

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KADMIYUMUN ATIKSU MATRİKSİNDEN  
UZAKLAŞTIRILMASI VE SPİNETORAMIN GIDA  
MATRİKSİNDE TAYİNİNE YÖNELİK YENİLİKÇİ  
ANALİTİK YAKLAŞIMLARIN GELİŞTİRİLMESİ

**Münevver TOPRAK**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Danışman

Doç. Dr. Gülten ÇETİN

Eş Danışman

Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Temmuz, 2024

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KADMİYUMUN ATIKSU MATRİKSİNDEN  
UZAKLAŞTIRILMASI VE SPİNETORAMIN GIDA  
MATRİKSİNDE TAYİNİNE YÖNELİK YENİLİKÇİ  
ANALİTİK YAKLAŞIMLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

Münevver TOPRAK tarafından hazırlanan tez çalışması 08/07/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Gülten ÇETİN  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Danışman

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

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Gülten ÇETİN, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Fatma TURAK, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hasan ÇABUK, Üye

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Danışmanlarım Doç. Dr. Gülten ÇETİN ve Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Kadmiyumun Atıksu Matriksinden Uzaklaştırılması ve Spinotoramın Gıda Matriksinde Tayinine Yönelik Yenilikçi Analitik Yaklaşımların Geliştirilmesi” 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.

Münevver TOPRAK

İmza



*Canım Aileme*

## TEŞEKKÜR

---

Öncelikle yüksek lisans eğitimim sürecinde bilgi birikimini, tecrübelerini benimle paylaşan danışmanım Doç. Dr. Gülten ÇETİN'e çok teşekkür ediyorum.

Lisans eğitimimden itibaren benimle paylaştığı tüm bilgi, deneyim ve sabrı, her zaman yanımda oluşu, sadece bir hoca değil, bir baba gibi yaklaşımı, bana olan inancı ve "Bakırdere Araştırma Grubu"nun bir üyesi olma fırsatını verdiği için saygıdeğer eş danışmanım Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE hocama sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmalarım ve yazım sürecimde yanımda olan, her zaman destek veren, güler yüzleriyle beni motive eden Öğr. Gör. Dr. Tuğçe UNUTKAN GÖSTERİŞLİ'ye, Öğr. Gör. Dr. Gamze DALGIÇ BOZYİĞİT'e ve Dr. Buse Tuğba ZAMAN'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Değerli tavsiyeleri, destekleri için Dr. Dotse Selali CHORMEY'e çok teşekkür ediyorum.

Bakırdere Araştırma Grubu'nun tüm değerli üyelerine güler yüzleri, destekleri ve dostlukları için teşekkür ediyorum.

Sevgi, destek ve anlayışları için sevgili nişanlım Yunus Emre ŞAHİN'e ve değerli ailesine en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak, hayatımın her döneminde sonsuz desteklerini, sabırlarını ve sevgilerini her zaman hissettiğim annem Funda TOPRAK'a, babam Ayhan TOPRAK'a, biricik ablam Ayça TOPRAK SEMİZ'e, abim (eniştem) Kıvanç SEMİZ'e, dedem Bülent NUTYALI'ya, dayım Levent NUTYALI'ya, yengem Gülten NUTYALI'ya, teyzem Damla YAVAŞ'a ve kuzenlerim Arda NUTYALI, İpek NUTYALI ve Mısra YAVAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. En büyük motivasyon ve mutluluk kaynağım olan ailemizin en güzel hediyesi biricik yeğenim Demir SEMİZ'e sevgilerimi sunuyorum.

