Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability," B. J. Alloway, Ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013, pp. 97–140. doi: 10.1007/978-94-007-4470-7_4.
- [112] S. L. C. Ferreira *et al.*, "Atomic absorption spectrometry – A multi element technique," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 100, pp. 1–6, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.012>.
- [113] J. E. Marcovecchio and S. E. Botté, "Heavy metals, major metals, trace elements," in *Handbook of water analysis*, CRC Press, 2007, pp. 289–326.
- [114] M. S. H. Akash and K. Rehman, "Introduction to Spectrophotometric Techniques BT - Essentials of Pharmaceutical Analysis," M. S. H. Akash and K. Rehman, Eds. Singapore: Springer Nature Singapore, 2020, pp. 19–27. doi: 10.1007/978-981-15-1547-7_2.
- [115] A. F. Lagalante, "Atomic absorption spectroscopy: A tutorial review," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 34, no. 3, pp. 173–189, 2004, doi: 10.1081/asr-100100844.
- [116] B. Fernández, L. Lobo, and R. Pereiro, "Atomic Absorption Spectrometry | Fundamentals, Instrumentation and Capabilities," P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, and M. B. T.-E. of A. S. (Third E. Miró, Eds. Oxford: Academic Press, 2019, pp. 137–143. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14116-2>.
- [117] M. Moldovan, "Atomic Absorption Spectrometry—Flame☆," P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, and M. B. T.-E. of A. S. (Third E. Miró, Eds. Oxford: Academic Press, 2019, pp. 129–136. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.00022-6>.
- [118] O. Y. Ataman, "Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level," *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 2008. doi: 10.1016/j.sab.2008.03.013.

- [119] A. K. Gilmutdinov, "Atomic Absorption, Theory," J. C. Lindon, G. E. Tranter, and D. W. B. T.-E. of S. and S. (Third E. Koppenaal, Eds. Oxford: Academic Press, 2017, pp. 44–51. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00100-X>.
- [120] S. J. Hill, "ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY | Flame," P. Worsfold, A. Townshend, and C. B. T.-E. of A. S. (Second E. Poole, Eds. Oxford: Elsevier, 2005, pp. 163–170. doi: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00026-1>.
- [121] S. J. Hill and A. S. Fisher, "Atomic Absorption, Methods and Instrumentation," *Encycl. Spectrosc. Spectrom.*, pp. 37–43, Jan. 2017, doi: [10.1016/B978-0-12-803224-4.00099-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00099-6).
- [122] E. Maltepe, E. Öztürk Er, and S. Bakırdere, "Chitosan magnetic hydrogel based ligandless magnetic solid phase extraction for the accurate and sensitive determination of thallium by slotted-quartz tube flame atomic absorption spectrophotometry with matrix matching calibration strategy," *Microchem. J.*, vol. 158, p. 105231, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105231>.
- [123] B. Arı, S. Bakırdere, and O. Y. Ataman, "Development of sensitive analytical methods for the determination of thallium at trace levels by slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometry," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 171, p. 105937, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105937>.
- [124] G. Özzeybek, İ. Şahin, S. Erarpat, and S. Bakırdere, "Reverse phase dispersive liquid–liquid microextraction coupled to slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometry as a new analytical strategy for trace determination of cadmium in fish and olive oil samples," *J. Food Compos. Anal.*, vol. 90, p. 103486, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103486>.
- [125] Z. Tekin, S. Erarpat, A. Şahin, D. Selali Chormey, and S. Bakırdere, "Determination of Vitamin B12 and cobalt in egg yolk using vortex assisted switchable solvent based liquid phase microextraction prior to slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometry," *Food Chem.*, vol. 286, pp. 500–505, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.036>.
- [126] Y. Arslan, E. Kendüzler, and O. Y. Ataman, "Indium determination using slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrometry and interference studies," *Talanta*, vol. 85, no. 4, pp. 1786–1791, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.07.006>.
- [127] C. W. Huck and G. K. Bonn, "Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction," *J. Chromatogr. A*, vol. 885, no. 1, pp. 51–72, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00333-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00333-2).
- [128] L. Ramos, "Critical overview of selected contemporary sample preparation techniques," *J. Chromatogr. A*, vol. 1221, pp. 84–98, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.11.011>.
- [129] M. Ghorbani, M. Aghamohammadhassan, M. Chamsaz, H. Akhlaghi, and T.

