

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANGAN ESASLI NANOMALZEMELERİN SENTEZİ VE BU
MALZEMELERİN KURŞUN TAYİNİ VE KADMİYUM
ARITIM STRATEJİLERİNDE KULLANIMLARI

Miray ÖNER

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

**MANGAN ESASLI NANOMALZEMELERİN SENTEZİ VE BU
MALZEMELERİN KURŞUN TAYİNİ VE KADMIYUM
ARITIM STRATEJİLERİNDE KULLANIMLARI**

Miray ÖNER tarafından hazırlanan tez çalışması 07.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 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

Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE, Eş Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Özge GÖRDÜK, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Hasan ÇABUK, Üye

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Gülten ÇETİN ve eş danışmanım Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE sorumluluğunda tarafımda hazırlanan ‘Mangan Esaslı Nanomalzemelerin Sentezi ve Bu Malzemelerin Kurşun Tayini ve Kadmiyum Arıtım Stratejilerinde Kullanımları’ 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.

Miray ÖNER

İmza

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerini benimle paylaştığı ve yol gösterdiği için öncelikle danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Gülten ÇETİN'e çok teşekkür ediyorum.

Lisans eğitimi yıllarımdan bu yana bana bilim sevgisini ve kültürünü aşılayan, bilimsel çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübesi ile bana her zaman yol gösteren, akademik araştırmalar için gerekli olan bilimsel bakış açısı ve yeteneklerimin gelişmesinde sayısız katkısı olan, bilim yolculuğumun her anında bana olan inancı, desteği ve sabrı için çok değerli eş danışmanım Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm üniversite hayatım boyunca hem bilim yolculuğumda hem de hayatımın her anında birlikte yol aldığım, zorlukları hep birlikte aştığım, tüm bilimsel çalışmalarında yan yana olduğum, birlikte bir sürü güzellikler paylaştığım ve paylaşmaya devam edeceğim can dostum, ekürim, çok sevdiğim Cansu DEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmalarım boyunca destekleri, motivasyon konuşmaları ve yardımları için çok sevgili Hilal AKBIYIK'a çok teşekkür ediyorum.

Her zaman yanımda olup desteklerini hiç esirgemeyen Tülay BORAHAN KUSTANTO, Meltem ŞAYLAN, Ayça GİRGİN, Buse Tuğba ZAMAN, Gamze DALGIÇ BOZYİĞİT, Selim GÜRİSOY, Sude OFLU ve İrem Zehra KUBLAY'a teşekkür ederim. Bakırdere Araştırma Grubu'nun tüm üyelerine yardımları ve katkıları için teşekkür ederim.

Sonsuz desteği, anlayışı, sabrı ve sevgisi için Enes EROKTAY'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Gülen yüzü ve varlığıyla hayatımı güzelleştirdiği için kendisine sonsuz teşekkürler.

Son olarak, tüm hayatım boyunca yanımda olan, attığım her adımda, aldığım her kararda benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve sevgilerini hep kalbimde hissettiğim annem Hatice ÖNER'e, babam Mehmet ÖNER'e ve sevgili abilerim Melih İhsan ÖNER ve Mert Can ÖNER'e, yengem Yasemin ÖNER'e sonsuz teşekkür ederim. En büyük mutluluk ve motivasyon kaynaklarım biricik yeğenlerim Alp ÖNER ve Sarp ÖNER'e sevgilerimi sunuyorum.

Miray ÖNER

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xix
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin amacı	2
1.3 Hipotez	3
2 GENEL BİLGİLER	4
2.1 Ağır Metaller	4
2.2 Ağır Metaller için Tayin Yöntemleri	7
2.3 Örnek Hazırlama	14
2.4 Nanomalzemeler	19
2.5 Ağır Metallerin Su Kaynaklarından Arıtımı	21
2.6 Langmuir İzotermi	25
2.7 Literatür Taraması	26
3 MALZEME VE YÖNTEMLER	28
3.1 Kimyasal Malzemeler	28
3.2 Laboratuvar Cihazları	29
3.3 Kurşun İyonlarının Zencefil Çayı Örneklerinde MnO_2 NÇ-dKFE- AAAS Yöntemi ile Tayini	30
3.4 Kadmiyum İyonlarının Sentetik Atıksu Örneklerinden $Mn_3(PO_4)_2$ NP Destekli Arıtımı	32
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
4.1 MnO_2 NÇ-dKFE Yönteminin Optimizasyon Çalışmaları ve Doğrulanması	38
4.2 $Mn_3(PO_4)_2$ NP Destekli Kadmiyum Arıtım Yöntemi Optimizasyon Çalışmaları ve Adsorpsiyon Dengesi Deneyleri	52
5 SONUÇ VE ÖNERİLER	61
KAYNAKÇA	63
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	83

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
m	Adsorban miktarı
$C_{giriş}$	Arıtım öncesi sentetik atıksu örneğine eklenen analit derişimi
$C_{çıkış}$	Arıtım sonrası sentetik atıksu örneğine eklenen analit derişimi
R_L	Ayırma faktörü
C_0	Başlangıç konsantrasyonu
$\pm$	Belirsizlik
$>$	Büyüktür
$\geq$	Büyüktür Eşit
V	Çözelti hacmi
C_e	Çözeltide kalan madde konsantrasyonu
dk	Dakika
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
λ	Dalga Boyu
q_e	Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi
=	Eşittir
g	Gram
C_e	Kalıntı/denge adsorbat konsantrasyonu
m	Kalibrasyon grafiğinin eğimi
K	Kelvin
kg	Kilogram
R^2	Korelasyon katsayısı
$<$	Küçüktür
m/z	Kütle/yük oranı
K_L	Langmuir sabiti
L	Litre
μg	Mikrogram
μL	Mikrolitre
mA	Miliamper
mg	Miligram

mL	Mililitre
mmol	Milimol
mM	Milimolar
M	Molar
nm	Nanometre
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
S/N	Sinyal/Gürültü Oranı
StdSap	Standart sapma
q _m	Tek tabakanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi
W	Watt
%	Yüzde
%BSS	Yüzde bağıl standart sapma
%GV	Yüzde Giderim Verimi

KISALTMA LİSTESİ

AAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AFS	Atomik Floresans Spektrometresi
dKFE	Dağıtıcı Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi
DSSME	Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
EBL	Elektrotsuz Boşalım Lambası
PBS	Fosfat Tamponlu Salın
PMT	Fotoçoğaltıcı Tüp
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GFAAS	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GL	Gözlenebilme Limiti
İBF-SFME	İçi Boş Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
KD	Kalibrasyon doğrusu
KFE	Katı Faz Ekstraksiyon
KFME	Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntem
KBO-AAS	Kimyasal Buhar Oluşturma Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

NÇ	Nanoçiçek
NM	Nanomalzeme
NP	Nanoplaka
OKL	Oyuk Katot Lamba
RF	Radyo Frekansı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SSE	Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon
SFME	Sıvı faz mikroekstraksiyon
TL	Tayin Limiti
TDME	Tek Damla Mikroekstraksiyon
TOF	Uçuş Zamanlı Kütle Analizörü
XRD	X-Işını Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1 Torç şematik gösterimi.	9
Şekil 2. 2 ICP-MS cihazının şematik gösterimi [70].	10
Şekil 2. 3 AAAS sisteminin şematik gösterimi.	11
Şekil 2. 4 OKL şematik gösterimi.	12
Şekil 2. 5 Nebülizatörün şematik gösterimi.	12
Şekil 2. 6 Alevin yanma bölgeleri.	13
Şekil 2. 7 Fotoçoğaltıcı tüp [79].	14
Şekil 2. 8 SFME yöntemlerinin şematik gösterimleri [92].	17
Şekil 2. 9 dKFE yöntemin basamakları [100].	18
Şekil 2. 10 Nanoparçacık (a) [112], nanoçiçek (b) [113], nanoçubuk (c) [114], ve nanoplakalara (d) [115] ait SEM görüntüleri.	20
Şekil 2. 11 Metal iyonlarının adsorpsiyonu için adsorpsiyon mekanizmalarının şeması [124].	24
Şekil 3. 1 Geliştirilen yöntemin şematik gösterimi [150].	30
Şekil 3. 2 MnO ₂ nanoçiçek sentez prosedürü.	31
Şekil 3. 3 Sentezlenen MnO ₂ NÇlerin SEM görüntüsü (a) ve XRD paterni (b) [150]. .	32
Şekil 3. 4 Mn ₃ (PO ₄) ₂ NP'ların sentez prosedürü.	33
Şekil 3. 5 Mn ₃ (PO ₄) ₂ nanoplakaların XRD desenleri (a) ve SEM görüntüleri (b ve c)..	34
Şekil 3. 6 Mn ₃ (PO ₄) ₂ NP'ların FT-IR spektrumları.	35
Şekil 3. 7 Adsorpsiyon prosedürü şematik gösterimi.	36
Şekil 4. 1. Ortalama absorbans değerlerinin numune hacimlerine karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 10.0 mg MnO ₂ NÇ, 2.0 mL pH 3.0 tampon çözelti, 30 s vorteks, 200 µL 14 M HNO ₃).	39
Şekil 4. 2. Ortalama absorbans değerlerinin nanoçiçek miktarına karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 32.0 mL örnek hacmi, 1.0 mL pH 5.0 tampon çözelti, 30 s vorteks, 200 µL 14 M HNO ₃).	40

Şekil 4. 3 Ortalama absorbans değerlerinin karıştırma türüne karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 32.0 mL örnek hacmi, 15.0 mg NÇ, 1.0 mL of pH 5.0 tampon çözelti, 30 s karıştırma, 200 µL of 14 M HNO ₃).	41
Şekil 4. 4 Ortalama absorbans değerlerinin karıştırma süresine karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 32.0 mL örnek hacmi, 15.0 mg MnO ₂ NÇ, 1.0 mL of pH 5.0 tampon çözelti, ultrasonikasyon, 200 µL of 14 M HNO ₃).	41
Şekil 4. 5 Ortalama absorbans değerlerinin elüent derişimine karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0,25 µg/L standart, 32,0 mL örnek hacmi, 15,0 mg MnO ₂ NÇ, 1,0 mL of pH 5.0 tampon çözelti, 60 s ultrasonikasyon, 200 µL of HNO ₃).	42
Şekil 4. 6. Ortalama absorbans değerlerinin elüent hacmine karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 32.0 mL örnek hacmi, 15.0 mg MnO ₂ NÇ, 1.0 mL of pH 5.0 tampon çözelti, 60 s ultrasonikasyon, 10 M HNO ₃).	43
Şekil 4. 7 Ortalama absorbans değerlerinin tampon çözelti pH'sına karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 32.0 mL örnek hacmi, 10.0 mg MnO ₂ NÇ, 2.0 mL tampon çözelti, 30 s vorteks, 200 µL of 14 M HNO ₃). ..	44
Şekil 4. 8 Ortalama absorbans değerlerinin tampon hacmine karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 32.0 mL örnek hacmi, 10.0 mg MnO ₂ NÇ, pH 3.0 tampon çözelti, 30 s vorteks, 200 µL 14 M HNO ₃).	45
Şekil 4. 9 AAAS sisteminde kurşun elementine asit kalibrasyon eğrisi.	46
Şekil 4. 10 AAAS sisteminde kurşun elementine asit kalibrasyon doğrusu.	46
Şekil 4. 11 MnO ₂ NÇ-dKFE-AAAS sisteminin kalibrasyon eğrisi.....	47
Şekil 4. 12 MnO ₂ NÇ-dKFE-AAAS sisteminin kalibrasyon doğrusu.....	47
Şekil 4. 13 ZÇ2'ye ait kalibrasyon doğrusu.	50
Şekil 4. 14 Tampon çözelti pH'ının etkisi (Deneysel Koşullar: 4 mg/L standart, 40.0 mL örnek hacmi, 50.0 mg Mn ₃ (PO ₄) ₂ NP, 2.0 mL tampon çözelti, 60 s vorteks).	53
Şekil 4. 15 Çözelti pH'sının analit giderimindeki etkisinin incelenmesi ((a) 4 mg/L giriş çözeltisi ve Mn ₃ (PO ₄) ₂ NP kullanılmayan çıkış örneğinin sinyalleri, (b) 4 mg/L giriş çözeltisi ve Mn ₃ (PO ₄) ₂ NP ile arıtım uygulanmış çıkış çözeltisi	

sinyali, (c) $Mn_3(PO_4)_2$ NP kullanılmayan çıkış örneğinin sinyalleri ve $Mn_3(PO_4)_2$ NP ile arıtım uygulanmış çıkış çözeltisi sinyali).....	54
Şekil 4. 16 Adsorban miktarının etkisi (Deneysel Koşullar: 4 mg/L standart, 40.0 mL örnek hacmi, 2.0 mL pH 9.0 tampon çözelti, 60 s vorteks).	55
Şekil 4. 17 Karıştırma türü (a) ve süresinin (b) etkisi (Deneysel Koşullar (a): 4 mg/L standart, 40.0 mL örnek hacmi, 50.0 mg $Mn_3(PO_4)_2$ NP, 2.0 mL pH 9.0 tampon çözelti, 60 s / Deneysel Koşullar (b): 4 mg/L standart, 40.0 mL örnek hacmi, 50.0 mg $Mn_3(PO_4)_2$ NP, 2.0 mL tampon çözelti, ultrasonikasyon).	56
Şekil 4. 18 Sentetik atık su örneği ile hazırlanan giriş çözeltilerine ait kalibrasyon doğrusu.....	56
Şekil 4. 19 Dört tür doğrusallaştırma yöntemi için denge izoterm çizimleri.	59

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1 Doğrusal Langmuir izotermi tipleri [141].	26
Tablo 3. 1 Geliştirilen yöntemlerde kullanılan kimyasal malzemeler.	28
Tablo 3. 2 Oyuk katot lambaların listesi ve çalışma koşulları.	29
Tablo 3. 3 Çalışmada kullanılan laboratuvar cihazları.....	29
Tablo 3. 4 Hazırlanan sentetik evsel atıksu numunesinin bileşimi.	37
Tablo 4. 1 MnO_2 NÇ-dKFE-AAAS yönteminin tüm optimum parametreleri.....	38
Tablo 4. 2 Sistem analitik performanslarının karşılaştırılması.	48
Tablo 4. 3 Geliştirilen yöntemin sistem analitik performansının literatürde yer alan diğer yöntemler ile karşılaştırılması.....	49
Tablo 4. 4 ZÇ1 ve ZÇ3 matrislerinden elde edilen geri kazanım sonuçları ve standart sapmaları.	51
Tablo 4. 5 $Mn_3(PO_4)_2$ NP-AAAS yönteminin tüm optimum parametreleri.....	52
Tablo 4. 6 Hesaplanan yüzde giderim verimleri.	57
Tablo 4. 7 Hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri.	58
Tablo 4. 8 Hesaplanan Langmuir izoterm parametreleri.	59

Mangan Esaslı Nanomalzemelerin Sentezi ve Bu Malzemelerin Kurşun Tayini ve Kadmiyum Arıtım Stratejilerinde Kullanımları

Miray ÖNER

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Gülten ÇETİN

Eş Danışman: Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Ağır metaller, çok düşük konsantrasyonlarda dahi tüm ekosistemler için zararlı etkileri olan çevresel kirleticilerdir. Doğal kaynaklarda birikebilen bu metaller, besin zinciri yoluyla insan vücuduna girerek hastalıklara ve ölümlere neden olabilmektedir. Bu olumsuzluklar sebebiyle su kaynaklarından arıtılması, eser seviyelerde yüksek doğruluk, kesinlik ve hassasiyette tayin edilebilmesi sağlık ve çevrenin korunması açısından oldukça önemlidir. Bu tez kapsamında, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAAS) ile birleştirilen, kurşun iyonlarının ekstraksiyonu ve kadmiyum iyonlarının giderimi için yöntemler sunulmuştur.

İlk bölümde, kurşun iyonlarının zencefil çayı örneklerinden ön deriştirilmesi için mangan dioksit nanoçiçek esaslı dağıtıcı katı faz ekstraksiyonu (MnO_2 NÇ-dKFE) yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntem ile AAAS'nin tayin gücünde 44 katlık bir iyileştirme elde edilmiştir. Sunulan yöntemin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini kontrol etmek amacıyla zencefil çayı numunelerinde geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karmaşık matriks etkilerinden kaynaklanan girişim etkilerini ortadan kaldırmak için matriks eşleşme kalibrasyon stratejisi uygulanmıştır. Geri kazanım yüzdeleri %106–122 arasında hesaplanmıştır.

İkinci bölümünde, kadmiyum iyonlarının atık sulardan yüksek giderim verimi ile arıtımı için mangan (II) fosfat nanoplaka destekli ($Mn_3(PO_4)_2$ NP) arıtım yöntemi geliştirilmiş ve AAAS sistemi ile birleştirilmiştir. $Mn_3(PO_4)_2$ NP'nin sentezlenmesi için yenilikçi bir sentez prosedürü geliştirilmiştir. Yüzde giderim verimleri %82.05-%98.36 aralığında hesaplanmıştır. Ölçümlerin doğruluğunu artırmak amacıyla analit konsantrasyonlarını hesaplamak için matriks eşleşme kalibrasyon stratejisi kullanılmıştır. Cd^{2+} iyonu için (25 mg/L) adsorpsiyon kapasitesi (q_e) 16.4 mg/g olarak hesaplanmıştır. Denge değerleri, dört tip Langmuir adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak matematiksel olarak modellenmiştir. İzoterm sabitleri hesaplanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Tip 1 modeline ait ayırma faktörü (R_L) değerinin belirtilen sınırlar içerisinde olmasından kaynaklı, adsorbent olarak kullanılan $Mn_3(PO_4)_2$ NP'ların kadmiyumun adsorpsiyon mekanizması ile gideriminde kullanılabileceğini gösterilmiştir.

Bilindiği kadarıyla bu tezde sunulan arıtım ve önderiştirme yöntemleri literatürde ilk olma özelliğini taşımaktadır. MnO_2 NÇ'ler kullanılarak zencefil çayındaki kurşunun tayin edilmesi ve $Mn_3(PO_4)_2$ NP'lar ile kadmiyumun atıksudan uzaklaştırılması için geliştirilen ilk çalışmalardır. Ayrıca $Mn_3(PO_4)_2$ NP'ların sentezi için yeni, kolay ve etkili bir sentez yöntemi literatüre kazandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, mangan dioksit nanoçiçek esaslı dağıtıcı katı faz ekstraksiyonu, mangan (II) fosfat nanoplaka destekli arıtım yöntemi, Langmuir adsorpsiyon izotermi.

Synthesis of Manganese-Based Nanomaterials and Their Use in Lead Determination and Cadmium Treatment Strategies

Miray ÖNER

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Dr. Öğretim Üyesi Gülten ÇETİN

Co-supervisor: Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Heavy metals are environmental pollutants that harm all ecosystems. These metals can accumulate in natural resources and can enter the human body through food chains and can cause various illnesses and death. The removal of heavy metals from water sources and their determination at trace levels with high accuracy, precision, and sensitivity have become important in health and environmental protection.

In the first part, the manganese dioxide nanoflower-based dispersive solid phase extraction (MnO_2 NF-DSPE) method was developed for the preconcentration of lead from ginger tea samples. With this developed method, a 44-folds improvement in the detection power of FAAS was obtained. To check the accuracy and applicability of the developed method, recovery studies were performed on ginger tea samples. In the recovery studies, a matrix-matching calibration strategy was applied to eliminate the interference effects caused by the complex matrix effects (106–122%).

In the second part, the manganese (II) phosphate nanoplate assisted ($\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP) treatment method was developed and combined with the FAAS system for the treatment of cadmium from synthetic wastewater with high removal efficiency (RE). The %RE values were calculated (82.05-98.36%). To increase the accuracy of the results, the

matrix-matching calibration strategy was used to calculate the analyte concentrations. The adsorption capacity (q_e) was calculated for each concentration. Types of Langmuir adsorption isotherm models were mathematically modeled. Since the R_L value calculated according to the Type 1 linear isotherm model is within the stated values, it has been shown that $Mn_3(PO_4)_2$ NPs used as the adsorbent can be used in the removal of cadmium with the adsorption mechanism.

To the best of our knowledge, the treatment and preconcentration methods presented in this thesis are the first in the literature. These studies are the first studies developed for the determination and the removal of heavy metals with Mn-based nanomaterials.

Keywords: Flame atomic absorption spectrometry, manganese dioxide nanoflower assisted dispersive solid phase extraction, manganese (II) phosphate nanoplate assisted treatment method, Langmuir adsorption isotherm

1.1 Literatür Özeti

Artan sanayileşme ve kentleşme ile çevrede ağır metal kirliliğinde hızlı bir yükselme gözlemlenmiştir. Bu metallerin doğal kaynaklara taşınma oranları 1940'lardan bu yana büyük ölçüde hızlanmıştır. Ağır metal kirliliği ciddi bir çevre sorunu haline gelmiş ve canlılar için endişe kaynağı olmaya başlamıştır [1]. Ağır metaller, vücut tarafından metabolize edilmediğinde ve yumuşak dokularda biriktiklerinde toksik hale gelmektedir. İnsan vücuduna gıda, su, hava yoluyla veya bunlara ek olarak tarım, imalat, ilaç, sanayi veya deri aracılığıyla girebilmektedirler [2]. Hem doğal hem de antropojenik kaynaklar ağır metalleri çevresel kaynaklara taşımaktadır. Doğal kaynaklar arasında erozyon, metal açısından zengin kayaların ayrışması, bakteriyel aktiviteler ve volkanik patlamalar yer alırken, antropojenik kaynaklar arasında atık bertarafı, fosil yakıt yakma, ergitme, endüstriyel faaliyetler ve metal içeren gübreler ile böcek ilaçlarının kullanımı gibi tarımsal uygulamalar yer almaktadır [3]. Ağır metaller oldukça toksik kirleticiler olarak sınıflandırılmaktadır. Ayrıca, çok düşük konsantrasyonlarda dahi toksik ve kanserojendirler [4]. Küresel nüfustaki artışla birlikte çevreye ve doğal kaynaklara salınan toksik maddelerin miktarı artmıştır. Böylece, çevre kirliliği ile dünya nüfusu arasındaki ilişki doğru orantılı olarak ilerlemiştir [2]. Çevremizdeki ağır metal seviyelerindeki artışın insan sağlığı üzerinde çeşitli olumsuz etkileri ve biyolojik yaşam döngüsünü etkilemesi gibi nedenler ağır metalleri ilgi çekici bir çalışma konusu haline getirmiştir [5]. Bu nedenlerden dolayı ağır metallerin düşük konsantrasyonlarda çeşitli matrislerdeki tayinleri ve doğal kaynaklardan uzaklaştırılması büyük önem kazanmıştır.

Ağır metallerin tayini için literatürde birçok analitik teknik kullanılmıştır. Bu tekniklerden bazıları şunlardır; endüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) [6]–[8], endüktif olarak eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS) [9]–[11], grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi (GFAAS) [12]–[14], alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAAS) [15]–[17] ve atomik floresan spektrometrisi (AFS) [18]–[20].

AAAS, literatürdeki diğer tayin yöntemlerine kıyasla nispeten düşük maliyeti, basitliği ve sağlamlığı gibi önemli avantajları nedeniyle metal tayini için sıklıkla tercih edilen bir tekniktir [21]. AAAS yöntemi ICP-OES ve ICP-MS gibi yöntemlerle kıyaslandığında düşük hassasiyete sahiptir ancak hala çok yaygın bir teknik olmaya devam etmektedir. Bu yöntemin, sistem tespit

gücünü sınırlayan düşük nebülizasyon verimliliği gibi dezavantajları vardır [22]. AAAS yöntemi ile analitleri ölçülebilir düzeylere getirmek ve daha düşük tespit limitlerine ulaşmak amacıyla çeşitli önderiştirme veya ekstraksiyon teknikleri kullanılmaktadır [23]. Numune hazırlama, matriks bileşenlerinin etkisini azaltmak ve analiti önceden konsantre etmek için analitik prosedürlerde vazgeçilmez ve önemli bir aşamadır. Ekstraksiyon yöntemleri, karmaşık matrislerde analitlerin eser seviyelerde belirlenmesi talebini karşılamaktadır [24], [25]. Ancak geleneksel ekstraksiyon yöntemleri, yüksek miktarlarda organik çözücü tüketimi ve çevreye zarar veren atıkları oluşturması nedeniyle yeşil kimya ile uyumlu değildir [23]. Modern ekstraksiyon yöntemleri, yüksek önderiştirme faktörleri, minimum çözücü tüketimi ve hızlı uygulama gibi olumlu yönleri ile yenilikçi yaklaşımlar sağlamaktadır [25]. Sıvı faz mikroekstraksiyon (SFME) [26]–[28], katı faz mikroekstraksiyon (KFME) [29]–[31] ve dağıtıcı katı faz ekstraksiyon (dKFE) [32]–[34] gibi yöntemler literatürde yer almaktadır.

Ağır metaller, doğal ortamlarda kalıcı olan, besin zinciri boyunca aktarılacak hem insan hem de çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyen oldukça toksik elementlerdir [35]. Ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bile zararlı olduğundan, son zamanlarda su kaynaklarından uzaklaştırılmaları dikkat çekmektedir [36]. Bu nedenlerden dolayı, ağır metallerin su kaynaklarından uzaklaştırılması için uygulanabilir ve kullanımı kolay arıtma stratejilerinin geliştirilmesi gerekli hale gelmiştir. Ayrıca çeşitli ortamlarda bu metallerin miktarlarının kesin, hassas ve uygulanabilir analitik yöntemlerle belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Ağır metallerin atıksu kaynaklarından uzaklaştırılma yöntemleri arasında adsorpsiyon, pıhtılaşma, iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu ve elektrokimyasal teknolojiler yer almaktadır [37]. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, uygulama kolaylığı, yüksek giderim verimi, kullanılan malzemenin geri kazanımı ve bolluğu nedeniyle oldukça fazla tercih edilmektedir [38].

1.2 Tezin amacı

Sunulan bu tezin amacı, mangan esaslı çeşitli nanomalzemeler sentezlenerek, kadmiyum ve kurşun ağır metallerinin farklı matrikslerde tayin edilmesi ve arıtılması amacıyla yenilikçi numune hazırlama yöntemleri geliştirilmesidir. Bu amaçlarla;

- Mangan dioksit nanoçiçekler (MnO_2 NÇ'ler) ve mangan (II) fosfat nanoplakalar ($Mn_3(PO_4)_2$ NP'lar) sentezlenmiştir. Sentezlenen nanomalzemeler gerçek numunelerin karmaşık matrikslerinden kaynaklanan matriks etkilerini gidermek amacıyla çalışmalarda kullanılmıştır.

- Kurşun iyonlarının yüksek doğruluk ve hassasiyette gerçek örneklerde tayini için MnO_2 NÇ-dKFE-AAAS yöntemi geliştirilmiştir.
- Kadmiyum iyonlarının yüksek giderim verimi ile arıtımı için $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP-AAAS yöntemi geliştirilmiştir.
- Kadmiyumun arıtımı deneylerinden elde edilen verilerin matematiksel modellemesi Langmuir izoterm modelinde uygulanmıştır. Bu sonuçlar ile adsorpsiyon mekaniği ve özellikleri değerlendirilmiştir.

Geliştirilen yöntemler, gelişmiş, maliyeti yüksek ve kullanımı karmaşık cihazlar (ICP-OES, ICP-MS gibi) yerine geleneksel AAAS kullanılarak ağır metallerin tayini ve arıtılmasında alternatif yöntemler olabilme potansiyeline sahiptir.

1.3 Hipotez

Ağır metallerin çevreye salınması dünya çapında büyük bir endişe haline gelmiştir. Çevre kirliliğinde en ciddi sorunlardan biri ağır metal kirliliğidir. Ağır metaller biyolojik olarak parçalanamadığı için hem insan sağlığı hem de çevre için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bunlara ek olarak bu metaller çevre kaynaklarını çeşitli şekillerde kirletmektedir. Düşük konsantrasyonlarda olduklarında dahi insanlara ve diğer canlı türlerine zarar verebilmektedir. Bu olumsuz sebeplerden dolayı, ağır metallerin doğal kaynaklardan arıtılması ve eser seviyelerde çok çeşitli matrikslerde tayini için yöntemler geliştirilmesi birçok çalışmanın hedefi haline gelmiştir. AAAS yöntemi, kurşun ve kadmiyumun tayin edilebilmesi için yaygın olarak kullanılan bir sistemdir. Ancak bu sistemin sınırlandırıcı özellikleri daha düşük seviyelerde tespit limitlerinde analizler yapılmasını engellemektedir. Bu amaçlar doğrultusunda, bu etkileri minimum seviyelere indirmek ve AAAS sisteminin analitik performansını artırmak amacıyla yenilikçi, hızlı ve uygulanabilir yöntemler geliştirmek amaçlanmıştır. Bu tez kapsamında, geliştirilen önderiştirme (MnO_2 NÇ-dKFE-AAAS) ve arıtım yöntemlerinden ($\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP-AAAS) elde edilen veriler değerlendirildiğinde, bu yöntemlerin inorganik kirleticiler için kullanışlı yöntemler olduğu gözlemlenmiştir.

2.1 Ağır Metaller

Ağır metaller, çevrede düşük seviyelerde bulunan ve doğal olarak meydana gelebilen maddelerdir. "Ağır" terimi genellikle yüksek yoğunluk anlamına gelirken, "Metaller" terimi saf bir elementi veya metalik elementlerin bir alaşımını ifade etmektedir. Ağır metaller, çok düşük konsantrasyonlarda dahi zehirli veya toksik olan yüksek yoğunluklu (5 g/cm^3 'ten büyük) metalik elementler olarak adlandırılırlar [39]. Çok sayıda kaynaktan çevreye salınması, toksisitesi, biyolojik olarak parçalanamayan, birikebilen yapısı ve uzak mesafelere taşınabilme yeteneği nedeniyle tüm yaşam formları için toksik ve tehlikeli kirleticilerdir. Doğada hem esansiyel hem de esansiyel olmayan ağır metaller vardır, ancak her iki tür de artan konsantrasyonlarda mevcut olduğunda yaşamı tehdit edebilmektedir [40]. Canlılar bu metallere sindirim (içme veya yeme) veya solunum (nefes alma) yoluyla maruz kalmaktadırlar. Arsenik (As), baryum (Ba), kadmiyum (Cd), krom (Cr), kurşun (Pb), cıva (Hg), selenyum (Se) ve gümüş (Ag) yaygın olarak bilinen sekiz ağır metaldir [41]. Ağır metal konsantrasyonunun optimum değerinin üzerinde olması toksisiteye, optimum değerinin altında olması ise eksikliklere yol açmaktadır [15].

2.1.1 Kurşun

Kurşun (Pb), atom numarası 82 ve atom ağırlığı 207,19 g/mol olan bir metaldir. Doğada nadir olarak bulunan bir metal olan kurşunun üç adet izotopu vardır [42]. Eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle, kurşun kullanımı eski uygarlıklara dayanmaktadır. Eski uygarlıklarda kurşun, geleneksel halk ilaçlarında, mutfak gereçlerinde ve dekoratif eşyalarda sıklıkla tercih edilmiştir. Romalılar şaraba tatlandırıcı olarak kurşun eklemiş ve bu da plumbizm (kurşun zehirlenmesi) salgınına yol açmıştır [43]. Yaklaşık olarak 5000 yıl önce Güneybatı Asya'da sülfür bileşiği içeren Pb-Ag alaşımlarının eritilmesi ve işlenmesiyle atmosferdeki Pb kirlenmesinin başladığı düşünülmektedir. O dönemlerde dünyada kurşun üretiminin yılda 200 ton olduğu tahmin edilirken, Roma İmparatorluğu döneminde bu miktar yılda 80.000 tona kadar çıkmıştır. Yirminci yüzyılın başında, kurşunlu benzinin kullanılmaya başlanmasıyla birlikte ortaya çıkan endüstriyel faaliyetler nedeniyle daha fazla bir artış gözlemlenmiştir. 1960'lar ve

1970'lerde kurşunlu benzin katkı maddeleri dünya genelinde atmosferik kurşun kirliliğinin en önemli kaynakları haline gelmiştir [44].

Kurşun, canlı organizmalarda birikebilen ve ciddi sağlık sorunlarına neden olabilen en toksik ağır metallere biridir [45], [46]. Birçok ülke kurşun kullanımını yasaklamış veya kısıtlamış olsa da kurşun kirliliği, biyolojik olarak parçalanamayan doğası nedeniyle bir halk sağlığı sorunu haline gelmiştir [43]. İnsanların ve diğer ekosistemlerin kurşuna maruz kalması, düşük konsantrasyonlarda bile ciddi sorunlara neden olabilmektedir [47]. Endüstriyel gelişmeler, hayvanların ve insanların kurşuna maruz kalmasında hayati bir rol oynamaktadır [46]. Kurşun hematolojik, böbrek, nörolojik ve kanser gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır [48]. Ayrıca, kurşuna maruz kalma beyin ve periferik sinirlerde hasar, zeka katsayısında (IQ) azalma, yavaş büyüme, öğrenme güçlüğü, hiperaktivite, antisosyal davranış ve işitme bozukluğu gibi sağlık sorunlarına neden olmaktadır [49]. Bunlara ek olarak kurşun; kemik iliğinin hematopoetik sistemine, böbreklere ve sinir sistemine zarar vererek baş ağrısı, anemi, kronik nefrit ve karın ağrısı gibi rahatsızlıklara yol açabilmektedir [50]. Kurşunun nörodavranışsal bozukluklar, bilişsel bozulma, nörolojik sorunlar, hipertansiyon, böbrek fonksiyon bozukluğu, enzimatik aktivitenin engellenmesi ve antioksidan rezervlerinde azalma gibi diğer sağlık sorunlarına neden olduğu iyi bilinmektedir [51].

