

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI**

**ESER DÜZEYDE NİKELİN TAYİNİ İÇİN YENİ BİR KATI  
FAZ MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ  
GELİŞTİRİLMESİ**

**Hazırlayan  
Ali Osman SEVİÇİN**

**Danışman  
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Eylül 2022  
KAYSERİ**

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI**

**ESER DÜZEYDE NİKELİN TAYİNİ İÇİN YENİ BİR KATI  
FAZ MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ  
GELİŞTİRİLMESİ**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan  
Ali Osman SEVİÇİN**

**Danışman  
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Araştırma Projeleri birimi tarafından  
FYL-2021-11170 No'lu proje ile desteklenmiştir.**

**Eylül 2022  
KAYSERİ**

## **BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK**

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

Ali Osman SEVİÇİN

İmza

**“Eser Düzeyde Nikelin Tayini İçin Yeni Bir Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi Geliştirilmesi”** adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

**Hazırlayan**

Ali Osman SEVİÇİN

**Danışman**

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

İmza

**Nanobilim ve Nanoteknoloji ABD Başkanı**

Prof. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

İmza

## TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen danışman hocam; Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a sonsuz saygılarımı ve en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez ve laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Furkan UZCAN ile bütün hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eser Düzeyde Nikelin Tayini İçin Yeni Bir Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi Geliştirilmesi (FYL-2021-11170) başlık ve numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım. FYL-2021-11170 kodlu proje için gerekli analiz ve karakterizasyonlarının yapıldığı Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (ERU-TAUM) müdürlüğüne ve merkez çalışanlarına da teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi destekte bulunan abim Gökhan SEVİÇİN'e ve aileme teşekkür ederim.

Ali Osman SEVİÇİN

Eylül, 2022, KAYSERİ

# ESER DÜZEYDE NİKELİN TAYİNİ İÇİN YENİ BİR KATI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

Ali Osman SEVİÇİN

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

## ÖZET

Bu çalışmada eser düzeyde nikelin (II)- 2-(5-Bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino) fenol (Br-PADAP) şelatları halinde manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) için manyetik çok duvarlı karbon nanotüp kullanılmıştır. Ölçümler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile yapılmış olup ekstraksiyon verimini etkileyen parametreler pH (8.0), adsorban miktarı (8 mg), elüent derişimi ve hacmi (4 mL 1 M HNO<sub>3</sub>), ekstraksiyon süresi (6 dk.), model çözelti hacmi (20 mL) ve matriks etkileri optimize edilmiştir. Eklenme geri kazanma çalışmaları yapılarak yöntemin doğruluğunu belirlemede kullanılmıştır. Ayrıca sertifikalı referans maddeler yöntemi doğrulamak için kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 7.1 µg L<sup>-1</sup> ve 24.4 µg L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Sunulan yöntem bazı tütün örneklerinin nikel içeriğini belirlemede kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Nikel, Ayırma-Zenginleştirme, Ekstraksiyon, FAAS

## **DEVELOPMENT OF A NEW SOLID PHASE MICROEXTRACTION METHOD FOR THE DETERMINATION OF NICKEL AT TRACE LEVEL**

**Ali Osman SEVİÇİN**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Master Thesis, September 2022**

**Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

### **ABSTRACT**

In this study, magnetic multi-walled carbon nanotubes were used for magnetic solid phase extraction of trace nickel(II) as 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino) phenol (Br-PADAP) chelates. The measurements were made with flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and the parameters affecting the extraction efficiency were pH (8.0), amount of adsorbent (8 mg), eluent concentration and volume (4 mL 1 M HNO<sub>3</sub>), extraction time (6 min.), model solution volume (20 mL) and matrix effects are optimized. Addition recovery studies were carried out and used to determine the accuracy of the method. In addition, certified reference materials were used to validate the method. The limit of detection (LOD) and limit of qualification (LOQ) were found to be 7.1 µg L<sup>-1</sup> and 24.4 µg L<sup>-1</sup>, respectively. The presented method was used to determine the nickel content of some tobacco samples.

**Keywords:** Nickel, Separation-Enrichment, Extraction, FAAS

## İÇİNDEKİLER

### ESER DÜZEYDE NİKELİN TAYİNİ İÇİN YENİ BİR KATI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK .....    | ii   |
| YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI ..... | iii  |
| KABUL VE ONAY .....              | iv   |
| TEŞEKKÜR .....                   | v    |
| ÖZET .....                       | vi   |
| ABSTRACT .....                   | vii  |
| İÇİNDEKİLER .....                | viii |
| KISALTMALAR ve SİMGELER .....    | x    |
| TABLolar LİSTESİ .....           | xi   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....           | xii  |
| GİRİŞ .....                      | 1    |

## 1. BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

|                                                            |   |
|------------------------------------------------------------|---|
| 1.1. Eser Metaller ve Önemi .....                          | 3 |
| 1.2. Nikel .....                                           | 3 |
| 1.3. Ayırma ve Zenginleştirme .....                        | 4 |
| 1.4. Zenginleştirme Yöntemleri .....                       | 4 |
| 1.5. Sıvı Sıvı Ekstraksiyon .....                          | 5 |
| 1.6. Katı Faz Ekstraksiyon .....                           | 5 |
| 1.7. Karbon Nanotüpler .....                               | 6 |
| 1.8. Karbon Nanotüpler ve Zenginleştirme Çalışmaları ..... | 6 |
| 1.9. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi .....               | 7 |
| 1.9.1. Işın Kaynakları .....                               | 7 |
| 1.9.2. Atomlaştırıcılar .....                              | 8 |
| 1.9.3. Monokromatörler .....                               | 8 |
| 1.9.4. Detektörler .....                                   | 8 |

## 2. BÖLÜM

### YÖNTEM VE MATERYAL

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| 2.1. Kullanılan Aletler ..... | 9 |
|-------------------------------|---|

|                                               |    |
|-----------------------------------------------|----|
| 2.2. Materyal.....                            | 9  |
| 2.3. mMWCNT Sentezi ve Karakterizasyonu ..... | 10 |
| 2.4. Yöntem .....                             | 12 |
| 2.6. Örnek Hazırlama .....                    | 13 |

### 3. BÖLÜM

#### BULGULAR

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| 3.1. Optimizasyon Çalışmaları.....               | 15 |
| 3.1.1. Geri Kazanma Üzerine pH Etkisi.....       | 15 |
| 3.1.2. mMWCNT miktarının etkileri .....          | 16 |
| 3.1.3. Elüent Değişimi ve Hacminin Etkileri..... | 17 |
| 3.1.4. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Süresi.....    | 19 |
| 3.1.5. Örnek Hacminin Etkisi.....                | 19 |
| 3.1.6. Matriks Etkileri.....                     | 20 |
| 3.2. Analitik Performans .....                   | 21 |
| 3.3. Yöntemin Doğruluğu .....                    | 22 |
| 3.4. Yöntemin Tütün Örneklerine Uygulanması..... | 22 |

### 4.BÖLÜM

#### TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 4.1. Tartışma.....          | 24 |
| 4.2. Sonuç ve Öneriler..... | 27 |
| KAYNAKÇA .....              | 28 |

## KISALTMALAR ve SİMGELER

|         |                                                          |
|---------|----------------------------------------------------------|
| µg      | : Mikrogram                                              |
| CE      | : Birlikte Çöktürme                                      |
| CPE     | : Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu                       |
| dk      | : Dakika                                                 |
| FAAS    | : Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi               |
| GFAAS   | : Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi       |
| IARC    | : Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı              |
| ICP-AES | : İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi |
| ICP-MS  | : İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi          |
| LOD     | : Gözlenebilme Sınırı                                    |
| LOQ     | : Tayin Sınırı                                           |
| LPE     | : Sıvı Faz Ekstraksiyon                                  |
| mg      | : Miligram                                               |
| mL      | : Mililitre                                              |
| Mmwcnt  | : Manyetik Çok Duvarlı Karbon Nanotüp                    |
| MSPE    | : Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon                         |
| MWCNT   | : Çok Duvarlı Karbon Nanotüp                             |
| SEM     | : Taramalı Elektron Mikroskobu                           |
| SPE     | : Katı Faz Ekstraksiyon                                  |

## TABLÖLER LİSTESİ

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 3.1. Yöntemin Geri Kazanma Verimi Üzerine Matriks Etkileri (N=3).....         | 21 |
| Tablo 3.2. Ekleme-Geri Kazanma Çalışmaları (N=3) .....                              | 22 |
| Tablo 3.3. Yöntemin Doğrulanması İçin Sertifikalı Referans Madde Analizi (N=3)..... | 22 |
| Tablo 3.4. Bazı Tütün Örneklerinin Nikel İçeriği (N=3) .....                        | 23 |



## ŞEKİLLER LİSTESİ

|            |                                                                                |    |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. | 2-(5-Bromo-2-pridilazo)-5-(dietilamino) fenol (Br-PADAP) [82] .....            | 10 |
| Şekil 2.2. | 2-(5-Bromo-2-pridilazo)-5-(dietilamino) fenol (Br-PADAP)-Ni şelat yapısı ..... | 10 |
| Şekil 2.3. | mMWCNT'nin FT-IR Spektrumu .....                                               | 11 |
| Şekil 2.4. | mMWCNT'nin SEM Görüntüsü .....                                                 | 12 |
| Şekil 2.5. | Katı faz mikroekstraksiyon çalışmaları .....                                   | 13 |
| Şekil 2.6. | Geliştirilen Yöntemin Şematik Gösterimi .....                                  | 13 |
| Şekil 3.1. | Yöntemin Geri Kazanımına pH'nın Etkisi (N=3) .....                             | 16 |
| Şekil 3.2. | Adsorban Miktarının Yöntemin Geri Kazanma Verimi Üzerine Etkisi (N=3) .....    | 17 |
| Şekil 3.3. | Elüent Derişiminin Yöntemin Geri Kazanma Verimi Üzerine Etkileri (N=3) .....   | 18 |
| Şekil 3.4. | Elüent Hacminin Yöntemin Geri Kazanımı Üzerine Etkileri (N=3) .....            | 18 |
| Şekil 3.5. | Model Çözelti Hacminin Yöntemin Geri Kazanımı Üzerine Etkisi (N=3)..           | 20 |

## GİRİŞ

Son yıllarda insan ve çevre sağlığına olan etkileri nedeniyle ağır metallerin tayini önem arz etmektedir. Ağır bir metal olan nikel, yerkabuğunda bulunur ve manyetik bantlar, elektro kaplama, cerrahi işlemler, bilgisayar bileşenleri, mücevherler, seramik, boyalar vb. gibi birçok alanda kullanılır. Nikele maruz kalma, soluma, yutma veya deri yoluyla gerçekleşebilir ve nikel akciğerler, böbrekler ve cilt için toksik bir elementtir. Dünya Sağlık Örgütü, su numunelerinde izin verilen nikel içeriğinin  $0.07 \text{ mg L}^{-1}$  olduğunu bildirmiştir. Öte yandan nikel, insan fizyolojisi için bir enzim kofaktörü olarak işlev gören önemli bir metaldir [1-3]. Sonuç olarak, çevresel numunelerin nikel içeriğinin kalitatif ve kantitatif analizi bu ve benzeri nedenlerle önemlidir. Bununla birlikte, çevresel numunelerin düşük nikel içeriği ve numunelerdeki matris etkileri nikelin tayinini zorlaştırmaktadır [4-7].

Bugüne kadar eser düzeyde nikelin tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi (GFAAS) ve indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) gibi birçok analitik teknik kullanılmıştır [8-13]. Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında FAAS, birçok laboratuvarında bulunabilen, kullanımı oldukça kolay, düşük maliyetli bir cihazdır [14-17]. Bununla birlikte, düşük analit konsantrasyonu ve matriks etkileri nedeniyle FAAS ile eser analitlerin belirlenmesi genellikle doğrudan mümkün değildir [18-20]. Bu nedenle duyarlılığı ve seçiciliği arttıran bir ayırma-zenginleştirme yöntemine ihtiyaç vardır [21-25]. Günümüzde eser miktarda inorganik türlerin tayini için sıvı faz ekstraksiyonu (LPE), katı faz ekstraksiyonu (SPE), birlikte çöktürme (CE), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) gibi birçok ayırma ve zenginleştirme yöntemi kullanılmaktadır [26-28]. Bunlar arasında yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesi, düşük miktarda adsorban kullanılması, kısa adsorpsiyon-desorpsiyon prosesleri, otomasyona uygunluğu ve çevre dostu kimyasalların kullanılması gibi birçok avantajla SPE öne çıkmaktadır [29-34].