Münevver TOPRAK

# İÇİNDEKİLER

<b>TEŞEKKÜR</b>	<b>iv</b>
<b>SİMGE LİSTESİ</b>	<b>vii</b>
<b>KISALTMA LİSTESİ</b>	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>x</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>xii</b>
<b>ÖZET</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xv</b>
<b>1 GİRİŞ</b>	<b>17</b>
1.1 Literatür Özeti .....	17
1.2 Tezin Amacı.....	18
1.3 Hipotez.....	19
<b>2 GENEL BİLGİLER</b>	<b>21</b>
2.1 Ağır Metaller.....	21
2.1.1 Kadmiyum.....	22
2.2 Pestisitler.....	22
2.2.1 Spinetoram.....	24
2.3 Ağır Metal ve Pestisit Tayinlerinde Kullanılan Analitik Cihazlar.....	26
2.3.1 Kadmiyum Tayini için Kullanılan Spektroskopik Yöntemler....	26
2.3.2 Spinetoram Tayini için Kullanılan Kromatografik Yöntemler....	30
2.4 Örnek Hazırlama .....	33
2.4.1 Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu (SSE).....	34
2.4.2 Katı Faz Ekstraksiyonu (KFE).....	35
2.4.3 Ağır Metaller için Arıtım Yöntemleri.....	36
<b>3 MATERYAL VE METOT</b>	<b>41</b>
3.1 Sentetik Atık Sudan ÇK-NÇ'ler Kullanılarak AAAS Sisteminde Kadmiyumun Adsorptif Olarak Uzaklaştırılması .....	41
3.1.1 Kimyasallar.....	41
3.1.2 Cihaz ve Ekipmanlar.....	41
3.1.3 Deneysel Prosedürler.....	42

3.2 Spinetoram Pestisitinin Sprey Destekli Damlacık Oluşumu-Sıvı Faz Mikroekstraksiyon-HPLC Yöntemi ile Tayini .....	45
3.2.1 Kimyasallar.....	45
3.2.2 Cihaz ve Ekipmanlar.....	46
3.2.3 Deneysel Prosedürler.....	47
<b>4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>49</b>
4.1 Sentetik Atık Sudan ÇK-NÇ'ler Kullanılarak AAAS Sisteminde Kadmiyumun Adsorptif Olarak Uzaklaştırılması .....	49
4.1.1 Kesikli Adsorpsiyon Artırım Prosesine Ait Optimizasyonlar	49
4.2 Spinetoram Pestisitinin Sprey Destekli Damlacık Oluşumu-Sıvı Faz Mikroekstraksiyon-HPLC Yöntemi ile Tayini .....	56
4.2.1 HPLC Sistemine Ait Optimizasyonlar.....	56
4.2.2 HPLC Sistem Analitik Performansı.....	59
4.2.3 HPLC Sistemine Ait Geri Kazanım Çalışmaları.....	60
4.2.4 Sprey Destekli Damlacık Oluşumu-Sıvı Faz Mikroekstraksiyon Optimizasyon Çalışmaları.....	65
<b>5 SONUÇ</b>	<b>75</b>
<b>KAYNAKÇA</b>	<b>77</b>
<b>A EK</b>	<b>87</b>
<b>TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR</b>	<b>89</b>

## SİMGE LİSTESİ

---

A	Absorbans
m	Adsorban miktarı
Cgiriş	Aritim öncesi sentetik atıksu örneğine eklenen analit derişimi
Cçıkış	Aritim sonrası sentetik atıksu örneğine eklenen analit derişimi
RL	Ayrırma faktörü
C <sub>0</sub>	Başlangıç konsantrasyonu
±	Belirsizlik
>	Büyüktür
≥	Büyüktür Eşit
V	Çözelti hacmi
C <sub>e</sub>	Çözeltide kalan madde konsantrasyonu
dk	Dakika
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
q <sub>e</sub>	Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi
=	Eşittir
g	Gram
C <sub>e</sub>	Kalıntı/denge adsorbat konsantrasyonu
m	Kalibrasyon grafiğinin eğimi
K	Kelvin
kg	Kilogram
R <sup>2</sup>	Korelasyon katsayısı
<	Küçüktür
m/z	Kütle/yük oranı
KL	Langmuir sabiti
L	Litre

$\mu\text{g}$	Mikrogram
$\mu\text{L}$	Mikrolitre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mmol	Milimol
mM	Milimolar
M	Molar
nm	Nanometre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
cm	Santimetre
StdS	Standart sapma
qm	Tek tabakanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi
%	Yüzde
%BSS	Yüzde bağıl standart sapma
%GV	Yüzde giderim verimi