İnsanların bu metale maruz kaldığı başlıca kaynaklar arasında hava, içme suyu, taze ve işlenmiş gıda tüketimi gösterilmektedir [47], [49]. Antropojenik faaliyetler Pb'nin çevreye salınmasına neden olarak su kaynaklarını kirletmekte ve insanların besin zincirine girmektedir [51]. Kurşun, solunum, deri ve ağız yollarıyla vücuda girebilmektedir [52]. Gıda ürünlerinde diğer toksik metallere birlikte kurşunun bulunması, gıda güvenliği açısından ciddi kimyasal risklere yol açmaktadır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü ve Dünya Sağlık Örgütü, soğanlı sebzelerde, kök ve yumru sebzelerde (0.1 µg/g ve balıklarda 0.3 µg/g şeklinde) maksimum kurşun seviyelerini sınırlandırmıştır [49]. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, içme suyundaki maksimum kurşun konsantrasyonunu 15 µg/L olarak belirlemiştir [53]. Bunun yanı sıra, kurşunun kabul edilebilir maksimum limiti, Avrupa Toplulukları Komisyonu tarafından alkolsüz ve alkollü içeceklerde 0.02 ve 0.2 mg/L olarak bildirilmiştir [54]. Kurşun madencilik ve ergitme, piller, pigmentler, seramikler, plastikler, mutfak gereçleri, kozmetik ürünleri, endüstriyel veya evsel atıklar, geri dönüşüm, Pb bileşiklerinin bertaraf edilmesi, fosil yakıtların yakılması (kömür, eski kurşunlu benzin kullanımı), gübre kullanımı, kanalizasyon çamuru uygulamaları ve toprak gibi farklı ürünlerde de sıklıkla bulunmaktadır [44], [46], [52].

2.1.2 Kadmiyum

Kadmiyum (Cd), 1817'de Friedrich Stromeyer tarafından keşfedilmiştir ve bir çinko cevheri örneğinden ayrılarak eski Yunancada çinko cevheri anlamına gelen "cadmeia" olarak adlandırılmıştır [55]. Yumuşak ve gümüşü beyaz bir metal olan kadmiyumun atom numarası 48, atom ağırlığı 112.41'dir. Periyodik tablonun 12. grubunda yer almaktadır. Korozyona karşı dayanıklıdır [56]. İlk olarak 1817'de çinko arıtma prosesi endüstrisinin bir yan ürünü olarak tanımlanmıştır. Kadmiyum yer kabuğunda çinkodan yaklaşık 700 kat daha fazla ve litosferde yaklaşık 0.1-0.2 mg/kg bulunmaktadır [57]. Kadmiyum ilk olarak 19. yüzyılın sonlarında boya pigmenti olarak kullanılmıştır [55]. Kadmiyum pigmentleri ile çalışan sanatçılar, sarı, turuncu ve kırmızı renkleri için renkli olan kadmiyum sülfid ve kadmiyum sülfoselenit bileşiklerini yaygın olarak kullanmışlardır. Claude Monet ve Vincent Van Gogh parlak kadmiyum sarısını, turuncu ve kırmızısını ilk kez kullanan sanatçılardır [56].

Kadmiyum, mutajenik ve biyolojik olarak parçalanamayan en zehirli metaller arasında kabul edilmektedir. Ayrıca, bu element ve ilgili bileşikleri Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı tarafından insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılmıştır [58], [59]. Kadmiyum, yüksek taşınma kabiliyeti ve düşük konsantrasyonlarda organik maddelere karşı ciddi toksisitesi nedeniyle Toksik Maddeler ve Hastalıkların Kaydı Ajansı tarafından 2017 yılında Öncelikli Tehlikeli Maddeler Listesi'nde yedinci en toksik madde olarak listelenmiştir [60]. Düşük dozda bile toksik reaksiyonlara sebep olan kadmiyumun yüksek dozda uzun süreli alımı ciddi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir [55] ve bu metal yaygın bir çevresel kirleticidir [61]. Kadmiyum karaciğer, böbrek ve akciğer gibi bazı hayati organlarda hasara neden olmaktadır. Ayrıca kemik demineralizasyonu, böbrek fonksiyon bozukluğu, anemide insan sağlığı üzerindeki diğer ciddi etkilerindendir [62]. Kadmiyum, yaklaşık 25-30 yıllık uzun bir yarılanma ömrü ile bitkilerde ve hayvanlarda birikme eğilimindedir. Epidemiyolojik veriler, mesleki ve çevresel kadmiyum maruziyetinin meme, akciğer, prostat, nazofarenks, pankreas ve böbrek kanserleri dahil olmak üzere çeşitli kanser türlerine sebep olabileceğini rapor etmektedir. Karaciğer ve böbrekler kadmiyumun toksik etkilerine karşı son derece hassastır. Bunun nedeni, bu dokuların toksik kadmiyum iyonlarını sıkıca bağlayarak hücreyi koruyan kadmiyum ile indüklenebilir proteinler olan metallothioneinleri sentezleme yetenekleridir [56].

Kadmiyum çok çeşitli faaliyetler sonucunda oluşmakta veya doğal olarak meydana gelmektedir. Kadmiyum, çinko sülfür (ZnS) mineralinden çinko üretimi sırasında yan ürün olarak açığa çıkmaktadır. Küresel kadmiyum üretimi, Cd:Zn oranının %0.07 ile %0.83 arasında değiştiği çinko rafinasyonunu yansıtmaktadır. Ek olarak, ikinci en büyük kadmiyum kaynağı

elik atıklarıdır ve kadmiyumun yaklaşık %10-15'i bu atıklardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, yüzeyin ayrışması, ana kaya mineralinin ayrışması, kadmiyum da dahil olmak üzere çeşitli elementlerin salınmasına neden olmakta ve bu da çevredeki kadmiyum konsantrasyonunu arttırmaktadır. Tarımda fosfor içeren gübrelerin kullanımı topraktaki kadmiyum içeriğini artırırken, düzenli depolama, kanalizasyon çamuru ve diğerkirlilikler de tarım için kullanılan arazilerdeki kadmiyum içeriğini artırmaktadır. Kadmiyum kaynağı olan bir diğerk önemli kaynaklar maden atıkları, kompost girdileri ve maden atıklarının sulanmasıdır. Tüm bunlar, gıdalarda kadmiyum birikimini arttırmakta böylece gıda tüketimiyle birlikte maruziyeti ve olumsuz sağılık etkileri riskini arttırmaktadır [57]. Kadmiyumun gıda zincirlerinde ve su kaynaklarında birikmesi kolaydır ve bu maddelerin canlılar için kadmiyum alımının ana kaynağı olduğı bilinmektedir. Toprak ve suda bulunan kadmiyum, belirli ürünler ve suda yaşayan organizmalar tarafından emilip besin zincirinde birikebilmektedir [55]. Kadmiyum ile kontamine olmuş yiyecek veya su tüketimi insanlarda ciddi zararlı etkilere neden olabilmektedir. 1950'lerde Japonya'da meydana gelen ve uzun süre kadmiyum ile kirlenmiş pirinç alımından kaynaklanan "Itai-Itai hastalığı" dünya çapında endişe uyandırmıştır [63]. Kadmiyuma maruz kalmanın bir diğerk yolları ise önemli ölçüde inhalasyon ve sigara içilmesidir [56]. Bu metalin ultra eser konsantrasyonlarda dahi insan sağılığına zarar verebildiğı görülmektedir. İnsan sağılığı ile doğrudan ilişkili olan bu metalin farklı ortam matrikslerinde eser düzeylerde olması gerekmektedir. Dünya Sağılık Örgütü, insanlar için haftalık tolere edilebilir kadmiyum alımını 0.007 mg/kg vücut ağırlığı olarak bildirmiştir. Bunlara ek olarak, doğal su numunelerindeki kadmiyum konsantrasyonları , musluk suyu için 0.06–4.3 µg/L, nehir için 0.12–4.7 µg/L ve deniz suyu için 0.02–58.6 µg/L aralığında bildirilmiştir [64]. Kadmiyumun birçok farklı alanlarda kullanılan bir metaldir. Bunlardan bazıları; alaşımlar, antikoroziy kaplamalar, NiCd piller, pigmentler, polivinil klorür (PVC) stabilizatörü, radyasyon kalkanları, güneş pilleridir [55]. Endüstride yaygın olarak galvanizleme ve galvanik kaplamada, elektrik iletkenlerinde, plastiklerin imalatında ve fosfatlı gübrelerin stabilizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır [61]. Bu tür faaliyetler kadmiyumun toprakta, havada ve su kütlelerinde birikmesine neden olmaktadır [64].

2.2 Ağır Metaller için Tayin Yöntemleri

2.2.1 Spektroskopik Yöntemler

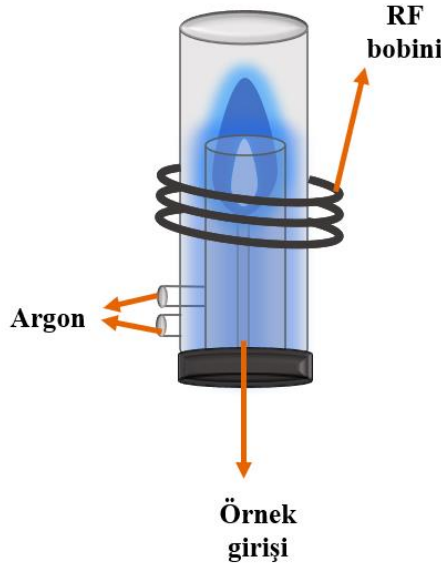
Eser elementlerin doğal kaynaklar, evre ve canlılar üzerindeki olumsuz etkileri, bu elementlerin gözetimine olan ilginin artmasında büyük rol oynamaktadır. Spektroskopi, elektromanyetik radyasyonun ve bunun maddeden oluşumunun veya madde ile etkileşiminin

incelenmesidir. Tarihsel olarak, spektroskopi atom teorisinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamıştır ve halen temel çalışmalar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Spektroskopik teknikler eser veya ultra eser seviyedeki element analizleri için nicel ve nitel analizlerde sıklıkla tercih edilmektedir [65], [66]. Analit için ideal teknik seçilirken analitin kimyasal doğası ve numunedeki içeriği ile numunenin kimyasal bileşimi ve fiziksel durumu göz önüne alınmalıdır [67]. Günümüzde çeşitli örneklerde ağır metal tayini için çok sayıda yöntem literatürde yer almaktadır. Bunlardan endüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), endüktif olarak eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAAS) en tipik örneklerdir. Her yöntemin performans ve işletme maliyetleri açısından avantajları ve dezavantajları vardır.

2.2.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

ICP-OES, sayısız numune tipinde eser elementlerin belirlenmesi için en güçlü ve popüler analitik araçlardan biridir [68]. Bu teknikle sıvı numuneler, nebulizatör yardımıyla radyo frekansı (RF) kaynaklı argon plazmasına aerosol olarak verilir. Burada çözünme, buharlaşma, atomlaşma ve uyarılma süreçlerinden geçerler. Birçok elementin plazma tarafından üretilen gaz halindeki serbest atomları ve iyonları, plazmanın yüksek sıcaklığında (8000-10000 K) verimli bir şekilde uyarılırlar. Plazma içindeki daha fazla çarpışma uyarımı, atomlara ek enerji vererek onları uyarılmış durumlara yükseltir. Hem atomik hem de iyonik uyarılmış durumda olan türler daha sonra bir foton emisyonu yoluyla temel duruma geri ulaşır. Yayılan fotonların dalga boyları her atom veya iyon için karakteristiktir. Plazmadan yayılan atomik emisyon, radyal veya eksenel bir konfigürasyonda izlenir, bir mercek veya ayna ile toplanır ve bir dalga boyu seçme cihazı ile argon plazmasından çıkan birçok dalga boyu aynı anda veya sırayla ölçülebilmektedir. Fotonların dalga boyu, kaynağı oldukları elementleri tanımlamak için kullanılabilir ve toplam foton sayısı analitin konsantrasyonu ile ilişkilidir [68], [69]. Plazma, üç eşmerkezli erimiş silika tüpten oluşan dış, orta ve iç gaz tüplerinden oluşan bir ICP torcu (Şekil 2. 1) içinde üretilir [69]. Maddenin dördüncü hali olarak adlandırılan plazma, rastgele yönlerde hareket eden pozitif yüklü parçacıklar, negatif yüklü parçacıklar (örneğin elektronlar) ve uyarılmış türlerin bir arada bulunduğu bir karışımdır [70]. Torcun üst kısmı bir bakır bobin ile çevrilidir ve bu bakır bobine bir RF jeneratörü bağlanmıştır. RF jeneratörü, bakır bobine 700-1500 W güç sağlar ve bu, torcun üst kısmında güçlü bir elektromanyetik alan oluşturur. Argon gazındaki iyonlar ve elektronlar, argon gazı torca ulaşırken RF bobininden çıkan bir kıvılcımla üretilir. Plazmanın indüksiyon bölgesinin sıcaklığı 8000-10000 K arasındadır [69]. Plazma teknikleri, atomik absorpsiyon spektroskopik tekniklerinden daha geniş dinamik aralığa sahiptir [71]. ICP-OES

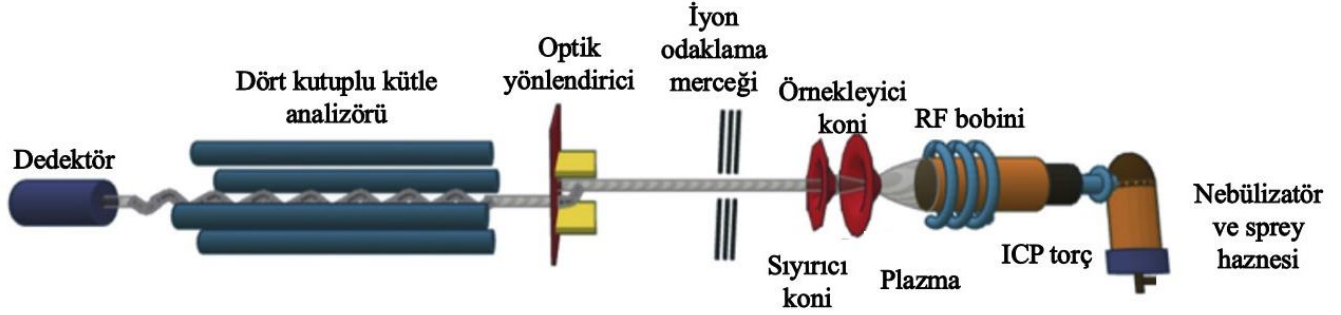
tekniki yüksek seçicilik, hassasiyet, düşük tespit limitleri, çoklu element tespiti ve nispeten düşük matris girişim seviyeleri sunmaktadır [69].



şekil 2. 1 Torç şematik gösterimi.

2.2.3 İndüktif Eşleşiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

ICP-MS, indüktif olarak eşleşiş plazma (ICP) ve kütle spektrometrisinin (MS) bir araya getirilmesiyle oluşan bir tekniktir. ICP, yüksek sıcaklığı sayesinde numunenin neredeyse tamamen atomlaşmasını sağlar ve periyodik tabloda yer alan çoğu elementi yüksek verimde iyonlaştırır. Bu sebeple ICP, MS için son derece uygun bir iyon kaynağıdır [72]. ICP-MS, oklu element tayin etme yeteneği, yüksek hassasiyet, geniş doğrusal çalışma aralığı, düşük tespit limiti, basit spektrumlar elde edilmesi ve hızlı izotopik analiz yapabilme gibi avantajlara sahiptir. Böylece su, gıda, jeokimyasal, çevresel ve biyolojik numuneler gibi çeşitli numunelerin analizinde geniş bir uygulama alanı bulmuştur [73]. ICP-MS cihazının şematik bir diyagramı şekil 2. 2'de gösterilmiştir. Bu sistemde, bir numune çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla neblizatre iletilir ve burada numune aerosol şeklinde plazmaya iletilir. Plazmada znme, buharlaşma, atomizasyon ve iyonizasyon aşamaları sırasıyla gerçekleşir. Daha sonra iyonlar kütle/yük oranlarına (m/z) göre ayrıldığı ve sayıldığı kütle spektrometresine iletilir. İyon ayırımını sağlamak amacıyla çoklu element tayini için elverişli olan kuadropol veya bir uçuş zamanlı kütle analizörü (TOF) tercih edilmektedir [73].



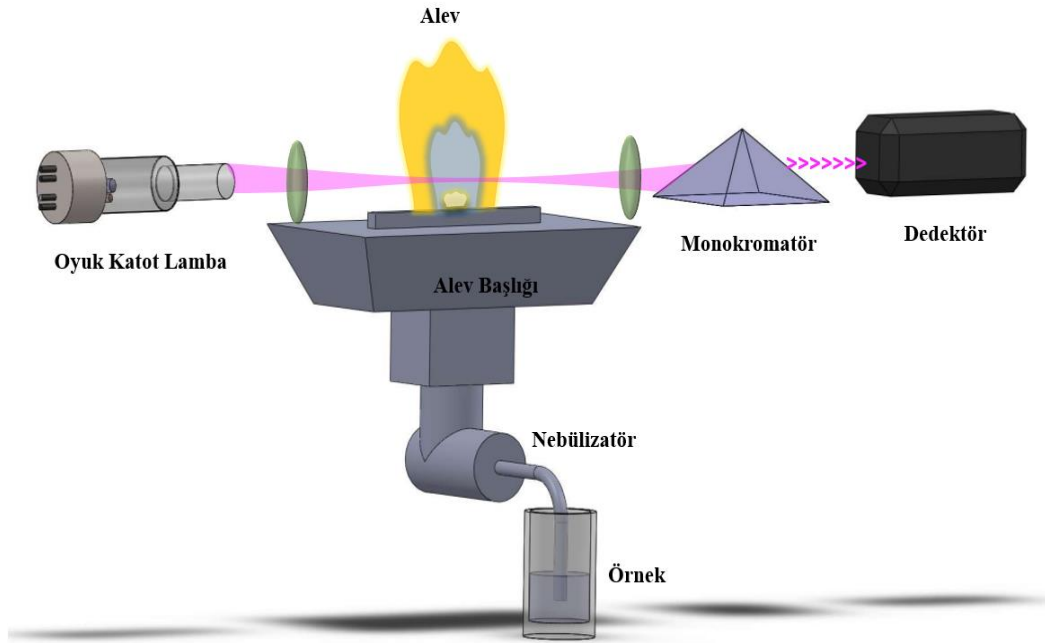
Şekil 2. 2 ICP-MS cihazının şematik gösterimi [70].

2.2.4 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAAS)

Atomik absorpsiyon spektrometrisi, analitik kimyada en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Araştırma laboratuvarlarında ve ayrıca gıda, çevre, ilaç, petrol ve diğer sektörlerde sıklıkla tercih edilen bir tekniktir [67]. AAS, metallerin ve metaloidlerin kantitatif tayini için bir numunenin atomik buhara dönüştürülmesi ve ilgilenilen elemente özgü bir dalga boyunda absorpsiyonun ölçülmesi için kullanılan bir tekniktir. AAS'nin en geniş uygulama alanı analitik kimyadır ve günümüzde, hemen hemen her tür numunede (çevresel, biyolojik, endüstriyel vb.) 65'in üzerinde elementin eser analizi için en popüler tekniklerden biridir. AAS teorisinin ilk amacı, ölçülen analitik sinyal (atomik absorpsiyon, A) ve numunedeki analit konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi kurmaktır. Atomizasyon teorisi termodinamik, kinetik ve moleküler fiziğe dayanırken, absorpsiyonun açıklaması optik ve spektrokopiye dayanmaktadır [74].

Genellikle üç farklı atomizasyon işlemi kullanılmaktadır. Bunlar; AAAS, elektrotermal atomizasyon atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) ve kimyasal buhar oluşturma atomik absorpsiyon spektrometresidir (KBO-AAS). AAAS diğer spektroskopik yöntemlerle kıyaslandığında, duyarlılığı diğerleri arasında en düşük olmasına rağmen, daha basit, daha düşük maliyetli ve en yaygın kullanılan yöntemdir [67]. AAAS sisteminin şematik gösterimi Şekil 2. 3'te yer almaktadır. AAAS sistemi, bir ışık kaynağı, nebülizatör, atomlaştırıcı (alev), monokromatör ve dedektör olmak üzere beş ana bileşenden oluşmaktadır. AAAS'nin temel prensibi özetle; numune çözeltisi nebülizatör ile atomlaştırma hücreğine gönderilir ve burada alev yardımıyla atomlaştırılır. Hücrede oluşan analit atomları kantitatif olarak konsantrasyonu ile orantılı bir şekilde analite özgü dalga boyundaki ışığı absorbe eder. Temel haldeki atomlar bir fotonun soğurulmasıyla daha yüksek enerji seviyelerine uyarılır ve uyarılmış hale geçiş yaparlar. Spesifik bir dalga boyunda olan ışık, atom hücresi tarafından yayılabilen diğer dalga boylarından monokromatör yardımıyla ayrılır. Daha sonra dedektör yardımıyla absorpsiyon gerçekleştikten sonra ışığın ilk yoğunluğunu, azalan ışık yoğunluğuyla

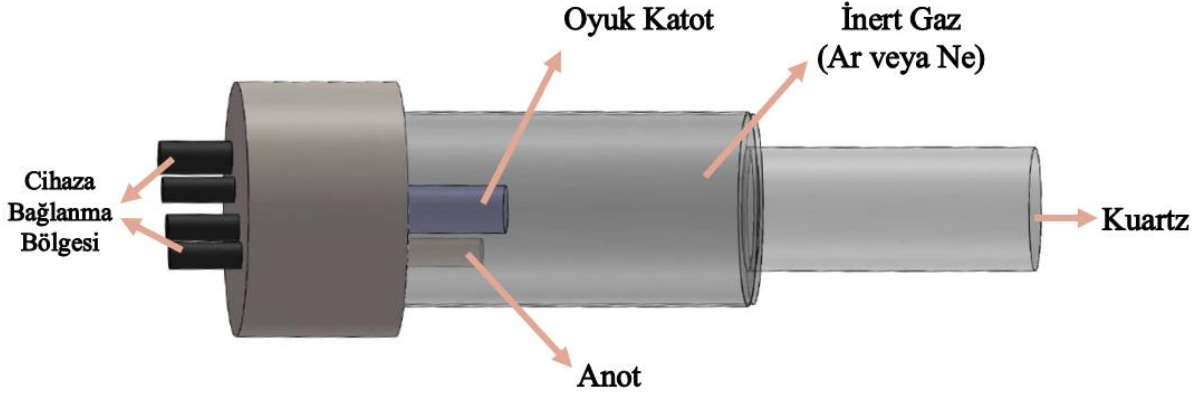
karşılaştırır ve absorbe edilen ışık miktarını ölçülür. Ardından, bu veriler bir bilgisayar programı yardımıyla işlenerek absorpsiyon sinyalleri elde edilir [66], [75].



Şekil 2. 3 AAAS sisteminin şematik gösterimi.

2.2.4.1 Işık Kaynağı

AAAS sisteminde oyuk katot lamba (OKL) ve elektrotsuz boşalım lambaları (EBL) ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu kaynaklar ilgilenilen elementin dar çizgi spektrumunu yayan çizgi kaynaklarıdır. OKL, daha yaygın olarak tercih edilen ve birçok element için ticari olarak temin edilebilen parlak ve kararlı bir çizgi emisyon kaynağıdır [75], [76]. Şekil 2. 4, OKL'nin bölümlerini göstermektedir. Bir OKL, düşük basınçta inert gazla (Ar veya Ne) doldurulmuş kapalı bir cam tüp içinde silindirik içi boş bir katot ve bir anottan oluşur. Katot yüzeyi ilgilenilen analit ile kaplıdır. OKL içerisindeki inert gaz bir elektrik akımıyla iyonlaştırılır. Hızla hareket eden gaz iyonları katoda çarpar ve metal atomlarının bazılarını harekete geçirerek katodun yüzeyinden dışarı fırlatılır. Yüzeyden kopan metal atomları elektronlarla çarpışarak uyarılır ve ardından katodun içerdiği ilgili analitin dalga boyu özelliklerinde radyasyon yayar [76].



Şekil 2. 4 OKL şematik gösterimi.

2.2.4.2 Örnek Girişi

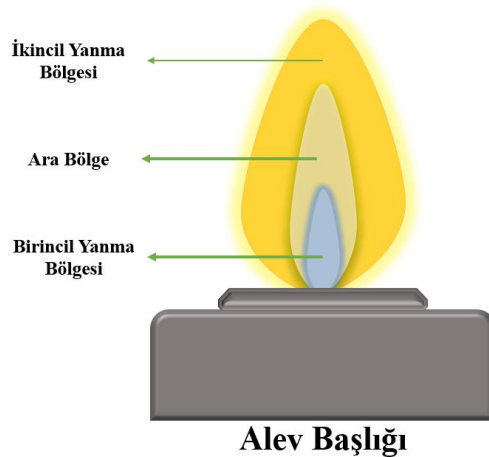
Alevli sistemlerde numune, atomlaştırıcı bölmesine bir nebulizatör ve sprej odası aracılığıyla verilir (Şekil 2. 5). Bu bölümler aracılığıyla numune atomlaştırıcıya sıvı aerosol damlacıklar şeklinde ulaşır. Bir kılcal boru içerisinde yakıt ve oksitleyici gazlar yardımıyla nebulizatör kısmına ulaşan numune, aerosol oluşturmak üzere küçük ve farklı boyutlarda sıvı damlacıkları oluşturur. Sprej odası, daha büyük damlacıkların atığa (damlacıkların %85-90'ı), daha küçük damlacıkların (damlacıkların yaklaşık %10'u) aleve taşınmasına izin veren damlacık boyutu filtresi görevi görmektedir. Damlacıklar aleve ulaştıktan sonra; damlacıkların çözünmesi, katı veya erimiş parçacıkların buharlaşması, atomları oluşturmak için moleküler türlerin ayrışması ve atomların iyonlaşması gibi bir dizi karmaşık işlem başlamış olur [75]–[77].



Şekil 2. 5 Nebulizatörün şematik gösterimi.

2.2.4.3 Atomlaştırıcı

AAAS sisteminde analiti atomlaştırmak için alev kullanılmaktadır. Çeşitli yakıt ve oksitleyici gaz kombinasyonları alev üretmek için tercih edilmektedir. En yaygın olarak kullanılan gaz kombinasyonları; hava-asetilen (2100-2400 °C) ve nitröz oksit-asetilen (2600-2900 °C) karışımlarıdır. Alev, kullanılan yakıt/oksitleyici gaz oranına göre farklılık gösteren üç farklı bölgeye sahiptir (Şekil 2. 6). Alevin farklı bölgeleri farklı sıcaklıklara ve farklı kimyasal özelliklere sahiptir. Analitler, alev tipine bağlı olarak alevin bölgelerinde farklı hassasiyetler göstermektedirler. Bu nedenle, analitlerin atomizasyon verimi alevin bölgesine bağlıdır [75], [76]. Alevin üç yanma bölgesi; birincil yanma bölgesi, ikincil yanma bölgesi ve ara bölge şeklinde adlandırılmaktadır. Birincil yanma bölgesi mavi renktedir ve $C_2\cdot$, $CH\cdot$, $CHO\cdot$ radikalleri bakımından zengindir. Yanma reaksiyonlarının büyük çoğunluğu bu kısımda gerçekleşmektedir. Analitler ile gaz molekülleri arasında gaz moleküllerinin yüksek enerjileri sebebiyle çarpışmalar meydana gelmektedir ve böylece analit çok şiddetli bir şekilde atomlaşmaktadır. Ara bölge, analit atomları bakımından en zengin bölgedir. Daha homojen bir bileşime ve daha kararlı bir sıcaklığa sahiptir. Daha az radikaller içermesi nedeniyle daha az girişime sebep olmaktadır. Ölçümler için genellikle ara bölge tercih edilmektedir. Bunun sebebi ara bölgenin yüksek derişimde analit içermesi ve analize uygun koşullara sahip olmasıdır. Ara bölgenin uzunluğu yakıt/oksitleyici gaz oranına göre değişmektedir. Alevin en dış bölgesinde yer alan ikincil yanma bölgesi, daha ileri yükseltgenme reaksiyonlarının meydana geldiği yerdir. Karbon dioksit gibi diğer tam yanma ürünleri ile birlikte kararlı metal oksit bileşikleri de oluşmaktadır [78].



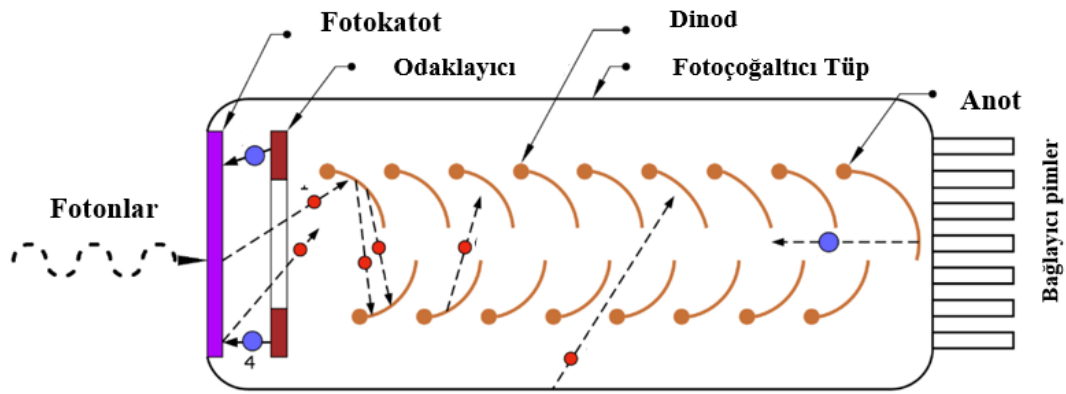
Şekil 2. 6 Alevin yanma bölgeleri.

2.2.4.4 Monokromatör

Yalnızca ilgilenilen analite özgü bir dalga boyundaki ışığın dedektöre ulaştırılması için monokromatörler (dalga boyu seçici) kullanılmaktadır. Tüm dalga boylarını kapsayan ışık, monokromatöre bir giriş yarığından girer ve daha sonra bir prizma veya daha yaygın olarak bir grating kullanılarak belirli dalga boylarına ayrışır. Monokromatörün konumu değiştirilerek, çıkış yarığından dedektöre sadece istenen dalga boyundaki ışığın geçişi sağlanır [75].

2.2.4.5 Dedektör

Bir monokromatörün çıkış yarığından geçen ışığın yoğunluğunun ölçülmesi için uygun bir dönüştürücü gerekmektedir. Bu amaçla, genellikle bir fotoçoğaltıcı tüp (PMT) kullanılmaktadır (Şekil 2. 7). Bu aşamada, fotonlar, foton detektörünün içerisine konumlandırılmış katot (dinod) yüzeylerine çarparlar. Daha sonra fotonlar, katot yüzeyinden çoğalarak ayrılırlar ve elektrik sinyallerine dönüştüren foton detektörünün anot yüzeyi tarafından toplanırlar [75].



Şekil 2. 7 Fotoçoğaltıcı tüp [79].

2.3 Örnek Hazırlama

Numune hazırlama, analitlerin belirlenmesinde ilk ve çok önemli basamaktır [23]. Buna ek olarak, matris bileşenlerinin etkisini azaltmak, ilgilenilen analitleri analitik sistemle uyumlu hale getirmek ve analiti önceden konsantre etmek için analitik prosedürlerde vazgeçilmez ve önemli bir aşamadır [24], [80]. Ekstraksiyon, en eski ve temel numune hazırlama yöntemidir. Ayrıca analitleri karmaşık matrislerden arındırmak ve ayırmak için analitik kimyada yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Katı faz ekstraksiyonu (KFE) ve sıvı sıvı ekstraksiyonu (SSE) olarak adlandırılan iki geleneksel ekstraksiyon yöntemi uzun zamandır kullanılmaktadır [81]. KFE, 1970'lerin başından beri analitlerin izolasyonu, temizlenmesi ve zenginleştirilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. KFE, sorbent olarak geniş bir yüzey alanına sahip olan gözenekli, partiküllü polimerik reçine ve silika gibi katı parçacıklar kullanır [82]. Geleneksel

KFE'da sıvı numune, hedef analitleri tutan sorbent içeren bir kolondan geçirilir [83]. Ayrıca ekstraksiyon için sorbent içeren membran diskler tercih edilebilmektedir. KFE yönteminin pratik uygulamasında, sulu numune çözeltisi gözenekli katı parçacıklarla dolu küçük bir tüpten geçirilir, daha sonra katı parçacıkların yüzeyinde analit ekstrakte edilir. Bir yıkama aşamasından sonra, sorbent üzerindeki analitler az miktarda organik çözücü ile ayrıştırılır. SPE yöntemi, hızlı, verimli, daha az organik çözücü gerektiren, kolay ön arıtma yöntemi olarak bilinir ve çeşitli numunelere uygulanabilir [84]. SSE birçok analitik uygulamada yaygın olarak kullanılan en geleneksel ekstraksiyon işlemlerinden biridir. Ancak, bu yöntemler emek gerektiren, zaman alıcı, maliyetli ve yüksek miktarlarda kimyasal gerektirmektedir [85]. Genel prensibi, analitlerin sulu bir numune çözeltisinden suyla karışmayan bir çözücüye aktarılmasına dayanır [80].