- Pedramrad, "Dispersive solid phase microextraction," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 118, pp. 793–809, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.07.012>.
- [130] B. J. Bolann, R. Rahil-Khazen, H. Henriksen, R. Isrenn, and R. J. Ulvik, "Evaluation of methods for trace-element determination with emphasis on their usability in the clinical routine laboratory," *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, vol. 67, no. 4, pp. 353–366, Jan. 2007, doi: 10.1080/00365510601095281.
- [131] V. Jalili, A. Barkhordari, and A. Ghiasvand, "New extraction media in microextraction techniques. A review of reviews," *Microchem. J.*, vol. 153, p. 104386, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104386>.
- [132] B. Buszewski and M. Szultka, "Past, present, and future of solid phase extraction: a review," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 42, no. 3, pp. 198–213, 2012.
- [133] M. A. Farajzadeh, S. Pasandi, A. Mohebbi, and M. R. Afshar Mogaddam, "Application of magnetic iron (III) oxinate nanocomposite as an efficient sorbent in magnetic dispersive solid phase extraction of pesticides," *Microchem. J.*, vol. 179, p. 107584, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107584>.
- [134] Y. Zhang *et al.*, "Recent advances in emerging nanomaterials based food sample pretreatment methods for food safety screening," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 121, p. 115669, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115669>.
- [135] R. E. Clement and C. Hao, "2.03 - Liquid–Liquid Extraction: Basic Principles and Automation," J. B. T.-C. S. and S. P. Pawliszyn, Ed. Oxford: Academic Press, 2012, pp. 51–63. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00063-6>.
- [136] S. Soares, M. Barroso, and E. Gallardo, "A review of current bioanalytical approaches in sample pretreatment techniques for the determination of antidepressants in biological specimens," *Rev. Anal. Chem.*, vol. 40, no. 1, pp. 12–32, 2020.
- [137] A. Przyjazny, "Extraction | Liquid-Phase Microextraction," P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, and M. B. T.-E. of A. S. (Third E. Miró, Eds. Oxford: Academic Press, 2019, pp. 52–62. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12678-2>.
- [138] X. Wang *et al.*, "Preconcentration of liposoluble constituents in *Salvia Miltiorrhiza* using acid-assisted liquid phase microextraction based on a switchable deep eutectic solvent," *J. Chromatogr. A*, vol. 1666, p. 462858, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.462858>.
- [139] A. Jouyban, M. A. Farajzadeh, and M. R. Afshar Mogaddam, "In matrix formation of deep eutectic solvent used in liquid phase extraction coupled with solidification of organic droplets dispersive liquid-liquid microextraction; application in determination of some pesticides in milk samples," *Talanta*, vol. 206, p. 120169, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120169.

- [140] A. A. Aly and T. Górecki, "Green Approaches to Sample Preparation Based on Extraction Techniques," *Molecules*, vol. 25, no. 7. 2020. doi: 10.3390/molecules25071719.
- [141] M.-I. Leong, M.-R. Fuh, and S.-D. Huang, "Beyond dispersive liquid–liquid microextraction," *J. Chromatogr. A*, vol. 1335, pp. 2–14, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.021>.
- [142] M. T. Naseri, P. Hemmatkhah, M. R. M. Hosseini, and Y. Assadi, "Combination of dispersive liquid–liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction for determination of lead in water samples," *Anal. Chim. Acta*, vol. 610, no. 1, pp. 135–141, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.01.020>.
- [143] S. Büyüktiryaki, R. Keçili, and C. M. Hussain, "Functionalized nanomaterials in dispersive solid phase extraction: Advances & prospects," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 127, p. 115893, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115893>.
- [144] M. Ghaedi, A. Shokrollahi, A. H. Kianfar, A. S. Mirsadeghi, A. Pourfarokhi, and M. Soylak, "The determination of some heavy metals in food samples by flame atomic absorption spectrometry after their separation-preconcentration on bis salicyl aldehyde, 1,3 propan diimine (BSPDI) loaded on activated carbon," *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1, pp. 128–134, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.003>.
- [145] A. Wu *et al.*, "Application of solid-phase extraction based on magnetic nanoparticle adsorbents for the analysis of selected persistent organic pollutants in environmental water: a review of recent advances," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 1, pp. 44–112, 2021.
- [146] D. Das, U. Gupta, and A. K. Das, "Recent developments in solid phase extraction in elemental speciation of environmental samples with special reference to aqueous solutions," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 38, pp. 163–171, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.01.020>.
- [147] W. A. Khan, M. B. Arain, and M. Soylak, "Nanomaterials-based solid phase extraction and solid phase microextraction for heavy metals food toxicity," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 145, p. 111704, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111704>.
- [148] G. Giakisikli and A. N. Anthemidis, "Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 789, pp. 1–16, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.021>.
- [149] L. Liu, W. Tang, B. Tang, D. Han, K. H. Row, and T. Zhu, "Pipette-tip solid-phase extraction based on deep eutectic solvent modified graphene for the determination of sulfamerazine in river water," *J. Sep. Sci.*, vol. 40, no. 9, pp. 1887–1895, 2017.
- [150] E. Tahmasebi and Y. Yamini, "Polythiophene-coated Fe₃O₄ nanoparticles as a selective adsorbent for magnetic solid-phase extraction of silver (I), gold (III), copper (II) and palladium (II)," *Microchim. Acta*, vol. 181, no. 5, pp.