SPE tekniğinde adsorban seçimi, ekstraksiyon süresi, zenginleştirme faktörü ve eluent tipi açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle grafen, grafen oksit ve karbon nanotüpler gibi karbon bazlı adsorbanların kullanımı son yıllarda popülerlik kazanmıştır. Bu adsorbanlar arasında çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), yüksek yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile öne çıkmaktadır. Yüksek yüzey alanı sayesinde eser miktarda organik ve inorganik analitlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi çok düşük miktarlarda dahi yapılabilmektedir. MWCNT doğrudan veya manyetik formda kullanılabilir [35-40]. Manyetik MWCNT, santrifüjlemeye gerek kalmadan bir mıknatıs yardımıyla kullanılabilir.

Bu çalışmada, eser düzeyde nikelin 2-(5-bromo-2-piridilzo)-5-dietilamino-fenol (Br-PADAP) şelatları olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için manyetik çok duvarlı karbon nanotüp (mMWCNT) kullanılan bir SPE yöntemi geliştirilmiştir. pH, adsorban miktarı, eluent tipi ve hacmi gibi parametreler optimize edildikten sonra, tütün numunelerinin ve su numunelerinin nikel içeriğinin belirlenmesi için yöntem uygulanmıştır.

# 1. BÖLÜM

## GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

### 1.1. Eser Metaller ve Önemi

Teknolojik gelişmeler ve hızla büyüyen sanayileşmeye bağlı olarak günümüzde eser elementlerin önemi daha da çok artmıştır. İnsan sağlığı, çevre kirliliği, yarı iletken ve uzay teknolojisine kadar ki birçok alanda metal iyonları karşımıza çıkmaktadır. Bu iyonların analizi analitik kimya da büyük bir rol oynamaktadır [41-45].

Eser element terimi;  $\mu\text{g g}^{-1}$  ya da  $\mu\text{g L}^{-1}$  düzeyindeki element derişimi olarak ifade edilir. Büyük miktarlarda ortam içinde bulunan eser elementlerin tayini için kullanılan terim ise; eser element tayini terimi şeklinde tanımlanır [46]. Çok küçük derişimler de bulunan eser elementleri analiz edilebilmesi için aletli analiz tekniklerini kullanabilir. Bu yöntemlerin başlıca problemleri, elementten elemente ve aletten alete olan problemlerdir. Bu yüzden analitin ortam içinde bulunduğu bileşimi tayin öncesinde iyi bilinmelidir. Aletli analiz teknikleri kullanıldığı zaman standart özelliklerine bağlı olarak; fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre ortam hazırlanmalıdır [46].

### 1.2. Nikel

Litosferin önemli elementlerinden ve ağır metallerinden biri olan nikel doğada genellikle demirle birlikte bulunur. Elektro kaplamada, paslanmaz ve alaşım çeliği üretiminde kullanılan nikel cevher şeklindedir. Nikelin diğer kullanım alanları ise; kimya endüstrisinde, mutfak aletlerinin yapımında, petrol endüstrisinde ve korozyona maruz kalmış hava, kara, deniz taşıtlarının parçalarının üretiminde kullanılır [47-48]. İnsanlar nikelin zararlarına sigara içilmesiyle, içme suyuyla, gıdaların tüketilmesi ve solunumla maruz kalabilirler. Vücudumuz için az miktarda nikel gerekli olsa da fazla bulunması ise sağlığımız için tehdit oluşturmaktadır [47-48]. Gıda olarak ise nikel ağır metali çikolatalarda, katı yağlarda çok düşük miktarlarda bulunduğu bilinmektedir. Tüketilen

sebzelerle birlikte kirli topraktan gelen nikelin vücuda alımı da fazlalaşacaktır. Ayrıca bitkiler nikeli toplamasıyla bilinir [47-48].

Nikelin fazla alınması aşağıdaki sağlık sıkıntılarına yol açabilir [47-48].

- Kalp rahatsızlıkları
- Astım, bronşit riskleri
- Solunum yetersizliği
- Gırtlak, burun, akciğer kanser oluşumunu arttırmak
- Nikel gazına maruz kalındığında baş dönmesi ve halsizlik
- Mücevherlerden kaynaklanan alerjik durumlarından dolayı da sağlık problemleri yaşanabilir.

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) nikel metal bileşenlerini grup 1’de (İnsanlar da kansere yol açtığına dair yeterli kanıt bulunan), nikeli grup 2B’de (İnsanlara kansere yol açma olasılığı bulunan) durum olarak listeye almıştır [47-48].

### 1.3. Ayırma ve Zenginleştirme

Eser element analizleri, analitik kimyanın en önemli meşguliyetlerinden biri halini almıştır. Çünkü teknolojinin gelişmesiyle beraber eser düzeydeki türlerin analizine olan ihtiyaç da artış göstermiştir. Ayrıca insan vücuduna olan etkilerinden çevre kirliliğine etkilerine kadar birçok alanda eser elementlerin tayini daha da çok önem kazanmıştır. Analitik kimyanın bu alanında çalışmaları gün geçtikçe hızlanarak devam etmektedir [49-52]. Eser elementlerin doğrudan tayinleri genelde zor olduğu için aletli analiz yöntemleri tercih edilir. Sadece düşük duyarlılıkta olduğu için değil analitin içinde bulunduğu matriks ile de ilgilidir. Öncelik olarak, eser element matriks ortamından ayrılmalı ve zenginleştirilmelidir [53].

### 1.4. Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element analizlerinde; analitin bulunduğu ortamın tayin için uygun olmaması ve analit miktarının aletin gözlenebilme sınırının altında olması sebebiyle zenginleştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulur [54].

Zenginleştirme eser elementi ayırarak ya da matriksi uzaklaştırarak yapılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesi ise matrikslerdeki minerallerin, toprakların ve alaşımların çok fazla element içermesinden kaynaklanır [55].

### 1.5. Sıvı Sıvı Ekstraksiyon

En eski yöntemlerden biri olan bu yöntem birbirini içersine karışmayan iki sıvıdan birinin diğerinin içersine geçmesini konu alan yöntemdir. Bu sıvılar çoğunlukla organik çözücü ve sudur. Sulu fazdaki eser elementler şelatları ve iyon kompleksleri durumunda organik faza alınır. İkinci durumda ise eser elementler sulu fazda bırakılıp ana bileşenin ortamdan uzaklaştırılması sağlanır. Bu seçeneklerden genellikle ilki daha çok tercih edilir. Seçimliliği sağlayan değişkenler ise ekstraksiyon işleminde ligand, sıcaklık, çözücü ve pH gibi etkenlerdir [56].

### 1.6. Katı Faz Ekstraksiyon

Katı faz ekstraksiyonu en çok tercih edilen zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Buna örnek olarak yaygın bir şekilde kullanılan düşük derişimli analitlerin zenginleştirilmesi verilebilir [57].

Bir katının veya sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişim durumuna adsorpsiyon adı verilir. Bu olay sıvı, gaz veya herhangi bir çözüten çözüne ait molekül veya iyonların katı madde yüzeyinde birikmesiyle meydana gelir [58].

Adsorplanan madde miktarı katı maddenin özelliklerine bağı olarak birbirinden ayrı farklılıklar göstermektedir. Adsorplanan maddeye; iyon çapı, elektriksel yük vs. gibi özellikler doğrudan etki eder. Bir başka adsorlamayı etkileyen parametreler ise iyonik şiddet, sıcaklık ve pH tır [59-63].

Adsorban seçilirken dikkat edilmesi gereken önemli bilgiler aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır;

- Kantitatif adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması
- Mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip olması
- Yüksek tutunma kapasitesine sahip olması

- Rejenere edilebilir olması
- Kinetik açıdan hızlı desorpsiyon ve adsorpsiyon mekanizması oluşumunu sağlaması
- Geniş pH aralığında çok sayıda analite seçimli olması

gibi özelliklerini taşıması gerekmektedir [64-66].

Katı faz ekstraksiyon birinin katı diğerinin sıvı olduğu fazlar arasındaki etkileşime dayanan ekstraksiyon yöntemidir. Bu yönüyle de sıvı-sıvı ekstraksiyona benzerlik gösterir. Katı faz ekstraksiyonu çoğunlukla sıvı haldeki analitleri tutan ve bir katı içeren kolon, diskten ya da kartuştan geçirilerek uygulanır [67].

### 1.7. Karbon Nanotüpler

Nanoteknolojinin en önemli konularından birisi de karbon nanotüplerdir. Teknolojinin hızla gelişmesiyle nanoteknolojiye olan ilgi daha da çok artmaktadır. Nanotüpler, nano parçacıklar ve ince filmler olarak elde edilen malzemeler, gösterdikleri ilginç fiziksel özellikler ve boyutların çok küçülmesi nedeniyle çok geniş bir şekilde kullanım alanı sunulmuştur [68]. Karbon sağlam yapılara sahip olmasından dolayı farklılık gösteren bir element çeşididir ve periyodik cetvelde elementler içerisinde sıfır boyuttan üç boyutuna kadar olan tek elementtir [69].

Karbon nanotüpler genel olarak, iç içe geçmiş tüp sayılarına göre tek duvarlı, çift duvarlı ve çok duvarlı olarak adlandırılır. Uzunlukları ve çapları üretim yöntemlerine göre değişmekle birlikte çap uzunluk oranı 100 ile 1000 nm (nanometre) arasında değişiklik göstermektedir [70]. Karbon nanotüpler sınıflandırma için genel olarak kendisini meydana getiren grafenin duvar sayısına bakılır. Çapı 0.7 ile 10 nm arasında değişen içi boş silindirik yapılar, gözlenebilenin çoğunun çapı 2 nm'nin altında olan nanotüplere tek duvarlı nanotüp denir. Çok duvarlı nanotüplerde ise ikiden fazla grafen çeperi bulunur. İç çapı 0.4 nm'ye kadar inebilmekte olup 5 nm'ye kadar da çıkabilmektedir. Dış çapları ise 15 nm civarındadır [71].

### 1.8. Karbon Nanotüpler ve Zenginleştirme Çalışmaları

Moghimi ve Abniki fluoksetin analitinin biyolojik örneklerden tayini için amin ile fonksiyonelleştirmiş karbon nanotüp kullanmışlardır. Ölçümler yüksek performanslı sıvı

kromatografisi ile yapılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı  $6 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulunmuştur [72]. Abniki ve Moghimi kitosan ile fonksiyonelleştirmiş manyetik karbon nanotüp sentezlemişlerdir ve bu sentezledikleri materyali bromkrezol yeşilinin katı faz ekstraksiyonunda kullanmışlardır. Ölçümler UV-Vis spektrofotometre ile yapılmıştır ve pH ekstraksiyon süresi, eluent hacmi gibi parametreler optimize edilmiştir [73].

Morales ve diğerleri çeşitli çevresel örneklerden kadmiyum tayini için silika kaplı tiyol ile fonksiyonelleştirilmiş manyetik çok duvarlı karbon nanotübün adsorban olarak kullanıldığı vorteks destekli katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Ölçümler grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir [74]. Zhou ve çalışma arkadaşları heterosiklik aromatik hidrokarbonların çevresel su örneklerinden tayini için poliamido amin dendimer ile modifiye edilmiş manyetik karbon nanotüplerinin adsorban olarak kullanıldığı bir manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir [75]. Iqbal ve arkadaşları elektronik atıklardan değerli metallerin katı faz ekstraksiyonu için manyetik çok duvarlı karbon nanotüpü adsorban olarak kullanmışlardır. Elüent olarak ise  $3 \text{ mol L}^{-1}$  nitrik asit kullanmışlardır [76].