Son zamanlarda geleneksel numune hazırlama yöntemlerinin yerine daha hızlı, daha ucuz, daha kolay ve daha çevre dostu yöntemler geliştirilmektedir. Bu modern yöntemler yüksek zenginleştirme faktörü sunan, minimum çözücü tüketimi ve hızlı uygulama elde etmek için yenilikçi yaklaşımlar sağlamaktadırlar. Minyatürleştirme, geliştirilen yöntemler için kilit bir faktör olmuştur. Genellikle mikroekstraksiyon teknikleri olarak adlandırılan bu minyatür yöntemler, bir çok avantaj sağlarken geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinin sınırlamalarını ve dezavantajlarını azaltmıştır [25], [80].

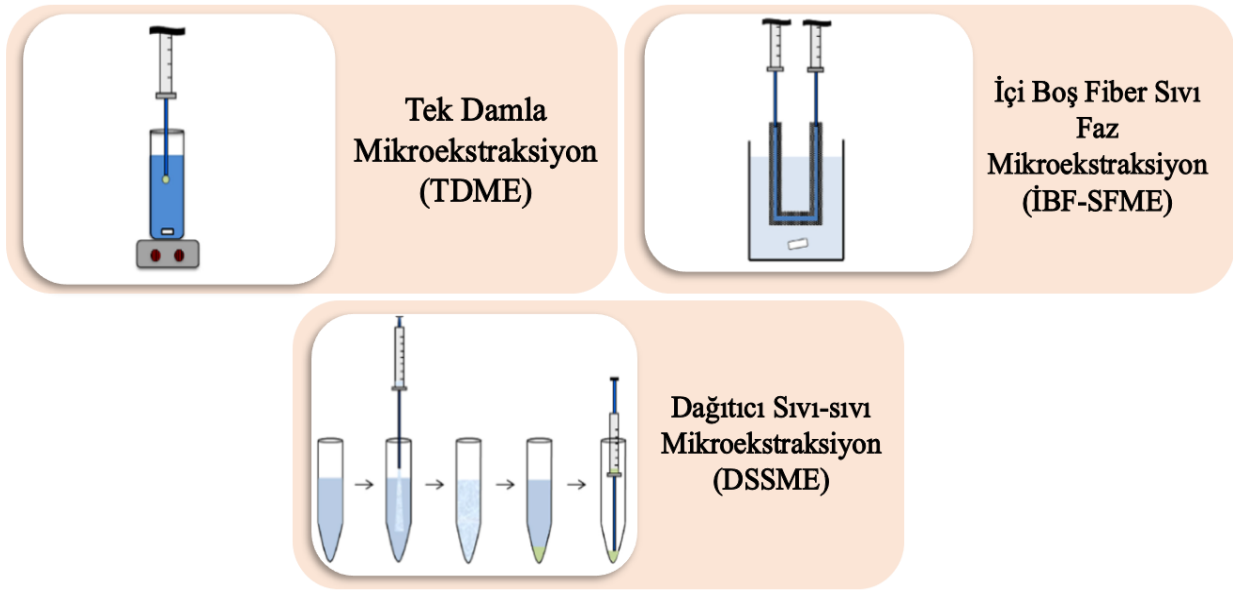
2.3.1 Mikroekstraksiyon Yöntemleri

Analitik kimyadaki yenilikçi numune hazırlama yaklaşımları, gıdalar, biyolojik sıvılar ve çevresel numuneler gibi çeşitli gerçek numunelerde organik ve inorganik analitlerin doğru ve etkili bir şekilde tayinini sağlamaktadır. Bu gerçek örnekler, farklı özelliklere sahip birçok bileşik içeren karmaşık matrislerdir. Bu nedenle matris etkileri, karmaşık bir matriksi doğrudan analiz etmeyi zorlaştırmaktadır [86]. Ayrıca, diğer bir etkili sebep, hedef analitin konsantrasyonunun diğer bileşiklerden daha düşük olmasıdır [86], [87]. Mikroekstraksiyon esaslı numune hazırlama yöntemleri, ilk kez 1980'lerde literatüre sunulduğundan beri analitik kimyada birçok uygulamada sıkça tercih edilmiştir. Geleneksel numune hazırlama yöntemleriyle karşılaştırıldığında genellikle daha hızlıdır, daha az organik çözücü ve numune hacimleri gerektirirler. Çeşitli matrislerde birkaç analitin kesin ve doğru tayinini gerçekleştirmeye elverişli yöntemlerdir. Geleneksel yöntemlere karşı yeşil ve çevre dostu alternatifler olarak adlandırılmaktadırlar [88]. Literatürde çok sayıda avantajlı ve iyi tasarlanmış mikroekstraksiyon esaslı numune hazırlama yöntemleri yer almaktadır. Sıvı faz mikroekstraksiyon (SFME), katı faz mikroekstraksiyon (KFME) ve dağıtıcı katı faz

ekstraksiyon (dKFE) analitlerin ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesi için rutin analizlerde son zamanlarda en çok tercih edilen yöntemlerdir [89]–[91].

2.3.1.1 Sıvı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi (SFME)

SFME teknikleri ile ilgili çalışmalar 1990'lı yılların ortalarında literatürde yer almaya başlamıştır. Bu tekniklerde ekstraksiyon genellikle az miktarda (μL seviyelerinde) su ile karışmayan çözücüler (yani ekstraksiyon çözücüsü) ile gerçekleştirilir. SFME'ler genel olarak, çözücünün sulu faz ile nasıl temas ettiğine göre üç ana gruba ayrılabilir (Şekil 2. 8): tek damla mikroekstraksiyon (TDME), içi boş fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu (İBF-SFME) ve dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DSSME) [25]. SFME tekniklerinin başlıca avantajları, düşük maliyet, kolaylık, düşük numune hacmi, hız, son derece düşük organik çözücü tüketimi, yüksek zenginleştirme faktörü, azaltılmış atık oluşumu ve her laboratuvar için ulaşılabilir olmasıdır [92]. TDME yönteminde, alıcı faz olarak bir damlanın kullanımına dayanan bir sıvı faz mikro ekstraksiyon tekniğidir. Hedef analitlerin alıcı faza toplanmasından sonra, damla ekstraksiyon ortamından alınır ve daha sonra bir analitik alete enjekte edilir [25]. İBF-SFME yönteminde ilk adım, içi boş fiberin (polipropilen, politetrafloroetilen ve polivinil florürden yapılmış) gözeneklerine nüfuz edebilen organik çözücüye (alıcı faz) daldırılmasıdır. Daha sonra içi boş fiber numune çözeltisine (donör faz) yerleştirilir. Analit molekülleri donör fazdan, kaplanmış içi boş fiber yüzeyine ekstrakte edilir ve daha sonra alıcı faza alınır [27]. DSSME yönteminde, bir ekstraksiyon çözücüsü ve bir dağıtıcı çözücünün uygun bir karışımı, bir enjektör aracılığıyla sulu bir numune çözeltisine hızla enjekte edilir. Dağıtıcı çözücü seçilirken hem sulu numune çözeltisi hem de ekstraksiyon çözücüsü ile karışabilir olması gerekmektedir. Çözücü karışımının enjeksiyonundan sonra ekstraksiyon çözücüsünün damlacıklar halinde dağılmasından dolayı bulanık bir çözelti gözlemlenir. Son olarak, ekstraksiyon çözücüsü sudan daha düşük yoğunluğa sahipse, tüpün dibindeki organik fazı elde etmek için karışım santrifüjlenir [93].



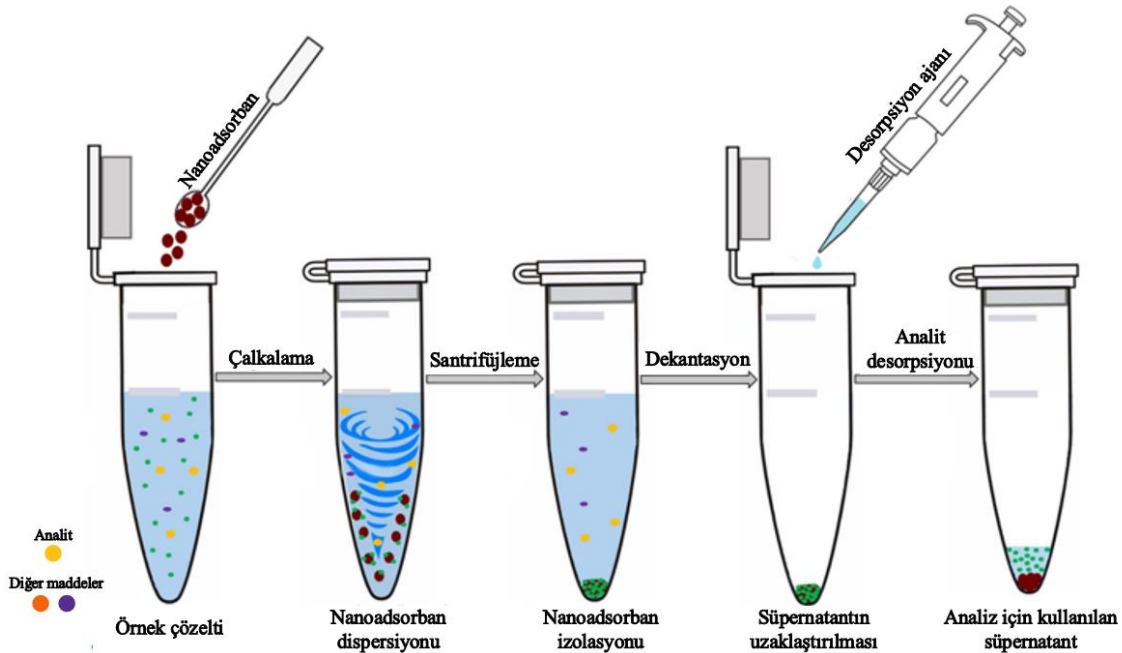
Şekil 2. 8 SFME yöntemlerinin şematik gösterimleri [92].

2.3.1.2 Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi (KFME)

KFME yöntemi, ilk olarak 1990 yılında Pawliszyn ve çalışma arkadaşları tarafından önerilmiştir. Günümüzde bu yöntem, yüksek verimliliği, düşük işletme maliyetleri ve çevre dostu olması nedenleriyle enstrümantal analizlerden önce, örnek hazırlama için yaygın olarak kullanılmaktadır. KFME yöntemiyle hedef analitler, çevresel, gıda ve biyolojik numuneler gibi karmaşık matrislerden doğru bir şekilde özütlenebilmekte ve konsantre edebilmektedir [94]. Bu ekstraksiyon yöntemi, çeşitli numune hazırlama prosedürlerini (numune alma, numune hazırlama, ön konsantrasyon ve analiz) tek adımda birleştirmektedir. Hızlı, uygulanabilir bir yöntem olması sebebiyle rutin laboratuvar numune hazırlama için kullanılmaktadır. Geleneksel KFE yöntemiyle karşılaştırıldığında, KFME yöntemleri hızlı, basit, hassas ve düşük çözücü kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemlerin genel ilkesi şu şekildedir; analit bir sorbent üzerine önce adsorbe edilir ve ardından enstrümantal belirleme için desorbe (μL seviyesinde çözücü ile) edilir. Sorbent olarak kullanılabilen birçok eski ve yeni malzeme literatürde rapor edilmiştir [89]. KFME yönteminin hassasiyet ve ekstraksiyon verimliliğini, uygun bir sorbent seçimi büyük ölçüde etkilemektedir. Geniş yüzey alanına, iyi dağılma kabiliyetine ve yüksek kapasiteye sahip adsorbanlar, hedef analitlerin dağılması, adsorpsiyonu ve desorpsiyonu hedeflerine ulaşmada daha iyi sonuçlar vermektedir. Çeşitli nanomalzemeler, özellikle nanokompozitler ve nanopartiküller, çok çeşitli analitlerin izolasyonu için katı sorbentler olarak sıklıkla tercih edilmektedir [95].

2.3.1.3 Dağıtıcı Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi (dKFE)

dKFE, sorbentin numune matrisine dağıtıldığı geleneksel KFE'na alternatif olarak geliştirilen, ekstraksiyon sürecini basitleştiren ve zamandan tasarruf sağlayan bir yaklaşımdır [96]. Sorbent partikülleri ve analit arasında sağlanan yüksek etkileşim ile sorpsiyon kinetiği desteklenerek yöntemin verimliliği arttırılmaktadır. Anastassiades ve arkadaşları, dağıtıcı sorbentlerin kullanımını bildiren ilk kişilerdir [97]. Bu yöntemde, düşük miktarda çözücü kullanımı ile analitlerin tayini için düşük tayin limitleri elde edilmektedir. dKFE yönteminde ilk olarak kullanılan sorbent materyali, bir kolona paketlenmek yerine, analitleri içeren sulu numune çözeltisi içerisinde doğrudan dağıtılır. Dispersiyon aşaması, adsorban malzeme ile hedef analit arasındaki temas alanını artırır [98]. Van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol kuvvetleri, katyon-anyon etkileşimleri ve hidrojen bağı dKFE yönteminde olası adsorpsiyon mekanizmalarıdır [99]. Dispersiyon işlemi tamamlandıktan sonra, analiti adsorbe eden malzeme, filtrasyon veya santrifüjleme gibi mekanik bir işlem yardımıyla sulu çözeltiden ayrılır. Ardından, sorbent yüzeyinde adsorbe edilen analitler, yeterli miktarda desorpsiyonu çözücüsünün eklenmesi ve ardından katı fazın ayrılmasıyla kolaylıkla ayrıştırılabilir veya elimine edilebilmektedir. Analitlerin sorbent malzeme üzerinde adsorbe edilmesini sağlamak için numuneyi içeren çözücü esas olsa da, numune hacmi ekstraksiyon prosedürünün verimini etkilemektedir [98]. Şekil 2. 9'da dKFE yöntemi şematik olarak özetlenmiştir.

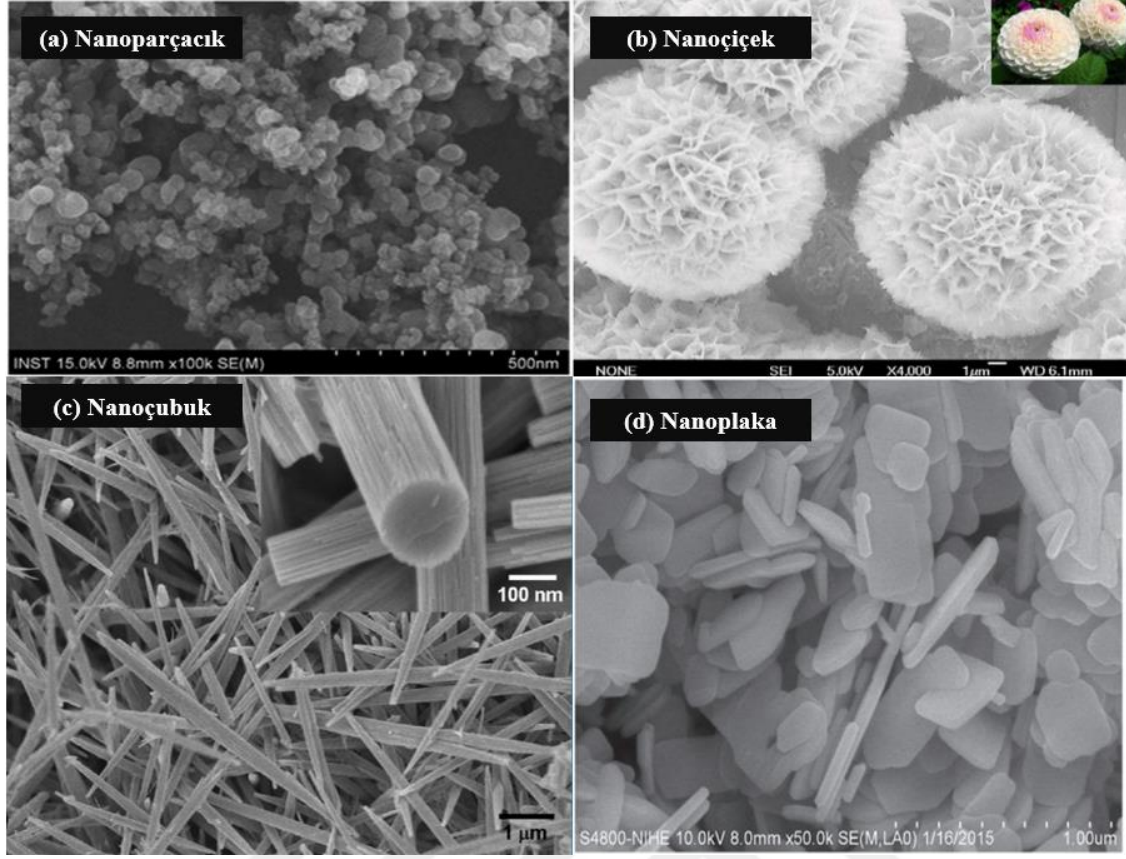


Şekil 2. 9 dKFE yöntemin basamakları [100].

Ayrıca, dKFE prosedüründe, yıkama ve desorpsiyon adımları için desorpsiyon çözücüsü veya çözücü karışımları kullanılmaktadır. İlgilenilen analite yönelik desorpsiyon prosedürü için, desorpsiyon çözücüsünün polaritesi, 'benzer benzeri çözer' prensibi göz önünde bulundurularak bileşiklerin polaritesine benzer olarak seçilmektedir [96]. dKFE, geleneksel KFE ile karşılaştırıldığında, dKFE hızlı, kolay, etkili, düşük organik çözücü tüketen, dolayısıyla çevre dostu ve uygulanabilir bir yöntemdir [101], [102]. Farklı morfolojilere ve bileşimlere sahip işlevselleştirilmiş nanomalzemeler, dKFE uygulamaları için mükemmel nanoadsorbanlar olarak başarıyla uygulanmaktadır. Bu tez kapsamında, MnO_2 nanoçiçekler sentezlenerek kurşun iyonlarının ön deriştirilmesi amacıyla kullanılmıştır.

2.4 Nanomalzemeler

Son zamanlarda nanoteknoloji ve nanobilim alanlarındaki hızlı gelişmeler, nanomalzemelerin (NM'ler) uygulanması için çeşitli fırsatlar yaratmıştır [103]. 1 ila 100 nm arasında değişen boyutlara sahip NM'ler, birçok benzersiz ve farklı, morfolojik, boyutsal ve yapısal özelliklere sahiptir [104]. NM'ler birçok yönden avantajlı özellikleri nedeniyle analitik kimya, tıp, eczacılık ve tarım gibi birçok alanda kullanılan işlevsel materyallerdir [105]. Bu NM'ler, değiştirilebilir kimyasal bileşimler, büyük yüzey/hacim oranları, çeşitli yüzey özellikleri ve işlevsellikler gibi bazı avantajlara sahiptir [106]. Küçük boyutlarından dolayı, bu NMler oldukça geniş bir yüzey alanına ve büyük bir yüzey/hacim oranına sahiptirler. Bu oran, NM'lerin daha büyük partiküllerine kıyasla daha geniş yüzey enerjisi, reaktivite, çözünürlük ve düşük erime noktası gibi üstün kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmasının nedenlerinden biridir. Malzemenin boyutunun küçültülmesi yüzey alanının artmasına sebep olmaktadır. Tane boyutu küçüldükçe yüzey atomlarının sayısı artmakta ve bu da malzemelerin özelliklerinde etkili olmaktadır. Yüzeydeki atom sayısının artması, yüzey enerjisinin artması anlamına gelir. NM'lerin yüzeyindeki atomların yüzey enerjileri yüksektir. Bu atomlar, üzerlerine uygulanan kuvveti stabilize etmek ve dengelemek için yüzey enerjilerini azaltarak adsorbat molekülleri, atomları, iyonları ile bağlanma veya topaklanma eğilimindedirler [107]. Literatürde çok çeşitli nano ölçekli parçacıklar, çubuklar, lifler, zarlar, tüpler, teller, çiçekler, levhalar ve plakalar gibi nanomalzemelerin farklı morfolojik varyasyonları bildirilmiştir [103], [104], [108]–[111]. Şekil 2. 10'da literatürde sunulan bazı NM'lerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2. 10 Nanoparçacık (a) [112], nanoçiçek (b) [113], nanoçubuk (c) [114], ve nanoplakalara (d) [115] ait SEM görüntüleri.

Nanoçiçekler (NÇ'ler), mikroskobik olarak bakıldığında çiçeklere benzeyen özel bir element kombinasyonuna sahip olan nano ölçekli malzemelerdir. Son zamanlarda, NÇ'ler, yüksek direnç, basit hazırlama prosesleri, yüksek verim ve stabilite gibi avantajlı özellikleri nedeniyle çok ilgi çekmiştir [116]. Ayrıca, NÇ'ler, fonksiyonel grup bağlanması için elverişli yüzeyleri, geniş yüzey alanları ve azaltılmış kütle transfer sınırlaması gibi özellikleri katalitik aktivitede önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu özellikler sebebiyle de son zamanlarda tercih edilen NM'ler arasında yer almaktadır [103]. Nanoplakalar (NP'lar), nanometre aralığında yalnızca bir boyuta sahip katmanlı nanomalzemelerdir. Katmanlı nanomalzemelerin avantajı, potansiyel olarak büyük boy oranlarına sahip olmalarıdır [117]. Özel yapıları nedeniyle, plaka benzeri NM'ler, morfolojilerindeki ve dielektrik ortamlarındaki değişikliklere karşı hassas bir tepki sergilemektedirler [118]. Metal ve metal oksit NM'ler ayrıca adsorpsiyon, fotokataliz, oksidasyon, dezenfeksiyon ve algılama için de rapor edilmiştir [119]. Son zamanlarda, nano ölçekli metal oksitler, bol kaynağı olması, kararlı özellikleri, geniş yüzeyleri ve yüksek biyouyumlulukları gibi avantajları nedeniyle adsorbanlar olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [120]. Mangan dioksit (MnO_2) değişken değerlikli, bol miktarda bulunan ve toksik olmayan bir geçiş metal oksittir. Bu metal oksit, düşük maliyeti, benzersiz adsorpsiyon

kapasitesi, mükemmel oksidasyon özelliği ve çevre dostu olması gibi avantajları nedeniyle popüler hale gelmiştir. Oldukça geniş yüzey alanları, çok boyutlu MnO_2 NÇ'lerin adsorpsiyon yeteneklerini artırmaktadır [121], [122]. Farklı morfolojilere sahip nano ölçekli Mn esaslı malzemeler üzerine yapılan son araştırmalar, elektrokimyasal özelliklerinin boyut kontrollü ve şekil ayarlı sentez prosesleri ile etkili bir şekilde iyileştirilebileceğini göstermiştir [123]. Literatürde sunulan sentez prosedürleri, Mn esaslı nanoyapıları çubuklar, tüpler, küpler ve çiçekler gibi çeşitli morfolojilerde sentezlenebileceğini öngörmektedir [121]. Olağanüstü yüzey, mekanik, termal ve optik özelliklere sahip olan NM'ler çevresel iyileştirme, enerji üretimi ve su arıtma dahil olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [124]. Adsorban malzemeler, adsorpsiyon süreçlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, etkili adsorpsiyon performansına sahip adsorban malzemelerin tasarımı ve sentezi bu alanda önemlidir [125]. Şu anda, geleneksel adsorbanlar yerine düşük maliyetli ve yenilikçi alternatif malzemelerin kullanımına artan bir ilgi vardır [126]. Bu çeşitli NM'ler, uygun, avantajlı ve modifiye edilebilir özelliklerinden dolayı adsorbanlar olarak numune hazırlama yöntemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca son yıllarda yenilikçi ve gelişmiş özelliklerinden dolayı atık sulardan ağır metal iyonlarının arıtımı için geleneksel adsorbanlar yerine tercih edilmektedirler. Bunlara ek olarak, NM'ler yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek ön konsantrasyon faktörleri, kolay işlevselleştirilmesi ve tekrar kullanılabilirlikleri gibi özellikleri sebebiyle sensörler, ayırma ve zenginleştirme gibi birçok uygulamada etkin bir şekilde kullanılmaktadır [107].

2.5 Ağır Metallerin Su Kaynaklarından Arıtımı

Tarım ve sanayi sektörleri, insanlık tarihi boyunca gelişen teknolojiyle birlikte ilerlemiş ancak beraberinde getirdiği sorunlar her geçen gün artmıştır [127], [128]. Bu sektörlerin, doğal kaynakları kontrolsüzce tüketmesi ve işlemesi çevreye zarar verecek seviyelere ulaşmıştır. Bu sebepler ile birlikte dünya genelinde çevre kirliliğinde ciddi artışlar gözlemlenmiştir [129]. Suyu kirleten, kontamine eden veya sınırı izin verilen değeri aştığında insan sağlığına ve çevreye zarar veren herhangi bir madde kirletici olarak adlandırılmaktadır. Su kirleticileri inorganik, organik ve biyolojik kirleticiler olarak sınıflandırılabilir. Pb, Cd ve Hg gibi toksik metaller, belirlenen limitleri aştıklarında inorganik kirleticiler olarak kabul edilmektedir [130]. Gelişen endüstri ile birlikte, doğrudan nehirlere ve göllere boşaltılan büyük miktarlarda ağır metal iyonları içeren endüstriyel ve kentsel atık sular su kirliliğinde dünya çapında bir sorun haline getirmiştir [116]. Suyun kalitesi, zehirli kimyasallar, mikroorganizmalar, zehirli olan evsel ve endüstriyel kanalizasyon çamurları, çöp ve diğer tehlikeli atıkların sürekli olarak su kaynaklarına karışması nedeniyle bozulmaktadır. Bununla birlikte hem yüzey hem de yeraltı

sularında toprağa sızan ve çevredeki su kütlelerine karışan pestisit ve gübre kirliliğe sebep olmaktadır. Ayrıca, havadaki tüm toksinler ile endüstriyel kirleticiler yağmurla su kaynaklarına karışmakta, bu da yüzey sularını ve yeraltı sularını kirletmektedir. Bunlara ek olarak, su ortamında antibiyotik direncine neden olan antibiyotiklerin kontrolsüzce uygulanması, su kirliliğiyle ilgili bir diğer ciddi sorundur. Bu durum, antibiyotiklere dirençli genlerin gelişmesine ve yayılmasına yol açması nedeniyle önemli tehlikelere ve ekolojik risklere neden olmaktadır [130].

Su, canlı yaşamı için önemli bir doğal kaynaktır, insan, bitki ve hayvan yaşamının devamı için en temel gereksinimdir. Bu nedenle korunması önceliklidir [120], [130], [131]. Farklı doğal ve antropojenik süreçler, dünya çapında çeşitli su kütlelerinin kirlenmesine neden olarak, canlılar için çok sayıda sağlık sorununa sebep olmaktadır [130]. Su ekosistemlerinde, ağır metaller suda yaşayan organizmalar tarafından emilip daha sonra besin zincirleri yoluyla insan vücuduna girerek hastalık ve ölümlere neden olabilmektedir [132]. Ağır metaller hematopoietik, gastrointestinal, böbrek ve sinir sistemleri ile ilgili gibi çeşitli sağlık sorunlarına neden olmaktadır [39]. Ağır metallerin biyolojik olarak parçalanamaması, biyobirikimi, toksisitesi ve kanserojenliği tüm biyolojik zinciri tehdit etmektedir. Bu nedenle, su kalitesinin iyileştirilmesi, sudaki ağır metallerin giderilmesi ve geri kazanımı çevre ve insan sağlığının korunması açısından önemi nedeniyle çok sayıda araştırmanın ilgi odağı olmuştur [120], [126]. Su, tüm canlılar için temel bir gerekliliktir, kirlenmesini önlemek için yeterince izlenmesi ve yönetilmesi gerekmektedir. Dünya Sağlık Örgütü, Avrupa Toplulukları , Çin Standardizasyon İdaresi , ABD Çevre Koruma Ajansı, Hindistan Standartları Bürosu ve Japonya Sağlık, Çalışma ve Refah Bakanlığı dahil olmak üzere dünya çapında birçok ülke, kuruluş ve grup içme suyu ile atık sulardaki ağır metallerin limitlerini belirlemiştir [133]. Su kaynağındaki kirleticilerin limit dışı olduğu tespit edildiğinde içme, sulama vb. amaçlar için kullanılmadan önce, Dünya Sağlık Örgütü ve diğer kuruluşların düzenlemeleri göz önünde bulundurularak, uygun su arıtma yöntemleri ile arıtılmalı ve tekrardan kullanılabilir hale getirilmelidir [130]. Su kaynaklarında, Dünya Sağlık Örgütü ve diğer kuruluşlar tarafından belirlenen izin verilen limitlerin üzerinde ağır metal varlığı, insanlar ve su ekosistemi için ciddi sorunlara neden olabilmektedir. Bu nedenle, su numunelerindeki farklı ağır metal iyonlarının izini sürerek su kalitesini takip edebilmek için çeşitli analitik yöntemler geliştirilmiştir.

2.5.1 Ağır Metal Arıtımı İçin Kullanılan Yöntemler

Ağır metaller birçok farklı kaynaktan su kaynaklarına karışabilmektedir. Böylece doğal kaynaklarda birikmekte ve doğal kaynakları kirleterek çeşitli sağlık sorunlarına sebebiyet

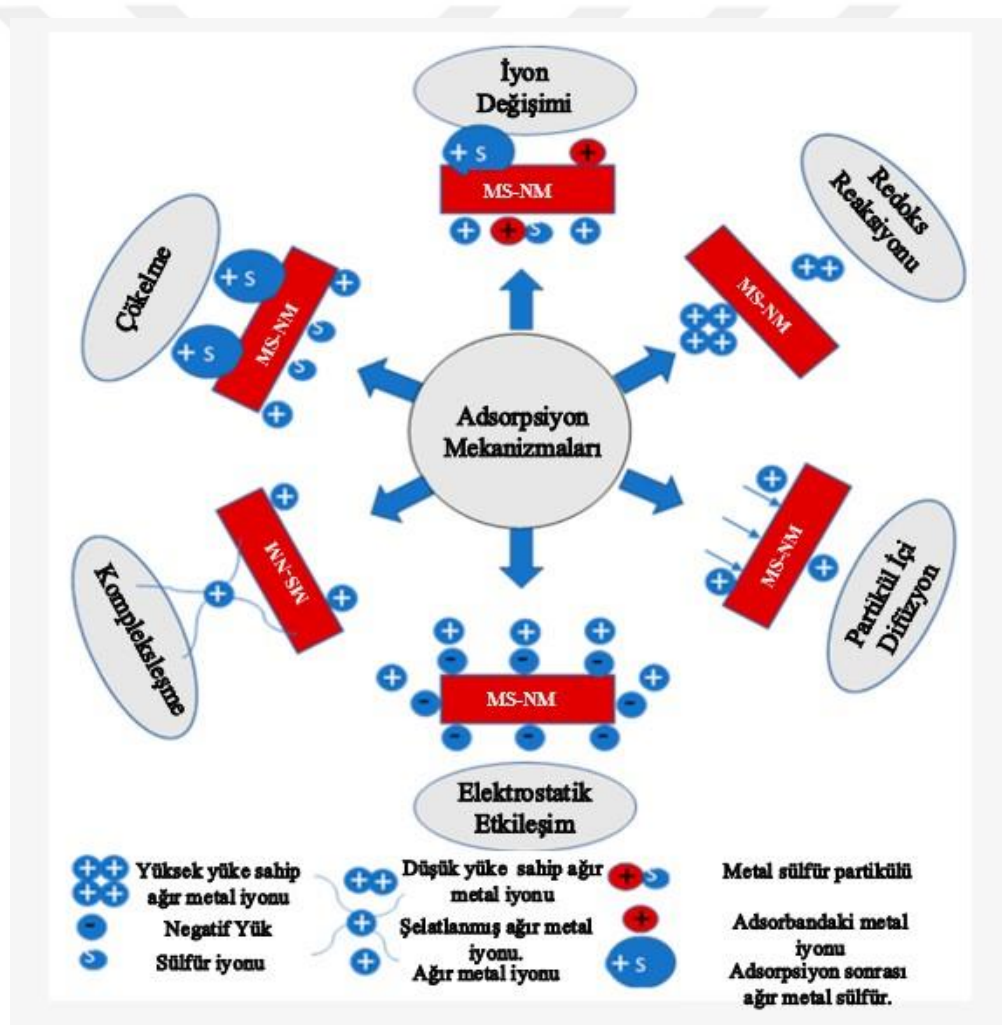
vermektedirler. Bu çeşitli olumsuzluklardan dolayı, ağır metallerin çevreye salınımını ve ardından birikmelerini azaltmak için önlemler alınmalıdır. Bu sorunların önüne geçebilmenin bir yolu, bu tür elementlerin sudan uzaklaştırılabileceği yöntemler geliştirmektir [134]. Son yıllarda, iyon değişimi, membran filtrasyonu, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal arıtma teknolojileri ve adsorpsiyon dahil olmak üzere sudan ağır metal giderimi için bir dizi yöntem literatürde sunulmuştur [130], [134]–[136].