543–551, 2014.

- [151] E. Marzi Khosrowshahi *et al.*, “Experimental and density functional theoretical modeling of triazole pesticides extraction by Ti2C nanosheets as a sorbent in dispersive solid phase extraction method before HPLC-MS/MS analysis,” *Microchem. J.*, vol. 178, p. 107331, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107331>.
- [152] A. Spietelun, A. Kloskowski, W. Chrzanowski, and J. Namieśnik, “Understanding Solid-Phase Microextraction: Key Factors Influencing the Extraction Process and Trends in Improving the Technique,” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 3, pp. 1667–1685, Mar. 2013, doi: [10.1021/cr300148j](https://doi.org/10.1021/cr300148j).
- [153] C.-H. Xu, G.-S. Chen, Z.-H. Xiong, Y.-X. Fan, X.-C. Wang, and Y. Liu, “Applications of solid-phase microextraction in food analysis,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 80, pp. 12–29, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.02.022>.
- [154] T. D. Ho, A. J. Canestraro, and J. L. Anderson, “Ionic liquids in solid-phase microextraction: A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 695, no. 1, pp. 18–43, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.03.034>.
- [155] É. A. Souza-Silva, R. Jiang, A. Rodríguez-Lafuente, E. Gionfriddo, and J. Pawliszyn, “A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices I. Environmental analysis,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 71, pp. 224–235, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.016>.
- [156] M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Štajnbaher, and F. J. Schenck, “Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and ‘Dispersive Solid-Phase Extraction’ for the Determination of Pesticide Residues in Produce,” *J. AOAC Int.*, vol. 86, no. 2, pp. 412–431, Mar. 2003, doi: [10.1093/jaoac/86.2.412](https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412).
- [157] A. Mohebbi, M. Nemati, M. R. Afshar Mogaddam, M. A. Farajzadeh, and F. Lotfipour, “Dispersive micro–solid–phase extraction of aflatoxins from commercial soy milk samples using a green vitamin–based metal–organic framework as an efficient sorbent followed by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry determination,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1673, p. 463099, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463099>.
- [158] B. Socas-Rodríguez, A. V. Herrera-Herrera, M. Asensio-Ramos, and J. Hernández-Borges, “Dispersive Solid-Phase Extraction,” *Analytical Separation Science*, pp. 1525–1570, Nov. 25, 2015. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527678129.assep056>.
- [159] M. Moradi, J. Soleymani, and A. Jouyban, “A combination of amino-functionalized fibrous silica (KCC-1-NH₂)/effectively and efficiently oxidized graphene oxide (EEO) nanocomposite for dispersive solid-phase extraction, pre-concentration and fluorescence determination of total paracresol in plasm,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 214, p. 114746, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2022.114746>.