## 1.9. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometresi yarı metal ve metallerin son zamanlar da ise ametallerin de eser seviyede tayinlerinin yapıldığı bir tekniktir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ilgili analit atomunun absorplayacağı dalga boyunda karakterize ışın yayan bir ışın kaynağı, ilgili dalga boyunda ölçmeyi sağlayan bir monokromatör, bir atomlaştırıcı, ışın şiddetinin ölçüldüğü detektör ve veri işleme kısmından meydana gelir [77].

### 1.9.1. Işın Kaynakları

Oyuk katot lambaları atomik absorpsiyon spektrometresinde yaygın olarak tercih edilen ışın kaynağıdır. Oyuk katot lambalar analit elementinden içerir. Oyuk katot lambalar içerisinde katot ve anot bulunduran silindirik bir tüp şeklindedir. Katot ve anot arasına 350 V ila 500 V' luk bir potansiyel uygulanır. Uygulanan potansiyel altında, tüpün içinde bulunan inert gaz atomları iyonize olur ve katoda doğru hareket ederler. İnert gaz iyonlarının kinetik enerjisi, metal atomlarının katot yüzeyinden gaz fazına iletilmesini

sağlayarak katota aktarılmasını sağlar. Bu metal atomları, diğer inert gaz iyonları ile çarpışır ve uyarılmış durumdaki metal atomlarını üretilmesini sağlar ve bu metal atomları temel enerji seviyelerine dönerken karakterize ışınlarını yayarlar [78].

### **1.9.2. Atomlaştırıcılar**

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde atomlaştırma, alevle veya elektrotermal atomlaştırma yöntemleriyle sağlanır. Her iki teknikte de analit atomlarını gaz fazına geçirilmesini sağlamak amacıyla termal enerjiden faydalanılır. Atomlaştırma sırasında gaz fazına geçirilen türde ilgilenilen atomların yüzdesine atomlaştırma verimliliği adı verilir. Atomlaştırma verimliliği, atomik absorpsiyon spektrometresinin duyarlılığını etkileyen önemli faktörlerden biridir [79].

Serbest atomların elde edilmesi için sıklıkla kullanılan yöntemlerden birisi de alev ile atomlaştırma tekniğidir. Alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinde analit öncelikle uygun bir çözücü içinde çözülür. Ardından analit içeren çözelti bir aerosole dönüştürülerek aleve geçirilir. Alev atomlaştırıcı bir brülör ve nebulizörden oluşur. Nebulizör, numune çözeltisini aerosole dönüştürmek için kullanılır. Bu adım analiti içeren numunenin bir kanaldan yakıt ve oksidanın bulunduğu bir odaya gönderilmesiyle gerçekleştirilir [80].

### **1.9.3. Monokromatörler**

Monokromatörlerin görevi spektrometrelerde gelen ve geçirilen ışının spektral hatlarına ayırmak veya diğer hatlardan analiz hattını ayırmaktır. Bu sebeple atomik absorpsiyon spektrometrelerinde prizma veya optik ağ içeren monokromatörler kullanılmaktadır [81].

### **1.9.4. Detektörler**

Atomik absorpsiyon spektrometresinde detektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesini sağlar ve detektörlerle ışık şiddeti elektrik sinyaline çevrilir. Atomik absorpsiyon spektrometresinde detektör olarak sıklıkla foto çoğaltıcı tüpler kullanılmakla birlikte foto çoğaltıcı tüpler bir katot, bir anot ve elektrotlardan meydana gelmektedir [82].

## 2. BÖLÜM

### YÖNTEM VE MATERYAL

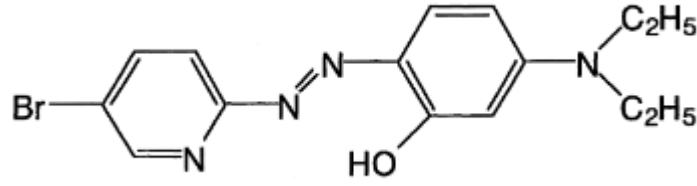
#### 2.1. Kullanılan Aletler

Analytik Jena contrAA 800 atomik absorpsiyon spektrometresi, sürekli ışın kaynağı ile hava-asetilen gazı karışımı kullanılarak hem optimizasyon aşamaları hem de gerçek numune aşamalarındaki ölçümler için kullanılmıştır. Asetilen ve hava akış hızı  $55 \text{ L s}^{-1}$  and  $500 \text{ L s}^{-1}$  olarak dalga boyu ve silit aralığı  $232 \text{ nm}$  ve  $0.5 \text{ nm}$  olarak ayarlanmıştır.

Tüm pH ölçümleri ve ayarlamaları için WTW 3110 model cam elektrotlu dijital pH metre kullanıldı. Weightlab WN-V 2800 vorteks cihazı, adsorpsiyon ve desorpsiyon aşamalarında kullanıldı. Görüntüleri taramak için, Zeiss LEO 440 SEM taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Yapıları aydınlatmak için, Perkin-Elmer Spectrum 400 Fourier Dönüşümü FT-IR spektrometresi kullanıldı.

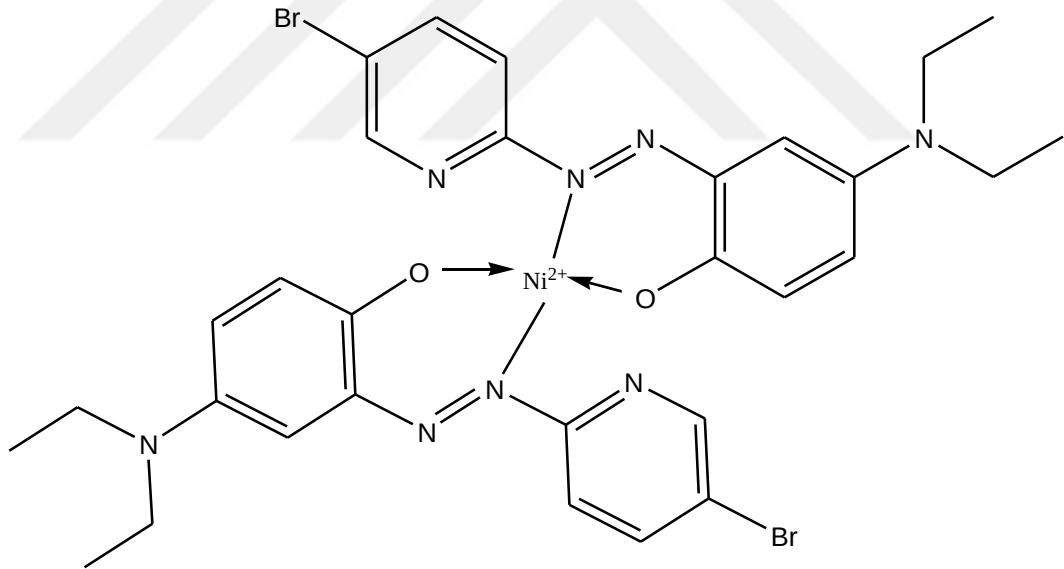
#### 2.2. Materyal

Çalışma boyunca kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Ters osmos sistemi ile elde edilen saf su, Millipore Milli-Q Direct 18'den ( $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , Millipore Corp, Bedford, MA, ABD) sağlandı. Çalışma boyunca stok çözelti olarak  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  nikel standardı kullanıldı. MWCNT, 2-(5-Bromo-2-pridilazo)-5-(dietilamino) fenol (Br-PADAP) (Şekil 2.1) , amonyak ( $\text{NH}_3$ ), nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) ve etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) Sigma-Aldrich'ten (St. Louis MO, ABD) temin edildi. Demir (III) klorür heksahidrat ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), demir (II) sülfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) Merck firmasından (Darmstadt, Almanya) temin edildi. 2-(5-Bromo-2-pridilazo)-5-(dietilamino) fenol (Br-PADAP)-Ni şelat yapısı Şekil 2.2' de verilmiştir.



Şekil 2.1. 2-(5-Bromo-2-pyridilazo)-5-(diethylamino) fenol (Br-PADAP) [82]

TMDA-64.2 ve TMDA-53.3 sertifikalı su referans malzemeleri National Water Research Centre (Ontario, Canada) tarafından sağlandı. pH ayarlamaları için fosfat ve asetat tampon çözeltileri kullanıldı.



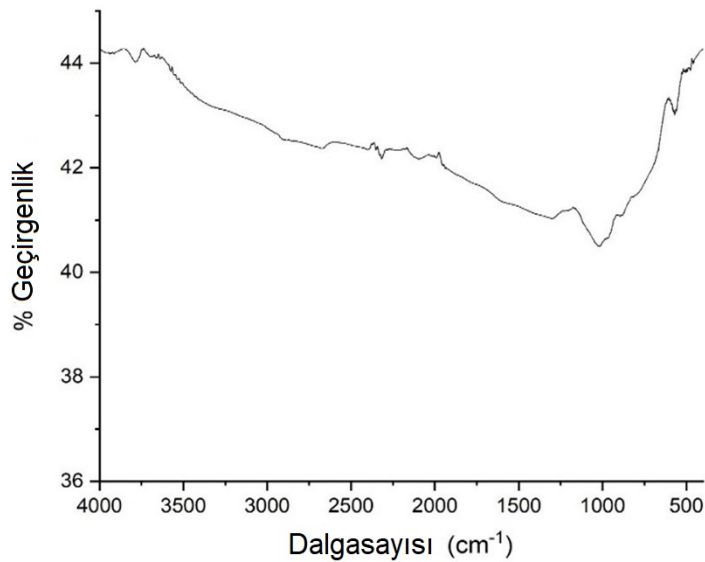
Şekil 2.2. 2-(5-Bromo-2-pyridilazo)-5-(diethylamino) fenol (Br-PADAP)-Ni şelat yapısı [83]

### 2.3. mMWCNT Sentezi ve Karakterizasyonu

mMWCNT sentezi, argon gazı atmosferinde gerçekleştirildi. İlk olarak, 1.41 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 0.76 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 50 mL ters osmos sistemi ile elde edilen saf su içinde çözüldürüldü ve 100 mL'lik bir şişeye aktarıldı. Ardından bu karışım, 80 °C'de çalışan bir karıştırıcıda 30 dakika karıştırıldı. Bu aşamada, ortama MWCNT ilave edildi ve 30

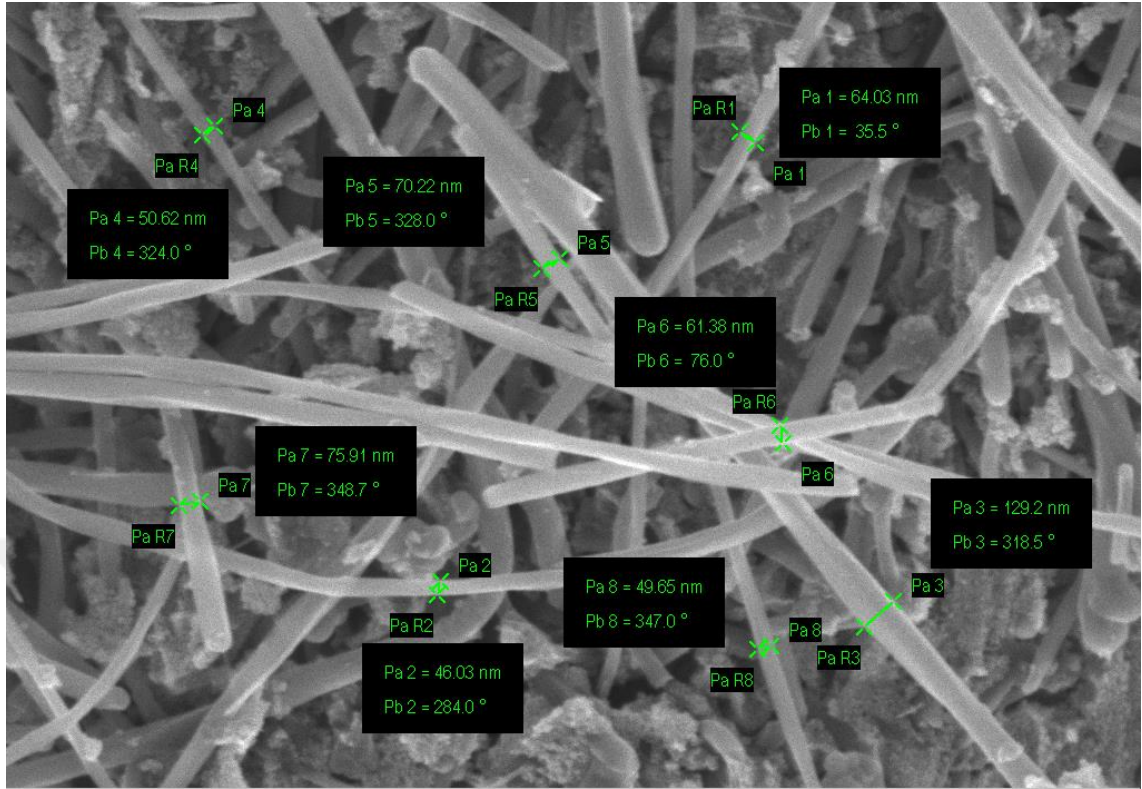
dakika daha karıştırıldı. Daha sonra ortama 20 mL amonyak eklendi ve siyah bir çökelti oluşumu ile mMWCNT sentezlendi. Karışım 24 saat daha karıştırıldı ve sonra bir neodinyum mıknatıs yardımıyla şişeden dekante edildi. Daha sonra sırasıyla ters osmos sistemi ile elde edilen saf su ve etanol ile yıkandı ve kuruması için 24 saat 80°C'de etüvde tutuldu [83].