2.5.2 Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon, kimyasal, çevresel ve farmasötik alanlarda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca, su ve atık su arıtımı uygulamalarında verimli bir teknolojidir [137]. Bu işlem ekonomik, verimli ve seçicidir; uygulama kolaylığı ile birlikte düşük enerji gerektirmektedir. Bu avantajlarından dolayı genellikle yukarıda belirtilen diğer arıtma işlemlerine göre arıtım prosesleri için sıklıkla tercih edilmektedir [136]. Bunlara ek olarak tehlikeli kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan adsorpsiyon, özellikle bozunmaya karşı dirençli ve düşük konsantrasyonlarda bulunan kirleticiler için oldukça kullanışlı bir yöntemdir [138]. Adsorpsiyon, Cr(VI), Cu(II), Zn(II), As(III), Cd(II), Pb(II), Fe(III), Co(II), Sr(II), Cs(I) gibi ağır metal iyonlarının su ve atıksulardan uzaklaştırılması için etkili ve basit bir yöntemdir [137]. Adsorpsiyon yöntemi arıtım yapılacak maddeye göre çok çeşitli adsorbanlar ile birleştirilebilmektedir. Adsorpsiyon performansı, büyük ölçüde adsorbanın özelliklerine bağlıdır. Grafen bazlı kompozitler, aktif karbon, metal organik çerçeveler ve nano boyutlu malzemeler ağır metallerin giderimi için kullanılan adsorbanlardan bazılarıdır [120]. Son zamanlarda, geleneksel adsorbanların yerine düşük maliyetli ve yenilikçi alternatif malzemeler daha sık tercih edilmektedir [126]. NM'ler kullanılarak yapılan arıtım prosesleri, sıklıkla tercih edilen su arıtma yöntemleri için birçok avantajlı özellikler sunmaktadır [131]. Geleneksel malzemelerle karşılaştırıldığında, oldukça geniş yüzey alanına sahip olan nano ölçekli adsorbanlar su arıtımında çok daha yüksek verimlilik ve daha hızlı adsorpsiyon oranları sergilemektedirler. NM'ler, ağır metaller gibi çeşitli toksik maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması için verimli, düşük maliyetli ve yeşil kimyaya uygun adsorbanlar olarak başarıyla kullanılmaktadır [135]. Ayrıca, NM'ler reaktivite, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve uygulama kolaylığı gibi etkili özellikleri nedeniyle kirleticilerin giderilmesinde çok etkili adsorbanlardır [130]. Bu tezde, kadmiyum iyonlarının giderimi için $Mn_3(PO_4)_2$ nanoplakalar kullanılmıştır.

Ağır metallerin NM'ler üzerindeki adsorpsiyonu, bir adsorbent ile bir adsorbat arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimler yoluyla gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında

iyonik ve kovalent bağlar oluşmaktadır. Tek tabakalı adsorpsiyon, geri dönüşümsüz kimyasal etkileşimlerden ortaya çıkmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda ise adsorbat ve adsorbent arasında tersinebilir Van der Waals kuvvetlerini etkindir. Fiziksel adsorpsiyon, spesifik olmayan tek tabakalı veya çok tabakalı birikme mekanizmalarını içermektedir. Literatürdeki çalışmalar, metallerin NM yüzeylerine bağlanmasını açıklayan spesifik adsorpsiyon mekanizmalarından bazılarının elektrostatik etkileşim, kompleksleşme, partikül içi difüzyon, yüzey adsorpsiyonu, çökelme, redoks reaksiyonu ve iyon değişimi ile açıklanabileceğini bildirmiştir. Şekil 2. 11 metal adsorpsiyonu için çeşitli mekanizmaların bir şemasını göstermektedir. Bu şemada metal sülfür NM'lerin (MS-NM) olası adsorpsiyon mekanizmaları gösterilmektedir. Ancak, yapısında fosfat iyonu (PO_4^{3-}) ve hidroksit iyonu (OH^-) içeren NM'ler içinde benzer mekanizmalar mümkündür [124].



Şekil 2. 11 Metal iyonlarının adsorpsiyonu için adsorpsiyon mekanizmalarının şeması [124].

Elektrostatik etkileşim bir adsorbent fonksiyonel grubunun zıt yükü ile adsorbatın zıt yükü arasında bir çekim kuvveti oluşturduğunda meydana gelmektedir. Bir ortamdaki elektrostatik

etkileşim, partikül ile ortamı çevreleyen iyonik atmosfer arasındaki potansiyel fark olarak tanımlanan Zeta potansiyelidir. Zeta potansiyeli, metal iyonu ve adsorban arasındaki elektrostatik etkileşimin büyüklüğünden ve yükünden sorumlu bir parametredir. Ayrıca, büyük ölçüde adsorbanın pH'ına bağlıdır. Kompleksleşme mekanizmasında, metal komplekslerinin oluşabilmesi için çözeltilerde hem metal iyonlarının hem de ligandların var olması gerekmektedir. Adsorbe edilecek metal iyonları, adsorban yüzeyi ile kompleksler meydana getirmektedir. Redoks reaksiyonu mekanizmasında, metal iyonları adsorban yüzeyindeki zıt yüklü fonksiyonel gruplar tarafından çekilir ve ardından metal iyonları indirgenir. İyon değişimi mekanizmasında, adsorbat ve adsorban arasında iyon değişimi gerçekleşmektedir [136]. Ağır metallerin NMler üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasını tam olarak açıklanabilmesi için adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik kullanılabilmektedir. Kullanılan NM'nin kimyasal bileşimi ve özellikleri, nano adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasını etkilemektedir. Ayrıca çözelti pH'ı, başlangıçtaki ağır metal konsantrasyonu ve temas süresi gibi parametreler adsorpsiyon mekanizması üzerinde etkili olan bir diğer parametrelerdir [124]. Çözeltideki kirletici miktarı ile adsorban tarafından tutulan kirletici miktarı arasındaki ilişkiyi ölçmek için çeşitli matematiksel modeller mevcuttur. Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson (R–P) ve Dubini–Radushkevich izoterm modelleri bunlardan bazılarıdır [139].

2.6 Langmuir İzotermi

Denge izoterm modelleri, adsorpsiyon sisteminin denge sınırlamalarını açıklayan modellerdir [138]. Adsorpsiyon izotermi, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Buna ek olarak, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbanın etkinliğini göstermektedir [140]. Langmuir adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ve desorpsiyonun kimyasal kinetiği ile ilgilidir. Ayrıca bu izoterm pratik, tek parametrelidir ve basittir [141]. Langmuir izoterm modelinde, adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca bu izoterm modeline göre bütün aktif noktalar adsorplanacak moleküllere karşı aynı enerji ve afiniteye sahiptirler [142]. Langmuir denklemi, dengeyi modellemek için en yaygın olarak tercih edilen denklemdir. Bu denkleme göre, adsorban yüzeyi sınırlı homojen dağılmış bağlanma bölgelerine sahiptir [143]. Eşitlik 2. 1, tek bileşenli adsorpsiyon için bu modelin ana denklemini sunmaktadır [144], [145].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \text{ (Eşitlik 2. 1)}$$

Eşitlik 2. 1'de q_e , q_m , K_L ve C_e sırasıyla denge adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), tek tabakanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/L), Langmuir sabitini (L/mg) ve sıvı fazdaki kalıntı/denge adsorbat konsantrasyonunu (mg/L) tanımlamaktadır. Langmuir izotermi için en az dört tip doğrusallaştırma yapılabilmektedir. Bunlar; Tip 1, Tip 2, Tip 3 ve Tip 4 olarak adlandırılmaktadır. Bu izoterm için q_m ve K_L sabitleri hesaplanırken her farklı tip için grafikler çizilmektedir. Sırasıyla, C_e/q_e karşı C_e , $1/q_e$ karşı $1/C_e$, q_e karşı q_e/C_e ve q_e/C_e karşı q_e arasında grafikler çizilmektedir. Doğrusallaştırma denklemleri Tablo 2. 1'de özetlenmiştir [144], [145].

Tablo 2. 1 Doğrusal Langmuir izotermi tipleri [141].

Langmuir izotermi	Doğrusal form	Eksen
Tip 1	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ karşı C_e
Tip 2	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ karşı $\frac{1}{C_e}$
Tip 3	$q_e = q_m - \frac{q_e}{K_L C_e}$	q_e karşı $\frac{q_e}{C_e}$
Tip 4	$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_m - K_L q_e$	$\frac{q_e}{C_e}$ karşı q_e

Langmuir izotermelerinde, kalibrasyon grafikleri çizildikten sonra eğim ve kesim noktalarının karşılık geldiği parametreler (q_m ve K_L) hesaplanarak R_L değerleri hesaplanmaktadır. Hesaplanan R_L değerleri izotermelerin şeklini ve uygunluğunu belirtmektedir. $R_L > 1$ izoterm tipinin uygun olmadığını, $R_L = 1$ doğrusal, $R = 0$ tersinmez ve $0 < R_L < 1$ izoterm tipinin elverişli olduğunu temsil etmektedir. R_L değeri Eşitlik 2. 2'de verilen denklem ile hesaplanmaktadır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \text{ (Eşitlik 2. 2)}$$

2.7 Literatür Taraması

Literatürde yer alan bir çalışmada, Ag ile modifiye edilmiş ZnO nanoçiçekler, hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiş ve AAAS ile analizi öncesinde ayırma ve zenginleştirme için dağıtıcı mikro-katı faz adsorbanı olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon verimini etkileyen pH, adsorban miktarı, numune hacmi, elüent konsantrasyonu, elüent hacmi gibi faktörler optimize edilmiş ve matriks etkileri incelenmiştir. GL ve zenginleştirme faktörü sırasıyla 8.52 µg/L ve 100 olarak hesaplanmıştır. Sunulan dağıtıcı mikro-katı faz ekstraksiyon tekniği, tatmin edici geri

kazanım sonuçlarıyla toprak sertifikalı referans malzemeleri kullanılarak doğrulanmıştır. Sunulan ekstraksiyon prosedürü, gıda ve su numunelerine başarıyla uygulanmıştır [146].

Sunulan bir diğer çalışmada ise, idrar örneklerinde düşük seviyelerde Pb tayini için elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) ile birleştirilmiş yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Pb iyonlarını idrar matrisinden ayırmak amacıyla çok duvarlı karbon nanotüpler sentezlenmiş ve bir KFE prosedürü için adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon-elüsyon sürecini etkileyen tüm parametreler ve AAAS sisteminin tüm parametreleri optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında, GL ve TL sırasıyla 0.08 µg/L ve 0.26 µg/L olarak belirlenmiş. Geliştirilen yöntem, Pb elementine maruz kalmamış sağlıklı kişilerin idrar örneklerinde uygulanmış ve sonuçlar 3.64–22.9 µg/L aralığında elde edilmiştir [147].

2022 yılında sunulan bir çalışmada, Cd^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu araştırmak için manyetik $CuFe_2O_4$ nanopartiküller sentezlenmiştir. Bu nanopartiküller adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre pH'nın değişimi ile birlikte Cd^{2+} adsorpsiyon etkinliğinin %0.85'ten %99.9'a yükseldiğini göstermiştir. Cd^{2+} iyonunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 17.54 mg/g olarak bulunmuştur. Langmuir modelinin, Freundlich modeli ile kıyaslandığında araştırılan sıcaklıklarda $CuFe_2O_4$ nanopartiküller üzerinde Cd^{2+} adsorpsiyonu için iyi bir uyum sağladığı gözlemlenmiştir [148].

N. Katarita ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada ZnO NÇ, düşük sıcaklıkta hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Cd (II) ve Pb (II)'nin ZnO NÇ'ler ile adsorpsiyonu için tüm etkili parametreler optimize edilmiştir. ZnO NÇ'lerinin Cd(II) ve Pb(II) iyonları için adsorpsiyon performansları gerçek su örneklerinde değerlendirilmiştir. ZnO nanoçiçeklerinin adsorpsiyon kapasitesi, Pb (II) için 115 mg/g ve Cd (II) için 71.5 mg/g hesaplanmıştır. İzoterm çalışmalarında çok katmanlı adsorpsiyonu gösteren Freundlich modeli metal adsorpsiyon verilerine uyumluluk sağlamıştır [149].

MALZEME VE YÖNTEMLER

3.1 Kimyasal Malzemeler

Deneyisel çalışmalar boyunca analitik saflıkta reaktifler ve kimyasallar kullanılmıştır. Kalibrasyon ve çalışma standart stok çözeltileri (Pb ve Cd), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzları ultra saf deiyonize su (118.2 M Ω -cm direnç) içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Kullanılan kimyasallar ve reaktifler Tablo 3. 1’de listelenmiştir.

Tablo 3. 1 Geliştirilen yöntemlerde kullanılan kimyasal malzemeler.

Kimyasal ad	Formül	Marka
Kadmiyum sülfat trihidrat	$\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de-Haën (Germany)
Manganez (II) klorür	MnCl_2	Merck (Darmstadt, Almanya)
Potasyum klorür	KCl	Merck (Darmstadt, Almanya)
Sodyum klorür	NaCl	Merck (Darmstadt, Almanya)
Disodyum hidrojen fosfat	$\text{Na}_2 \text{HPO}_4$	Merck (Darmstadt, Almanya)
Potasyum dihidrojen fosfat	$\text{KH}_2 \text{PO}_4$	Merck (Darmstadt, Almanya)
Kurşun nitrat	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Merck (Darmstadt, Almanya)
Potasyum hidrojen fosfat	KHPO_4	Merck (Darmstadt, Almanya)
Potasyum permanganat	KMnO_4	TEKKİM (Türkiye)
Oleik asit $\geq \%99.0$	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Yasin Teknik (Türkiye)
Nitrik asit (%65 a/a)	HNO_3	Merck (Darmstadt, Almanya)
Hidroklorik asit (%37 a/a)	HCl	Merck (Darmstadt, Almanya)

3.2 Laboratuvar Cihazları

Cd ve Pb ağır metallerinin farklı matrislerde tayin edilmesi ve arıtılması amacıyla, bir alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (ATI UNICAM 929 AA) kullanılmıştır. Arka plan düzeltilmesi, bir döteryum lambası kullanılarak yapılmıştır. Çalışmalarda kullanılan oyuk katot lambaları (OKL) ve çalışma koşulları Tablo 3. 2’de gösterilmiştir. Çalışmalarda kullanılan diğer cihazlar Tablo 3. 3’te listelenmiştir.

Tablo 3. 2 Oyuk katot lambaların listesi ve çalışma koşulları.

Element	Dalga Boyu, λ	Maksimum çalışma akımı, mA	Yarık genişliği, nm
Pb	283.3	15	0.50
Cd	228.8	15	0.50

Tablo 3. 3 Çalışmada kullanılan laboratuvar cihazları.

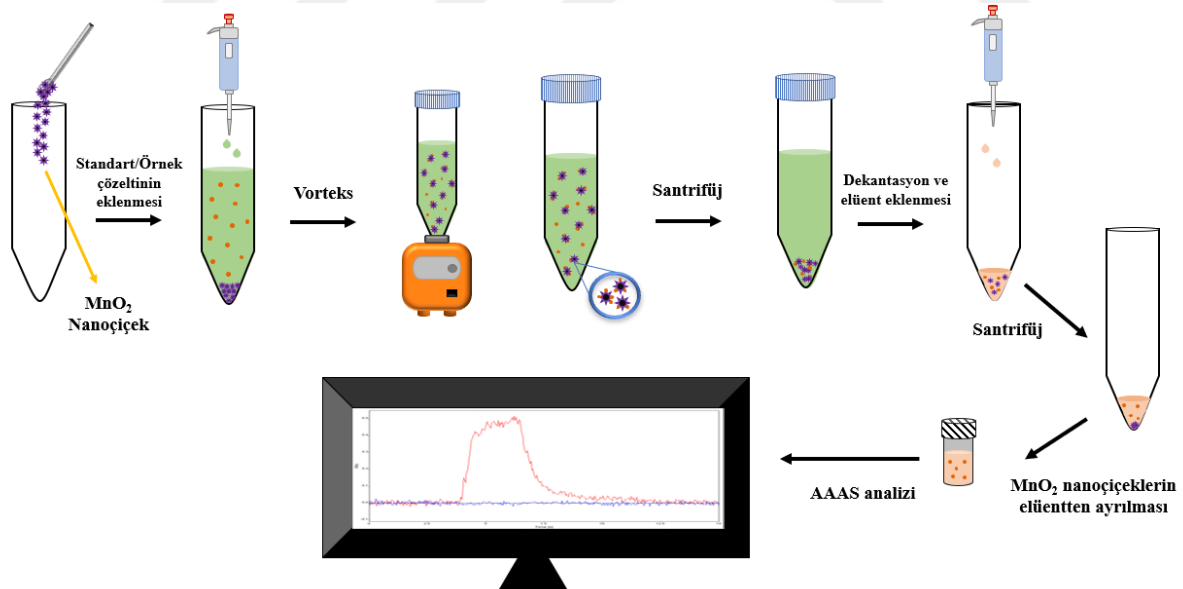
Cihaz ad	Marka, Menşei
Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAAS)	ATI UNICAM 929 AA, Britanya
Döteryum (D ₂) lambası	Varian, ABD
Pb OKL	Varian, ABD
Cd OKL	Varian, ABD
Analitik terazi	OHAUS, ABD
Deiyonize su	Elga Flex 3 Su Arıtma Sistemi
Santrifüj (3000 rpm)	BIOBASE, Çin
Ultrasonik banyo	BIOBASE, Çin
Vorteks karıştırıcı	ISOLAB, Almanya
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Zeiss EVO LS 10 model SEM, Jena, Almanya
X- Işını Difraktometresi (XRD)	Malvern, Britanya

3.3 Kurşun İyonlarının Zencefil Çayı Örneklerinde MnO₂ NÇ-dKFE-AAAS Yöntemi ile Tayini

Tezin bu bölümünden elde edilen veriler ‘*Measurement*’ isimli dergide ‘Development of a rapid and efficient analytical method for trace lead determination: Manganese dioxide nanoflower based dispersive solid-phase extraction’ başlığı ile basılmıştır [150].

3.3.1 MnO₂ NÇ-dKFE-AAAS Prosedürü

MnO₂ NÇ’ler (15.0 mg) 50.0 mL santrifüj tüpüne tartılmış ve üzerine 32.0 mL standart/örnek çözelti eklenmiştir. Daha sonra 2.0 mL tampon çözelti (pH 3.0), pH değişimine karşı olan direnci arttırmak ve iyonik şiddeti sağlamak amacıyla standart/örnek çözelti üzerine ilave edilmiştir. Ardından, elde edilen karışım analit ve NÇ’ler arasındaki etkileşimi arttırmak amacıyla 60 s boyunca vortekslenmiştir. Karıştırılan çözelti dekantasyon işlemi için 6 dk (3000 rpm) santrifüjlenmiş ve üst fazın NÇ’lerden ayrımı sağlanmıştır. Son olarak, NÇ’lerin yüzeyine adsorbe olan analitleri desorbe etmek amacıyla NÇ’lerin üzerine 100.0 µL (10.0 mol/L) nitrik asit eklenmiştir. Karışım 4 dk (3000 rpm) santrifüjlenerek analitçe zengin elüent fazı NÇ’lerden ayrılmış ve AAAS sistemine gönderilmiştir. Uygulanan MnO₂ NÇ-dKFE yönteminin şematik gösterimi Şekil 3. 1’de yer almaktadır.

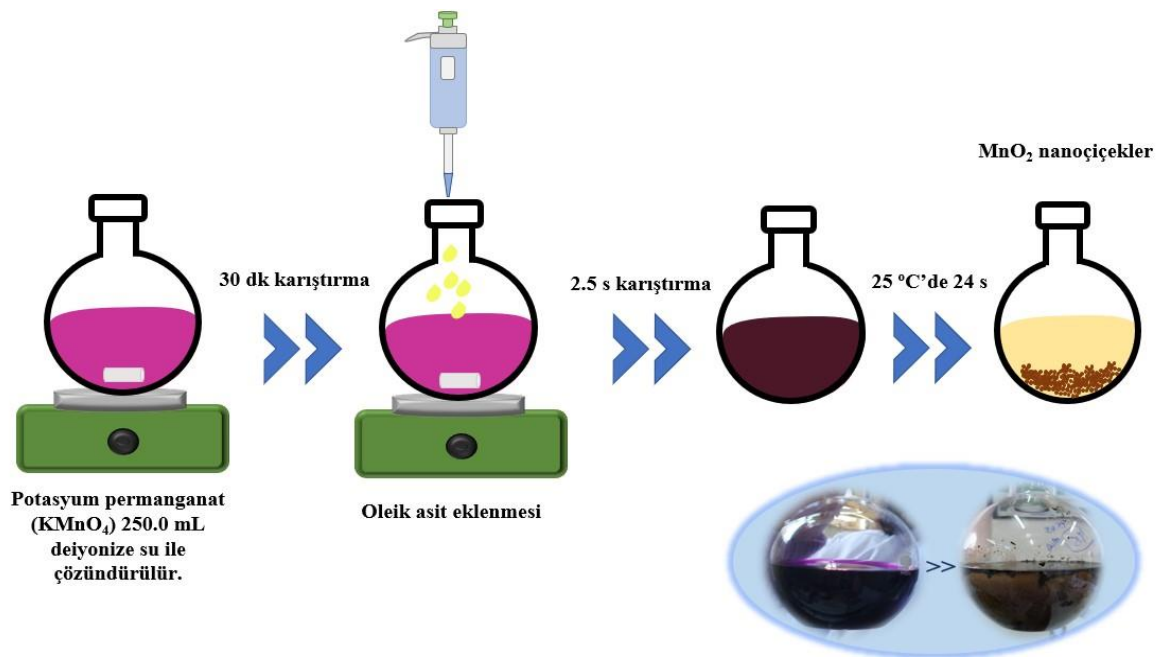


Şekil 3. 1 Geliştirilen yöntemin şematik gösterimi [150].

3.3.2 MnO₂ NÇ Sentezi

Manganez dioksit nanoçiçeklerin (MnO₂ NÇ’ler) sentez prosedürü literatürde yer alan bir çalışmadan uyarlanmıştır [151], [152]. Bu prosedüre göre öncelikle 0.50 g potasyum

permanganat (KMnO_4) 250.0 mL deiyonize su ile çözülmüştür. Ardından manyetik karıştırıcı yardımıyla 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 5.0 mL oleik asit damla damla bu çözeltiye eklenmiştir. Stabil bir emülsiyon oluştuğu gözlemlenmiş ve 2.5 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu aşamada, oleik asit hem yüzey aktif madde hem de indirgeyici madde olarak kullanılmıştır. 2.5 saat karıştırmanın ardından çözelti 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş ve kahverengi çökelti oluştuğu gözlemlenmiştir. Çözelti santrifüjlenerek çökeltinin ayrılması sağlanmıştır. Çökelti sırasıyla üçer kez etanol ve deiyonize su ile yıkanmış ve ardından 60 °C 24 saat boyunca kurutulmuştur. Şekil 3.2’de sentez yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.

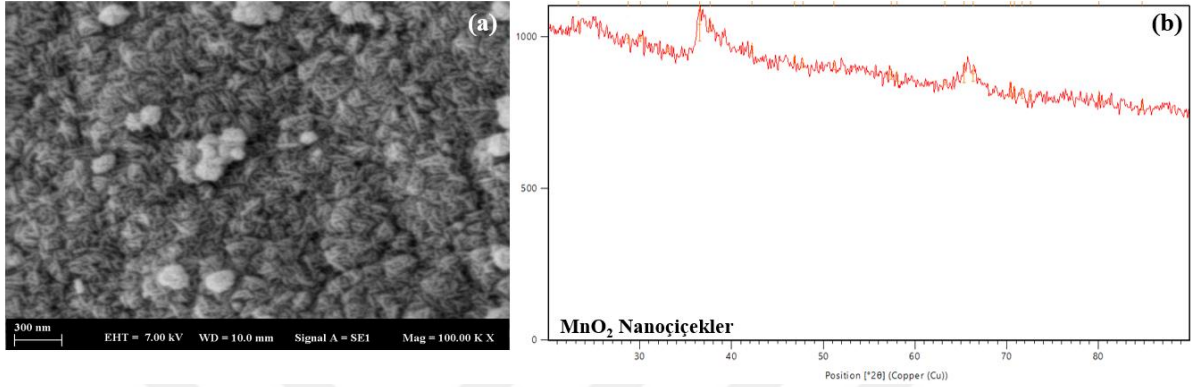


Şekil 3. 2 MnO_2 nanoçiçek sentez prosedürü.

3.3.3 MnO_2 NÇ Karakterizasyon Çalışmaları

MnO_2 NÇ'lerin morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını difraktometresi (XRD) cihazları ile karakterize edilmiştir. SEM, sentezlenmiş 2D malzemelerin karakterizasyonunda en yaygın olarak tercih edilen yaklaşımlardan biridir. SEM'den alınan görüntüler nanomalzemenin kristal özellikleri, boyutu, şekli ve çekirdeklenme yoğunluğu hakkında ayrıntılı bilgiler içermektedir [153]. Bir diğer yaygın olarak kullanılan yöntem olan XRD, fazın doğası, kristal yapı ve tane boyutu, kafes parametreleri gibi özellikler hakkında bilgi sağlamaktadır [154]. SEM, MnO_2 NÇ'lerin yüzey morfolojilerini ve boyut dağılımını araştırmak için kullanılmıştır. Şekil 3. 3(a)'da gösterilen MnO_2 NÇ'lerin SEM görüntüleri, uygulanan sentez prosedürü kullanılarak nano boyutlu ve çiçek benzeri bir yapının elde

edildiğini doğrulamıştır. Sentezlenen MnO_2 NÇ'lerin kristalografik yapısı (Şekil 3. 3(b)), XRD ile ayrıca incelenmiştir. Buna göre, 36.4970° ve 65.3720° 'lik 2θ derecesindeki XRD tepe noktaları, MnO_2 'nin kırınım tepe noktalarına karşılık gelmektedir. MnO_2 NÇ'ler için kaydedilen XRD paternleri ve SEM görüntüleri, literatürde yayınlanan önceki çalışmalar için kaydedilen paternlerle uyumluluk göstermiştir [155]–[157].



Şekil 3. 3 Sentezlenen MnO_2 NÇ'lerin SEM görüntüsü (a) ve XRD paterni (b) [150].

3.3.4 Zencefil Çayı Örneklerinin Hazırlanması

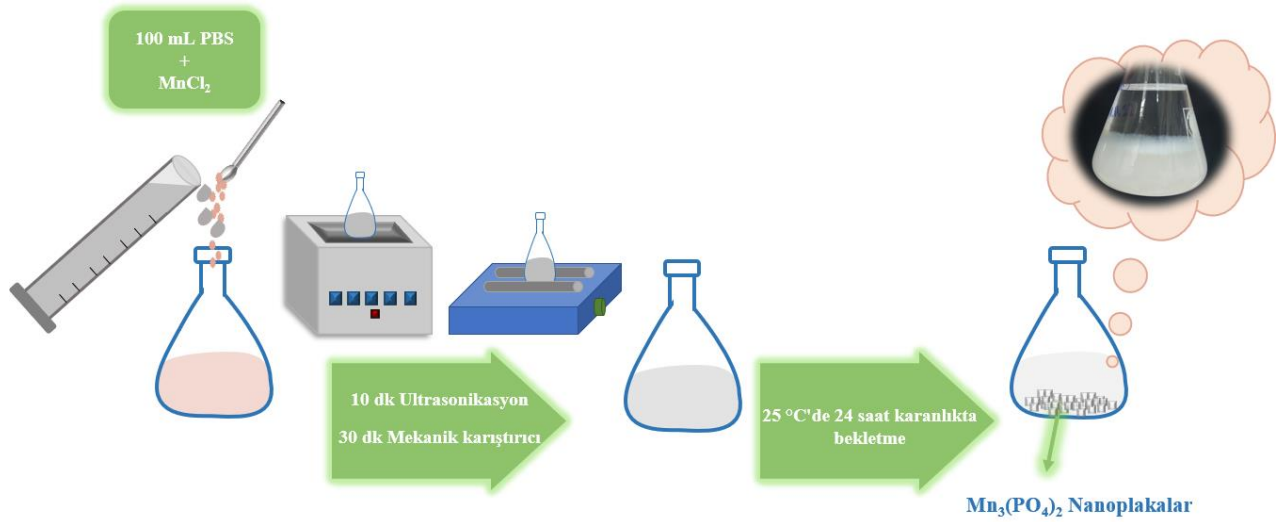
Geliştirilen MnO_2 NÇ-dKFE-AAAS yönteminin kesinliğini ve doğruluğunu gerçek örnekler üzerinde test etmek için gerçek örnek olarak zencefil çayı seçilmiştir. Farklı yerel pazarlardan (İstanbul, Türkiye) üç zencefil kökü örneği (ZÇ1, ZÇ2 ve ZÇ3) satın alınmıştır. Tüketimine uygun bir şekilde, yaklaşık 5.0 g zencefil kökü parçaları tartılmış 250 mL kaynamış saf suda yaklaşık 15.0 dakika demlenmiştir. Ardından zencefil çayı örnekleri süzölmüş ve 20 kat seyreltilmiştir. Seyreltilen çay örnekleri geri kazanım çalışmalarında gerçek örnek olarak kullanılmıştır.

3.4 Kadmiyum İyonlarının Sentetik Atıksu Örneklerinden $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP Destekli Arıtımı

3.4.1 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP Sentezi

$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP'lar literatürde yayınlanmış mangan (II) fosfat nanoplaka sentez prosedüründen esinlenerek yeni bir sentez metodu geliştirilmiştir [38,39]. Başlangıçta, 2.68 mM KCl, 137.0 mM NaCl, 10.0 mM Na_2HPO_4 ve 1.76 mM KH_2PO_4 tuzları içeren pH:7.4 fosfat tamponlu salin (PBS) çözeltisi hazırlanmıştır. Ardından, 3.60 mmol MnCl_2 hazırlanan 100 mL PBS çözeltisi içerisinde çözöndürölmüştür. Bu çözelti 10 dakika boyunca ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuş daha sonra 30 dk mekanik çalkalayıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin sonunda çözelti 25°C 'de karanlıkta 24 saat boyunca bekletilmiştir. Ardından çözeltinin dibinde

gözlemlenen beyaz renkli $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP'ler sıvı kısımdan santrifüj yardımıyla ayrılmıştır. $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP'lerin içerebileceği olası safsızlıklar sırasıyla etanol ve su ile üç kez yıkanarak giderilmiştir. Son olarak, sentezlenen $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP'ler 60 °C'de etüvde kurutulmuştur. Şekil 3. 4'te sentez prosedürü özetlenmiştir.



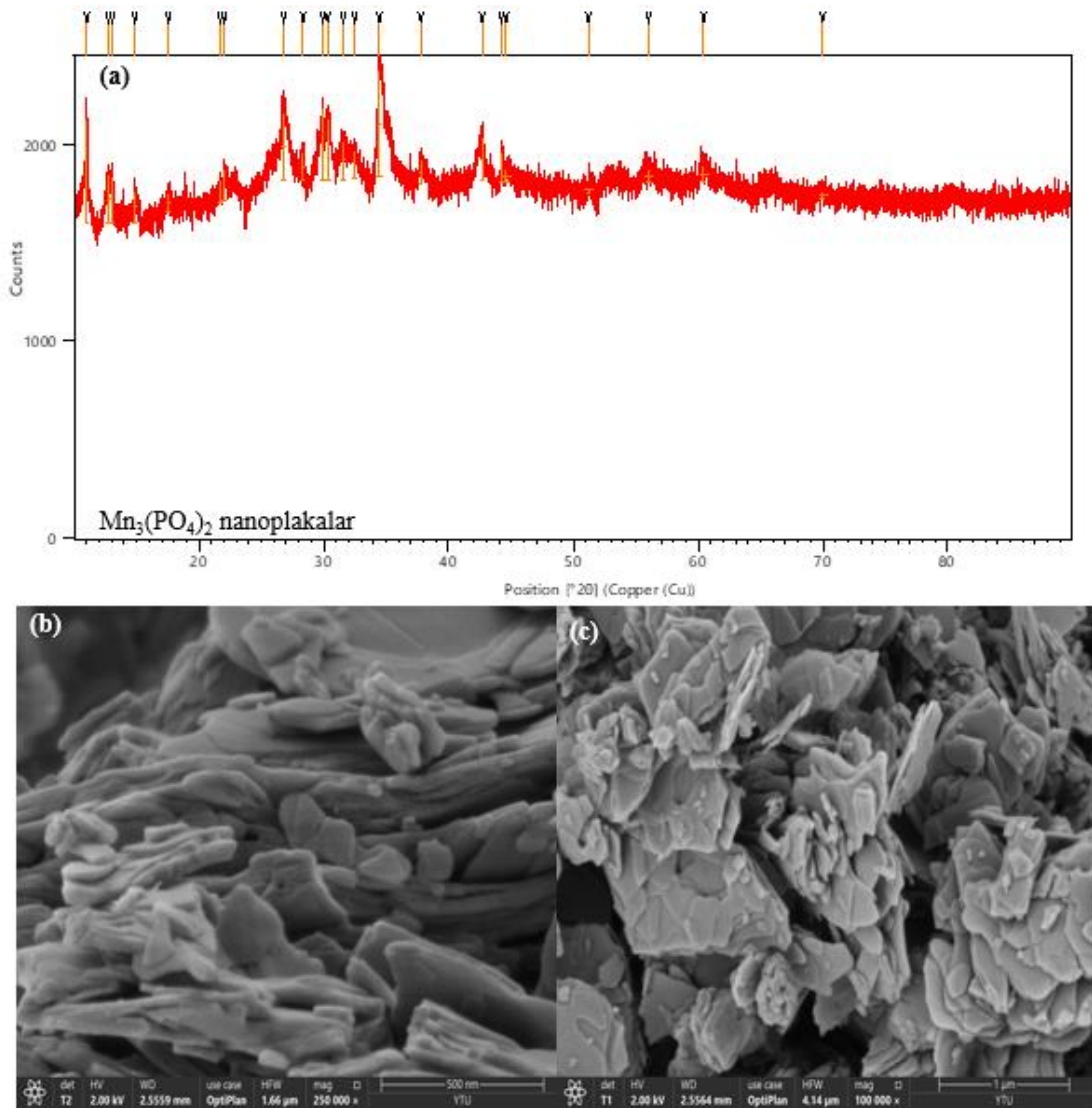
Şekil 3. 4 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP'lerin sentez prosedürü.