- [160] X.-L. Song *et al.*, “Graphene oxide composite microspheres as a novel dispersive solid-phase extraction adsorbent of bisphenols prior to their quantitation by HPLC–mass spectrometry,” *Microchem. J.*, vol. 172, p. 106920, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106920>.
- [161] A. H. Mohamed *et al.*, “Synthesis of imidazolium-based poly(ionic liquids) with diverse substituents and their applications in dispersive solid-phase extraction,” *Microchem. J.*, vol. 178, p. 107363, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107363>.
- [162] C. Zamora-Ledezma *et al.*, “Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 22, p. 101504, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101504>.
- [163] G. Islas, I. S. Ibarra, P. Hernandez, J. M. Miranda, and A. Cepeda, “Dispersive Solid Phase Extraction for the Analysis of Veterinary Drugs Applied to Food Samples: A Review,” *Int. J. Anal. Chem.*, vol. 2017, p. 8215271, 2017, doi: [10.1155/2017/8215271](https://doi.org/10.1155/2017/8215271).
- [164] L. M. Ravelo-Pérez, A. V Herrera-Herrera, J. Hernández-Borges, and M. Á. Rodríguez-Delgado, “Carbon nanotubes: Solid-phase extraction,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, no. 16, pp. 2618–2641, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.083>.
- [165] M. M. El-Kady *et al.*, “Nanomaterials: A comprehensive review of applications, toxicity, impact, and fate to environment,” *J. Mol. Liq.*, vol. 370, p. 121046, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121046>.
- [166] Y. Wen, “4 - Recent advances in solid-phase extraction techniques with nanomaterials,” C. B. T.-H. of N. in A. C. Mustansar Hussain, Ed. Elsevier, 2020, pp. 57–73. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816699-4.00004-9>.
- [167] J. Płotka-Wasyłka, N. Szczepańska, M. de la Guardia, and J. Namieśnik, “Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 77, pp. 23–43, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.010>.
- [168] V. Kromah and G. Zhang, “Aqueous Adsorption of Heavy Metals on Metal Sulfide Nanomaterials: Synthesis and Application,” *Water*, vol. 13, no. 13, p. 2021. doi: [10.3390/w13131843](https://doi.org/10.3390/w13131843).
- [169] M. Valcárcel, S. Cárdenas, B. M. Simonet, Y. Moliner-Martínez, and R. Lucena, “Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 27, no. 1, pp. 34–43, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.10.012>.
- [170] M. Khajeh, S. Laurent, and K. Dastafkan, “Nano-adsorbents: Classification, Preparation, and Applications (with Emphasis on Aqueous Media),” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 10, pp. 7728–7768, Oct. 2013, doi: [10.1021/cr400086v](https://doi.org/10.1021/cr400086v).
- [171] R. N. Queiroz, P. Prediger, and M. G. A. Vieira, “Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater using graphene-based nanomaterials synthesized by conventional chemistry and green synthesis: A critical review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 422, p. 126904, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.126904>.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126904>.

- [172] X. Yang, J. Ma, T. Wang, B. Wang, D. Meng, and Y. Wang, "Synthesis, growth mechanism and photocatalytic property of CdS with different kinds of surfactants," *New J. Chem.*, vol. 43, no. 25, pp. 10126–10133, 2019.
- [173] P. Shende, P. Kasture, and R. S. Gaud, "Nanoflowers: The future trend of nanotechnology for multi-applications," *Artif. cells, nanomedicine, Biotechnol.*, vol. 46, no. sup1, pp. 413–422, 2018.
- [174] R. Wang, A. Jayakumar, C. Xu, and J.-M. Lee, "Ni (OH) 2 nanoflowers/graphene hydrogels: a new assembly for supercapacitors," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 7, pp. 3736–3742, 2016.
- [175] C. Y. Jiang, X. W. Sun, G. Q. Lo, D. L. Kwong, and J. X. Wang, "Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 26, p. 263501, 2007.
- [176] G. Lui, J.-Y. Liao, A. Duan, Z. Zhang, M. Fowler, and A. Yu, "Graphene-wrapped hierarchical TiO 2 nanoflower composites with enhanced photocatalytic performance," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 39, pp. 12255–12262, 2013.
- [177] X. Yi, H. Sun, N. Robertson, and C. Kirk, "Nanoflower Ni (OH) 2 grown in situ on Ni foam for high-performance supercapacitor electrode materials," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 5, no. 20, pp. 5236–5246, 2021.
- [178] H. Liu, Z. Han, Q. Wang, X. Wang, D. Wu, and X. Wang, "Surface construction of Ni(OH)₂ nanoflowers on phase-change microcapsules for enhancement of heat transfer and thermal response," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 562, no. May, p. 150211, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150211.
- [179] Z. Cheng, J. Xu, H. Zhong, D. Li, P. Zhu, and Y. Yang, "A facile and novel synthetic route to Ni(OH)₂ nanoflowers," *Superlattices Microstruct.*, vol. 48, no. 2, pp. 154–161, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.05.013>.
- [180] Y. Shu *et al.*, "Cube-like CoSn(OH)₆ nanostructure for sensitive electrochemical detection of H₂O₂ in human serum sample," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 241, pp. 528–533, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.072>.
- [181] Z. Wang, Z. Wang, H. Wu, and X. W. D. Lou, "Mesoporous single-crystal CoSn (OH) 6 hollow structures with multilevel interiors," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–8, 2013.
- [182] B. Li, G.-X. Zhang, K.-S. Huang, L.-F. Qiao, and H. Pang, "One-step synthesis of CoSn(OH)₆ nanocubes for high-performance all solid-state flexible supercapacitors," *Rare Met.*, vol. 36, no. 5, pp. 457–464, 2017, doi: 10.1007/s12598-017-0890-0.
- [183] T. A. Saleh, "Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 20, p. 101067, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067>.
- [184] F. A. Khan, "Nanomaterials: Types, Classifications, and Sources BT -