mMWCNT malzemesinin karakterizasyonu FT-IR ve SEM yöntemleri ile yapılmıştır. IR spektrumları Şekil 2.3' de gösterildiği gibidir ve 550  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen tepe noktasının Fe-O bağlarına ait olduğu düşünülmektedir. 2700  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen tepe noktasının simetrik C-H gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. 1023  $\text{cm}^{-1}$  civarından gözlenen pik ise, C-O bağları ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 2.3. mMWCNT'nin FT-IR Spektrumu

SEM görüntüleri Şekil 2.4' de gösterildiği gibidir. MWCNT'nin yüzeyinin demir oksit parçacıkları ile başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir. MWCNT'nin tüp benzeri yapısı ve bu nanotüpler arasında kaba küresel yapı içinde dağılmış manyetik parçacıklar görülmektedir. Bu durumda MWCNT'nin manyetik özelliğini artıran bir durum olarak değerlendirilmektedir.



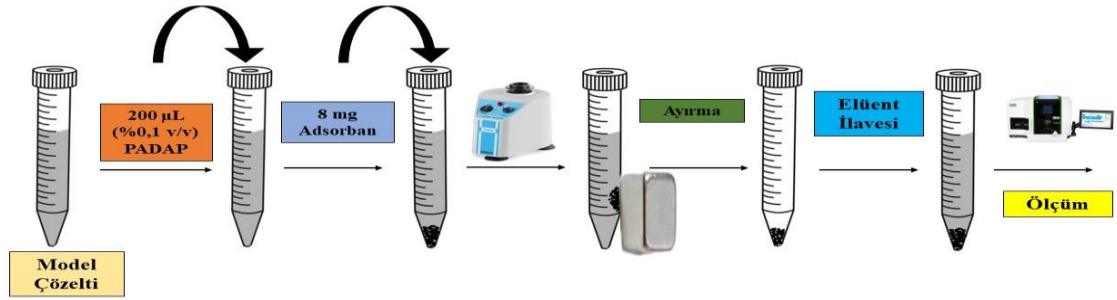
Şekil 2.4. mMWCNT'nin SEM Görüntüsü

## 2.4. Yöntem

Gerçek örneklerden önce model çözeltiler üzerinde çalışılarak yöntem optimize edilmiştir (Şekil 2.5). 50 mL'lik bir konik tüp içine belirli bir miktarda nikel standardı alınarak pH 8.0 değerine tamponlanan 10 mL'lik bir model çözelti hazırlanmıştır. Bu model çözeltiye 200  $\mu$ L (%0.1 v/v) Br-PADAP eklenmiş ve kompleksin oluşması için beş dakika beklenmiştir. Daha sonra çözeltiye 8 mg mMWCNT ilave edilip çözelti üç dakika vortekslenmiştir. Bu aşamadan sonra harici bir mıknatıs yardımıyla adsorban tüpün dibinde toplanmış ve atık kısım dökülmüştür. Daha sonra adsorbana 4 mL 1 M  $\text{HNO}_3$  ilave edilmiş ve tekrar üç dakika vortekslenmiştir. Bu adımda, analit tekrar çözücü fazına ekstrakte edilmiştir. Ölçümler Analitik Jena contrAA 800 atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılmıştır.



Şekil 2.5. Katı faz mikroekstraksiyon çalışmaları



Şekil 2.6. Geliştirilen Yöntemin Şematik Gösterimi

## 2.5. Örnek Hazırlama

Tütün numuneleri Kayseri'deki yerel marketlerden alınmıştır. Tütün numuneleri tayin önce çözündürülmüştür. Belirli miktarda tütün numunesi bir behere konulup 10 mL konsantre  $\text{HNO}_3$  ilave edilip kuruyana kadar ısıtılmıştır. Beherin dibinde kalan katıya bu defa 5 mL  $\text{HNO}_3$  ve 5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklenerek tekrar kuruyana kadar ısıtılmıştır. Bu aşamadan

sonra beherdeki kalıntıya ters osmos sistemi ile elde edilen saf su ilave edilip filtre kağıdından süzölmüştür. Daha sonra geliştirilen yöntem uygulanmıştır.

Geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yöntemi doğal su numunelerine ise doğrudan uygulanmıştır.



### **3. BÖLÜM**

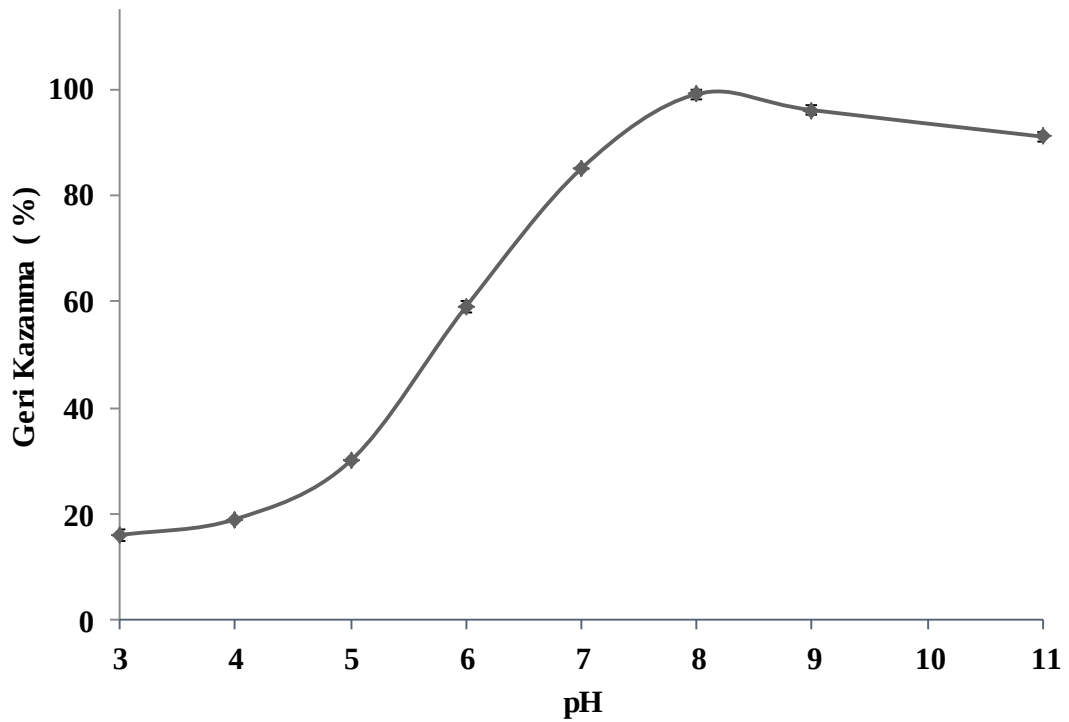
#### **BULGULAR**

Bu çalışmada tütün örnekleri üzerinde Ni (II) iyonlarının 2-(5-bromo-2-piridilzo)-5-dietilamino-fenol ile kompleks haline getirilip manyetik karbon nanotüp ile ekstraksiyon yapılarak çeşitli gerçek örneklerden tayin edilmiştir. Yöntemin geri kazanması üzerinde etkili olan başta pH olmak üzere adsorban miktarı, elüent türü ve hacmi, örnek hacmi ve matriks etkileri gibi değişkenler optimize edilip Ni (II) iyonlarının ölçümleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir.

#### **3.1. Optimizasyon Çalışmaları**

##### **3.1.1. Geri Kazanma Üzerine pH Etkisi**

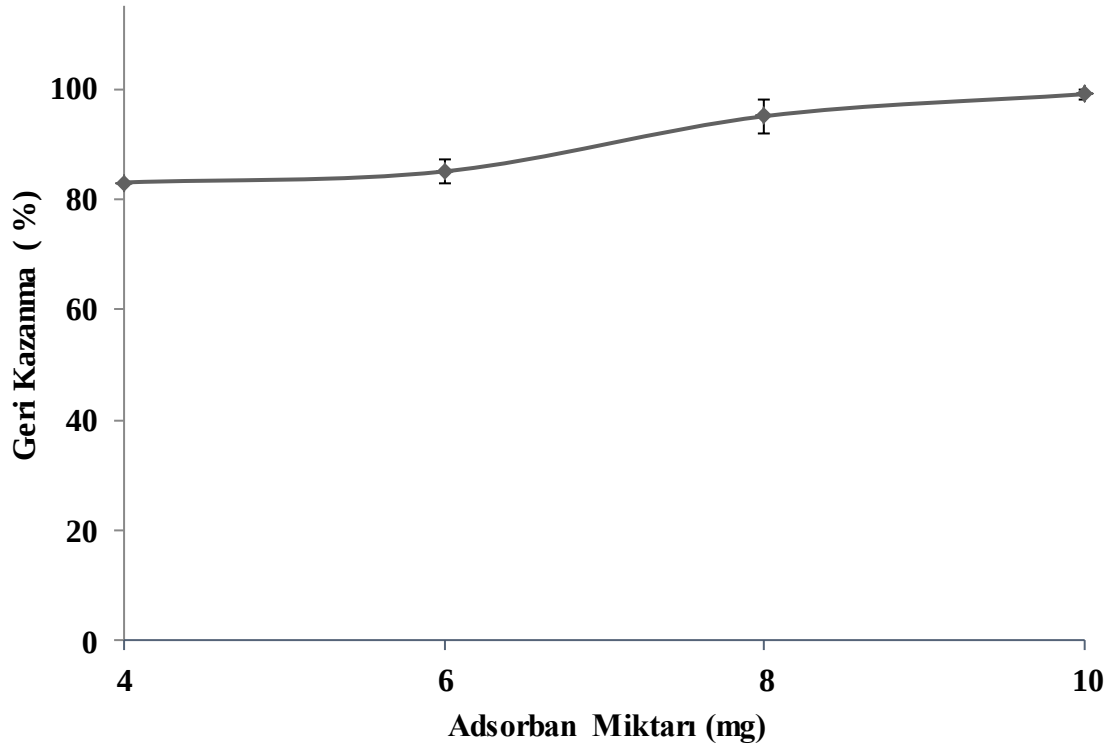
Organik veya inorganik analitlerin adsorban yüzeyine bağlanması ve ayrılması açısından ortamın pH'ı oldukça önemlidir [84-89]. Model çözelti ortamı pH 3.0 ile pH 11.0 arasında değişen değerlerde tamponlanarak optimize edilmiştir (Şekil 3.1). Geri kazanma verimleri, üç paralel ölçümün ortalaması alınarak yapılmıştır. pH 8.0 ve 9.0'da kantitatif geri kazanma verimi gözlemlendi ve çalışmanın geri kalanında ortamın pH'ı 8.0'e ayarlanıp devam edildi. Nikel (II)–Br-PADAP şelatlarının mMWCNT üzerinde adsorpsiyonu, mMWCNT ve nikel (II) Br-PADAP şelatlarının yüzeyinin fiziksel etkileşimleri ile ilgilidir.