3.4.2 Karakterizasyon Çalışmaları

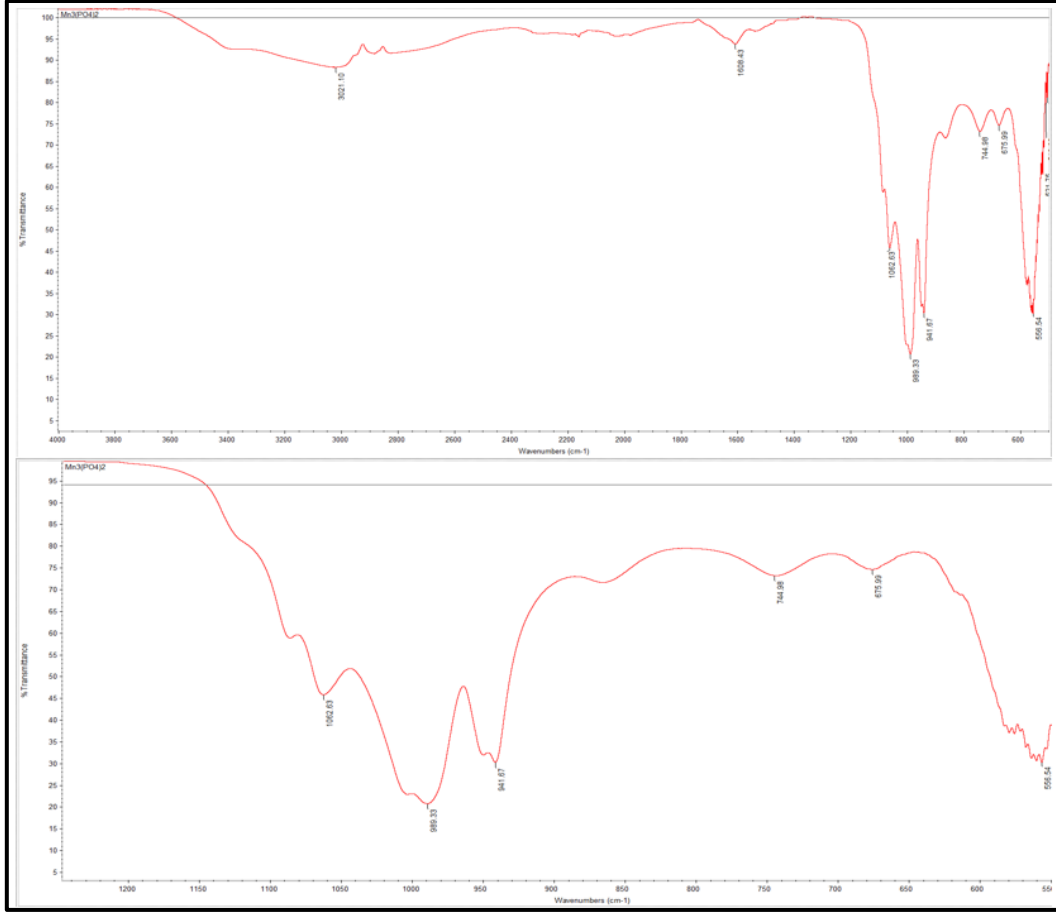
Sentezlenen $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP'ler, SEM, XRD ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) cihazları kullanılarak morfolojik olarak karakterize edilmiştir. Aynı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip kimyasal bileşimler, farklı kristal boyutlarına ve şekillerine sahip olabilmektedir. Ancak, XRD tepe konumlarının benzerlik veya tutarlılık sergileme eğiliminde olduğu bilinmektedir. Bu nedenle sentezlenen $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP'lerin literatürde yer alan benzer NM'ler ile uyumluluğunu araştırmak için XRD analizi yapılmıştır (Şekil 3. 5(a)). Konumları 10° ile 90° arasında değişen 2θ tarama açılarında kaydedilen difraktogramda 11.02°, 12.71°, 13.04°, 26.80°, 29.92° ve 34.46° değerlerinde yüksek pik şiddetleri tespit edilmiştir. Sonuç olarak şekilde gösterilen XRD paterninin literatürdeki patern ile benzer olduğu görülmüştür [158], [159]. $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP'lerin boyut dağılımı ve yüzey morfolojileri SEM görüntüleri incelenerek yorumlanmıştır (Şekil 3. 5(b), Şekil 3. 5(c)). Sentezlenen NM plaka şeklinde ve nano ölçekte olup heterojen bir dağılım gösterdiğini ortaya koymuştur. Sentezlenen nanoparçacıklar nanoplakalar olarak adlandırılmıştır. SEM görüntüleri Wu ve ark. ile Tan ve ark. tarafından sentezlenen $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ nanoparçacıklarına benzer görüntüler sergilemiştir [160], [161]. FT-IR, orta kızılötesi bölge (4000–400 cm^{-1}) içindeki dalga boylarıyla

elektromanyetik radyasyon emiliminin ölçülmesiyle birlikte NM yüzeyinde bulunabilecek fonksiyonel grup ve metabolitlerin incelenmesini temel alan bir tekniktir [154], [162].

$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP'lerin kimyasal yapıları FT-IR ile incelenmiştir. $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP'lerin FT-IR spektrumu, Şekil 3. 6'da verilmiştir. FT-IR sonuçları incelendiğinde, $(\text{PO}_4)^{3-}$ ün asimetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelen, 941 ila 1062 cm^{-1} aralığında tepe noktaları görülmektedir. Ek olarak, 556 ila 675 cm^{-1} aralığındaki tepe noktaları, köprü oluşturan fosfat gruplarının, özellikle O-P-O bağlarının bükülme titreşimleri karşılık gelmektedir. $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ NP'lerin FT-IR spektrumu, literatürde daha önce bildirilen bulgularla uyumluluk göstermiştir [163][159], [164].



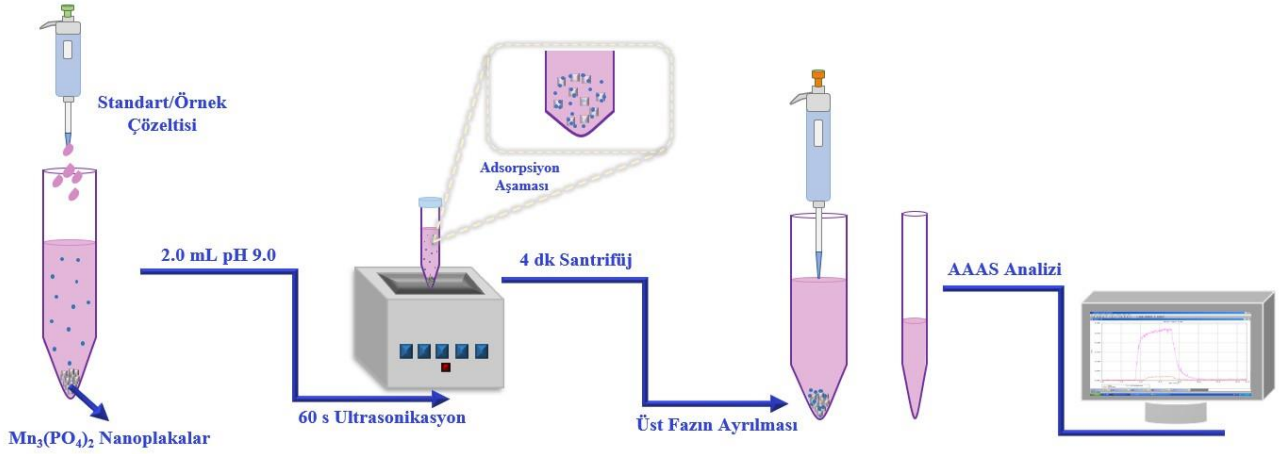
Şekil 3. 5 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ nanoplakanın XRD desenleri (a) ve SEM görüntüleri (b ve c).



Şekil 3. 6 $Mn_3(PO_4)_2$ NP'ların FT-IR spektrumları.

3.4.3 Adsorpsiyon Prosedürü

İlk olarak, 40.0 mL standart/örnek çözeltisi, 50,0 mg $Mn_3(PO_4)_2$ NP içeren santrifüj tüpüne aktarılmıştır. Ardından, bu çözeltiye 2.0 mL pH 9.0 tampon çözeltisi eklenmiş ve Cd^{2+} iyonları ile $Mn_3(PO_4)_2$ NP arasındaki etkileşimi ve dolayısıyla adsorpsiyon verimliliğini artırmak amacıyla 60 s boyunca ultrasonikasyon işlemi uygulanmıştır. Bu aşamada analit iyonları sulu fazdan uzaklaştırılmıştır. Ultrasonikasyon işlemi uygulanan çözelti, NP'ları sulu fazdan ayırmak amacıyla 3000 rpm'de 4.0 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Son olarak, üst faz AAAS sistemine gönderilmiştir. Geliştirilen $Mn_3(PO_4)_2$ NP destekli AAAS yöntemi Şekil 3. 7'de özetlenmiştir.



Şekil 3. 7 Adsorpsiyon prosedürü şematik gösterimi.

$Mn_3(PO_4)_2$ NP destekli AAAS analizinden sonra, yüzde giderim verimi (%GV) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) aşağıda verilen denklemler ile hesaplanmıştır [165].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (\text{Eşitlik 3. 1})$$

$$\%GV = 100 \times \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (\text{Eşitlik 3. 2})$$

Eşitlik 3. 1 ve Eşitlik 3. 2'ee, literatürde belirtildiği gibi, C_e , C_0 , m ve V sırasıyla kalıntı/denge konsantrasyonunu, başlangıç konsantrasyonunu, adsorban miktarını (g) ve çözelti hacmini (L) temsil etmektedir. Optimizasyon deneyleri sırasında C_e ve C_0 analitin absorbansı ile tanımlanmış ve denge çalışmalarında kalibrasyon grafiğinden hesaplanan konsantrasyonlar ile hesaplanmıştır.

3.4.4 Sentetik Atıksu Örneklerinin Hazırlanması

Kadmiyum için geliştirilen arıtma stratejisinin kesinliğini ve doğruluğunu incelemek için gerçek numune olarak sentetik atıksu tercih edilmiştir. Hazırlanan sentetik atıksu bileşimi (kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları) Tablo 3. 4'te sunulmuştur. Sentetik atıksu numuneleri santrifüjlenmiş ve ardından denge adsorpsiyon deneylerini gerçekleştirmek için 100 kat seyreltilmiştir.

Tablo 3. 4 Hazırlanan sentetik evsel atıksu numunesinin bileşimi.

Kimyasallar	Derişimler
Glikoz	400 mg/L
Maya	14 mg/L
Bakto pepton	115 mg/L
Amonyum sülfat, (NH₄)₂SO₄	104.0 mg/L
Potasyum dihidrojen fosfat, KH₂PO₄	21.75 mg/L
Magnezyum sülfat, MgSO₄	15.63 mg/L
Demir (III) klorür, FeCl₃	0.075 mg/L
Kalsiyum klorür, CaCl₂	2.45 mg/L
Manganez (II) sülfat, MnSO₄	1.8 mg/L
Sodyum bikarbonat, NaHCO₃	255.5 mg/L

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 MnO₂ NÇ-dKFE Yönteminin Optimizasyon Çalışmaları ve Doğrulanması

Tezin bu bölümünden elde edilen veriler ‘*Measurement*’ isimli dergide ‘*Development of a rapid and efficient analytical method for trace lead determination: Manganese dioxide nanoflower based dispersive solid-phase extraction*’ başlığı ile basılmıştır [150].

4.1.1 Geliştirilen MnO₂ NÇ-dKFE-AAAS Yönteminin Optimizasyon Çalışmaları

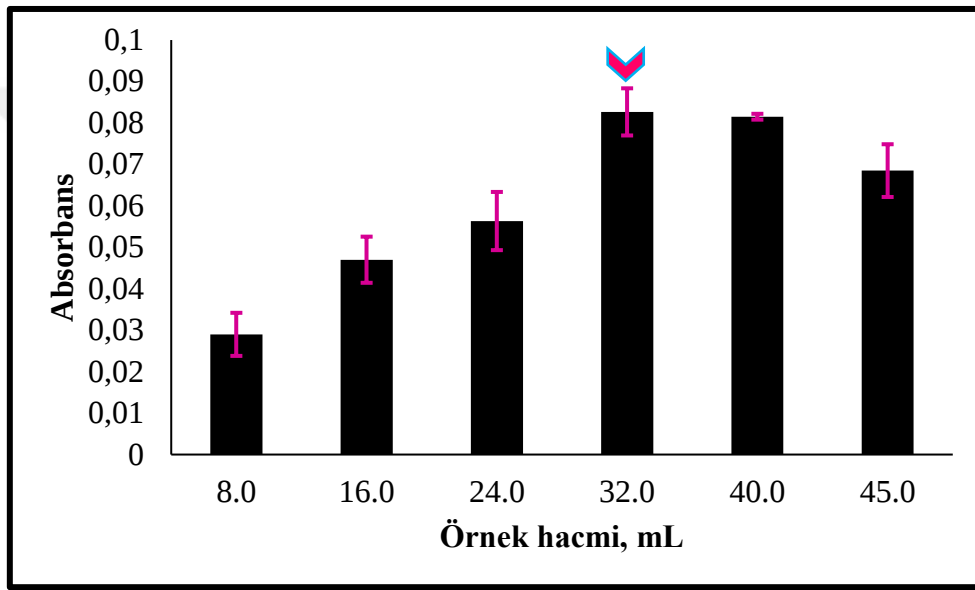
MnO₂ NÇ-dKFE-AAAS yönteminin ekstraksiyon verimini etkileyen tüm kritik parametreleri tek değişkenli optimizasyon yaklaşımı kullanılarak optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları boyunca, optimize edilen parametre hariç diğer parametreler sabit tutulmuş ve değişken olan parametrenin ekstraksiyon verimine olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda en az 3 tekrarlı olacak şekilde örnekler hazırlanmıştır. Bu amaçla, örnek hacmi, nanoçiçek miktarı, tampon çözelti pH’ı ve hacmi, elüent hacmi ve derişimi, karıştırma türü ve süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. Tablo 4. 1’de belirlenen tüm optimum parametreler listelenmiştir.

Tablo 4. 1 MnO₂ NÇ-dKFE-AAAS yönteminin tüm optimum parametreleri.

Parametre	Optimum koşul
Örnek hacmi	32.0 mL
Nanoçiçek miktarı	15.0 mg
Tampon çözelti pH’ı/hacmi	pH 3.0/2.0 mL
Elüent türü/hacmi/derişimi	HNO ₃ /100 µL/10 M
Karıştırma türü/süresi	Vorteks/60 s

4.1.1.1 Örnek Hacminin Belirlenmesi

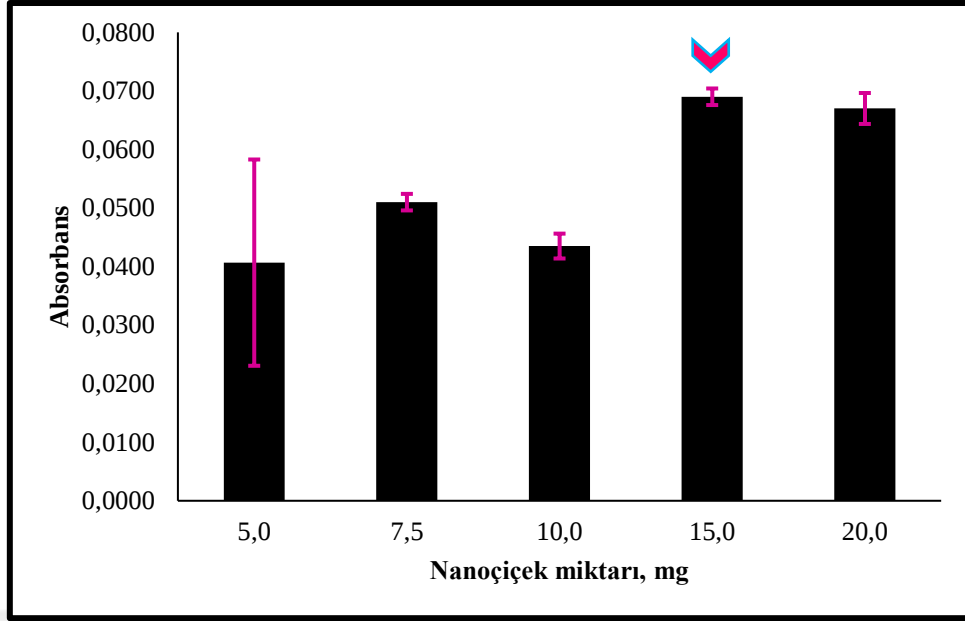
Eser analitlerin ekstraksiyonunda yüksek önderiştirme verimi elde etmek için uygun numune hacminin belirlenmesi önemlidir [166]. Bu amaçla, 8.0- 45.0 mL aralığındaki altı farklı numune hacminin analitin ekstraksiyonu verimliliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Şekil 4. 1’de görüldüğü gibi absorbans değerleri doğrusal olarak 8.0 mL’den 32.0 mL’ye yükselmiştir. Daha yüksek numune hacimlerinde absorbans değerleri düşmüştür. Nanoçiçeklerin 32.0 mL numune hacminde daha iyi dağılması sayesinde analit ve adsorban arasında maksimum etkileşim bu hacimde elde edilmiştir. Bu nedenle, daha sonraki optimizasyon çalışmaları için optimum değer olarak 32.0 mL numune hacmi seçilmiştir.



Şekil 4. 1. Ortalama absorbans değerlerinin numune hacimlerine karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 10.0 mg MnO₂ NÇ, 2.0 mL pH 3.0 tampon çözelti, 30 s vorteks, 200 µL 14 M HNO₃).

4.1.1.2 Nanoçiçek Miktarının Belirlenmesi

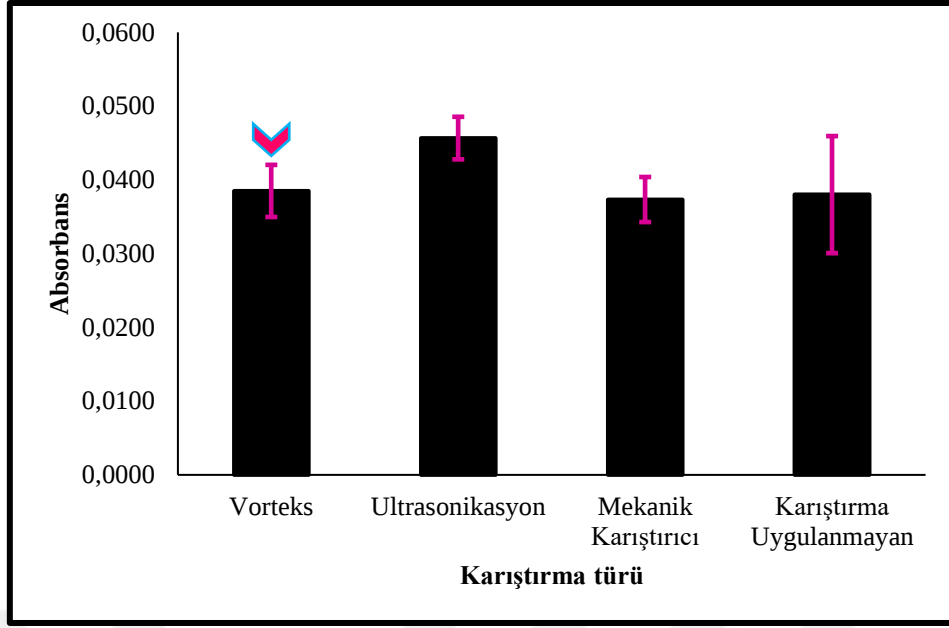
dKFE yönteminde, adsorban miktarı numune çözeltisinden analitin verimli ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesi için önemli bir parametredir. Bu sebeple 32.0 mL örnek hacminde 5.0 mg ile 20.0 mg aralığında adsorban miktarları test edilmiştir. Analit iyonlarını adsorbe etmek için 15.0 mg NÇ’in yeterli olduğu bulunmuştur ve buna sonuçlara göre bu miktar optimum olarak kabul edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4. 2’de verilmiştir.



Şekil 4. 2. Ortalama absorbans değęerlerinin nanoecek miktarına karşı grafiği (Deneyssel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 32.0 mL örnek hacmi, 1.0 mL pH 5.0 tampon çözelti, 30 s vorteks, 200 µL 14 M HNO₃).

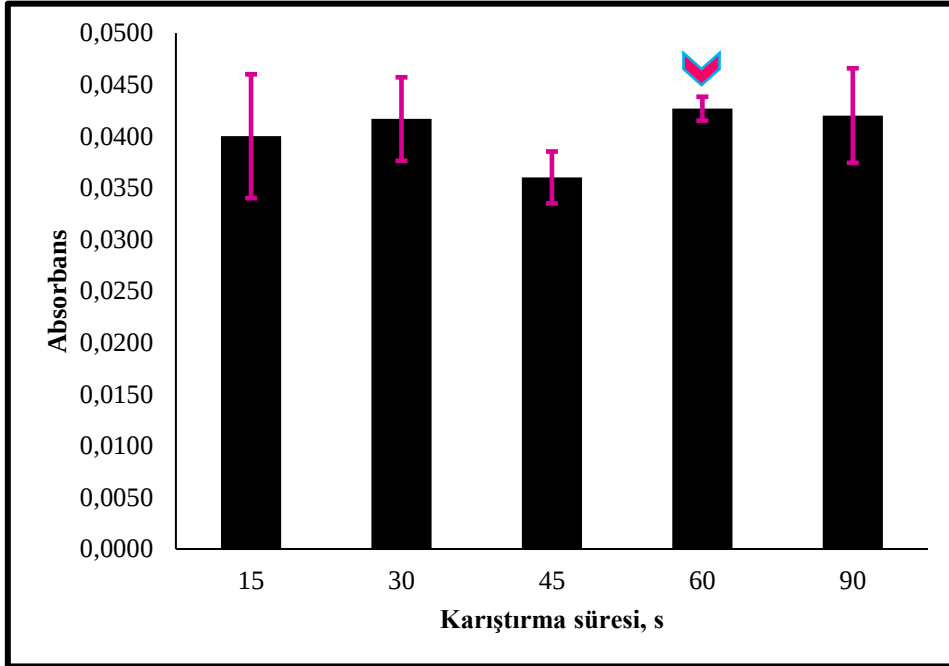
4.1.1.3 Karıştırma Türünün ve Süresinin Belirlenmesi

Sulu numune çözeltisinden nanoecek yüzeyine analit iyonlarının transferi karıştırma yardımı ile artırılabilir. Bu optimizasyon basamağında, analitin önderiştirme faktörünü arttırmak amacıyla üç farklı karıştırma türü ve süresi koşullarının analit sinyali üzerindeki etkisi incelenmiştir. İlk olarak farklı karıştırma türlerinin etkisi (vorteks, ultrasonikasyon, mekanik karıştırıcı) incelenmiş ve bunlara ek olarak karıştırmanın etkisinin incelenmesi amacıyla karıştırma uygulanmayan numunelerde hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre (Şekil 4. 3) ultrasonikasyon ile diğer karıştırma yöntemlerine göre daha yüksek absorbans değeri elde edilmiştir. Bununla birlikte, ultrasonikasyon ile karıştırıldıktan sonra nanoeceklerin çözeltiden ayrılması için uzun süreli santrifüjleme gerekli olmuş ve faz ayrımı etkili bir şekilde gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle ikinci en yüksek absorbans değeri vorteks optimum koşul olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 3 Ortalama absorbans değerlerinin karıştırma türüne karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 32.0 mL örnek hacmi, 15.0 mg NÇ, 1.0 mL of pH 5.0 tampon çözelti, 30 s karıştırma, 200 µL of 14 M HNO₃).

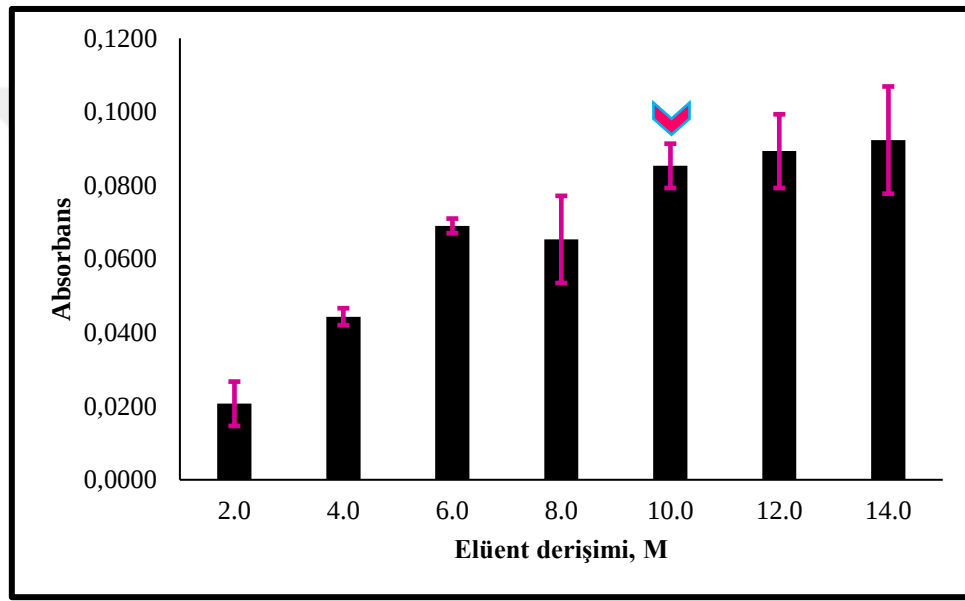
Uygun karıştırma türü belirtildikten sonra, adsorban ve analit arasındaki etkileşimi maksimum seviyede tutmak ve yüksek verimde bir ekstraksiyon elde etmek için karıştırma süresi optimize edilmiştir. Bu amaçla 15, 30, 45, 60 ve 90 s denenmiştir (Şekil 4. 4). Optimum karıştırma süresi olarak en düşük standart sapma ve en yüksek absorbans değerine sahip 60 s seçilmiştir.



Şekil 4. 4 Ortalama absorbans değerlerinin karıştırma süresine karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 32.0 mL örnek hacmi, 15.0 mg MnO₂ NÇ, 1.0 mL of pH 5.0 tampon çözelti, ultrasonikasyon, 200 µL of 14 M HNO₃).

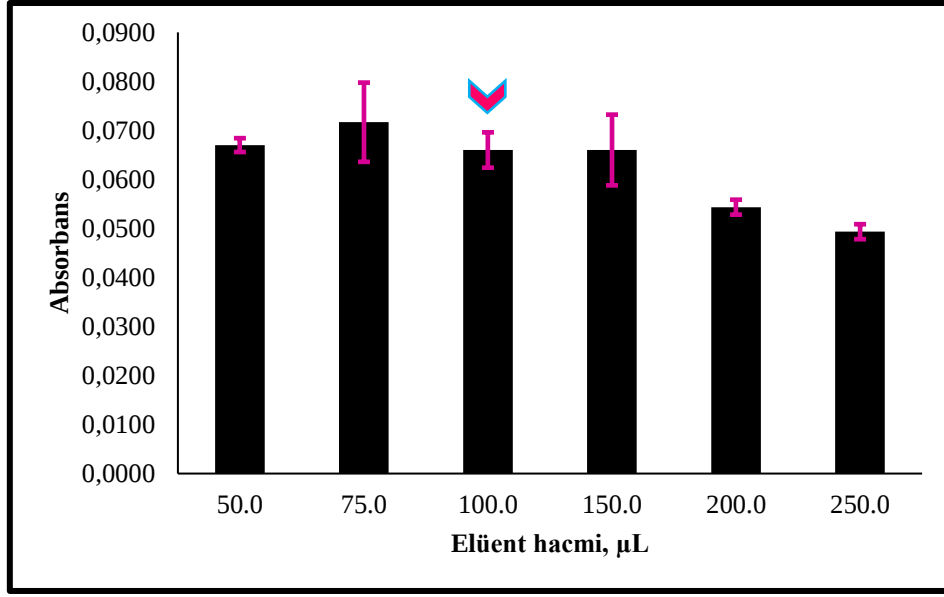
4.1.1.4 Elüent Derişimi ve Hacminin Belirlenmesi

Nitrik asit (HNO_3), kurşunu adsorbe edildiği nanoçiçek yüzeyinden desorbe etmek amacıyla kullanılabilecek uygun bir çözücüdür ve analizde kullanılan AAAS sistemi ile uyumludur. Bu sebeple elüent olarak seçilmiştir. Nitrik asidin yeterli miktarda kullanımı ve derişimi oldukça önemlidir. Bu sebeple elüent hacmi ve derişimi optimizasyonları yapılmıştır. Bu amaçla, Pb iyonlarının MnO_2 NÇ yüzeyinden desorpsiyonu için HNO_3 çözeltisinin çeşitli konsantrasyonları (2.0-14.0 M) denenmiştir. 10.0 M, 12.0 M ve 14.0 M için absorbans sonuçları arasında anlamlı bir fark bulunamamıştır (Şekil 4. 5). Bu nedenle, 10.0 M nitrik asit çözeltisi en iyi elüent derişimi olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 5 Ortalama absorbans değeri lerinin elüent derişimine karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0,25 $\mu\text{g/L}$ standart, 32,0 mL örnek hacmi, 15,0 mg MnO_2 NÇ, 1,0 mL of pH 5.0 tampon çözelti, 60 s ultrasonikasyon, 200 μL of HNO_3).

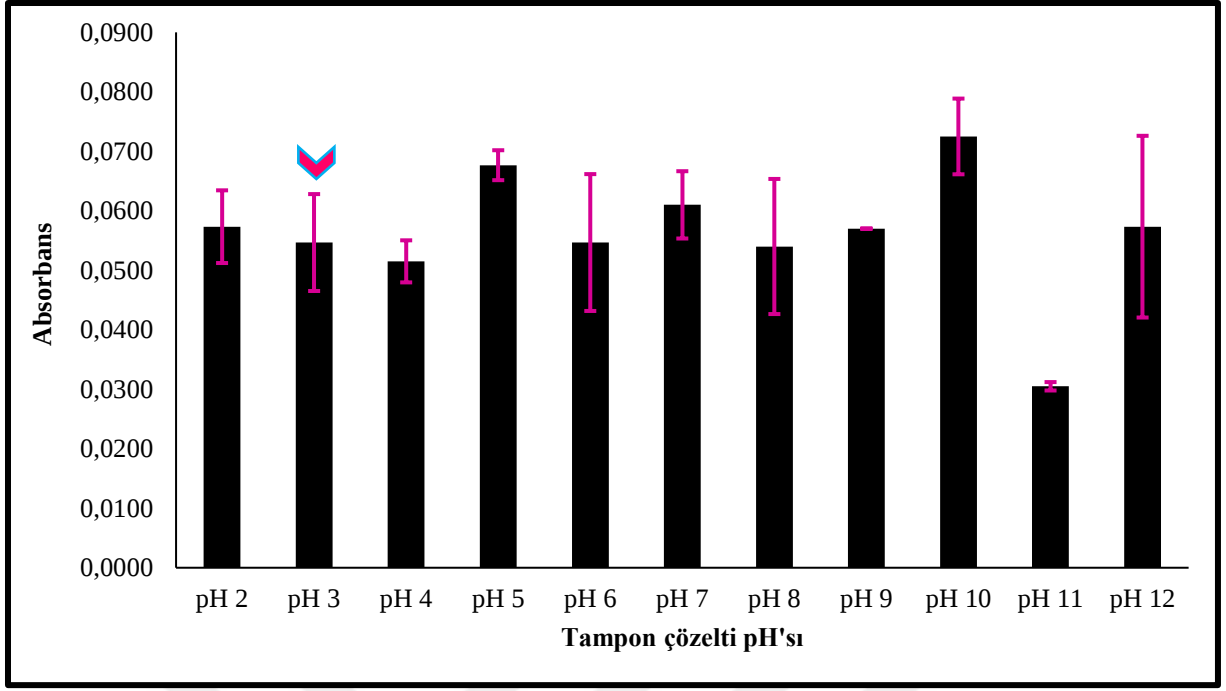
Başka bir optimizasyon çalışmasında, elüentin hacmi 50.0 ila 250.0 μL arasında test edilmiştir (Şekil 4. 6). Elüent hacmi, zenginleştirme faktörü üzerinde etkili bir parametredir çünkü zenginleştirme faktörü, elüent hacmiyle ters orantılıdır. En yüksek sinyal 75.0 μL 'den elde edilmiş ancak bu hacimde nanoçiçekler elüent fazından tamamen ayrılmamıştır. Bu nedenle sonraki deneyler için 100.0 μL seçilmiştir.



Şekil 4. 6. Ortalama absorbans değerlerinin elüent hacmine karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 32.0 mL örnek hacmi, 15.0 mg MnO₂ NÇ, 1.0 mL of pH 5.0 tampon çözelti, 60 s ultrasonikasyon, 10 M HNO₃).