- Applications of Nanomaterials in Human Health,” F. A. Khan, Ed. Singapore: Springer Singapore, 2020, pp. 1–13. doi: 10.1007/978-981-15-4802-4_1.
- [185] V. Singh, P. Yadav, and V. Mishra, “Recent Advances on Classification, Properties, Synthesis, and Characterization of Nanomaterials,” in *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications*, 2020, pp. 83–97. doi: <https://doi.org/10.1002/9781119576785.ch3>.
- [186] S. Akgöl, F. Ulucan-Karnak, C. İ. kuru, and K. Kuşat, “The usage of composite nanomaterials in biomedical engineering applications,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 118, no. 8, pp. 2906–2922, Aug. 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/bit.27843>.
- [187] N. Abid *et al.*, “Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 300, p. 102597, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>.
- [188] N. F. Raduwan, N. Shaari, S. K. Kamarudin, M. S. Masdar, and R. M. Yunus, “An overview of nanomaterials in fuel cells: Synthesis method and application,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 42, pp. 18468–18495, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.035>.
- [189] L. A. Kolahalam, I. V Kasi Viswanath, B. S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, and Y. L. N. Murthy, “Review on nanomaterials: Synthesis and applications,” *Mater. Today Proc.*, vol. 18, pp. 2182–2190, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.371>.
- [190] G. Yang and S.-J. Park, “Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review,” *Materials*, vol. 12, no. 7. 2019. doi: 10.3390/ma12071177.
- [191] S. Bilge, B. Dogan-Topal, A. Yücel, A. Sınağ, and S. A. Ozkan, “Recent advances in flower-like nanomaterials: Synthesis, characterization, and advantages in gas sensing applications,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 153, p. 116638, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116638>.
- [192] F. A. Khan, “Synthesis of Nanomaterials: Methods & Technology BT - Applications of Nanomaterials in Human Health,” F. A. Khan, Ed. Singapore: Springer Singapore, 2020, pp. 15–21. doi: 10.1007/978-981-15-4802-4_2.
- [193] P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer, and M. G. Kalaskar, “Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications,” *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 53, p. 101174, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>.
- [194] M. Sajid and J. Płotka-Wasyłka, “Nanoparticles: Synthesis, characteristics, and applications in analytical and other sciences,” *Microchem. J.*, vol. 154, p. 104623, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104623>.
- [195] D. Bokov *et al.*, “Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2021, p. 5102014, 2021, doi: 10.1155/2021/5102014.

- [196] M. Vadivel, R. Ramesh Babu, K. Sethuraman, K. Ramamurthi, and M. Arivanandhan, "Synthesis, structural, dielectric, magnetic and optical properties of Cr substituted CoFe₂O₄ nanoparticles by co-precipitation method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 362, pp. 122–129, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.03.016>.
- [197] L.-Y. Meng, B. Wang, M.-G. Ma, and K.-L. Lin, "The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials," *Mater. Today Chem.*, vol. 1–2, pp. 63–83, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2016.11.003>.
- [198] A. Kumar, Y. Kuang, Z. Liang, and X. Sun, "Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review," *Mater. Today Nano*, vol. 11, p. 100076, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100076>.
- [199] A.-G. Niculescu, C. Chircov, and A. M. Grumezescu, "Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review," *Methods*, vol. 199, pp. 16–27, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.018>.
- [200] G. Tai and W. Guo, "Sonochemistry-assisted microwave synthesis and optical study of single-crystalline CdS nanoflowers," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, no. 4, pp. 350–356, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.08.008>.
- [201] I. Bilecka and M. Niederberger, "Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis," *Nanoscale*, vol. 2, no. 8, pp. 1358–1374, 2010.
- [202] C. Liu, U. Burghaus, F. Besenbacher, and Z. L. Wang, "Preparation and Characterization of Nanomaterials for Sustainable Energy Production," *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 5517–5526, Oct. 2010, doi: [10.1021/nn102420c](https://doi.org/10.1021/nn102420c).
- [203] S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, and N. T. K. Thanh, "Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties," *Nanoscale*, vol. 10, no. 27, pp. 12871–12934, 2018.
- [204] S. Anu Mary Ealia and M. P. Saravanakumar, "A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 263, no. 3, p. 32019, 2017, doi: [10.1088/1757-899X/263/3/032019](https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/3/032019).
- [205] Z. Vaseghi and A. Nematollahzadeh, "Nanomaterials," in *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications*, 2020, pp. 23–82. doi: <https://doi.org/10.1002/9781119576785.ch2>.
- [206] M. A. R. Khan, M. S. Al Mamun, and M. H. Ara, "Review on platinum nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications," *Microchem. J.*, vol. 171, p. 106840, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106840>.
- [207] A. Gour and N. K. Jain, "Advances in green synthesis of nanoparticles," *Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol.*, vol. 47, no. 1, pp. 844–851, Dec. 2019, doi: [10.1080/21691401.2019.1577878](https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1577878).