Şekil 3.1. Yöntemin Geri Kazanımına pH'nın Etkisi (N=3)

### 3.1.2. mMWCNT miktarının etkileri

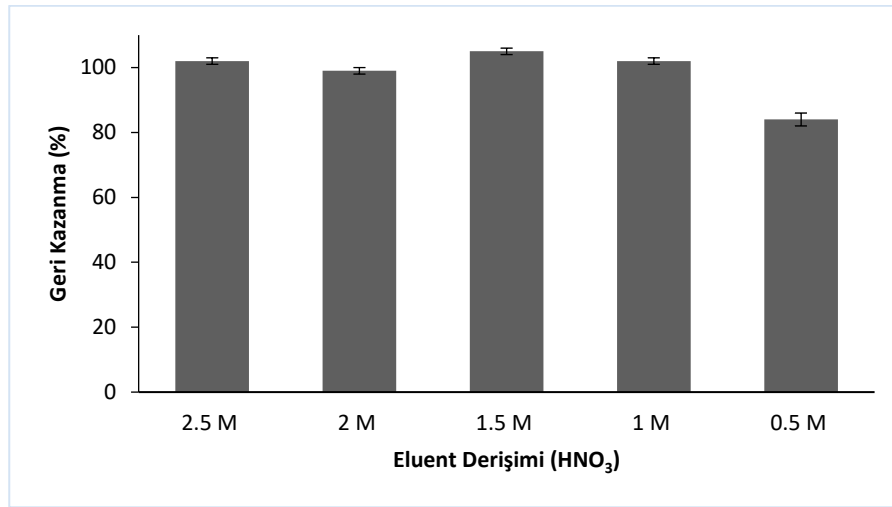
Kantitatif adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri için adsorban miktarının seçimi önemlidir ve gerekli miktarda adsorban kullanılmalıdır [88-91]. Bu kapsamda pH 8.0 tamponlu ortamda 4 mg ile 10 mg arasında değişen miktarlarda mMWCNT alınarak yöntemin geri kazanma etkinliği araştırıldı (Şekil 3.2). Çalışma sonucunda 8 mg ve 10 mg adsorban varlığında kantitatif geri kazanım gözlenirken, 4 mg ve 6 mg adsorban kullanıldığında geri kazanım verimliliğinde düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 3.2. Adsorban Miktarının Yöntemin Geri Kazanma Verimi Üzerine Etkisi (N=3)

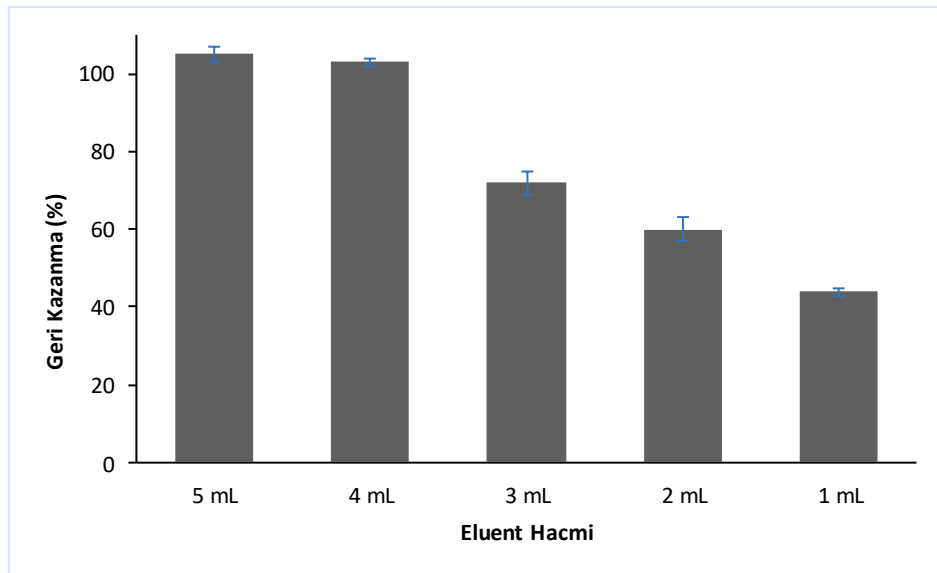
### 3.1.3. Elüent Değişimi ve Hacminin Etkileri

Ekstraksiyon çalışmalarında, analitlerin adsorban yüzeyinden elüent faza aktarılması ve adsorban yüzeyine bağlanması oldukça önemlidir. Bu bağlamda, inorganik ve organik analitler için farklı adsorbanlar ile farklı çözücüler kullanılabilir. Bu çalışmada, pH 8.0 de 8 mg mMWCNT varlığında adsorban yüzeyindeki nikel iyonlarını desorbe etmek için 0.5 M ile 2.5 M arasında değişen konsantrasyonlarda  $\text{HNO}_3$  kullanılmıştır (Şekil 3.3). Kantitatif geri kazanımın sağlandığı en düşük elüent konsantrasyonu olan 1 M  $\text{HNO}_3$  seçilmiş ve yöntemin geri kalanında bu derişimdeki elüent kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Elüent Derişiminin Yöntemin Geri Kazanma Verimi Üzerine Etkileri (N=3)

Ekstraksiyon çalışmalarında elüent hacmi de oldukça önemli bir parametredir. Çünkü daha düşük elüent hacmi, analitleri daha küçük hacimlerde biriktirecek ve daha yüksek bir zenginleştirme faktörü sağlayacaktır. Bu bağlamda, pH 8.0 tamponlu bir ortamda 8 mg adsorban varlığında 1 mL ile 5 mL arasında değişen hacimlerde 1 M HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır (Şekil 3.4). Çalışma sonucunda 4 mL ve üzeri hacimlerde kantitatif geri kazanma verimleri elde edilmiş ve daha sonraki çalışmalar için 4 mL 1 M HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır.



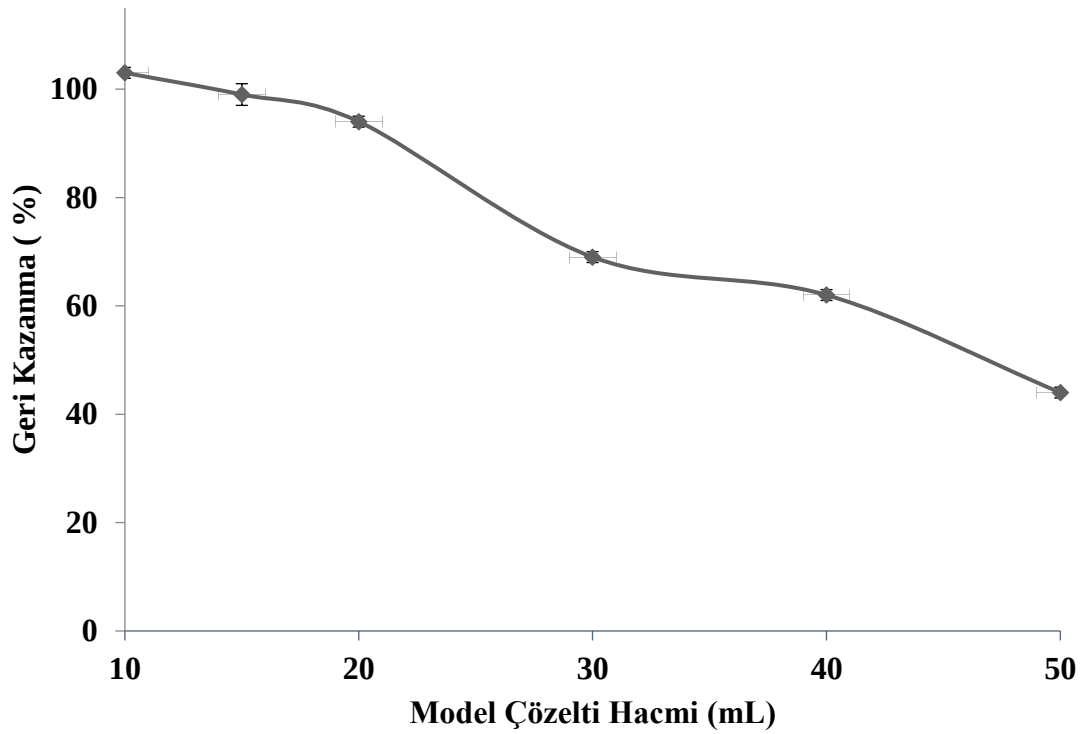
Şekil 3.4. Elüent Hacminin Yöntemin Geri Kazanımı Üzerine Etkileri (N=3)

#### 3.1.4. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Süresi

Analitlerin adsorban yüzeyine tutunması ve yüzeyden ayrılması için bir etki gereklidir. Bu çalışmada bu etki vorteks ile sağlanmıştır. 8 mg mMWCNT varlığında analit, pH 8.0 değerine tamponlanmış ve daha sonra 1 M HNO<sub>3</sub> ile desorbe edilmiş model çözeltide adsorblanırken ve desorbe edilirken, 1 ila 5 dakikalık sürelerde vorteks kullanılmıştır. Hem adsorpsiyon, hem de desorpsiyon işlemlerinde kantitatif geri kazanma sonuçları için 3 dakikalık vorteks yeterli olmuş ve 3 dakikalık vorteks süresi ile çalışmaya devam edilmiştir.

#### 3.1.5. Örnek Hacminin Etkisi

Yüksek bir zenginleştirme faktörünün elde edilmesi açısından yüksek numune hacmi ve düşük son hacim oldukça önemlidir [92-95]. Bu kapsamda pH 8.0 tamponlu ortamda 8 mg mMWCNT varlığında 10 mL ile 50 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler oluşturulmuş ve yöntem uygulanmıştır (Şekil 3.5). Elde edilen veriler sonucunda 10 mL ve 20 mL hacimlerinde kantitatif geri kazanım değerleri elde edilirken, 20 mL sonrasında hacimlerde doğrusal bir azalma gözlemlendi. Çalışmanın geri kalanında model çözelti 20 mL hacimde çalışılmıştır.



Şekil 3.5. Model Çözelti Hacminin Yöntemin Geri Kazanımı Üzerine Etkisi (N=3)

### 3.1.6. Matriks Etkileri

Girişim yapan iyonlar eser düzeyde elementlerin tayininde bir problemdir ve bu problem ayırma ile aşılabılır. Alkali ve toprak alkali elementler, gerçek örneklerde en yaygın girişim türleridir. Bu türler genellikle analitlerin sinyalleri üzerinde azaltıcı veya artırıcı bir etkiye sahiptir [96-101]. Bu kapsamda, gerçek örneklerde bulunması olağan türler farklı konsantrasyonlar da model çözeltilere eklenmiş ve bu türlerin varlığında ekstraksiyon etkinliği test edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.1'de gösterildiği gibidir ve kayda değer bir olumsuz etki tespit edilmemiştir. Tablo 3.1'de belirtildiği gibi, geçiş metal iyonları için üst sınırlar, bunların Br-PADAP ile kompleksleşmesinden dolayı çok düşüktür. Bu çalışmada çalışılan koşullar diğer geçiş metalleri için optimize edilecekse, sunulan sistemde onlar için nicel geri kazanımlar elde edilebilir.