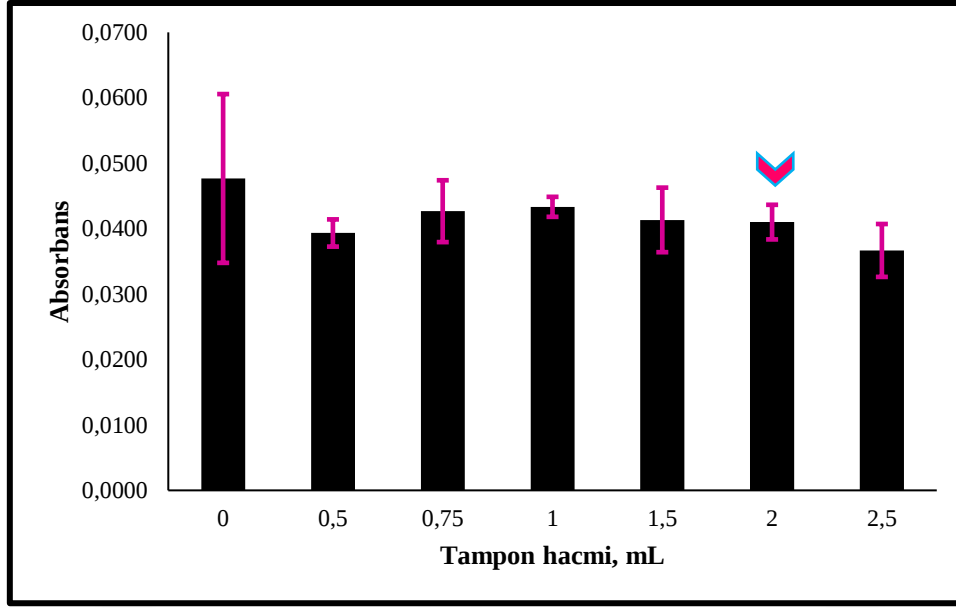
4.1.1.5 Tampon Çözelti pH'ı ve Hacminin Belirlenmesi

Tampon çözeltisinin pH'ı, analit iyonlarının adsorban malzeme yüzeyindeki stabilitesi/adsorpsiyonu için önemli bir parametredir [167]. Bu nedenle 2.0-12.0 aralığında farklı pH değerleri test edilmiştir. Şekil 4. 7'de görüldüğü gibi pH 3.0 ve pH 5.0 değerleri arasında önemli bir fark elde edilmemiştir. Ancak, analit sinyallerinin pH 3.0'te pH 5.0'e göre daha stabil olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle optimum koşul olarak pH 3.0 seçilmiştir.



Şekil 4. 7 Ortalama absorbans değerlerinin tampon çözelti pH'sına karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 32.0 mL örnek hacmi, 10.0 mg MnO₂ NÇ, 2.0 mL tampon çözelti, 30 s vorteks, 200 µL of 14 M HNO₃).

Tampon türü belirlendikten sonra, kullanılan numune hacmini tamponlamak için yeterli tampon çözelti miktarını belirlemek amacıyla hacim optimizasyonu yapılmıştır. Hedef analitin adsorpsiyonundan önce standart/numune çözeltisine farklı hacimlerde (0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.5 mL) tampon çözelti ilave edilmiştir. Gözlenen sonuçlara göre (Şekil 4. 8), tampon hacimleri arasında önemli bir fark yoktur. Bu nedenle, 2.0 mL tampon çözeltisinin daha yüksek bir tampon kapasitesi elde etmek için en uygun koşul olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. 8 Ortalama absorbans değerlerinin tampon hacmine karşı grafiği (Deneysel Koşullar: 0.25 µg/L standart, 32.0 mL örnek hacmi, 10.0 mg MnO₂ NÇ, pH 3.0 tampon çözelti, 30 s vorteks, 200 µL 14 M HNO₃).

4.1.2 Sistem Analitik Performansları

Bu çalışmada kullanılan her sistemin analitik performansları incelenmiştir. Tablo 4. 1’de verilen optimum koşullar altında kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur. Sistemlerin performansları belirlenirken gözlenebilme (GL) ve tayin limiti (TL), doğrusal aralık, korelasyon katsayısı (R^2), yüzde bağıl standart sapma (%BSS) ve tayin gücündeki artış (TGA) gibi parametreler kullanılmıştır. Kalibrasyon grafikleri oluşturulurken artan derişimlerde standart çözeltiler ve MnO₂ NÇ yöntemi uygulanarak ekstrakte edilmiş fazlar değerlendirilmiştir. GL ve TL değerlerini hesaplamak için kalibrasyon grafiğinin en düşük konsantrasyonun altı tekrarlı absorbans ölçümünün ortalama standart sapması (StdSap) ve kalibrasyon grafiğinin eğimi (m) kullanılmıştır. %BSS’ler, en düşük kalibrasyon standardının 6 tekrarlı ölçümünün StdSap ve ortalaması ($\bar{x}$) alınarak belirlenmiştir. Kalibrasyon grafiğinin en düşük konsantrasyonu belirlenirken, sinyal-gürültü oranlarının (S/N) üçe eşit veya daha büyük ($S/N \geq 3$) olması dikkate alınmıştır. GL ve TL değerleri hesaplanırken aşağıda verilen formüller kullanılmıştır:

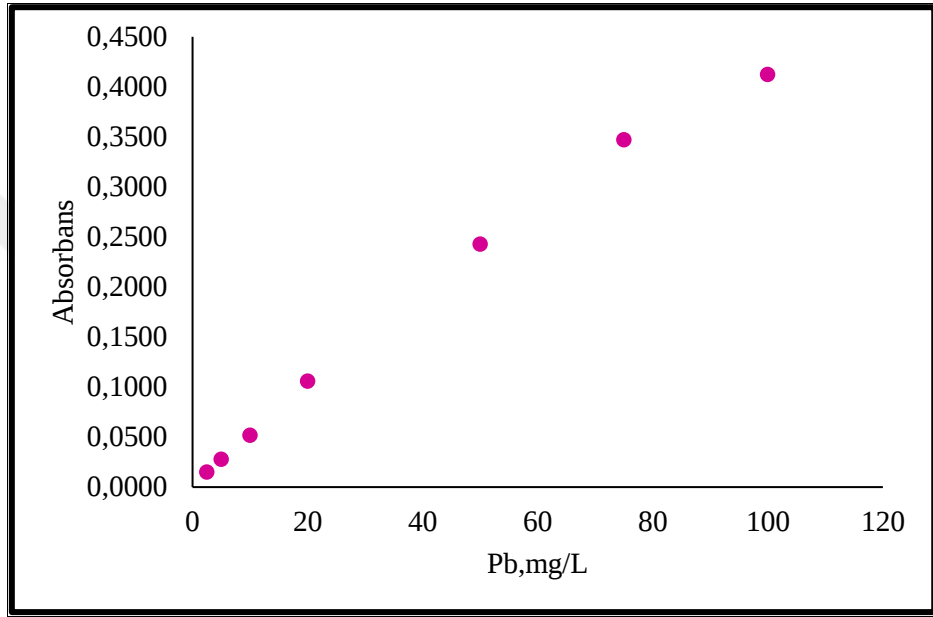
$$GL = \frac{3 \times StdSap}{m} \text{ (Eşitlik 4. 1)}$$

$$TL = \frac{10 \times StdSap}{m} \text{ (Eşitlik 4. 2)}$$

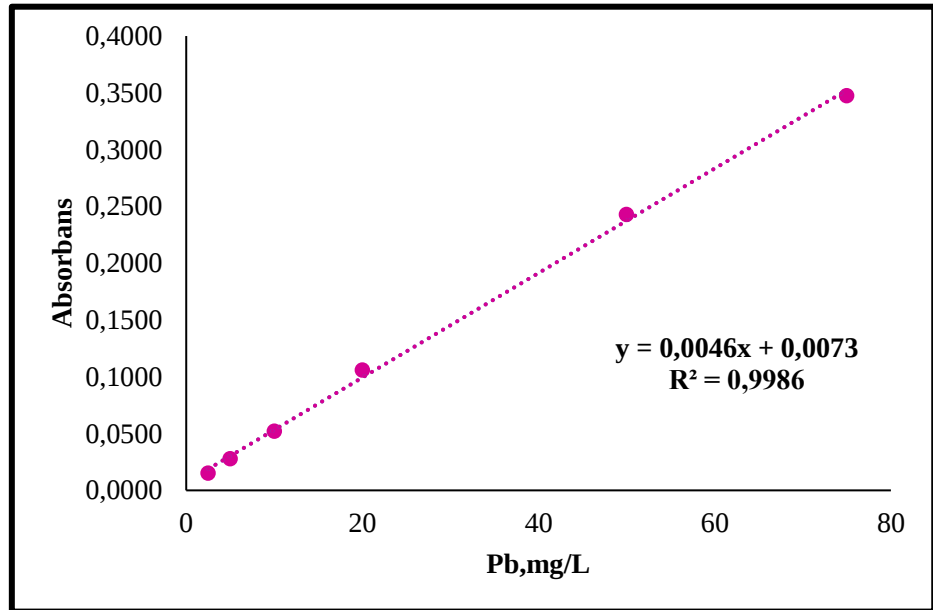
$$\%BSS = \frac{StdSap}{\bar{x}} \times 100 \text{ (Eşitlik 4. 3)}$$

4.1.2.1 AAAS Sisteminin Analitik Performansı

AAAS sisteminin analitik performansının belirlemek için 2.5-100 mg/L aralığında bir dizi standart çözeltiler hazırlanmış ve absorbens ölçümleri için AAAS sistemine gönderilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 75 mg/L'den sonra doğrusallıktan sapma gözlemlenmiştir. Şekil 4. 9, AAAS sisteminin kalibrasyon eğrisini göstermektedir. Sistemin kalibrasyon doğrusu 2.5-75 mg/L arasındaki sonuçlar kullanılarak oluşturulmuştur (Şekil 4. 10). Sistem analitik performansı Tablo 4. 2'de verilmiştir.



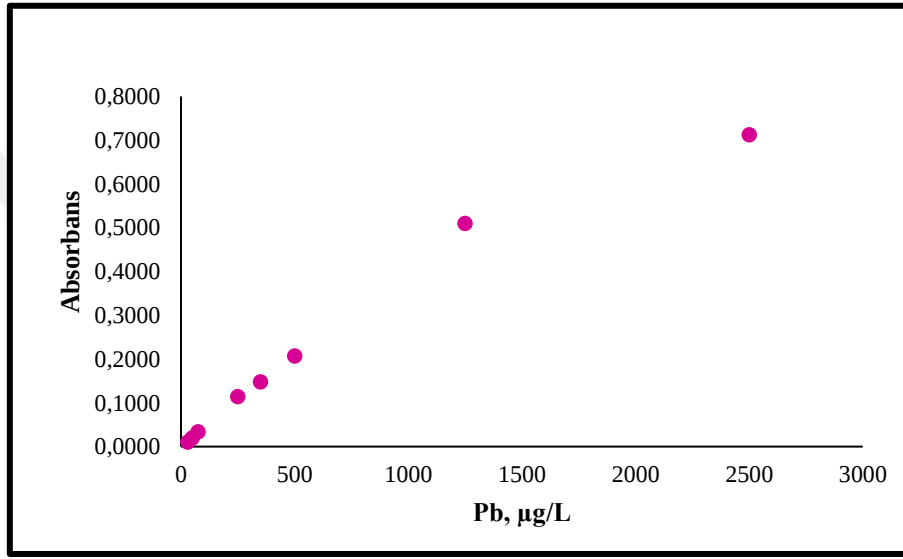
Şekil 4. 9 AAAS sisteminde kurşun elementine asit kalibrasyon eğrisi.



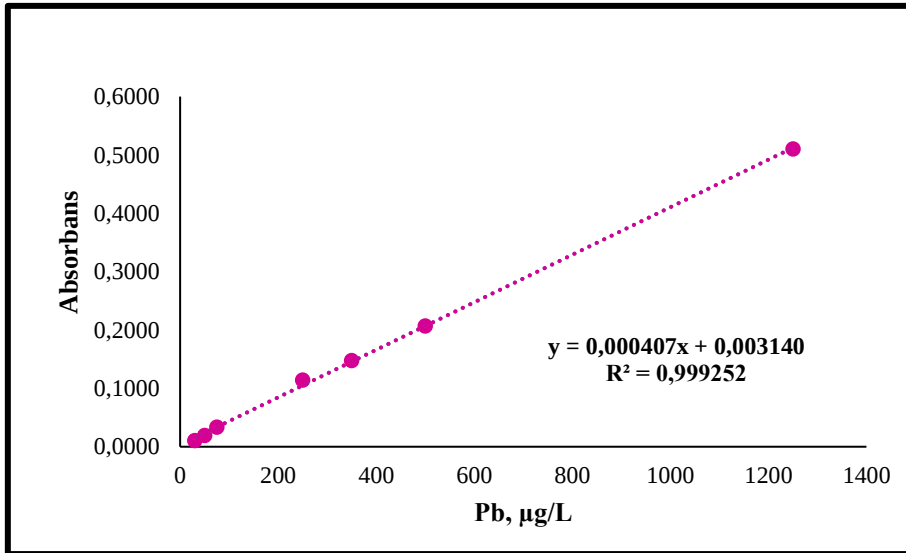
Şekil 4. 10 AAAS sisteminde kurşun elementine asit kalibrasyon doğrusu.

4.1.2.2 MnO₂ NÇ-dKFE-AAAS Sisteminin Analitik Performansı

Geliştirilen yöntemin analitik performansını incelemek amacıyla 30-2500 µg/L aralığında standart çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra Tablo 4. 1’de verilen optimum deneysel parametrelerle farklı derişimlerdeki standart çözeltilere ekstraksiyon işlemi uygulanmış ve MnO₂ NÇ-dKFE-AAAS sisteminin analitik performansı incelenmiştir. Sistemin kalibrasyon eğrisi ve doğrusu Şekil 4. 11 ve Şekil 4. 12’de verilmiştir. Geliştirilen sistemin doğrusal aralığı 30-1250 µg/L aralığındadır. Tablo 4. 2’de MnO₂ NÇ-dKFE-AAAS sisteminin tüm analitik performansları özetlenmiştir.



Şekil 4. 11 MnO₂ NÇ-dKFE-AAAS sisteminin kalibrasyon eğrisi.



Şekil 4. 12 MnO₂ NÇ-dKFE-AAAS sisteminin kalibrasyon doğrusu.

Tablo 4. 2 Sistem analitik performanslarının karşılaştırılması.

Sistem	GL ^a , µg/L	TL ^b , µg/L	Çalışma aralığı, µg/L	Korelasyon katsayısı, R ²	%BSS	TGA ^c
AAAS	266.3	887.5	2500 – 75000	0.9986	2.7	-
MnO ₂ NÇ- dKFE- AAAS	6.1	20.3	30 – 1250	0.9992	7.9	44

^aGL: Gözlenebilme limiti^bTL: Tayin limiti^cTGA: Tayin gücündeki artış

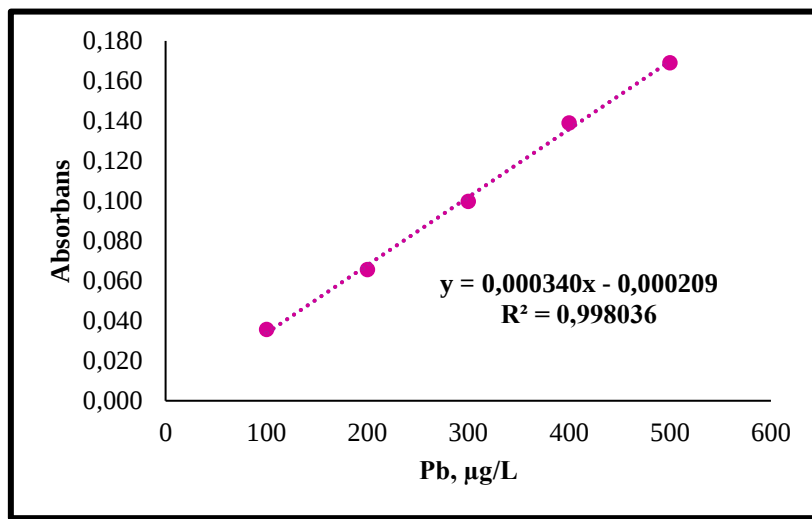
Sistemlerin optimum koşullar altında analitik performansları belirlendikten sonra, geliştirilen sistemin GL değerleri AAAS sistemininki ile karşılaştırılarak AAAS sisteminin tayin gücündeki iyileşme 44 kat olarak hesaplanmıştır. Literatürde kurşun çeşitli analitik yöntemler kullanılarak farklı matrislerde eser seviyelerde tespit edilmiştir (Tablo 4.3). Bunlardan bazıları şunlardır; katı faz ekstraksiyonu- alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (KFE-AAAS) [168], efervesan tablet destekli akıllı çözücü bazlı sıvı faz mikroekstraksiyonu yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynaklı alev atomik absorpsiyon spektrometresi (ET-AÇ-SFME-YÇ-AAAS) [26], gümüş nanopartiküller-UV-Vis spektrofotometre (AgNP- UV-Vis spektrofotometre) [169], AAAS [170], SFME-AAAS [171], grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GFAAS) [172], ICP-OES [6], polivinil alkol modifiye AgNP-UV-Vis Spektrofotometre (AgNP/PVA-UV-Vis spektrofotometre) [173], dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon-UV-Vis Spektrofotometre (DSSME- UV-Vis spektrofotometre) [174] ve kare dalga voltametresi (SWV) [175]. Geliştirilen yöntemin GL değeri literatürde bildirilen diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, bu değerlerden düşük veya karşılaştırılabilir olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, geliştirilen yöntemin çalışma aralığı oldukça geniş ve geniş çalışma aralığına sahip diğer yöntemler ile karşılaştırılabilir niteliktedir. Bunlara ek olarak, daha düşük TL elde etmek amacıyla MnO₂ NÇ-dKFE prosedürü diğer spektroskopik yöntemler ile birleştirilebilir bir yöntemdir.

Tablo 4. 3 Geliştirilen yöntemin sistem analitik performansının literatürde yer alan diğer yöntemler ile karşılaştırılması.

Sistem	Örnek	GL ^a , µg/L	TL ^b , µg/L	Çalışma aralığı, µg/L	Korelasyon katsayısı, R ²	Kaynak
MnO ₂ NÇ-dKFE-AAAS	Zencefil çayı	6.1	20.3	30 – 1250	0.9992	Bu çalışma
KFE-AAAS	Bira	7.50	-	5-50	0.9949	[168]
ET-AÇ-SFME-YÇ-AAAS	Su ve konserve gıda	19.50	22.80	60-10000	-	[26]
(AgNP- UV-Vis spektrofotometre	Bal	13.50	45.10	50-167	-	[169]
AAAS	Maden suyu, göl suyu ve kırmızı şarap	14.1	47.0	0-2000	0.9990	[170]
SFME-AAAS	Nehir, rezervuar, yer altı ve yağmur suları	9.50	-	10-200	0.9951	[171]
GFAAS	Yenilebilir yağlar	10.9	-	-	0.988-0.999	[172]
ICP-OES	Domates	35.9	-	100-2000	0.9969	[6]
AgNP/PVA-UV-Vis spektrofotometre	Su örnekleri	8.0	-	20-1000	0.9933	[173]
DSSME- UV-Vis spektrofotometre	Su örnekleri	9.0	-	50-250	0.9945	[174]
SWV	Bira	6.7	22	31.25-2000	0.999	[175]

4.1.3 MnO₂ NÇ-dKFE-AAAS Yönteminin Doğrulanması

Geliştirilen yöntem, sentezlenen nanoçiçeklerin gerçek numune matrislerine uygulanabilirliğini değerlendirmek için zencefil çayı numunelerine uygulanmıştır. İlk olarak hazırlanan tüm zencefil çayı örneklerine geliştirilen ekstraksiyon prosedürü uygulanarak, analitin numunelerde olup olmadığı yapılan örnek analizleri ile belirlenmiştir. Bu numunelerden, optimum deneysel koşullar altında Pb için analitik sinyaller kaydedilmemiştir. Bu çalışma sonrası zencefil çayı örneklerine, geri kazanım yüzdeleri belirlemek amacıyla, geliştirilen yöntemin doğrusal kalibrasyon aralığı içinde farklı konsantrasyonlarda (100-500 µg/L) olacak şekilde standart ilavesi yapılmıştır. Hazırlanan bu numunelerin geri kazanım sonuçları hesaplanırken deiyonize suda hazırlanan Pb'nin standart çözeltileri kullanıldığında, hesaplanan geri kazanım yüzdeleri %70 ila %88 arasında değişmiştir. Bu sonuçlar, zencefil çayı matris bileşenlerinin Pb'nin ekstraksiyonunu ve/veya ölçümünü baskıladığını göstermiştir. Bu durum karmaşık matrisli numuneler için beklenen bir durumdur. Zencefilin lipidler, karbonhidratlar, fenolik bileşikler, terpenler, proteinler, vitaminler ve mineraller dahil olmak üzere 400'den fazla bileşik içerdiği bildirilmektedir [176]. Zencefil numune matrisinden kaynaklanan girişim etkilerini azaltmak için matris eşleştirme kalibrasyon stratejisi uygulanmıştır. Hazırlanışı *Bölüm 3.3.4*'te anlatılan ZÇ1 ve ZÇ3 numunelerinin yüzde geri kazanım sonuçları, matris eşleştirme standardı olarak kullanılan ZÇ2 numunesinin kalibrasyon grafiğinden (Şekil 4. 13) elde edilen doğrusal denklem kullanılarak hesaplanmıştır. İki numune için hesaplanan geri kazanım yüzdeleri Tablo 4. 4'te özetlenmiştir. Yüzde geri kazanım sonuçları ZÇ1 numunesi için %106 ila 114 ve ZÇ3 numunesi için %108 ila 122 arasında değişmektedir.



Şekil 4. 13 ZÇ2'ye ait kalibrasyon doğrusu.

Tablo 4. 4 ZÇ1 ve ZÇ3 matrislerinden elde edilen geri kazanım sonuçları ve standart sapmaları.

Örnek	Eklenen derişim, µg/L	%Geri Kazanım	±Standart Sapma*
ZÇ1	100	110.9	6.3
	200	113.5	3.9
	300	106.1	2.8
	400	109.5	4.1
	500	107.5	1.3
ZÇ3	100	121.5	4.3
	200	108.7	5.3
	400	109.5	6.1
	500	109.6	7.6

*Belirsizlikler (±): Üç tekrarlı ölçüm için standart sapma.

Literatüre göre, kabul edilebilir yüzde geri kazanım aralıkları (APRR) analitin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak açıklanmaktadır. APRR, 10 ppb, 100 ppb ve 1 ppm analit içeren numuneler için sırasıyla %60-115, %80-110 ve %80-110 olarak literatürde raporlanmıştır [177]. Elde edilen geri kazanım sonuçları, geliştirilen yöntemin, karmaşık matrislerdeki eser miktarda Pb'nin yüksek hassasiyet ve doğrulukla belirlenmesi için uygulanabilir bir yaklaşım olduğunu doğrulamıştır.

4.2 $Mn_3(PO_4)_2$ NP Destekli Kadmiyum Arıtım Yöntemi Optimizasyon Çalışmaları ve Adsorpsiyon Dengesi Deneyleri

4.2.1 Kadmiyum Arıtım Yöntemi Optimizasyon Çalışmaları

$Mn_3(PO_4)_2$ NP destekli kadmiyum arıtım stratejisi yüzde giderim verimini (%GV) etkileyen değişken parametreler tek değişkenli optimizasyon yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla, tampon çözelti pH'sı, nanoparçacık miktarı, karıştırma türü ve süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları boyunca standart çözeltileri deiyonize su ile 3 tekrarlı olacak şekilde hazırlanmıştır. Belirlenen optimum parametreler Tablo 4. 5'te özetlenmiştir.

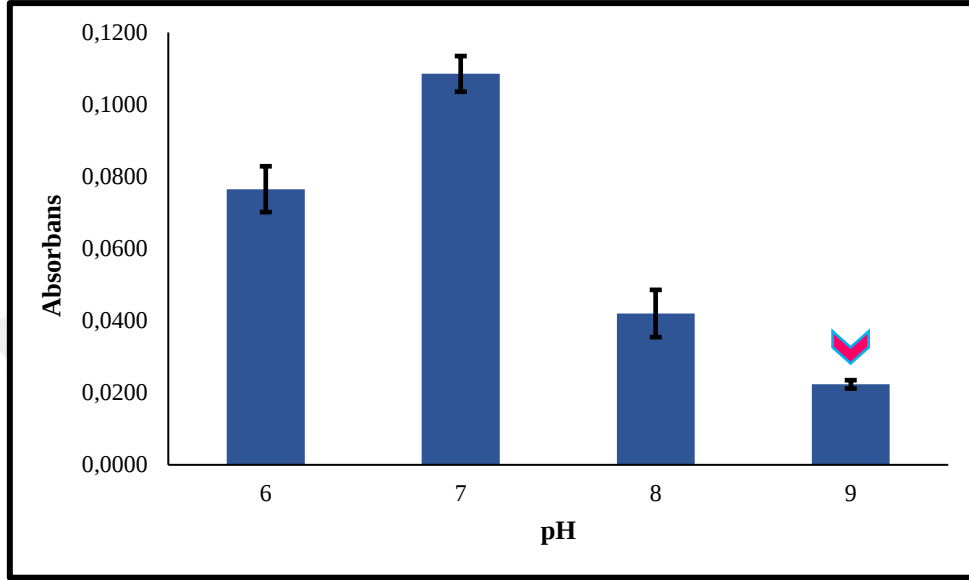
Tablo 4. 5 $Mn_3(PO_4)_2$ NP-AAAS yönteminin tüm optimum parametreleri.

Parametre	Optimum koşul
Tampon çözelti pH'sı/hacmi	pH 9.0/2.0 mL
Nanoplaka miktarı	50.0 mg
Karıştırma türü/süresi	Ultrasonikasyon/60 s

4.2.1.1 Tampon Çözelti pH'sı Etkisinin İncelenmesi

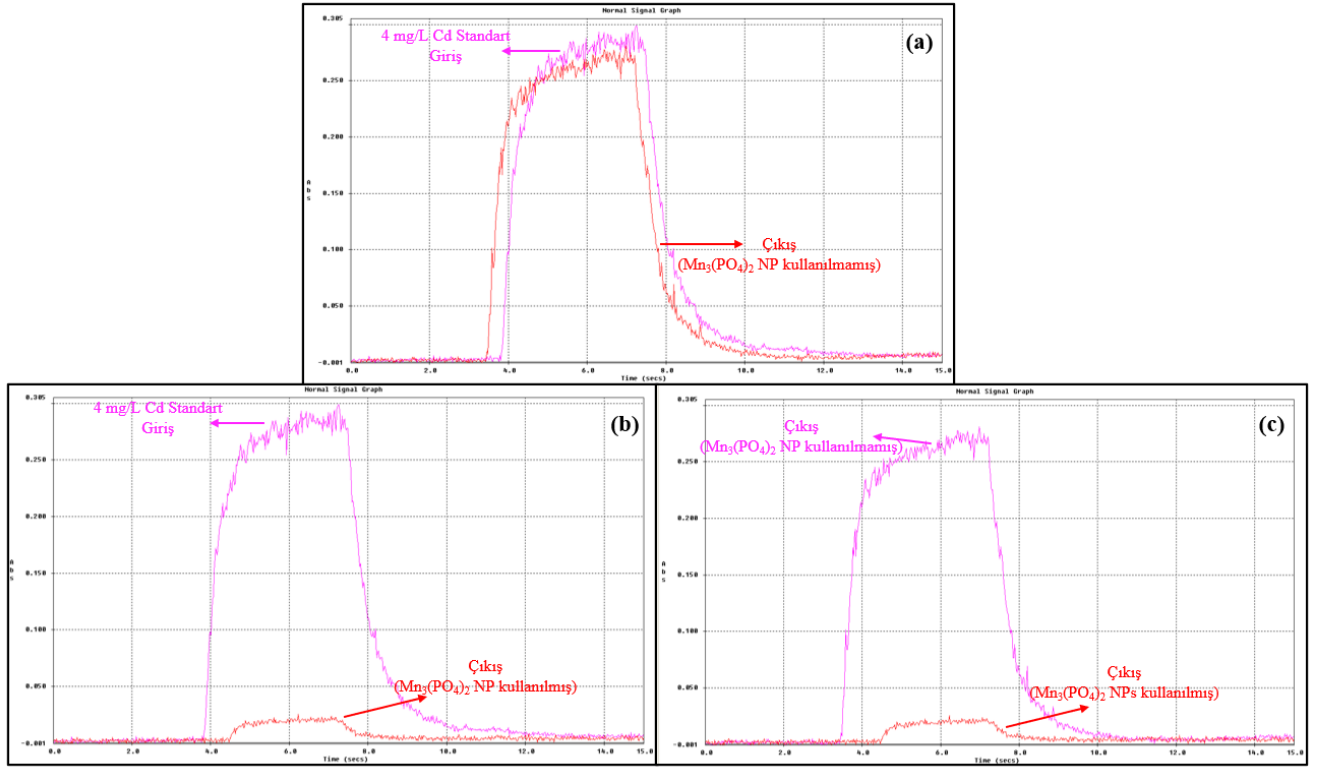
Çözelti pH'sı, çözeltideki ağır metal iyonlarının kimyasal basamaklarını (saf metal iyonu veya metal hidroksit) ve adsorban yüzeyindeki yükü belirlemekte ve böylece metalin yüzeye adsorpsiyonu etkilenmektedir [178]. Düşük pH'larda ağır metal iyonlarının zayıf bir adsorpsiyon kapasitesi sergilediği literatürde belirtilmiştir. Bunun sebebinin düşük pH'larda H_3O^+ iyonun son derece yüksek konsantrasyonlarda bulunması, buna ek olarak çözeltide yüksek aktivite göstermesiyle ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu durumda, H_3O^+ iyonları adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler için ağır metaller ile rekabet ederek, adsorpsiyon kapasitesinde düşüşe sebep olmaktadır [4]. Bununla birlikte, yüksek pH'larda, ağır metal iyonlarının hidrolizine ve ardından analitin çözeltide çözünürlüğünün azalarak çökmesine yol açtığı gözlemlenebilmektedir [178]. Metal hidroksitlerin oluşumu, pH, çözünürlük çarpımı sabiti (K_{sp}) ve buna benzer farklı faktörler, metal iyonlarının gideriminin ve geri kazanımının iyileştirilmesi için hayati öneme sahiptir [4]. Optimizasyon çalışmalarında, ilk olarak tampon çözelti pH'sının etkisi pH 6.0, pH 7.0, pH 8.0 ve pH 9.0 olmak üzere dört farklı tampon

çözeltiler kullanılarak test edilmiştir. Şekil 4. 14'te görüldüğü üzere pH 9.0'da en yüksek giderim verimi elde edilmiş ve optimum koşul olarak seçilmiştir. Sonuçlara göre kadmiyum adsorpsiyonunun pH ile değiştiği ve yüksek oranda pH'ya bağımlı olduğu görülmektedir. Tampon çözelti hacmi, çözeltiyi tamponlamak için yeterli miktar olan 2.0 mL olarak tüm çalışmalar boyunca sabit tutulmuştur.



Şekil 4. 14 Tampon çözelti pH'ının etkisi (Deneyel Koşullar: 4 mg/L standart, 40.0 mL örnek hacmi, 50.0 mg $Mn_3(PO_4)_2$ NP, 2.0 mL tampon çözelti, 60 s vorteks).

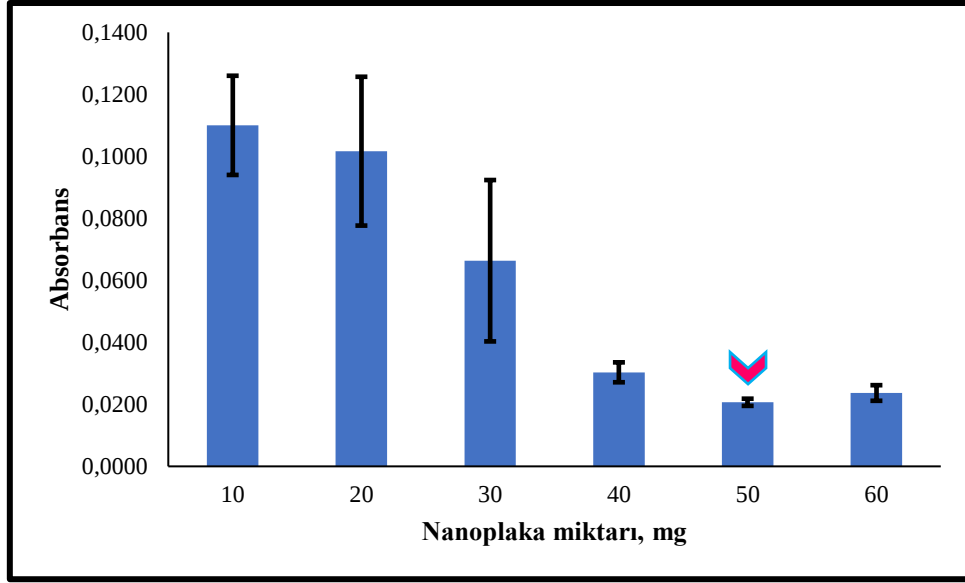
pH 9.0'un nispeten yüksek bir pH olması sebebiyle yüksek pH'larda metal hidroksit oluşumu ihtimalini incelemek adına bazı denemeler yapılmıştır. Yapılan bu denemelerde, elde edilen düşük absorbansın sebebi araştırılmaya çalışılmıştır. Standart çözelti ile karşılaştırıldığında elde edilen düşük sinyaller, bunun sebebinin analitin yüksek pH'larda oluşturabileceği metal hidroksitler veya adsorban yüzeyine etkili bir şekilde adsorbe olmadığı ihtimallerini düşündürmüştür. Bunu incelemek adına, pH 9.0'da NP kullanılarak ve NP kullanılmadan standart çözeltiler ile denemeler yapılmıştır. Standart çözeltilerin pH'sı 9.0'a ayarlanmış ve ardından NP eklenen ve eklenmeyen çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4. 15'te belirtilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kadmiyumun pH 9.0 hidroksitleri halinde çökmediği absorbans değerinde bir farklılık görülmemesi ile tespit edilmiş ve NP yüzeyine etkili bir biçimde adsorbe olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4. 15 Çözelti pH'sının analit giderimindeki etkisinin incelenmesi ((a) 4 mg/L giriş çözeltisi ve $Mn_3(PO_4)_2$ NP kullanılmayan çıkış örneğinin sinyalleri, (b) 4 mg/L giriş çözeltisi ve $Mn_3(PO_4)_2$ NP ile arıtım uygulanmış çıkış çözeltisi sinyali, (c) $Mn_3(PO_4)_2$ NP kullanılmayan çıkış örneğinin sinyalleri ve $Mn_3(PO_4)_2$ NP ile arıtım uygulanmış çıkış çözeltisi sinyali)

4.2.1.2 Adsorban Miktarı Etkisinin İncelenmesi

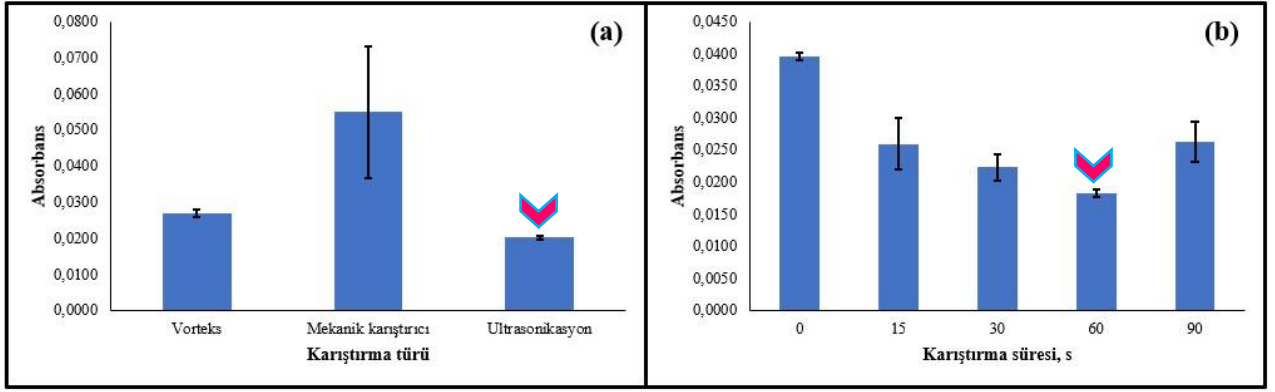
Geliştirilen yöntemde uygun pH belirlendikten sonra NP miktarının etkisi incelenmiştir. Yeterli miktarda adsorban seçimi, adsorpsiyon prosesinde doğrudan etkili olan adımlarından biridir [138]. Bu doğrultuda, kadmiyum için en yüksek %GV'nin elde edileceği adsorban miktarını belirlemek amacıyla 6 farklı (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 mg) adsorban miktarı test edilmiştir. Şekil 4. 16'da görüldüğü üzere 50 mg NP kullanıldığında kadmiyum iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırma oranı maksimuma ulaşmıştır. Bu miktarın, düşük miktarlara kıyasla kadmiyumu çözeltiden yeterli bir şekilde toplayacak yeterli yüzey alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir. 50 mg NP miktarı optimum koşul olarak belirlenmiş ve sonraki çalışmalarda bu miktar ile devam edilmiştir.