- [208] C. Viviani, P. M. Arezes, S. Bragança, J. Molenbroek, I. Dianat, and H. I. Castellucci, "Accuracy, precision and reliability in anthropometric surveys for ergonomics purposes in adult working populations: A literature review," *Int. J. Ind. Ergon.*, vol. 65, pp. 1–16, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ergon.2018.01.012>.
- [209] J. M. Betz, P. N. Brown, and M. C. Roman, "Accuracy, precision, and reliability of chemical measurements in natural products research," *Fitoterapia*, vol. 82, no. 1, pp. 44–52, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2010.09.011>.
- [210] J.-M. Mermet, "Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept?," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 2, pp. 166–182, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.11.029>.
- [211] Y. Gao, M. G. Ierapetritou, and F. J. Muzzio, "Determination of the Confidence Interval of the Relative Standard Deviation Using Convolution," *J. Pharm. Innov.*, vol. 8, no. 2, pp. 72–82, 2013, doi: [10.1007/s12247-012-9144-8](https://doi.org/10.1007/s12247-012-9144-8).
- [212] P. Borman and D. Elder, "Q2 (R1) validation of analytical procedures: text and methodology," *ICH Qual. Guidel. an Implement. Guid.*, pp. 127–166, 2017.
- [213] A. Shrivastava and V. B. Gupta, "Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods," *Chron. Young Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 21–25, 2011.
- [214] U. Balçık, D. S. Chormey, M. F. Ayyıldız, and S. Bakırdere, "Liquid phase microextraction based sensitive analytical strategy for the determination of 22 hazardous aromatic amine products of azo dyes in wastewater and tap water samples by GC-MS system," *Microchem. J.*, vol. 155, p. 104712, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104712>.
- [215] M. Azizi, S. Seidi, and A. Rouhollahi, "A novel N,N'-bis(acetylacetone)ethylenediimine functionalized silica-core shell magnetic nanosorbent for manetic dispersive solid phase extraction of copper in cereal and water samples," *Food Chem.*, vol. 249, pp. 30–37, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.12.085>.
- [216] K. Imran, Y. Harinath, B. Ramesh Naik, N. Sathish Kumar, and K. Sessaiah, "A new hybrid sorbent 2,2'-pyridil functionalized SBA-15 (Pyl-SBA-15) synthesis and its applications in solid phase extraction of Cu(II) from water samples," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 3, p. 103170, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103170>.
- [217] N. Limchoowong *et al.*, "Preconcentration and trace determination of copper (II) in Thai food recipes using Fe₃O₄@ Chi–GQDs nanocomposites as a new magnetic adsorbent," *Food Chem.*, vol. 230, pp. 388–397, 2017.
- [218] M. Hassan, Z. Erbas, U. Alshana, and M. Soylak, "Ligandless reversed-phase switchable-hydrophilicity solvent liquid–liquid microextraction combined with flame-atomic absorption spectrometry for the determination of copper in oil samples," *Microchem. J.*, vol. 156, p. 104868, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104868>.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104868>.