Tablo 3.1. Yöntemin Geri Kazanma Verimi Üzerine Matriks Etkileri (N=3)

| İyon                          | Eklenen Bileşik                      | Derişim (mg L <sup>-1</sup> ) | % Geri Kazanma |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|----------------|
| Na <sup>+</sup>               | NaCl                                 | 2500                          | 99 ± 1         |
| K <sup>+</sup>                | KCl                                  | 3000                          | 102 ± 1        |
| Ca <sup>2+</sup>              | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | 2500                          | 105 ± 1        |
| Mg <sup>2+</sup>              | MgCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O | 250                           | 107 ± 2        |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | NH <sub>4</sub> Cl                   | 2500                          | 99 ± 1         |
| Fe <sup>3+</sup>              | FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O | 5                             | 95 ± 1         |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | NaNO <sub>3</sub>                    | 1000                          | 103 ± 2        |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>      | 2500                          | 90 ± 3         |
| Cl <sup>-</sup>               | KCl                                  | 3000                          | 102 ± 1        |

### 3.2. Analitik Performans

Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve zenginleştirme faktörü (PF) gibi analitik parametreler değerlendirildi. Bu parametreleri belirlemek için optimum koşullar altında birçok deney yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin oluşturmak için standart konsantrasyonlar da çözeltiler hazırlanmış ve ölçümleri yapılmıştır. Model çözelti hacmi ekstraksiyon sonrası son hacme bölünerek zenginleştirme faktörü beş kat olarak belirlendi. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 3 S<sub>b</sub>/m ve 10 S<sub>b</sub>/m formülüyle sırasıyla 7.3 µg L<sup>-1</sup>, 24.4 µg L<sup>-1</sup> ile belirlendi. Burada S<sub>b</sub>, on kör çözeltinin standart sapması ve m, kalibrasyon eğrisinin eğimini ifade etmektedir.

### 3.3. Yöntemin Doğruluğu

Yöntem, ekleme-geri kazanma yöntemi ve sertifikalı referans malzemeler ile doğrulanmıştır. Ekleme-geri kazanma çalışmalarında musluk suyu ve baraj suyu olmak üzere iki farklı su numunesi kullanılırken (Tablo 3.2), sertifikalı referans malzeme olarak TMDA - 53.3 ve TMDA - 64.3 (Tablo 3.3) su numuneleri kullanılmıştır. Ekleme geri kazanma çalışmaları ve sertifikalı referans malzemeler ile elde edilen sonuçlar yöntemi doğrular niteliktedir.

Tablo 3.2. Ekleme-Geri Kazanma Çalışmaları (N=3)

| Örnek              | Eklenen, $\mu\text{g mL}^{-1}$ | Bulunan, $\mu\text{g mL}^{-1}$ | Geri Kazanma, % |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| <b>Musluk Suyu</b> | 0                              | GSA                            | -               |
|                    | 0.25                           | $0.26 \pm 0.01^a$              | $104 \pm 4$     |
|                    | 0.5                            | $0.54 \pm 0.02$                | $108 \pm 4$     |
| <b>Baraj Suyu</b>  | 0                              | GSA                            | -               |
|                    | 0.25                           | $0.25 \pm 0.01$                | $100 \pm 4$     |
|                    | 0.5                            | $0.53 \pm 0.01$                | $106 \pm 2$     |

GSA: Gözlenebilme Sınırının Altında

\*Ortalama  $\pm$  standart sapma

Tablo 3.3. Yöntemin Doğrulanması İçin Sertifikalı Referans Madde Analizi (N=3)

| Sertifikalı Referans Madde | Derişim ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Bulunan ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Geri Kazanma, % |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| <b>TMDA - 53.3</b>         | 0.311                          | $0.279 \pm 0.02^*$             | $90 \pm 6$      |
| <b>TMDA - 64.3</b>         | 0.251                          | $0.246 \pm 0.04$               | $98 \pm 4$      |

\*Ortalama  $\pm$  standart sapma

### 3.4. Yöntemin Tütün Örneklerine Uygulanması

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi Bölüm 2.6 'da verilen çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra üç farklı tütün örneğinin nikel içeriğinin tayininde kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.4 'de verilmiştir.

Tablo 3.4. Bazı Tütün Örneklerinin Nikel İçeriği (N=3)

| Örnek     | Değişim, $\mu\text{g g}^{-1}$ |
|-----------|-------------------------------|
| Tütün I   | $0.32 \pm 0.03^*$             |
| Tütün II  | $0.41 \pm 0.05$               |
| Tütün III | $0.40 \pm 0.04$               |

\*Ortalama  $\pm$  standart sapım

## 4. BÖLÜM

### TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

#### 4.1. Tartışma

Bu çalışmada, bazı su ve tütün numunelerinden nikelin ayrılması, zenginleştirilmesi ve tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi kullanılarak vorteks destekli katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde adsorban olarak manyetik çok duvarlı karbon nanotüp kullanılmıştır. Vorteks, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerini sağlamak ve ekstraksiyon verimini artırmak için kullanılmıştır. Geliştirilen bu yöntem, deneysel adımlarda kolaylık ve hız sunmaktadır. Ek olarak, bu yöntemde ucuz olan ve çevreye zararı az olan çözücüler kullanılmaktadır. Ayrıca manyetik çok duvarlı karbon nanotüp ile santrifüjlemeye gerek kalmadan neodimyum mıknatıs yardımıyla ayırma işlemi gerçekleştirilir. Ayrıca, bu yöntem literatürdeki diğer yöntemlerle performans açısından karşılaştırılabilir niteliktedir (Tablo 4.1). Sunulan yöntemin ana sınırlaması, düşük zenginleştirme faktörüdür. Geliştirilen yöntemin parametreleri ile ilgili optimizasyonları aşağıda tartışılmıştır.

İlk olarak kantitatif geri kazanma verimi üzerine en etkili değişkenlerden biri olan ortamın pH değeri farklı değerlere tamponlanarak incelenmiştir. Bu bağlamda, ortam farklı tamponlar kullanılarak pH 3.0 ile pH 11 değerleri arasında tamponlanarak geri kazanma verimi etkinliği incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda pH 8.0 ve pH 9.0 değerlerinde kantitatif geri kazanma verimi gözlenmiştir.

Ortamın pH değeri 8.0 değerine tamponlandıktan sonra bir diğer değişken olan adsorban miktarı optimize edilmiştir. Bu bağlamda, bu çalışmada adsorban olarak kullanılan çok duvarlı manyetik karbon nanotüpten 4 mg ile 10 mg arasında değişen miktarlarda alınarak geri kazanma verimi etkinliği incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda 4 mg ile 6 mg manyetik çok duvarlı karbon nanotüp kullanıldığında kantitatif geri kazanma elde edilmezken 8 mg ile 10 mg manyetik çok duvarlı karbon nanotüp kullanıldığında kantitatif geri kazanma verimleri elde edilmiştir. Bir diğer değişken ise elüent derişimi ve

hacmidir. Öncelikle pH 8.0 değerine tamponlanıp 8 mg adsorban ilave edilen model çözeltide elüent derişimi taranmıştır. Bu değişkenin optimizasyonu için 2.5 M ile 0.5 M arasındaki değişen derişimlerde nitrik asit elüent olarak kullanılmıştır. Yeşil kimya prensiplerince daha az atık oluşturmak amacıyla kantitatif geri kazanmanın sağlandığı 1 M nitrik asit elüent olarak kullanılmıştır.

Elüent hacmi ise zenginleştirme faktörünün yüksek olması açısından önem teşkil etmektedir. Bu bağlamda 1 mL ile 5 mL arasında değişen hacimlerde 1 M nitrik asit kullanılarak bu parametre optimize edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda 4 mL ve daha yüksek hacimlerde 1 M nitrik asit varlığında kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir.

Örnek hacmi de zenginleştirme faktörünü doğrudan etkileyen parametrelerden birisidir. Bu amaçla pH 8.0 'e tamponlanmış 8 mg manyetik çok duvarlı karbon nanotüp bulunduran model çözeltinin hacmi 10 mL ile 50 mL arasında araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda 10 ml ve 20 ml model çözeltilerden kantitatif ayrılma sağlanırken daha yüksek hacimlerde ise geri kazanma veriminde bir düşüş gözlenmiştir.

Gerçek örnek ortamında bulunabilecek olası anyon ve katyonlar optimize edilen yöntemde farklı derişimlerde ortama ilave edilerek bu türlerin varlığında geri kazanma değerleri incelenmiştir ve bu türlerin varlığında kayda değer olumsuz bir girişim etkisi saptanmamıştır.

Yöntem sertifikalı su referans maddeleriyle (TMDA-53.3 ve TMDA-64.3) ile doğrulanmıştır. Ayrıca yöntem çeşitli su numunelerine ekleme-geri kazanma yöntemleriyle de doğrulanmıştır ve bütün örneklerinin nikel içeriğine uygulanmıştır.

Tablo 4.1: Mevcut Yöntemin Literatürdeki Diğer Yöntemlerde Karşılaştırılması

| <b>Tayin Tekniği</b>                                        | <b>Zenginleştirme yöntemi</b>                          | <b>Zenginleştirme Faktörü</b> | <b>Gerçek Örnek</b>           | <b>% Bağlı Standart Sapma</b> | <b>LOD, <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b> | <b>Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri (dakika)</b> | <b>Referans</b> |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------|
| Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi                    | Manyetik Dağıtıcı Mikro-Katı Faz Ekstraksiyon          | 40                            | Gıda Örnekleri                | 3.7                           | 1.3                                         | 4                                                   | [102]           |
| Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi                    | Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon                         | 100                           | Meşrubat ve Baharat Örnekleri | 1.9                           | 1.2                                         | 5                                                   | [103]           |
| Atom Tuzaklamalı - Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi | Ultrason Destekli Katı-Sıvı Faz Ekstraksiyon           | 50                            | Petrokimyasal Atık Su Örneği  | 2.1                           | 30                                          | -                                                   | [104]           |
| Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi                    | Dağıtıcı-Katı Faz Ekstraksiyon                         | 50                            | Su ve Gıda Örnekleri          | 2.5                           | 0.7                                         | -                                                   | [105]           |
| Grafit Fırınlı - Atomik absorpsiyon spektrometresi          | Ultrason Destekli Dağıtıcı Mikro-Katı Faz Ekstraksiyon | 35                            | Toprak ve Sediment Örnekleri  | -                             | 0.26                                        | -                                                   | [106]           |
| Flame Atomic Absorption Spectrometry                        | Katı Faz Ekstraksiyon                                  | 96.5                          | Gıda Örnekleri                | 5.35                          | 0.59                                        | -                                                   | [107]           |
| Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi                    | Dağıtıcı Katı Faz Ekstraksiyon                         | 20                            | Su Örnekleri                  | 2.7                           | 1.7                                         | -                                                   | [108]           |
| Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi                    | Manyetik Katı Faz Ekstaksiyon                          | 5                             | Su ve Gıda Örnekleri          | 2.3                           | 7.3                                         | 6                                                   | Bu çalışma      |

#### 4.2. Sonuç ve Öneriler

Çalışmanın bir sonucu olarak Nikelin Br-PADAP şelatları olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için mMWCNT leri kullanılan katı faz ekstraksiyonu geliştirilmiştir. pH, adsorban miktarı, eluent tipi ve hacmi optimize edildikten sonra tütün ve su numulerinde Ni tayini için yöntem uygulanmıştır. Ayrıca FAAS yani alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçümleri gerçekleştirilen bu yöntem cihazın kullanımının yaygın kullanılması sebebiyle bu açıdan da bir avantaj sağlamaktadır.