Şekil 4. 16 Adsorban miktarının etkisi (Deneysel Koşullar: 4 mg/L standart, 40.0 mL örnek hacmi, 2.0 mL pH 9.0 tampon çözelti, 60 s vorteks).

4.2.1.3 Karıştırma Türü ve Süresinin Etkisinin İncelenmesi

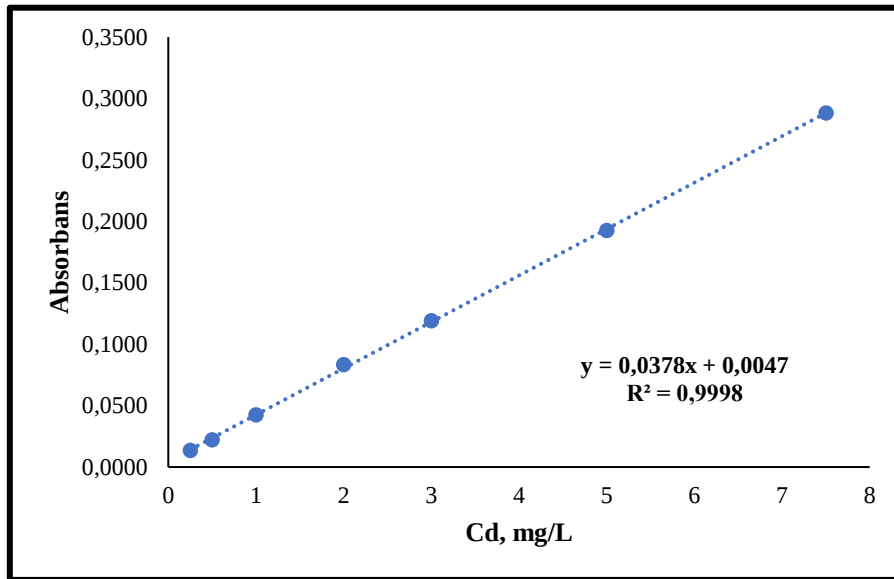
Daha etkili bir arıtım stratejisi geliştirmek amacıyla karıştırma türü ve süresi optimizasyonları yapılmıştır. Kadmiyum ile nanoparçacık arasındaki etkileşimi maksimum seviyeye çıkararak %GV'nin artırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda vorteks, ultrasonikasyon ve mekanik karıştırıcı prosedürleri uygulanmıştır. Bunlara ek olarak karıştırmanın %GV etkisinin incelemek amacıyla karıştırma uygulanmadan numuneler hazırlanmış ve AAAS sistemine gönderilmiştir. Şekil 4. 17 (a)'da görüldüğü üzere en yüksek giderim verimi ve en yüksek tekrarlanabilirlik numunelere ultrasonikasyon uygulandığında elde edilmiş ve optimum parametre olarak belirlenmiştir. Optimum karıştırma türü olarak ultrasonikasyon seçildikten sonra karıştırma süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 0, 15, 30, 60 ve 90 s olmak üzere 5 farklı karıştırma süresi denenmiştir. Şekil 4. 17 (b)'de verilen sonuçlara bakıldığında, karıştırmadan elde edilen %GV karıştırma uygulanmış numunelerle karşılaştırıldığında karıştırmanın %GV'ne etkisi olduğu tespit edilmiştir. Diğer sonuçlar incelendiğinde 60 s'ye kadar %GV'nin doğrusal bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Karıştırma süresinin arttırılmasıyla birlikte NP yüzeyine adsorbe olan analitlerin geri salınmaya başlamış ve %GV azalmıştır. Böylece 60 s karıştırma süresi optimum koşul olarak seçilmiştir.



Şekil 4. 17 Karıştırma türü (a) ve süresinin (b) etkisi (Deneyisel Koşullar (a): 4 mg/L standart, 40.0 mL örnek hacmi, 50.0 mg $Mn_3(PO_4)_2$ NP, 2.0 mL pH 9.0 tampon çözelti, 60 s / Deneyisel Koşullar (b): 4 mg/L standart, 40.0 mL örnek hacmi, 50.0 mg $Mn_3(PO_4)_2$ NP, 2.0 mL tampon çözelti, ultrasonikasyon).

4.2.2 Adsorpsiyon Dengesi Deneyleri

Kadmiyum için geliştirilen arıtım yönteminin doğrulanması ve gerçek numunelere uygulanabilirliğinin test edilmesi amacıyla sentetik atıksu numunesinde denge adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bölüm 3.3.4'te hazırlanışı anlatılan sentetik atıksu örneklerine giderim verimi yüzdesinin belirlenmesi için, çeşitli derişimlerde (0.25-10 mg/L) kadmiyum standartları ilave edilerek çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler (Giriş çözeltileri) AAAS sisteminin sistem analitik performansını belirlemek amacıyla sisteme sırasıyla gönderilmiştir. Şekil 4. 18'te belirtilen kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir. AAAS sisteminin GL (Eşitlik 4.1), TL (Eşitlik 4. 2) ve R^2 hesaplanmıştır. GL, TL ve R^2 sırasıyla 0.082 mg/L, 0.273 mg/L ve 0.9998'dir.



Şekil 4. 18 Sentetik atık su örneği ile hazırlanan giriş çözeltilerine ait kalibrasyon doğrusu.

Giriş örnekleri ile kalibrasyon doğrusu elde edildikten sonra, kadmiyumun bu örneklerde giderim verimini hesaplamak amacıyla doğrusal çalışma aralığında yer alan çeşitli derişimlerde (2, 3, 5, 7,5, 10, 20 ve 25 mg/L) standart eklemesi yapılmıştır. Ardından bu numunelere optimum koşullarda, geliştirilen arıtım yöntemi uygulanmış ve AAAS sistemine gönderilerek analiz edilmiştir. Matriks eşleme kalibrasyon stratejisi kullanılarak, KD denklemi ile ($y = 0,0378x + 0,0047$) Eşitlik 3. 1’de yer alan sentetik evsel atık sudaki Cd kalıntı/denge adsorbat konsantrasyonları (C_e) değerleri hesaplanmıştır. Ardından, hesaplanan derişim değerleri kullanılarak, atıksu örneklerine arıtım öncesi ilave edilen kadmiyum derişimi ile bağlantılı olan denklem (Eşitlik 4. 4) kullanılarak %GV hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim Verimi (\%)} = \frac{C_{\text{giriş}} - C_{\text{çıkış}}}{C_{\text{giriş}}} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 4. 4})$$

$C_{\text{giriş}}$: Arıtım öncesi sentetik atıksu örneğine eklenen kadmiyum derişimi

$C_{\text{çıkış}}$: Arıtım sonrası sentetik atıksu örneğine eklenen kadmiyum derişimi

%GV hesaplanırken, arıtım sonrası doğrusal çalışma aralığında olmayan ve analitik sinyal gözlemlenmeyen örnekler için GL derişimi kullanılmıştır. Hesaplanan tüm giderim verimi değerleri Tablo 4. 6’da özetlenmiştir.

Tablo 4. 6 Hesaplanan yüzde giderim verimleri.

Arıtım öncesi eklenen Cd derişimi, mg/L ($C_{\text{giriş}}$)	%Giderim Verimi	±Standart Sapma*
2	95.90	2.65
3	97.27	1.76
5	98.36	1.10
7,50	95.43	0.73
10	93.31	0.37
20	89.51	1.38
25	82.05	0.95

*Belirsizlikler ($\pm$): Üç tekrarlı ölçüm için standart sapma.

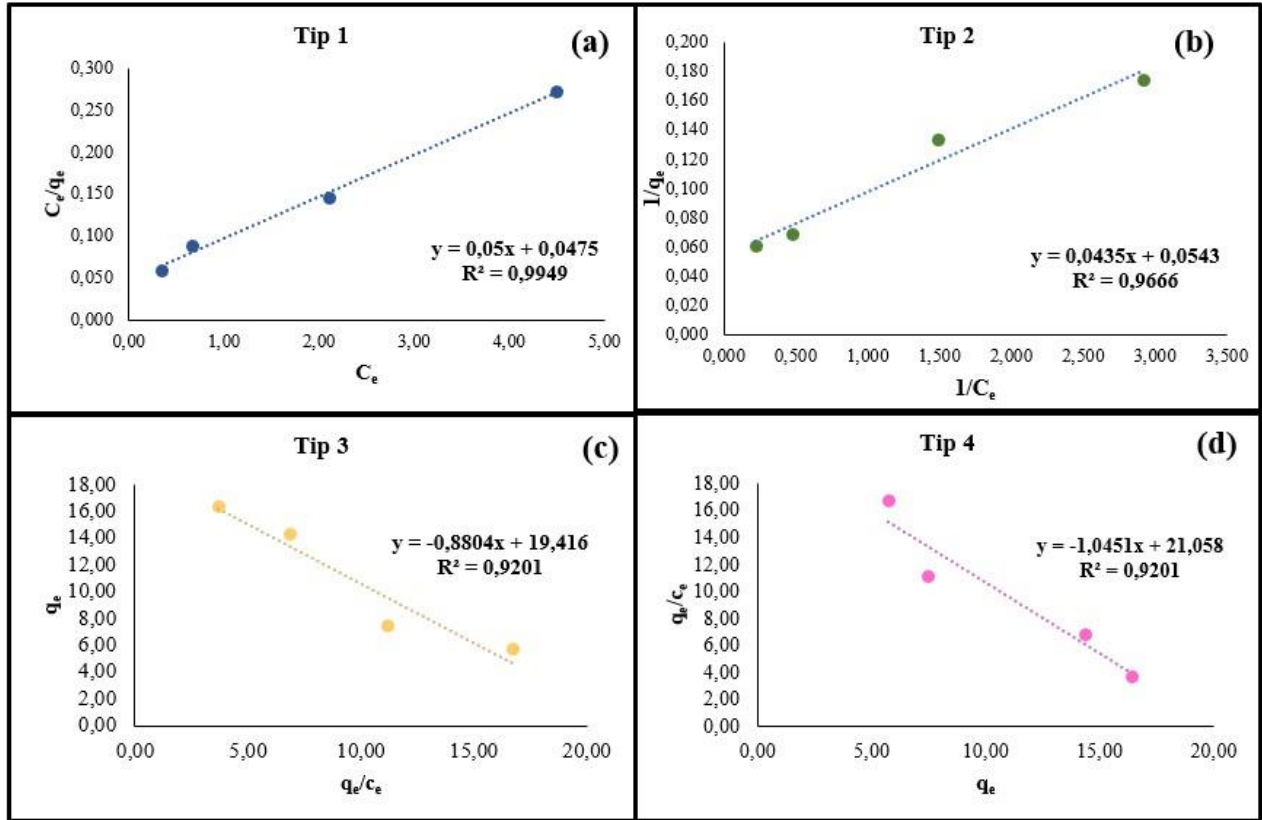
Genellikle, adsorbat ve adsorban arasındaki denge etkileşimlerini incelemek için doğrusal olmayan adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ile sıvı fazdaki kalıntı konsantrasyonu (C_e) arasındaki ilişkiye dayanmaktadır [179]. Eşitlik 3. 1'e göre, 2, 3, 5, 7,5, 10, 20 ve 25 mg/L derişimleri için hesaplanan q_e değerleri Tablo 4. 7'de belirtilmiştir.

Tablo 4. 7 Hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri.

Cd, mg/L	q_e (mg/g)
2	1.5
3	2.3
5	3.9
7.50	5.7
10	7.5
20	14.3
25	16.4

4.2.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Geliştirilen yöntem için denge adsorpsiyon deneylerinde elde edilen sonuçların değerlendirilmesi amacıyla Langmuir izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi Tip 1, Tip 2, Tip 3 ve Tip 4 doğrusal formundan elde edilen denge izoterm grafikleri kadmiyum için Şekil 4. 19 verilmiştir. Eşitlik 3. 1'de verilen, hesaplanan izoterm sabitleri (q_m ve K_L), ayırma faktörleri (R_L) ve korelasyon katsayıları (R^2) değerleri de Tablo 4. 8'de sunulmaktadır.



Şekil 4. 19 Dört tür doğrusallaştırma yöntemi için denge izoterm çizimleri.

Tablo 4. 8 Hesaplanan Langmuir izoterm parametreleri.

Langmuir izotermi	Tip 1	Tip 2	Tip 3	Tip 4
q_m (mg/L)	20.01	18.42	19.42	20.15
K_L (L/mg)	1.0524	1.2480	1.1359	1.0451
R^2	0.9949	0.9666	0.9201	0.9201
R_L^*	0.0366	0.0311	0.0340	0.0369

* 25 mg/L giriş çözeltisi için hesaplanan veriler.

Tablo 4. 8'deki veriler değerlendirildiğinde, Tip 1'in izotermi daha iyi uyduğu ve diğer üç tipe kıyasla en yüksek R^2 değerine sahip olduğu görülmektedir. Tip 1 doğrusal izoterm tipi için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği çizilmiş (Şekil 4. 19) ve doğrusal bir grafik elde edilmiştir. Bu grafiğin eğimi $1/q_m$ değerine ve kesim noktasında $1/K_L q_m$ değerine karşılık gelmektedir. R_L değeride Eşitlik 2. 2 kullanılarak ile hesaplanmıştır. Tek katmanlı Langmuir modelinin kadmiyum

adsorpsiyonuna iyi uyumu, 0.9949 olan R^2 değeri ile belirlenmiştir. Tip 1'in R_L 'si 25 mg/L giriş çözeltisi için 0.0366 (0 ile 1 arasında) olarak hesaplanmıştır, bu da kadmiyum adsorpsiyon mekanizmasıyla gideriminde adsorbent olarak $Mn_3(PO_4)_2$ NP'lerinin etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir. Elde edilen uygun R^2 ve R_L değerlerinden de görülebileceği gibi Langmuir izoterminin tüm lineer modelleri arasında kadmiyumun $Mn_3(PO_4)_2$ NP'ler üzerine adsorpsiyonu için en uygun ve verimli model Tip 1'dir.



SONUÇ VE ÖNERİLER

Kurşun ve kadmiyum gibi ağır metaller yüksek toksisiteleri, kanserojen etkileri ve çok çeşitli sağlık sorunlarına sebep olmaları nedeniyle önemli çevre kirleticileridir. Bu metaller eser seviyelerde dahi insanlara ve diğer canlı türlerine zarar verebilmektedir. Antropojenik faaliyetler, endüstriyel gelişmeler, tarımsal faaliyetler ve hızlı kentleşme, havaya, su kaynaklarına ve gıda ürünlerine ağır metal salınımını hızlı bir şekilde arttırmaktadır. Çevreye çeşitli yollarla salınan, tüm ekosistemleri kirlenme riski taşıyan ağır metallerin (Pb ve Cd gibi), çevresel matrikslerde uzaklaştırılması ve gıda örneklerinde eser seviyelerde tayini için yöntemlerin geliştirilmesi gerekli hale gelmiştir. Bu tez boyunca geliştirilen yöntemlerin amacı; işletim maliyeti yüksek, gelişmiş ve karmaşık cihaz uygulama prosedürlerinin yerine AAAS ile birleştirilebilecek doğru, hassas, düşük maliyetli, hızlı ve yenilikçi yöntemler geliştirmektir. Bu amaçlar doğrultusunda mangan esaslı farklı yüzey morfolojilerine sahip nanomalzemeler sentezlenmiştir. Sentezlenen nanomalzemeler XRD, SEM ve FT-IR gibi çeşitli analitik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen nanomalzemeler önderiştirme ve arıtma yöntemlerinde kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemler için tüm parametreler, tek değişkenli optimizasyon yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir.

Kurşunun zencefil çayı örneklerinde AAAS ile tayininden önce etkili bir şekilde önderiştirilmesi amacıyla basit, hızlı ve çevre dostu MnO_2 NÇ-dKFE-AAAS yöntemi geliştirilmiştir. MnO_2 NÇ'ler sentezlenmiş ve morfolojileri karakterizasyon çalışmaları ile değerlendirilmiştir. Örnek hacmi, nanoçiçek miktarı, tampon çözelti pH'ı ve hacmi, elüent hacmi ve derişimi, karıştırma türü ve süresi gibi ekstraksiyon yöntemini etkileyen tüm parametreleri ekstraksiyon verimliliğini artırmak için optimize edilmiştir. Optimum deneysel koşullar altında, MnO_2 NÇ-dKFE-AAAS yöntemi için elde edilen gözlenebilme limiti, tayin limiti ve tespit gücündeki artış sırasıyla 6.1 $\mu\text{g/L}$, 20.3 $\mu\text{g/L}$ ve 44 kat olarak hesaplanmıştır. Önerilen yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliğini ve doğruluğunu araştırmak için geri kazanım çalışmalarında üç farklı zencefil çayı örneği kullanılmıştır. Karmaşık zencefil çayı matriksinden kaynaklanan girişim etkilerini azaltarak daha doğru geri kazanım sonuçları elde etmek amacıyla matriks eşleme kalibrasyon stratejisi kullanılmıştır. Geri kazanım yüzdeleri %106–122 arasında hesaplanmıştır. Elde edilen geri kazanım sonuçları, geliştirilen yöntemin

gerçek örneklerde uygulanabilirliğini ve doğruluğunu kanıtlar nitelikte kabul edilebilir sınırlar içinde bulunmuştur.

Su kaynakları, sağlığın korunması için en önemli yapıtaşlarından biridir. Suyun ağır metallerle kirlenmesi küresel bir sorun haline gelmiştir. Bu nedenle, su kaynaklarının yüksek verimde, hızlı, ucuz ve basit bir yöntem ile arıtılması için yenilikçi teknolojilerin geliştirilmesi ve uygulanması önemlidir. Bu sebeplerden dolayı kadmiyumun atık sudan uzaklaştırılması için $Mn_3(PO_4)_2$ NP-AAAS arıtma yöntemi geliştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda, $Mn_3(PO_4)_2$ NP'nin sentezlenmesi için yeni, basit ve hızlı bir sentez prosedürü geliştirilmiştir. Sentezlenen $Mn_3(PO_4)_2$ NP'lar için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tampon çözeltinin pH'ı, NP miktarı, karıştırma tipi ve süresi gibi tüm değişken parametreler, kadmiyumun yüzde giderim verimliliğini arttırmak amacı doğrultusunda optimize edilmiştir. Daha sonra, optimize edilmiş $Mn_3(PO_4)_2$ NP-AAAS yöntemini sentetik evsel atıksu numunelerinde uygulamak ve yüzde giderim verimini hesaplamak için denge adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu numunelere farklı derişimlerde kadmiyum standardı eklenmiş ve geliştirilen arıtma yöntemi uygulanmıştır. Matriks eşleme kalibrasyon stratejisi, numunelerde kalan kadmiyum derişimlerini hesaplamak için kullanılmıştır. Denge adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerin matematiksel modellemesi yaygın olarak kullanılan Langmuir izoterm modelinde uygulanmış ve adsorpsiyon mekaniği ile özellikleri değerlendirilmiştir. Sentetik evsel atık sulara uygulanan adsorpsiyon yöntemi ile giderim verimleri %82.05-%98.36 arasında hesaplanmıştır. Langmuir izoterminin Tip 1, Tip 2, Tip 3 ve Tip 4 doğrusallaştırma eşitlikleri kullanılarak kalibrasyon doğruları çizilmiş ve ardından izotermin uygunluğunun belirlendiği parametreler hesaplanmıştır. Tip 1 izoterm modeli deneysel verileri ile hesaplanan parametrelerin, izoterm modeline iyi bir şekilde uyduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen yüzde giderim verimi sonuçları ve Langmuir izoterm sonuçları, sentezlenmiş $Mn_3(PO_4)_2$ NP'ların düşük konsantrasyonlarda sentetik atık sulardaki kadmiyumun arıtımı için uygun olduğunu göstermiştir.

- [1] H. Ali, E. Khan, and I. Ilahi, “Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation,” *J. Chem.*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/6730305.
- [2] V. Masindi, K. L. Muedi, V. Masindi, and K. L. Muedi, “Environmental Contamination by Heavy Metals,” *Heavy Met.*, Jun. 2018, doi: 10.5772/INTECHOPEN.76082.
- [3] R. Yadav *et al.*, “Heavy metal toxicity in earthworms and its environmental implications: A review,” *Environ. Adv.*, vol. 12, p. 100374, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.ENVADV.2023.100374.
- [4] A. Hawari, M. Khraisheh, and M. A. Al-Ghouti, “Characteristics of olive mill solid residue and its application in remediation of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution: Mechanistic study,” *Chem. Eng. J.*, vol. 251, pp. 329–336, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.CEJ.2014.04.065.
- [5] K. Renu *et al.*, “Molecular mechanism of heavy metals (Lead, Chromium, Arsenic, Mercury, Nickel and Cadmium) - induced hepatotoxicity – A review,” *Chemosphere*, vol. 271, May 2021, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.129735.
- [6] B. Feist, B. Mikula, K. Pytlakowska, B. Puzio, and F. Buhl, “Determination of heavy metals by ICP-OES and F-AAS after preconcentration with 2,2'-bipyridyl and erythrosine,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 3, pp. 1122–1129, Apr. 2008, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2007.07.095.
- [7] A. E. Fathabad *et al.*, “Determination of heavy metal content of processed fruit products from Tehran’s market using ICP- OES: A risk assessment study,” *Food Chem. Toxicol.*, vol. 115, pp. 436–446, May 2018, doi: 10.1016/j.fct.2018.03.044.
- [8] B. Feist and B. Mikula, “Preconcentration of heavy metals on activated carbon and their determination in fruits by inductively coupled plasma optical emission spectrometry,” *Food Chem.*, vol. 147, pp. 302–306, 2014, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2013.10.002.
- [9] Y. Li, G. Peng, Q. He, H. Zhu, and S. M. Z. F. Al-Hamadani, “Dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by ICP-MS for the simultaneous determination of heavy metals in wastewaters,” *Spectrochim. Acta*

- Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 140, pp. 156–161, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.SAA.2014.12.091.
- [10] L. H. Jia, Y. Liu, and Y. Z. Li, “Determination of wholesome elements and heavy metals in safflower (*Carthamus tinctorius* L.) from Xinjiang and Henan by ICP-MS/ICP-AES,” *J. Pharm. Anal.*, vol. 1, no. 2, pp. 100–103, May 2011, doi: 10.1016/S2095-1779(11)70017-X.
- [11] B. Dai *et al.*, “Schiff base-chitosan grafted multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase extraction adsorbent for determination of heavy metal by ICP-MS,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 219–220, pp. 103–110, Jun. 2012, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2012.03.065.
- [12] F. Zhu, W. Fan, X. Wang, L. Qu, and S. Yao, “Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetable oils consumed in China,” *Food Chem. Toxicol.*, vol. 49, no. 12, pp. 3081–3085, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.fct.2011.09.019.
- [13] S. Bao, P. J. Newman, A. Voelkel, Z. Zhou, and D. R. MacFarlane, “Electrochemical purification and GFAAS analysis of heavy metal fluoride glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 184, pp. 194–199, May 1995, doi: 10.1016/0022-3093(95)00005-4.
- [14] H. Matsumiya, T. Kato, and M. Hiraide, “Ionic liquid-based extraction followed by graphite-furnace atomic absorption spectrometry for the determination of trace heavy metals in high-purity iron metal,” *Talanta*, vol. 119, pp. 505–508, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.TALANTA.2013.11.057.
- [15] T. Beshaw, K. Demssie, M. Tefera, and A. Guadie, “Determination of proximate composition, selected essential and heavy metals in sesame seeds (*Sesamum indicum* L.) from the Ethiopian markets and assessment of the associated health risks,” *Toxicol. Reports*, vol. 9, pp. 1806–1812, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.TOXREP.2022.09.009.
- [16] M. Ackah *et al.*, “Determination of some heavy metal levels in soft drinks on the Ghanaian market using atomic absorption spectrometry method”, doi: 10.1007/s10661-014-4019-8.
- [17] M. Behbahani, N. Akbari Ghareh Tapeh, M. Mahyari, A. Reza Pourali, B. Golrokh Amin, and A. Shaabani, “Monitoring of trace amounts of heavy metals in different food and water samples by flame atomic absorption spectrophotometer after preconcentration by amine-functionalized graphene nanosheet”, doi: 10.1007/s10661-014-3924-1.

- [18] Z. Lei, L. Chen, K. Hu, S. Yang, and X. Wen, "Non-aqueous phase cold vapor generation and determination of trace cadmium by atomic fluorescence spectrometry," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 203, pp. 522–527, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.SAA.2018.06.020.
- [19] X. an Yang, M. bin Chi, Q. qing Wang, and W. bing Zhang, "Efficient generation of volatile species for cadmium analysis in seafood and rice samples by a modified chemical vapor generation system coupled with atomic fluorescence spectrometry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 869, pp. 11–20, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.ACA.2015.03.010.
- [20] H. Luo *et al.*, "Simultaneous determination of arsenic and cadmium by hydride generation atomic fluorescence spectrometry using magnetic zero-valent iron nanoparticles for separation and pre-concentration," *Microchem. J.*, vol. 133, pp. 518–523, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.MICROC.2017.04.030.
- [21] N. A. Kasa, S. Sel, D. S. Chormey, and S. Bakırdere, "Determination of cadmium at trace levels in parsley samples by slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with cloud point extraction," *Measurement*, vol. 147, p. 106841, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.MEASUREMENT.2019.07.069.
- [22] G. Kaya and M. Yaman, "Online preconcentration for the determination of lead, cadmium and copper by slotted tube atom trap (STAT)-flame atomic absorption spectrometry," *Talanta*, vol. 75, no. 4, pp. 1127–1133, May 2008, doi: 10.1016/J.TALANTA.2008.01.008.
- [23] V. Jalili, A. Barkhordari, and A. Ghiasvand, "New extraction media in microextraction techniques. A review of reviews," *Microchemical Journal*, vol. 153. Elsevier Inc., p. 104386, Mar. 2020. doi: 10.1016/j.microc.2019.104386.
- [24] Y. Yamini, M. Rezazadeh, and S. Seidi, "Liquid-phase microextraction – The different principles and configurations," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 112, pp. 264–272, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.TRAC.2018.06.010.
- [25] M. Rutkowska, J. Płotka-Wasyłka, M. Sajid, and V. Andruch, "Liquid-phase microextraction: A review of reviews," *Microchem. J.*, vol. 149, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.MICROC.2019.103989.
- [26] P. Chaikhan, Y. Udnan, R. J. Ampiah-Bonney, and W. C. Chaiyasith, "Fast sequential multi element analysis of lead and cadmium in canned food samples using effervescent

- tablet-assisted switchable solvent based liquid phase microextraction (EA-SS-LPME) coupled with high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS-FAAS),” *Food Chem.*, vol. 375, p. 131857, May 2022, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2021.131857.
- [27] W. A. Khan *et al.*, “Hollow fiber-based liquid phase microextraction followed by analytical instrumental techniques for quantitative analysis of heavy metal ions and pharmaceuticals,” *J. Pharm. Anal.*, vol. 10, no. 2, pp. 109–122, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.JPHA.2019.12.003.
- [28] A. Habibiyan, M. Ezoddin, N. Lamei, K. Abdi, M. Amini, and M. Ghazi-khansari, “Ultrasonic assisted switchable solvent based on liquid phase microextraction combined with micro sample injection flame atomic absorption spectrometry for determination of some heavy metals in water, urine and tea infusion samples,” *J. Mol. Liq.*, vol. 242, pp. 492–496, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2017.07.043.
- [29] 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, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.FCT.2020.111704.
- [30] A. Rohanifar, L. B. Rodriguez, A. M. Devasurendra, N. Alipourasiabi, J. L. Anderson, and J. R. Kirchhoff, “Solid-phase microextraction of heavy metals in natural water with a polypyrrole/carbon nanotube/1, 10–phenanthroline composite sorbent material,” *Talanta*, vol. 188, pp. 570–577, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.TALANTA.2018.05.100.
- [31] S. Su, B. Chen, M. He, and B. Hu, “Graphene oxide–silica composite coating hollow fiber solid phase microextraction online coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace heavy metals in environmental water samples,” *Talanta*, vol. 123, pp. 1–9, Jun. 2014, doi: 10.1016/J.TALANTA.2014.01.061.
- [32] Y. Tong *et al.*, “Highly efficient and simultaneous magnetic solid phase extraction of heavy metal ions from water samples with l-Cysteine modified magnetic polyamidoamine dendrimers prior to high performance liquid chromatography,” *Chemosphere*, vol. 313, p. 137340, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.137340.
- [33] A. Londonio, E. Morzan, and P. Smichowski, “Simultaneous on-line preconcentration and determination of toxic elements in rice and rice-based products by SPE–ICP–MS: Multiple response optimization,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 107, p. 104388, Apr. 2022,

doi: 10.1016/J.JFCA.2022.104388.

- [34] P. Ali Mohammadzadeh Baghaei, M. R. Afshar Mogaddam, M. A. Farajzadeh, A. Mohebbi, and S. M. Sorouraddin, "Application of deep eutectic solvent functionalized cobalt ferrite nanoparticles in dispersive micro solid phase extraction of some heavy metals from aqueous samples prior to ICP-OES," *J. Food Compos. Anal.*, vol. 117, p. 105125, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.105125>.
- [35] 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, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.134043.
- [36] H. Lata, V. K. Garg, and R. K. Gupta, "Sequestration of nickel from aqueous solution onto activated carbon prepared from *Parthenium hysterophorus* L.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 2–3, pp. 503–509, Sep. 2008, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.01.011.
- [37] L. D. Senanu, G. Kranjac-Berisavljevic, and S. J. Cobbina, "The use of local materials to remove heavy metals for household-scale drinking water treatment: A review," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 29, p. 103005, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.ETI.2023.103005.
- [38] K. Pyrzynska, "Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 1, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.JECE.2018.11.040.
- [39] C. Jin Mei and S. Ainliah Alang Ahmad, "A review on the determination heavy metals ions using calixarene-based electrochemical sensors," *Arab. J. Chem.*, vol. 14, no. 9, p. 103303, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.ARABJC.2021.103303.
- [40] M. Chakravorty *et al.*, "Heavy metal tolerance in microalgae: detoxification mechanisms and applications," *Aquat. Toxicol.*, p. 106555, May 2023, doi: 10.1016/J.AQUATOX.2023.106555.
- [41] W. Griswold and D. Ph, "Human Health Effects of Heavy Metals," pp. 1–6, 2009.
- [42] O. Yağmuroğlu, "Determination of trace lead(II) in cleavers (*Galium aparine*) tea by Uv-vis spectrophotometry after preconcentration with deep eutectic solvent/DTZ probe-based liquid-liquid microextraction," *J. Food Compos. Anal.*, vol. 118, May 2023, doi: 10.1016/J.JFCA.2023.105164.
- [43] C. Niu, M. Dong, and Y. Niu, "Lead toxicity and potential therapeutic effect of plant-derived polyphenols," *Phytomedicine*, vol. 114, Jun. 2023, doi:

10.1016/J.PHYMED.2023.154789.