- [219] Ş. Tokalıoğlu, E. Yavuz, S. Demir, and Ş. Patat, "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 Chem.*, vol. 237, pp. 707–715, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.005>.
- [220] D. Ghadirimoghaddam, M. Gheibi, and M. Eftekhari, "Graphene oxide-cyanuric acid nanocomposite as a novel adsorbent for highly efficient solid phase extraction of Pb²⁺ followed by electrothermal atomic absorption spectrometry; statistical, soft computing and mechanistic efforts," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 103, no. 2, pp. 469–490, Jan. 2023, doi: [10.1080/03067319.2020.1861260](https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1861260).
- [221] K. Molaei, H. Bagheri, A. A. Asgharinezhad, H. Ebrahimzadeh, and M. Shamsipur, "SiO₂-coated magnetic graphene oxide modified with polypyrrole–polythiophene: A novel and efficient nanocomposite for solid phase extraction of trace amounts of heavy metals," *Talanta*, vol. 167, pp. 607–616, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.066>.
- [222] M. Şaylan, B. Metin, H. Akbıyık, F. Turak, G. Çetin, and S. Bakırdere, "Microwave assisted effective synthesis of CdS nanoparticles to determine the copper ions in artichoke leaves extract samples by flame atomic absorption spectrometry," *J. Food Compos. Anal.*, vol. 115, p. 104965, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104965>.
- [223] M. Şaylan, R. Demirel, M. F. Ayyıldız, D. S. Chormey, G. Çetin, and S. Bakırdere, "Nickel hydroxide nanoflower–based dispersive solid-phase extraction of copper from water matrix," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 195, no. 1, pp. 1–11, 2023.
- [224] S. Guo, M. Liu, H. Yang, X. Feng, Y. Bai, and C. Wu, "CoSnO₃/C nanocubes with oxygen vacancy as high-capacity cathode materials for rechargeable aluminum batteries," *Green Energy Environ.*, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.11.009>.
- [225] S. R. Dhage, H. A. Colorado, and T. Hahn, "Morphological variations in cadmium sulfide nanocrystals without phase transformation," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 420, 2011, doi: [10.1186/1556-276X-6-420](https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-420).
- [226] R. R. Prabhu and M. A. Khadar, "Characterization of chemically synthesized CdS nanoparticles," *Pramana*, vol. 65, no. 5, pp. 801–807, 2005.
- [227] M. Silambarasan, S. Saravanan, and D. Ranjan Nayak, "Preparation and Characterization of Cadmium Sulfide Nanoparticles by Wet Chemical Method," *Prep. Charact. Cadmium Sulfide Nanoparticles by Wet Chem. Method*, vol. Proceeding, no. April, p. 52, 2014.
- [228] K. P. Tiwary and F. Ali, "Study of structural, morphological and optical properties of Cu and Ni doped CdS nanoparticles prepared by microwave assisted solvo thermal method," *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 14, no. April, pp. 305–313, Apr. 2019.
- [229] H. Abdolmohammad-Zadeh, Z. Ayazi, and M. Veladi, "One-pot synthesis of

- nickel oxide/nickel ferrite nanocomposite and application to dispersive magnetic solid-phase extraction of zinc(II) ions in water and milk samples,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 109, p. 104493, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104493>.
- [230] Y. Liu, M. Chen, and H. Yongmei, “Study on the adsorption of Cu(II) by EDTA functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles,” *Chem. Eng. J.*, vol. 218, pp. 46–54, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.027>.
- [231] E. Yilmaz, I. Ocsoy, N. Ozdemir, and M. Soylak, “Bovine serum albumin-Cu(II) hybrid nanoflowers: An effective adsorbent for solid phase extraction and slurry sampling flame atomic absorption spectrometric analysis of cadmium and lead in water, hair, food and cigarette samples,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 906, pp. 110–117, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.001>.
- [232] K. Hevia, V. Arancibia, and C. Rojas-Romo, “Levels of copper in sweeteners, sugar, tea, coffee and mate infusions. Determination by adsorptive stripping voltammetry in the presence of α -lipoic acid,” *Microchem. J.*, vol. 119, pp. 11–16, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.10.004>.
- [233] M. Ben Salem *et al.*, “Pharmacological studies of artichoke leaf extract and their health benefits,” *Plant foods Hum. Nutr.*, vol. 70, no. 4, pp. 441–453, 2015.
- [234] B. Li, M. Ai, and Z. Xu, “Mesoporous β -Ni (OH) ₂: synthesis and enhanced electrochemical performance,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 34, pp. 6267–6269, 2010.
- [235] Y. Budipramana, T. Ersam, and F. Kurniawan, “Synthesis nickel hydroxide by electrolysis at high voltage,” *ARNP J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 9, no. 11, pp. 2074–2077, 2014.
- [236] W. Ma, L. Wang, J. Xue, and H. Cui, “A bottom-up strategy for exfoliation-free synthesis of soluble α -Ni (OH) ₂ monolayer nanosheets on a large scale,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 88, pp. 85367–85373, 2016.
- [237] S. G. Elci, “Determination of cobalt in food by magnetic solid-phase extraction (MSPE) preconcentration by polyaniline (PANI) and polythiophene (PTH) coated magnetic nanoparticles (MNPs) and microsample injection system–flame atomic absorption spectrometry (MIS-FAAS),” *Instrum. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 3, pp. 258–275, 2021.
- [238] M. Rajabi, M. Rahimi, M. Hemmati, and F. Najafi, “Chemically functionalized silica nanoparticles-based solid-phase extraction for effective pre-concentration of highly toxic metal ions from food and water samples,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 32, no. 2, p. e4012, Feb. 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/aoc.4012>.
- [239] X. Lin *et al.*, “Photocatalytic CO₂ reduction promoted by uniform perovskite hydroxide CoSn(OH)₆ nanocubes,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, pp. 1009–1016, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.035>.
- [240] S. Jamil, H. Ahmad, S. R. Khan, and M. R. S. A. Janjua, “First Synthetic