#### **Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar;**

Soylak, M. Sevicin, AO. Uzcan, F. Preconcentration of Nickel by Magnetic Solid-Phase Extraction (MSPE) as the 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylamino-Phenol (PADAP) Chelate upon Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) with Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), *Analytical Letters* (2022). <https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2046770> **basımdadır.**

## KAYNAKÇA

1. Barreto, J. A., Dos, R., Assis, S., Cassella, R. J., Lemos. V. A., 2019. A novel strategy based on in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of nickel in chocolate samples. **Talanta**, 193:23–8.
2. Kartoglu, B., Tezgit, E., Yigit, A., Zaman, B. T., Bakirdere, E. G., Bakirdere. S., 2021. Determination of trace nickel after complexation with a schiff base by switchable solvent–liquid phase microextraction (SS-LPME) and flame atomic absorption spectrometry (FAAS). **Analytical Letters**, 55: (7), 1017–1026.
3. Mutlu, T., 2021. Heavy metal concentrations in the edible tissues of some commercial fishes caught along the Eastern Black Sea coast of Turkey and the health risk assessment. **Spectroscopy Letters**, 54 (6):437–45.
4. Uluozlu, O. D., Tuzen, M., Mendil, D., Soylak, M., 2009. Assessment of trace element contents of chicken products from Turkey. **Journal of Hazardous Materials**, 163 (2–3):982–7.
5. Bahrami, M., Shabani, A. M. H., Dadfarnia, S., Moghadam, M. R., Baneshi. M., 2021. Experimental design optimization of supramolecular dispersive liquid–liquid microextraction of nickel and its spectrophotometric determination. **Journal of Analytical Chemistry**, 76 (4): 442–51.
6. Buyukpinar, C., Yazıcı, E., San, N., Komesli, O. T., Bakirdere, S., 2021. Determination of nickel in daphne tea extract and lake water samples by flame atomic absorption spectrophotometry with a zirconium-coated T-shaped slotted quartz tube-atom trap and photochemical vapor generation sample introduction. **Environmental Monitoring and Assessment**, 193 (10):627
7. Soukal, J., Musil, S., 2022. Detailed evaluation of conditions of photochemical vapor generation for sensitive determination of nickel in water samples by ICP-MS detection. **Microchemical Journal**, 172:106963.
8. Spirc, Z., Stafilov, T., Kusan, V., Baceva, K., 2013. the study on air pollution with nickel and vanadium in croatia by using moss biomonitoring and ICP-AES. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 91 (4):481–7.
9. Erbas, Z., Soylak, M., Yilmaz, E., Dogan. M., 2019. Deep eutectic solvent based liquid phase microextraction of nickel at trace level as its diethyldithiocarbamate chelate from environmental samples. **Microchemical Journal**, 145:745–50.

10. Al-Kinani, E. M., Al-Behadili, M. B., Eftekhari, M., Gheibi, M., 2021. Dispersive solid phase extraction of  $\text{Ni}^{2+}$  using graphene oxide-polyethylenimine nanocomposite as an efficient adsorbent in different real samples; Response surface methodology based on central composite design optimisation. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**.
11. Rezaee, M., Khalilian, F., Khodaverdi, H., Pourjavid, M. R., 2021. Graphite furnace atomic absorption spectrometry determination of trace amounts of nickel in water samples after homogeneous liquid-liquid microextraction via flotation assistance. **Journal of Water Chemistry and Technology**, 43:139–44.
12. Tirpak, F., Halo, M. Jr., Tokarova, K., Binkowski, L. J., Vasicek, J., Svoradova, A., BłaszczykAltman, M., Kovacik, A., Tvrda, E., Chrenek, P., 2021. Composition of stallion seminal plasma and its impact on oxidative stress markers and spermatozoa quality. **Life**, 11 (11):1238.
13. Soukal, J., Musil, S., 2022. Detailed evaluation of conditions of photochemical vapor generation for sensitive determination of nickel in water samples by ICP-MS detection. **Microchemical Journal**, 172:106963.
14. Elci, L., Soylak, M., Uzun, A., Buyukpatir, E., Dogan, M., 2000. Determination of trace impurities in some nickel compounds by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction using amberlite XAD-16 resin. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 368:358–61.
15. Łukomska, A., Wiśniewska, A., Dąbrowski, Z., Kolasa, D., Luchcińska, S., Domańska, U. 2021. Separation of cobalt, lithium and nickel from the “black mass” of waste Li-ion batteries by ionic liquids, DESs and organophosphorous-based acids extraction. **Journal of Molecular Liquids**, 343: 117694.
16. Kolarova, N., Napiorkowski, P., 2021. Trace elements in aquatic environment. Origin, distribution, assessment and toxicity effect for the aquatic biota. **Ecohydrology & Hydrobiology**, 21 (4):655–68.
17. Uzcan, F., Soylak, M., 2021.  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  as affective adsorbent for dispersive solid-phase extraction of lead from food, cigarette and water samples before FAAS detection. **Chemical Papers**, 75 (12):6367–75.
18. Filik, H., Cengel, T., Apak, R., 2009. Selective cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of molybdenum (VI) ion in seawater samples. **Journal of Hazardous Materials**, 169 (1–3):766–71.

19. Khodarahmi, M., Eftekhari, M., Gheibi, M., Chamsaz, M., 2018. Preconcentration of trace levels of cadmium (II) ion using *Descurainia Sophia* seeds as a green adsorbent for solid phase extraction followed by its determination by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Food Measurement and Characterization**, 12 (3):1485–92.
20. Keskin, F., Sarikurkcü, C., Akata, I., Tepe, B., 2021. Metal concentrations of wild mushroom species collected from Belgrad forest (Istanbul, Turkey) with their health risk assessments. **Environmental Science and Pollution Research International**, 28 (27):36193–204.
21. Soy lak, M., Elci, L., Dogan, M., 1997. Determination of trace amounts of cobalt in natural water samples as 4-(2-thiazolylazo) resorcinol complex after adsorptive preconcentration. **Analytical Letters**, 30 (3):623–31.
22. Saracoglu, S., Soy lak, M., Elci, L., 2003. Preconcentration of Cu (II), Fe (III), Ni (II), Co (II) And Pb (II) ions in some manganese salts with solid phase extraction method using chromosorb-102 resin. **Acta Chimica Slovenica**, 50:807–14
23. Habila, M. A., AlOthman, Z. A., Yilmaz, E., Soy lak, M., 2018. Activated carbon cloth filled pipette tip for solid phase extraction of Nickel (II), Lead (II), Cadmium (II), Copper (II), Cobalt (II) as 1.3.4-thiadiazole-2.5-dithiol chelates for ultra-trace detection by FAAS. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 98 (2):171–81.
24. Saydan Kanberoglu, G., Yilmaz, E., Soy lak, M., 2020. Fabrication and characterization of SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nanodiamonds for vortex-assisted magnetic solid-phase extraction of lead in cigarette samples prior to FAAS detection. **Journal of the Iranian Chemical Society**, 17 (7): 1627–34.
25. Baykal, G., Kazan, D., Seval, K., Bulut, D. T., Elci, S. G., Divrikli, U., Akdogan, A., 2022. Determination of lead and cadmium in water samples by magnetic solid-phase extraction with iron oxide@silicon oxide-graphene oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-GO) hybrid magnetic nanoparticles and microinjection sampling flame atomic absorption spectrometry. **Instrumentation Science & Technology**, 50 (3):288–305.
26. Konno, M., Takagai, Y., 2018. Simple radiometric determination of strontium-90 in seawater using measurement of yttrium-90 decay time following iron-barium

- co-precipitation. *Analytical Sciences: The International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 34 (11):1277–83.
27. Gou, Y., Mu, X., Li, Y., Tang, M., Chen, G., Xiao, S., 2021. Three-liquid-phase extraction and re-partition as an integrated process for simultaneous extraction and separation of lithospermic acid B and tanshinone IIA. **Biochemical Engineering Journal**, 176:108173.
  28. Racheva, P. V., Milcheva, N. P., Genc, F., Gavazov, K. B., 2021. A centrifuge-less cloud point extraction-spectrophotometric determination of copper (II) using 6-hexyl-4-(2-thiazolylazo)resorcinol. *Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 262:120106.
  29. Soylak, M., Dogan, M., 1996. Separation and enrichment of zinc, copper, iron, cadmium, cobalt, and nickel from urine with amberlite XAD-16 resin. **Trace Elements and Electrocytes**, 13:130–2.
  30. Soylak, M., 1998. Determination of trace amounts of copper in high-purity aluminum samples after preconcentration on an activated carbon column. **Fresenius Environmental Bulletin**, 7: 383–7.
  31. Hennion, M. C., 1999. Solid-phase extraction: Method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. **Journal of Chromatography, A** 856 (1–2):3–54.
  32. Camel, V., 2003. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 58 (7):1177–233.
  33. Cai, Y. Q., Jiang, G. B., Liu, J. F., Zhou, Q. X., 2003. Multi-walled carbon nanotubes packed cartridge for the solid-phase extraction of several phthalate esters from water samples and their determination by high performance liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, 494 (1–2): 149–56.
  34. Soylak, M., Ozalp, O., Uzcan, F., 2021. Magnetic nanomaterials for the removal, separation and preconcentration of organic and inorganic pollutants at trace levels and their practical applications: A review. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, 29: E00109.
  35. Cai, Y., Jiang, G., Liu, J., Zhou, Q. 2003. Multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of bisphenol A, 4-n-nonylphenol, and 4-tert-octylphenol. **Analytical Chemistry**, 75(10), 2517-2521.

36. Tuzen, M., Saygi, K. O., Soylak, M., 2008. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, 152 (2): 632–9.
37. Ravelo-Perez, L. M., Herrera-Herrera, A. V., Hernandez-Borges, J., Rodriguez-Delgado, M. A., 2010. Carbon nanotubes: Solid-phase extraction. **Journal of Chromatography**, A 1217 (16): 2618–41.
38. Herrero-Latorre, C., Barciela-Garcia, J., Garcia-Martin, S., Pena-Creciente, R. M., Ot ~ arolaJimenez, J., 2015. Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review. **Analytica Chimica Acta**, 892:10–26.
39. Basheer, A. A., Hussain, I., Scotti, M. T., Scotti, L., Ali, I., 2020. Advances in chiral separations at nano level. **Current Analytical Chemistry**, 16 (4):351–68.
40. Dos Santos, P., Tarley, C., Corazza, M., 2022. Dispersive solid-phase extraction using 3-mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized magnetic MWCNT-based nanocomposite for selective and efficient preconcentration of Pb<sup>2+</sup> with FAAS determination. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 33:37–47.
41. Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, 1983. Springer-Verlag, New York.
42. Morrison, G.H., Trace Analysis Physical Methods, 1967, John Wiley and Sons, New York.
43. Vandecasteele, C., Block, C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
44. Tokalıoğlu, Ş. 1997. Sultansazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
45. Armağan, F., Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
46. Erdoğan, N., 2005. Birlikte Çöktürme ile Eser Düzeydeki Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri
47. Nachaki, E. O., Ndangili, P. M., Naumih, N. M., Masika, E., 2018. Nickel-Palladium-Based Electrochemical Sensor for Quantitative Detection of Formaldehyde. **Chemistry Select**, 3(2), 384-392.
48. Goodman, J. E., Prueitt, R. L., Dodge, D. G., Thakali, S., 2009. Carcinogenicity assessment of water-soluble nickel compounds. **Critical Reviews in Toxicology**, 39 (5), 365-417.