- [44] M. Komárek, V. Ettler, V. Chrastný, and M. Mihaljevič, “Lead isotopes in environmental sciences: A review,” *Environ. Int.*, vol. 34, no. 4, pp. 562–577, 2008, doi: 10.1016/J.ENVINT.2007.10.005.
- [45] A. Afkhami, F. Soltani-Felehgari, T. Madrakian, H. Ghaedi, and M. Rezaeivala, “Fabrication and application of a new modified electrochemical sensor using nano-silica and a newly synthesized Schiff base for simultaneous determination of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} ions in water and some foodstuff samples,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 771, pp. 21–30, Apr. 2013, doi: 10.1016/J.ACA.2013.02.031.
- [46] T. M. Lima, P. I. Soares, L. A. do Nascimento, D. L. Franco, A. C. Pereira, and L. F. Ferreira, “A novel electrochemical sensor for simultaneous determination of cadmium and lead using graphite electrodes modified with poly(p-coumaric acid),” *Microchem. J.*, vol. 168, p. 106406, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.MICROC.2021.106406.
- [47] B. K. 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, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.BIOS.2017.03.031.
- [48] F. A. Borges, L. M. Costa, C. R. T. Tarley, G. de Fátima Lima Martins, and E. C. Figueiredo, “Lead determination in commercial juice samples by direct magnetic sorbent sampling flame atomic absorption spectrometry (DMSS-FAAS),” *Food Chem.*, vol. 413, p. 135676, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135676>.
- [49] A. B. Abdullahi, S. Ismail, and U. Alshana, “Edible oil-based switchable-hydrophilicity solvent liquid–liquid microextraction for the determination of lead in food samples using flame-atomic absorption spectrometry,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 118, p. 105189, May 2023, doi: 10.1016/J.JFCA.2023.105189.
- [50] X. S. Wei, Y. W. Wu, and L. J. Han, “Determination of Lead and Cadmium in Water and Pharmaceutical Products by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Preconcentration by Thiourea Immobilized Silica,” <http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2014.966379>, vol. 48, no. 6, pp. 996–1008, Apr. 2014, doi: 10.1080/00032719.2014.966379.
- [51] F. G. Santos, F. Maya, B. F. dos Reis, E. A. G. Zagatto, and V. Cerdà, “Flow-based

- determination of lead exploiting in-syringe dispersive liquid-liquid micro-extraction in xylene and integrated spectrophotometric detection,” *Talanta*, vol. 247, p. 123528, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.TALANTA.2022.123528.
- [52] E. Hatzidaki, G. N. Tzanakakis, and A. M. Tsatsakis, “Lead toxicity update. A brief Review Clinical Application of Metabolomics in Autoimmune and Chronic Disease View project,” *Artic. Med. Sci. Monit. Int. Med. J. Exp. Clin. Res.*, 2005, Accessed: Jun. 15, 2022. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/7571843>
- [53] B. Kartoğlu, A. Bahçivan, S. Erarpat, A. Bayraktar, and S. Bakirdere, “Microwave assisted synthesis method for cobalt nanoleaves and its usage in sensitive determination of lead in blue butterfly tea extract and tap water samples by flame atomic absorption spectrophotometry,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 121, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.JFCA.2023.105373.
- [54] 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, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.JFCA.2022.104564.
- [55] R. Wang *et al.*, “Cadmium in food: Source, distribution and removal,” *Food Chem.*, vol. 405, p. 134666, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2022.134666.
- [56] G. Genchi, M. S. Sinicropi, G. Lauria, A. Carocci, and A. Catalano, “The Effects of Cadmium Toxicity”, doi: 10.3390/ijerph17113782.
- [57] G. Li *et al.*, “Phytoremediation of cadmium from soil, air and water,” *Chemosphere*, vol. 320, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.138058.
- [58] F. Ogata *et al.*, “Potential of waste mangosteen shell in the removal of cadmium ions: Effects of pH, contact time, and temperature,” *Heliyon*, vol. 9, no. 3, p. e14503, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.HELİYON.2023.E14503.
- [59] A. Saravanan *et al.*, “Ultrasonic assisted agro waste biomass for rapid removal of Cd(II) ions from aquatic environment: Mechanism and modelling analysis,” *Chemosphere*, vol. 271, May 2021, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129484.
- [60] P. Fan *et al.*, “Physiological and molecular mechanisms of medicinal plants in response to cadmium stress: Current status and future perspective,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 450, May 2023, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2023.131008.

- [61] C. Byrne, S. D. Divekar, G. B. Storch, D. A. Parodi, and M. B. Martin, “Cadmium — A metallo-hormone?,” *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 238, no. 3, pp. 266–271, Aug. 2009, doi: 10.1016/J.TAAP.2009.03.025.
- [62] M. Öner, S. Bodur, C. Demir, E. Yazıcı, S. Erarpat, and S. Bakırdere, “An effective and rapid magnetic nanoparticle based dispersive solid phase extraction method for the extraction and preconcentration of cadmium from edible oil samples before ICP OES measurement,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 101, p. 103978, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.JFCA.2021.103978.
- [63] P. Naksen *et al.*, “Sensitive detection of trace level Cd (II) triggered by chelation enhanced fluorescence (CHEF) ‘turn on’: Nitrogen-doped graphene quantum dots (N-GQDs) as fluorometric paper-based sensor,” *Talanta*, vol. 242, May 2022, doi: 10.1016/J.TALANTA.2022.123305.
- [64] B. M. Kaličanin, “Determination of very toxic metal — Cadmium in natural water samples,” *Desalination*, vol. 249, no. 1, pp. 58–62, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.desal.2009.03.006.
- [65] K. F. Lim, “Spectroscopy: Basic Principles,” *Encycl. Forensic Sci. Third Ed.*, pp. 583–598, Jan. 2023, doi: 10.1016/B978-0-12-823677-2.00033-7.
- [66] T. H. Risby, “Chapter 8 Atomic spectroscopy,” *Compr. Anal. Chem.*, vol. 47, pp. 227–246, Jan. 2006, doi: 10.1016/S0166-526X(06)47008-2.
- [67] S. L. C. Ferreira *et al.*, “Atomic absorption spectrometry – A multi element technique,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 100, pp. 1–6, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.TRAC.2017.12.012.
- [68] X. Hou and B. T. Jones, “Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry,” pp. 9468–9485, 2000.
- [69] M. L. Fernández-Sánchez, “Atomic Emission Spectrometry | Inductively Coupled Plasma,” *Encycl. Anal. Sci.*, pp. 169–176, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14542-1.
- [70] G. Nageswaran, Y. S. Choudhary, and S. Jagannathan, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, vol. 2. Elsevier Inc., 2017. doi: 10.1016/B978-0-323-46140-5.00008-X.
- [71] S. Martínez, R. Sánchez, J. Lefevre, and J. L. Todolí, “Multielemental analysis of vegetable oils and fats by means of ICP-OES following a dilution and shot

- methodology,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 35, no. 9, pp. 1897–1909, 2020, doi: 10.1039/d0ja00112k.
- [72] E. H. Evans, “ATOMIC MASS SPECTROMETRY | Inductively Coupled Plasma,” *Encycl. Anal. Sci. Second Ed.*, pp. 229–237, Jan. 2005, doi: 10.1016/B0-12-369397-7/00036-4.
- [73] D. Beauchemin, “Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Methods,” *Encycl. Spectrosc. Spectrom.*, pp. 236–245, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.11222-3.
- [74] A. K. Gilmutdinov, *Atomic Absorption , Theory*, 3rd ed. Elsevier Ltd., 2017. doi: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00100-X.
- [75] S. J. Hill and A. S. Fisher, *Atomic Absorption , Methods and Instrumentation*, 3rd ed., no. 1998. Elsevier Ltd., 2017. doi: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00099-6.
- [76] B. Fernández, L. Lobo, and R. Pereiro, “Atomic absorpton spectrometry | fundamentals, instrumentation and capabilities,” in *Encyclopedia of Analytical Science*, Elsevier, 2019, pp. 137–143. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14116-2.
- [77] M. Moldovan, *Atomic absorpton spectrometry | interferences and background correction*, Third Edit., vol. 1, no. October 2018. Elsevier, 2019. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14558-5.
- [78] Ç. Büyükpınar, “Farklı Elementlerin Duyarlılıklarının Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre Cihazında Arttırılmasına Yönelik Analitik Yöntemlerin Geliştirilmesi,” Yıldız Teknik Üniversitesi, 2017.
- [79] V. A. Morozov, N. V. Morozova, and P. Budzyński, “Delayed electron emission in photomultiplier tubes,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 1053, p. 168323, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.NIMA.2023.168323.
- [80] M. Rezaee, Y. Yamini, and M. Faraji, “Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, no. 16. Elsevier, pp. 2342–2357, Apr. 2010. doi: 10.1016/j.chroma.2009.11.088.
- [81] R. M. Smith, “Before the injection - Modern methods of sample preparation for separation techniques,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1000, no. 1–2, pp. 3–27, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0021-9673(03)00511-9.

- [82] J. S. Fritz, P. J. Dumont, and L. W. Schmidt, "Methods and materials for solid-phase extraction," *J. Chromatogr. A*, vol. 691, no. 1–2, pp. 133–140, Feb. 1995, doi: 10.1016/0021-9673(94)00756-Y.
- [83] T. Khezeli and A. Daneshfar, "Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 89. Elsevier B.V., pp. 99–118, Apr. 2017. doi: 10.1016/j.trac.2017.01.004.
- [84] J. S. Fritz and M. Macka, "Solid-phase trapping of solutes for further chromatographic or electrophoretic analysis," *J. Chromatogr. A*, vol. 902, no. 1, pp. 137–166, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0021-9673(00)00792-5.
- [85] C. I. C. Silvestre, J. L. M. Santos, J. L. F. C. Lima, and E. A. G. Zagatto, "Liquid-liquid extraction in flow analysis: A critical review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 652, no. 1–2, pp. 54–65, Oct. 2009, doi: 10.1016/J.ACA.2009.05.042.
- [86] S. I. Kaya, A. Cetinkaya, and S. A. Ozkan, "Molecularly imprinted polymers as highly selective sorbents in sample preparation techniques and their applications in environmental water analysis," *Trends Environ. Anal. Chem.*, vol. 37, p. e00193, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.TEAC.2022.E00193.
- [87] F. Maya, C. P. Cabello, M. Ghani, G. T. Palomino, and V. Cerdà, "Emerging materials for sample preparation," *Wiley Online Libr.*, vol. 41, no. 1, pp. 1–416, Jan. 2018, doi: 10.1002/jssc.201700836.
- [88] E. Carasek, L. Morés, and J. Merib, "Basic principles, recent trends and future directions of microextraction techniques for the analysis of aqueous environmental samples," *Trends Environ. Anal. Chem.*, vol. 19, p. e00060, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.TEAC.2018.E00060.
- [89] D. S. Chormey and S. Bakirdere, "Principles and Recent Advancements in Microextraction Techniques," *Compr. Anal. Chem.*, vol. 81, pp. 257–294, Jan. 2018, doi: 10.1016/BS.COAC.2018.03.011.
- [90] V. Jalili, A. Barkhordari, and A. Ghiasvand, "New extraction media in microextraction techniques. A review of reviews," *Microchem. J.*, vol. 153, p. 104386, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.MICROC.2019.104386.
- [91] M. Nasiri, H. Ahmadzadeh, and A. Amiri, "Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 123,

- Feb. 2020, doi: 10.1016/J.TRAC.2019.115772.
- [92] M. Á. Aguirre, P. Baile, L. Vidal, and A. Canals, “Metal applications of liquid-phase microextraction,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 112, pp. 241–247, 2019, doi: 10.1016/j.trac.2018.11.032.
 - [93] P. Viñas, N. Campillo, I. López-García, and M. Hernández-Córdoba, “Dispersive liquid-liquid microextraction in food analysis. A critical review”, doi: 10.1007/s00216-013-7344-9.
 - [94] Y. Gao, K. Sheng, T. Bao, and S. Wang, “Recent applications of organic molecule-based framework porous materials in solid-phase microextraction for pharmaceutical analysis,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 221, p. 115040, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.JPBA.2022.115040.
 - [95] T. Borahan, “Development of Novel Liquid and Solid Phase Microextraction Methods for the Determination of Iron, Cobalt and Cadmium, and Their Applications to Real Samples,” Yıldız Technical University, 2021.
 - [96] S. Büyüktiryaki, R. Keçili, and C. M. Hussain, “Functionalized nanomaterials in dispersive solid phase extraction: Advances & prospects,” 2020, doi: 10.1016/j.trac.2020.115893.
 - [97] A. Chisvert, S. Cárdenas, and R. Lucena, “Dispersive micro-solid phase extraction,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 112, pp. 226–233, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.TRAC.2018.12.005.
 - [98] Z. Tekin, “Application of Zirconium Nanoparticles and Graphene Oxide Functionalized Iron Nanocomposites for the Determination of Different Organic and Inorganic Analytes,” Yıldız Technical University, 2021.
 - [99] A. Zwir-Ferenc and M. Biziuk, “Solid phase extraction technique - Trends, opportunities and applications,” *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 15, no. 5, pp. 677–690, 2006.
 - [100] C. M. Hussain, W.-L. Tseng, M. Catani, I. Hagarová, L. Nemček, and N. Nemček, “Application of Metallic Nanoparticles and Their Hybrids as Innovative Sorbents for Separation and Pre-concentration of Trace Elements by Dispersive Micro-Solid Phase Extraction: A Minireview,” *Front. Chem. | www.frontiersin.org*, vol. 1, p. 672755, 2021, doi: 10.3389/fchem.2021.672755.
 - [101] L. Sheikhan and Y. Jamalifard, “Multi-walled carbon nanotube-based dispersive solid

- phase extraction with following back-extraction for HPLC/UV determination of Rosmarinic acid in lemon balm and Rosemary plant samples,” *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 99, no. 8, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.JICS.2022.100595.
- [102] S. J. Lehotay, “QuEChERS Sample Preparation Approach for Mass Spectrometric Analysis of Pesticide Residues in Foods,” *Methods Mol. Biol.*, vol. 747, pp. 65–91, 2011, doi: 10.1007/978-1-61779-136-9_4.
- [103] I. O. Costa, N. S. Rios, P. J. M. Lima, and L. R. B. Gonçalves, “Synthesis of organic-inorganic hybrid nanoflowers of lipases from *Candida antarctica* type B (CALB) and *Thermomyces lanuginosus* (TLL): Improvement of thermal stability and reusability,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 163, p. 110167, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.ENZMICTEC.2022.110167.
- [104] C. Y. Leong, R. A. Wahab, S. L. Lee, V. K. Ponnusamy, and Y.-H. Chen, “Current perspectives of metal-based nanomaterials as photocatalytic antimicrobial agents and their therapeutic modes of action: A review,” *Environ. Res.*, p. 115578, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.ENVRES.2023.115578.
- [105] M. Sajid and J. Płotka-Wasyłka, “Nanoparticles: Synthesis, characteristics, and applications in analytical and other sciences,” *Microchem. J.*, vol. 154, no. November 2019, p. 104623, 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.104623.
- [106] R. Wang, Y. Zhang, D. Lu, J. Ge, Z. Liu, and R. N. Zare, “Functional protein-organic/inorganic hybrid nanomaterials,” *WIREs Nanomed Nanobiotechnol*, vol. 5, pp. 320–328, 2013, doi: 10.1002/wnan.1210.
- [107] J. Płotka-Wasyłka, N. Szczepańska, M. de la Guardia, and J. Namieśnik, “Miniaturized solid-phase extraction techniques,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 73, pp. 19–38, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.TRAC.2015.04.026.
- [108] X. An *et al.*, “Core-shell TiO₂/ZnO nanorod array films on FTO: Two-step synthesis and improved ethanol sensing performance,” *J. Mater.*, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.JMAT.2023.01.013.
- [109] Q. Wang, L. Yang, F. Jia, Y. Li, and S. Song, “Removal of Cd (II) from water by using nano-scale molybdenum disulphide sheets as adsorbents,” *J. Mol. Liq.*, vol. 263, pp. 526–533, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2018.04.149.
- [110] G. R. Xu *et al.*, “Ferroelectric polarization promoted electrocatalytic hydrogen evolution

- on Bi₂Fe₄O₉ nanoplates,” *Scr. Mater.*, vol. 232, p. 115509, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2023.115509.
- [111] Y. Lu, R. Zhao, L. Wang, and E. Songfeng, “Diamond & Related Materials Boron nitride nanotubes and nanosheets : Their basic properties , synthesis , and some of applications,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 136, no. February, p. 109978, 2023, doi: 10.1016/j.diamond.2023.109978.
- [112] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, “Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,” 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [113] Z.-F. Wu *et al.*, “Amino acids-incorporated nanoflowers with an intrinsic peroxidase-like activity OPEN,” *Nat. Publ. Gr.*, 2016, doi: 10.1038/srep22412.
- [114] Y. C. Her and C. C. Chang, “Facile synthesis of one-dimensional crystalline/amorphous tungsten oxide core/shell heterostructures with balanced electrochromic properties,” *CrystEngComm*, vol. 16, no. 24, pp. 5379–5386, Jun. 2014, doi: 10.1039/C4CE00430B.
- [115] D. D. Nguyen, D. T. Do, X. H. Vu, D. V. Dang, and D. C. Nguyen, “ZnO nanoplates surfaced-decorated by WO₃ nanorods for NH₃ gas sensing application”.
- [116] M. Nasrollahzadeh, Z. Issaabadi, M. Sajjadi, S. M. Sajadi, and M. Atarod, “Types of Nanostructures,” *Interface Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 29–80, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-813586-0.00002-X.
- [117] J. Njuguna, F. Ansari, S. Sachse, H. Zhu, and V. M. Rodriguez, “Nanomaterials, nanofillers, and nanocomposites: Types and properties,” *Heal. Environ. Saf. Nanomater. Polym. Nanocomposites Other Mater. Contain. Nanoparticles*, pp. 3–27, 2014, doi: 10.1533/9780857096678.1.3.
- [118] J. Zeng *et al.*, “Anisotropic plasmonic nanostructures for colorimetric sensing,” *Nano Today*, vol. 32, p. 100855, 2020, doi: 10.1016/j.nantod.2020.100855.
- [119] A. Nagar and T. Pradeep, “Clean Water through Nanotechnology: Needs, Gaps, and Fulfillment,” *ACS Nano*, vol. 14, no. 6, pp. 6420–6435, 2020, doi: 10.1021/acsnano.9b01730.
- [120] M. Lin and Z. Chen, “A facile one-step synthesized epsilon-MnO₂ nanoflowers for effective removal of lead ions from wastewater,” *Chemosphere*, vol. 250, p. 126329, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126329.

- [121] S. L. Chiam, S. Y. Pung, F. Y. Yeoh, and M. Ahmadipour, "Highly efficient oxidative degradation of organic dyes by manganese dioxide nanoflowers," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 280, p. 125848, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2022.125848.
- [122] J. Lu *et al.*, "Remove of triclosan from aqueous solutions by nanoflower MnO₂: Insight into the mechanism of oxidation and adsorption," *Chem. Eng. J.*, vol. 426, p. 131319, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.131319.
- [123] L. Luo, W. Meng, G. Wang, J. Qin, H. He, and H. Huang, "MnO₂ nanoflowers-decorated MXene nanosheets with enhanced supercapacitor performance," *J. Alloys Compd.*, vol. 957, p. 170411, 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.170411.
- [124] V. Kromah and G. Zhang, "Aqueous adsorption of heavy metals on metal sulfide nanomaterials: Synthesis and application," *Water (Switzerland)*, vol. 13, no. 13, pp. 1–26, 2021, doi: 10.3390/w13131843.
- [125] W. Fu and Z. Huang, "Magnetic dithiocarbamate functionalized reduced graphene oxide for the removal of Cu(II), Cd(II), Pb(II), and Hg(II) ions from aqueous solution: Synthesis, adsorption, and regeneration," 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.087.
- [126] N. Barka, M. Abdennouri, M. El Makhfouk, and S. Qourzal, "Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 3, pp. 144–149, Sep. 2013, doi: 10.1016/J.JECE.2013.04.008.
- [127] Q. Yang, Z. Li, X. Lu, Q. Duan, L. Huang, and J. Bi, "A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment," *Sci. Total Environ.*, vol. 642, pp. 690–700, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.06.068.
- [128] D. Grigg, *The dynamics of agricultural change: the historical experience*, vol. 10. Routledge, 2019.
- [129] S. Mishra *et al.*, "Heavy Metal Contamination: An Alarming Threat to Environment and Human Health," *Environ. Biotechnol. Sustain. Futur.*, pp. 103–125, 2019, doi: 10.1007/978-981-10-7284-0_5.
- [130] V. Balaram, L. Copia, U. S. Kumar, J. Miller, and S. Chidambaram, "Pollution of water resources and application of ICP-MS techniques for monitoring and management – A

- comprehensive review,” *Geosystems and Geoenvironment*, p. 100210, May 2023, doi: 10.1016/J.GEOGEO.2023.100210.
- [131] R. D. Ambashta and M. Sillanpää, “Water purification using magnetic assistance: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 180, no. 1–3, pp. 38–49, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.105.
- [132] A. Zhu, J. Liu, and S. Qiao, “Regional background determination and pollution assessment of heavy metals in the semi-closed Bohai Sea sediments,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 186, p. 114444, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2022.114444.
- [133] Y. Wang, K. Lin, Y. Liu, and X. Deng, “Nanocomposites of functionalized Metal–Organic frameworks and magnetic graphene oxide for selective adsorption and efficient determination of Lead(II),” *J. Solid State Chem.*, vol. 313, p. 123300, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.JSSC.2022.123300.
- [134] P. A. Kobielska, A. J. Howarth, O. K. Farha, and S. Nayak, “Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water,” 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2017.12.010.
- [135] H. Sadegh *et al.*, “The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment,” *J. Nanostructure Chem.*, vol. 7, pp. 1–14, 2017, doi: 10.1007/s40097-017-0219-4.
- [136] J. Kushwaha and R. Singh, “Cellulose hydrogel and its derivatives: A review of application in heavy metal adsorption,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 152, p. 110721, 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.110721.
- [137] J. Wang and X. Guo, “Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications,” 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136732.
- [138] S. A. L. Bachmann, T. Calvete, and L. A. Féris, “Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies,” *Sci. Total Environ.*, vol. 767, May 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.144229.
- [139] A. Hawari, M. Khraisheh, and M. A. Al-Ghouti, “Characteristics of olive mill solid residue and its application in remediation of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution: Mechanistic study”, doi: 10.1016/j.cej.2014.04.065.
- [140] A. Torabinejad, N. Nasirizadeh, M. E. Yazdanshenas, and H. A. Tayebi, “Synthesize and

- characterization of Aminosilane functionalized MCM-41 for removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic study,” *Int. J. Nano Dimens.*, vol. 7, no. 4, pp. 295–307, 2016, doi: 10.7508/ijnd.2016.04.005.INTRODUCTION.
- [141] M. Sadeghi, M. Moradian, H. A. Tayebi, and A. Mirabi, “Removal of Penicillin G from aqueous medium by PPI@SBA-15/ZIF-8 super adsorbent: Adsorption isotherm, thermodynamic, and kinetic studies,” *Chemosphere*, vol. 311, p. 136887, 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136887.
- [142] Z. Çelik Okumuş and T. H. Doğan, “Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi,” *Eur. J. Sci. Technol.*, no. 15, pp. 561–570, 2019, doi: 10.31590/ejosat.535977.
- [143] G. O. Engin, B. Muftuoglu, and E. Senturk, “Dynamic biosorption characteristics and mechanisms of dried activated sludge and *Spirulina platensis* for the removal of Cu²⁺ ions from aqueous solutions,” *New pub Balaban*, vol. 47, no. 1–3, pp. 310–321, 2012, doi: 10.1080/19443994.2012.696425.
- [144] K. V. Kumar and S. Sivanesan, “Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 129, no. 1–3, pp. 147–150, Feb. 2006, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2005.08.022.
- [145] H. A. Tayebi, Z. Dalirandeh, A. Shokuhi Rad, A. Mirabi, and E. Binaeian, “Synthesis of polyaniline/Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of reactive red 198 from textile waste water: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies,” *New pub Balaban*, vol. 57, no. 47, pp. 22551–22563, Oct. 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1133323.
- [146] O. Ozalp and M. Soylak, “Ag modified ZnO nanoflowers for the dispersive micro-solid-phase extraction of lead(II) from food and water samples prior to its detection with high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry,” *Talanta*, vol. 253, no. September 2022, p. 124082, 2023, doi: 10.1016/j.talanta.2022.124082.
- [147] R. M. Peña Crecente, C. Gutiérrez Lovera, J. Barciela García, J. Álvarez Méndez, S. García Martín, and C. Herrero Latorre, “Multiwalled carbon nanotubes as a sorbent material for the solid phase extraction of lead from urine and subsequent determination by electrothermal atomic absorption spectrometry,” 2014, doi: 10.1016/j.sab.2014.07.005.
- [148] Y.-J. Tu, C.-F. You, and C.-K. Chang, “Kinetics and thermodynamics of adsorption for

- Cd on green manufactured nano-particles,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 235, pp. 116–122, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.030.
- [149] 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,” 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.08.135.
- [150] M. Oner, C. Demir, G. Çetin, and S. Bakırdere, “Development of a rapid and efficient analytical method for trace lead determination: Manganese dioxide nanoflower based dispersive solid-phase extraction,” *Measurement*, vol. 211, p. 112606, 2023, doi: 10.1016/j.measurement.2023.112606.
- [151] D. He *et al.*, “Glutathione-Activatable and O₂/Mn²⁺-Evolving Nanocomposite for Highly Efficient and Selective Photodynamic and Gene-Silencing Dual Therapy,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 46, p. 1704089, Dec. 2017, doi: 10.1002/ADFM.201704089.
- [152] H. Wang, R. Zhang, Y. Zhuo, and R. Yuan, “Sensitive electrochemiluminescence biosensor for glutathione using MnO₂ nanoflower as novel co-reaction accelerator for Ru complex/triethylamine system,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 1188, p. 339181, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.ACA.2021.339181.
- [153] A. Shah *et al.*, “Automated image segmentation of scanning electron microscopy images of graphene using U-Net Neural Network,” *Mater. Today Commun.*, vol. 35, p. 106127, 2023, doi: 10.1016/j.mtcomm.2023.106127.
- [154] S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, and N. T. K. Thanh, “Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties,” *Nanoscale*, vol. 10, p. 12871, 2018, doi: 10.1039/c8nr02278j.
- [155] L. Tian *et al.*, “Carbon-quantum-dots-embedded MnO₂ nanoflower as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution in alkaline media,” *Carbon N. Y.*, vol. 143, pp. 457–466, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.CARBON.2018.11.041.
- [156] J. Zhu and J. He, “Facile synthesis of graphene-wrapped honeycomb MnO₂ nanospheres and their application in supercapacitors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 3, pp. 1770–1776, Mar. 2012, doi: 10.1021/AM3000165/SUPPL_FILE/AM3000165_SI_001.PDF.
- [157] P. Xu, J. Fang, H. He, and X. Yue, “In situ growth of globular MnO₂ nanoflowers inside hierarchical porous mangosteen shells-derived carbon for efficient electromagnetic wave

- absorber,” *J. Alloys Compd.*, vol. 903, p. 163826, May 2022, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2022.163826.
- [158] J. C. Munyemana, H. He, S. Ding, J. Yin, P. Xi, and J. Xiao, “Synthesis of manganese phosphate hybrid nanoflowers by collagen-templated biomineralization,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 5, pp. 2708–2713, 2018, doi: 10.1039/c7ra12628j.
- [159] Z. Zhang *et al.*, “A feasible synthesis of $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2@BSA$ nanoflowers and its application as the support nanomaterial for Pt catalyst,” *J. Power Sources*, vol. 284, pp. 170–177, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2015.03.011.
- [160] K. Wu, G. Hu, Z. Peng, Z. Zhang, Y. Cao, and K. Du, “Novel synthesis of $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nanoplate as a precursor to fabricate high performance LiMnPO_4/C composite for lithium-ion batteries,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 115, pp. 95020–95027, 2015, doi: 10.1039/c5ra19121a.
- [161] X. Tan *et al.*, “Biomineralized $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2/\text{aptamer}$ nanosheets for enhanced electrochemical determination of C-reactive protein,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 333, p. 129510, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.SNB.2021.129510.
- [162] A. Gour and N. K. Jain, “Advances in green synthesis of nanoparticles,” *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.*, vol. 47, no. 1, pp. 844–851, 2019, doi: 10.1080/21691401.2019.1577878.
- [163] A. Bouddouch *et al.*, “Synthesis, characterization and luminescence properties of manganese phosphate $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$,” *Mater. Today Proc.*, vol. 22, pp. 16–21, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2019.08.058.
- [164] R. Fotiadou *et al.*, “Development of Effective Lipase-Hybrid Nanoflowers Enriched with Carbon and Magnetic Nanomaterials for Biocatalytic Transformations,” *Nanomater.* 2019, Vol. 9, Page 808, vol. 9, no. 6, p. 808, May 2019, doi: 10.3390/NANO9060808.
- [165] Q. Zeng *et al.*, “High adsorption capacity and super selectivity for $\text{Pb}(\text{II})$ by a novel adsorbent: Nano humboldtine/almandine composite prepared from natural almandine,” *Chemosphere*, vol. 253, p. 126650, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126650.
- [166] M. Soylak and F. Uzcan, “A novel ultrasonication-assisted deep eutectic solvent microextraction procedure for tartrazine at trace levels from environmental samples,” *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 17, no. 2, pp. 461–467, Feb. 2020, doi: 10.1007/S13738-019-

- [167] 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.
- [168] V. N. Alves, S. S. O. Borges, W. B. Neto, and N. M. M. Coelho, “Determination of Low Levels of Lead in Beer Using Solid-Phase Extraction and Detection by Flame Atomic Absorption Spectrometry,” *J. Autom. Methods Manag. Chem.*, vol. 2011, pp. 1–6, 2011, doi: 10.1155/2011/464102.
- [169] D. B. Bittar, T. A. Catelani, L. Pezza, and H. R. Pezza, “A fast method for the determination of lead in honey samples using stabilizer-free silver nanoparticles,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 189, pp. 221–226, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.SAA.2017.08.032.
- [170] C. R. Teixeira Tarley, S. L. Costa Ferreira, and M. A. Zezzi Arruda, “Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS,” *Microchem. J.*, vol. 77, no. 2, pp. 163–175, Aug. 2004, doi: 10.1016/J.MICROC.2004.02.019.
- [171] H. Bai, Q. Zhou, G. Xie, and J. Xiao, “Temperature-controlled ionic liquid-liquid-phase microextraction for the pre-concentration of lead from environmental samples prior to flame atomic absorption spectrometry,” *Talanta*, vol. 80, no. 5, pp. 1638–1642, 2010, doi: 10.1016/j.talanta.2009.09.059.
- [172] S. Gunduz and S. Akman, “Investigation of trace element contents in edible oils sold in Turkey using microemulsion and emulsion procedures by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry,” *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 64, no. 2, pp. 1329–1333, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.lwt.2015.07.032.
- [173] K. Shrivastava *et al.*, “Colorimetric and paper-based detection of lead using PVA capped silver nanoparticles: Experimental and theoretical approach,” *Microchem. J.*, vol. 150, p. 104156, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.MICROC.2019.104156.
- [174] F. G. Santos, F. Maya, B. F. dos Reis, E. A. G. Zagatto, and V. Cerdà, “Flow-based

- determination of lead exploiting in-syringe dispersive liquid-liquid micro-extraction in xylene and integrated spectrophotometric detection,” *Talanta*, vol. 247, p. 123528, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.TALANTA.2022.123528.
- [175] 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, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.JFCA.2022.104564.
- [176] S. Prasad and A. K. Tyagi, “Ginger and Its Constituents: Role in Prevention and Treatment of Gastrointestinal Cancer,” *Gastroenterol. Res. Pract.*, vol. 2015, p. 142979, 2015, doi: 10.1155/2015/142979.
- [177] A. Gustavo González and M. Ángeles Herrador, “A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 26, no. 3, pp. 227–238, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.trac.2007.01.009.
- [178] T. Lei *et al.*, “A multifunctional adsorbent based on 2,3-dimercaptosuccinic acid/dopamine-modified magnetic iron oxide nanoparticles for the removal of heavy-metal ions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 636, pp. 153–166, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.JCIS.2023.01.011.
- [179] P. S. Pauletto, S. F. Lütke, G. L. Dotto, and N. P. G. Salau, “Adsorption mechanisms of single and simultaneous removal of pharmaceutical compounds onto activated carbon: Isotherm and thermodynamic modeling,” *J. Mol. Liq.*, vol. 336, p. 116203, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116203.

Konferans Bildirileri

1. M. Oner, C. Demir, G. Çetin, S. Bakırdere, ‘‘Development of a rapid efficient dispersive solid-phase microextraction for the determination of lead at trace levels: Manganese oxide nanoflower-based dispersive solid-phase extraction prior to flame atomic absorption spectrometry measurement’’, 4th International Congress on Analytical and Bioanalytical Chemistry), Online, Türkiye, 23-26 Mart 2022.

Makaleler

1. M. Oner, C. Demir, G. Çetin, and S. Bakırdere, ‘‘Development of a rapid and efficient analytical method for trace lead determination: Manganese dioxide nanoflower based dispersive solid-phase extraction,’’ Measurement, vol. 211, p. 112606, 2023, doi: 10.1016/j.measurement.2023.112606.