Study of Cube-Like Cobalt Hydroxystannate Nanoparticles as Photocatalyst for Drimarene Red K-4BL Degradation and Fuel Additive,” *J. Clust. Sci.*, vol. 29, no. 4, pp. 685–696, 2018, doi: 10.1007/s10876-018-1387-1.

- [241] J. Li, S. Chen, G. Sheng, J. Hu, X. Tan, and X. Wang, “Effect of surfactants on Pb(II) adsorption from aqueous solutions using oxidized multiwall carbon nanotubes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 2, pp. 551–558, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.018>.
- [242] Q. He, Z. Hu, Y. Jiang, X. Chang, Z. Tu, and L. Zhang, “Preconcentration of Cu(II), Fe(III) and Pb(II) with 2-((2-aminoethylamino)methyl)phenol-functionalized activated carbon followed by ICP-OES determination,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, no. 1, pp. 710–714, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.067>.
- [243] L. Zhang *et al.*, “A novel method through solid phase extraction combined with gradient elution for concentration and separation of 66 (ultra) trace persistent toxic pollutants in Antarctic waters,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 27, no. 3, pp. 405–411, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2015.12.001>.
- [244] Z. Tekin, N. E. Karlıdağ, N. Özdoğan, E. S. Koçoğlu, and S. Bakırdere, “Dispersive solid phase extraction based on reduced graphene oxide modified Fe₃O₄ nanocomposite for trace determination of parabens in rock, soil, moss, seaweed, feces, and water samples from Horseshoe and Faure Islands,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 426, p. 127819, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2021.127819.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. **Şaylan, M.**, Metin, B., Akbıyık, H., Turak, F., Çetin, G., Bakırdere, S. (2022). A novel cadmium sulfide nanoparticle based dispersive solid phase extraction for accurate determination of copper ions in artichoke leaves extract by flame atomic absorption spectrophotometry. 4th International Congress on Analytical and Bioanalytical Chemistry (4th ICABC 2022), Online, Türkiye, 23-26 Mart 2022.
2. **Şaylan, M.**, Demirel, R., Fırat Ayyıldız, M., Chormey, D.S., Çetin, G., Bakırdere, S., Nikel hidroksit nanoçiçek esaslı dağıtıcı katı faz ekstraksiyon yöntemi ile bakır iyonlarının musluk suyu örneklerinde eser seviyelerde tayini, 10. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Muğla, Türkiye, 7-11 Eylül 2022.
3. **Şaylan, M.**, Gürsoy, S., Fırat Ayyıldız, M., Polat Korkunç, Ü., Zaman, B.T., Çetin, G., Bakırdere, S., CoSn(OH)₆ Nanocube Based Dispersive Solid Phase Extraction for the Sensitive Determination of Lead Ions in Environmental Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, 4th International Environmental Chemistry Congress (4th Envirochem 2022), Antalya, Türkiye, 30 Ekim-2 Kasım 2022.

Makaleler

1. **M. Şaylan**, R. Demirel, M. F. Ayyıldız, D. S. Chormey, G. Çetin, and S. Bakırdere, "Nickel hydroxide nanoflower-based dispersive solid-phase extraction of copper from water matrix," Environmental monitoring and assessment, vol. 195, no. 1, p. 133, 2022.
2. **M. Şaylan**, B. Metin, H. Akbıyık, F. Turak, G. Çetin, and S. Bakırdere, "Microwave assisted effective synthesis of CdS nanoparticles to determine the copper ions in artichoke leaves extract samples by flame atomic absorption spectrometry," Journal of Food Composition and. Analysis, vol. 115, p. 104965, 2023.

Projeler

1. Nikel Esaslı Nanoçiçek Yapıları Kullanılarak Bakırın Eser Seviyelerde Tayinine Yönelik Yüksek Doğruluk ve Duyarlılıkta Analitik Yöntem Geliştirilmesi, Proje No: FBA-2021-4725, Genel Araştırma Projesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2021.