49. Tuzen, M., Soylak, M., 2006. Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108. **Journal of Hazardous Materials**, 129 (1-3), 266-273
50. Lim, S.R., Schoenung, J.M., 2010. Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays. **Journal of Hazardous Materials**, 177 (1-3), 251-259.
51. Ilyas, S., Ruan, C., Bhatti, H.N., Ghauri, M.A., Anwar, M.A., 2010. Column bioleaching of metals from electronic scrap. **Hydrometallurgy**, 101 (3-4), 135-140.
52. Mendil, D., Ünal, Ö.F., Tüzen, M., Soylak, M., 2010. Determination of trace metals in different fish species and sediments from the river Yesilirmak in Tokat, Turkey. **Food and Chemical Toxicology**, 48 (5) 1383-1392.
53. Aydın, F., 2008. Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri,
54. Karatepe, A., 2006. Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlmesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
55. Zolotov, Y.A., Kuzmin N.M., 1990. Preconcentration of Trace Elements, Elsevier Science Publisher B.V., Netherland.
56. Temeltaş, A., 2015, Aktif Karbon Kumaşı Üzerinde Eser Metal Ayrılması-Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri,
57. Duran, A., 2010, AAS ile Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlendirmesi, Doktora Tezi, Gaziosman Paşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
58. Ercan, Ö., 2008. Bakır (II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri,
59. Ergün, H., 2009. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Fe (III) Zenginleştirilmesi ve FAAS İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri
60. Yener, E., 2011. Anoxybacillus sp. SO-B1 Bakterisi ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 Reçinesi Kullanılarak Th (IV) VE Ce (III) İyonlarının Katı Faz

- Ekstraksiyonu, Zenginleştirilmesi Ve ICP-OES İle Tayini, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır, 89 s.
61. Saygı, K.O., 2010. Katı Faz Ekstraksiyonu ve Birlikte Çöktürme İle Bazı Metaliyonlarının Zenginleştirilmesi Ve Türlendirilmesi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Tokat, 138 s.
  62. Aydın, A., 2010. Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 72 s.
  63. DeVries, R.C., 1987. Synthesis of diamond under metastable conditions. **Annual Review of Materials Science**, 17: 161-187.
  64. Karatepe A., 2006. Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 180 s.
  65. Habila, M., Yılmaz, E., ALOthman, Z.A., Soylak, M., 2014. Flame atomic absorption spectrometric determination of Cd, Pb, and Cu in food samples after pre-concentration using 4-(2-thiazolylazo) resorcinol-modified activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20: 3989–3993.
  66. Soylak, M., Unsal, Y.E., Yılmaz, E., Tuzen, M., 2011. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. **Food and Chemical Toxicology**, 49: 1796–1799.
  67. Karatepe, A., 2006. Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 180s.
  68. Koç Bilge, M., 2003. Nanotüpler, Fizik Mühendisliği Bitirme Tezi, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara.
  69. Duran, A., 2010. AAS ile Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlendirmesi, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.
  70. Haris, P., 1999. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century, Cambridge University Pres, 43-53, 293, Cambridge.
  71. Erbaş, Z., 2015. Bazı Metal İyonlarının Patent Blue V ile Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi Ve Alevli AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir

72. Moghimi, A., 2021. Abniki, M., The dispersive solid-phase extraction of fluoxetine drug from biological samples by the amine-functionalized carbon Nanotubes with HPLC method. **Chemical Methodologies**, 5 (3): 250-258.
73. Abniki, M., Moghimi, A., 2021. Synthesis of chitosan functionalized magnetic carbon nanotubes for dispersive solid-phase extraction of bromocresol green. **Micro & Nano Letters**, 16: 455-462.
74. Dos Santos Morales, P., Dos Santos, P. M., de Carvalho, A. E., Corazza, M. Z., 2022. Vortex-assisted magnetic solid-phase extraction of cadmium in food, medicinal herb, and water samples using silica-coated thiol-functionalized magnetic multiwalled carbon nanotubes as adsorbent. **Food Chemistry**, 368, 130823.
75. Zhou, Q., Yuan, Y., Sun, Y., Sheng, X., Tong, Y., 2021. Magnetic solid phase extraction of heterocyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples with multiwalled carbon nanotube modified magnetic polyamido-amine dendrimers prior to gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometer. **Journal of Chromatography A**, 1639, 461-921.
76. Iqbal, A., Jan, M. R., Shah, J., Rashid, B., 2020. Dispersive solid phase extraction of precious metal ions from electronic wastes using magnetic multiwalled carbon nanotubes composite. **Minerals Engineering**, 154, 106414.
77. Anılan, B., 2009. Bakır ve Kadmiyumun Dimetilglioksim-Modifiye Silikajel ile Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi Kullanılarak Önderiştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Doktora Tezi, Eskişehir, 113 s
78. Yeung, V., Miller, D. D., & Rutzke, M. A. 2017. Atomic absorption spectroscopy, atomic emission spectroscopy, and inductively coupled plasma-mass spectrometry. In Food Analysis (pp. 129-150). Springer, Cham.
79. Oymak, T., 2003. Silikajel-dimetilglioksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini. Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 48 s.
80. Welz, B., Vale, M. G. R., Pereira, E. R., Castilho, I. N. B., Dessuy, M. B., 2014. Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects – a critical review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 25 (5): 799-821.

81. Yalçinkaya, Ö., 2010. Bazı Eser Elementlerin Alüminyum Oksit/Tek Duvarlı Karbon Nanotüp ve Zirkonyum Oksit/Bor Oksit Nano Malzemeleri Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirilmesi ve Tayini. Gazi Üniversitesi, Doktora Tezi, Kayseri, 157 s.
82. Matsumoto, A., Fukumoto, T., Adachi, H., & Watarai, H. 1999. Electrospray ionization mass spectrometry of metal complexes. Gas phase formation of a binuclear copper (II)–5-Br-PADAP complex. **Analytica Chimica Acta**, 390(1-3): 193-199.
83. Mahamane, A. A., Despas, C., Adamou, R., Walcarius, A. 2022. Carbon paste electrode modified with 5-Br-PADAP as a new electrochemical sensor for the detection of inorganic mercury (II). **Journal of Materials and Environmental Science**, 13:54-59
84. Welz, B., Sperling, M., 1999. Atomic Absorption Spectrometry, 3rd, Completely Revised Edition. Wiley, 965 s.
85. Jagirani, M. S., Uzcan, F., Soylak, M., 2021. A selective and sensitive procedure for magnetic solid-phase microextraction of lead (II) on magnetic cellulose nanoparticles from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric detection. **Journal of the Iranian Chemical Society**, 18 (5):1005–13.
86. Soylak, M., Dogan, M., 1996. Separation and enrichment of zinc, copper, iron, cadmium, cobalt, and nickel from urine with amberlite XAD-16 resin. **Trace Elements and Electrocytes**, 13:130–2.
87. Uzun, A., Soylak, M., Elci, L., Dogan, M., 2002. Application of sorbent extraction for preconcentration/separation of trace amounts of cadmium (II), silver (I), gold (II) and lead (II) from metallic zinc samples and their determinations by atomic absorption spectrometry. **Asian Journal of Chemistry**, 14:1277–81.
88. Saracoglu, S., Soylak, M., Elci, L., 2003. Determination of trace amounts of copper in natural water samples by flame atomic absorption spectrometry coupled with flow injection on-line solid phase extraction on amborsorb 563 adsorption resin. **Chemia Analityczna**, 48:77–85
89. Allahyar, N., Ozeroglu, C., 2021. Adsorption of silver ions from aqueous solutions using copolymer containing sodium methacrylate functional groups. **Iranian Journal of Catalysis**, 11: 303–15.

90. Van Beik, J., Fontana, K. B., Medeiros, D. C. C. S., Sydney, A. C. N., Chaves, E. S., 2021. Feasibility of calcium alginate beads to preconcentrate lead in river water samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. **Environmental Monitoring and Assessment**, 193 (10):666–75.
91. Kamel, R. M., Shahat, A., Atta, A. H., Farag-Allah, M. M. A., 2022. Development of a novel and potential chemical sensor for colorimetric detection of Pd (II) or Cu (II) in e-wastes. **Microchemical Journal**, 172:106951.
92. Guclu, K., Apak, R., 2000. Modeling of copper (II), cadmium (II), and lead (II) adsorption on red mud from metal-EDTA mixture solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 228 (2): 238–52.
93. Buke, B., Divrikli, U., Soylak, M., Elci, L., 2009. On-line preconcentration of copper as its pyrocatechol violet complex on Chromosorb 105 for flame atomic absorption spectrometric determinations. **Journal of Hazardous Materials**, 163 (2–3):1298–302.
94. Yalcin, S., Sezer, S., Apak, R., 2012. Characterization and lead(II), cadmium(II), nickel(II) biosorption of dried marine brown macro algae *Cystoseira barbata*. **Environmental Science and Pollution Research International**, 19 (8):3118–25.
95. Lima, T. M., Meira, L. A., Moreira, G. C., Dias, F. D. S., 2022. Development of the method for determination and preconcentration of uranium in water samples using XAD-4 resin loaded with Br-PADAP. **Journal of the Indian Chemical Society**, 99 (3):100256.
96. Ozdes, D., Duran, C., Bektas, H., Tufekci M., Soylak, M., 2012. Acetohydrazide derivative for selective separation and preconcentration of Cu(II) ions by coprecipitation method without using a carrier element. **Spectroscopy Letters**, 45 (5):330–6.
97. Soylak, M., Yigit, S., 2015. Preconcentration-separation of germanium at ultra trace levels on polysulfone membrane filter and its determination by spectrophotometry. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 24:322–5.
98. Tekkeli, S. E. K., Durmus, Z., 2019. Magnetic solid phase extraction applications combined with analytical methods for determination of drugs in different matrices. **Journal of the Chilean Chemical Society**, 64 (2):4448–58.

99. Shahryari, T., Singh, P., Raizada, P., Davidyants, A., Thangavelu, L., Sivamani, S., Naseri, A., Vahidipour, F., Ivanets, A., Hosseini-Bandegharai, A., 2022. Adsorption properties of Danthron-impregnated carbon nanotubes and their usage for solid phase extraction of heavy metal ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 641:128528.
100. Soylak, M., Tuzen, M., 2006. sorbent extraction of rubeanic acid-metal chelates on a new adsorbent: Sepabeads SP70. **Journal of Hazardous Materials**, 138 (1):195–200.
101. Ghaedi, M., Montazerozohori, M., Heidarpour, S., Noormohamadi, H. R., Asghari, A., Soylak, M., 2013. Physical modification of palladium and silver nanoparticles loaded on activated carbon with 2-(2-nitrobenzylideneamino)thiophenol to preconcentrate and separate metal ions from food samples. **Fresenius Environmental Bulletin**, 22:3343–51.
102. Rajabi, M., Abolhosseini, M., Hosseini-Bandegharai, A., Hemmati, M., Ghassab, N., 2020. Magnetic dispersive micro-solid phase extraction merged with micro-sampling flame atomic absorption spectrometry using (Zn-Al LDH)-(PTh/DBSNa)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosorbent for effective trace determination of nickel(II) and cadmium(II) in food samples. **Microchemical Journal**, 159: 105450.
103. Elci, S. G., 2020. A magnetic solid-phase extraction method using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@coPANI-PTH for microsample injection system-flame atomic absorption spectrometric determination of nickel and copper in soft drinks and spice samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 102 (9):2038–2052.
104. Shirkhanloo, H., Merchant, K., Mobarake, M. D. 2019. Ultrasound-assisted solid-liquid trap phase extraction based on functionalized multi wall carbon nanotubes for preconcentration and separation of nickel in petrochemical waste water. **Journal of Analytical Chemistry**, 74(9), 865-876.
105. Nakhaei, J. M., Jamali, M. R., Sohrabnezhad, S., Rahnama, R., 2019. In-syringe solvent-assisted dispersive solid phase extraction followed by flame atomic absorption spectrometry for determination of nickel in water and food samples. **Microchemical Journal**, 144:88–92.
106. Krawczyk-Coda, M., Stanis, E., 2018. Low cost adsorbents in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction for simultaneous determination

- of indium and nickel by highresolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry in soils and sediments. **Analytical Methods**, 10 (23):2681–90.
107. Ebrahimi, B., Bahar, S., Moedi, S. E., 2015. Evaluation of graphene as a solid-phase extraction sorbent for the preconcentration and determination of trace amounts of nickel in food samples prior to flame atomic absorption spectrometry. **Journal of AOAC International**, 98 (3):822–7.
108. Meng, L., Chen, C., Yang, Y., 2015. Suspension dispersive solid phase extraction for preconcentration and determination of cobalt, copper, and nickel in environmental water by flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Letters**, 48 (3):453–63.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı:** Ali Osman Seviçin

**Uyruğu:** Türkiye (T.C)

### EĞİTİM

| Derece        | Kurum                                            | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|--------------------------------------------------|------------------|
| Yüksek Lisans | Erciyes Üniversitesi, Nanobilim ve Nanoteknoloji | 2022             |
| Lisans        | Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisi         | 2017             |
| Lise          | Kocasinan Atatürk Anadolu Lisesi, Kayseri        | 2010             |

### İŞ DENEYİMLERİ

| Yıl       | Kurum                 | Görev            |
|-----------|-----------------------|------------------|
| 2019-2019 | CEHA Ofis Mobilyaları | Üretim Mühendisi |

### YABANCI DİL

İngilizce

### YAYINLAR

Soylak, M. Sevicin, AO. Uzcan, F. Preconcentration of Nickel by Magnetic Solid-Phase Extraction (MSPE) as the 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylamino-Phenol (PADAP) Chelate upon Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) with Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), Analytical Letters (Baskıda-2022).  
<https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2046770>