## KISALTMA LİSTESİ

---

AA	Amonyum Asetat
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ACN	Asetonitril
AFS	Atomik Floresans Spektrometresi
DSSME	Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu
GF-AAS	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GL	Gözlenebilme Limiti
HPLC	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
KD	Kalibrasyon doğrusu
KFE	Katı Faz Ekstraksiyon
MeOH	Metanol
PMT	Fotoçoğaltıcı Tüp
SDDO-SFME	Sprey Destekli Damlacık Oluşumu-Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Spinetoram J ve L molekül yapıları .....	25
Şekil 2.2 AAAS sistemine ait şematik gösterim.....	28
Şekil 2.3 Oyuk katot lamba .....	29
Şekil 2.4 Alevin bölgeleri .....	30
Şekil 2.5 HPLC sisteminin şematik gösterimi.....	32
Şekil 3.1 Nanoçiçeklerin mikrodalga destekli hidrotermal sentezi için kullanılan zaman ve sıcaklık programının gösterimi .....	42
Şekil 3.2 Farklı büyütme seviyelerinde elde edilen SEM görüntüleri: 10 µm (sağ) ve 1.0 µm (sol) .....	43
Şekil 3.3 ÇK-NÇ arıtım deneysel prosedürlerini gösteren şematik bir çizim .....	45
Şekil 3.4 Sprey ile ekstraksiyon prosedürünün şematik gösterimi.....	47
Şekil 4.1 Tampon çözelti pH'ının % giderim verimine (% GV) etkisi .....	50
Şekil 4.2 Tampon çözelti hacminin % GV etkisi .....	51
Şekil 4.3 Nanoçiçek (NÇ) miktarının %GV etkisi .....	52
Şekil 4.4 Karıştırma türünün % GV etkisi.....	53
Şekil 4.5 Karıştırma süresinin % GV etkisi.....	53
Şekil 4.6 Spike edilmiş sentetik atık su için geliştirilen kadmiyum kalibrasyon grafiği .....	54
Şekil 4.7 Kadmiyumun ÇK-NÇ'ler tarafından sentetik atık sudan adsorptif olarak uzaklaştırılması ile elde edilen Langmuir izoterminin grafiği.....	55
Şekil 4.8 ACN:AA (70:30) mobil faz ile elde edilen spinetoram standardına ait kromatogram .....	58
Şekil 4.9 Mobil faz akış hızının değişimi ile elde edilen kromatogram .....	58
Şekil 4.10 Enjeksiyon hacmi değişimi ile elde edilen kromatogram .....	59
Şekil 4.11 XDE-175-J standart kalibrasyon doğrusu .....	59
Şekil 4.12 XDE-175-L standart kalibrasyon doğrusu .....	60
Şekil 4.13 Optimum kromatografik koşullar altında spinetoram a ait elde edilen kromatogram .....	60
Şekil 4.14 Geri kazanım çalışmalarında elde edilen kromatogramlar.....	65
Şekil 4.15 Çözücü türünün XDE-175-J mikroekstraksiyonuna etkisi.....	66
Şekil 4.16 Çözücü türünün XDE-175-L mikroekstraksiyonuna etkisi.....	66
Şekil 4.17 Çözücü türü optimizasyonuna ait elde edilen kromatogramlar.....	67
Şekil 4.18 F1s sayısının XDE-175-J mikroekstraksiyonuna etkisi .....	67
Şekil 4.19 F1s sayısının XDE-175-L mikroekstraksiyonuna etkisi .....	68

<b>Şekil 4.20</b>	Püskürtme sayısı optimizasyonuna ait elde edilen kromatogramlar ....	68
<b>Şekil 4.21</b>	Vorteks süresinin XDE-175-J mikroekstraksiyonuna etkisi .....	69
<b>Şekil 4.22</b>	Vorteks süresinin XDE-175-L mikroekstraksiyonuna etkisi .....	69
<b>Şekil 4.23</b>	Vorteks karıştırma süresi optimizasyonuna ait elde edilen kromatogramlar .....	69
<b>Şekil 4.24</b>	Eluent hacminin XDE-175-J mikroekstraksiyonuna etkisi. ....	70
<b>Şekil 4.25</b>	Eluent hacminin XDE-175-L mikroekstraksiyonuna etkisi .....	70
<b>Şekil 4.26</b>	Eluent hacmi optimizasyonuna ait elde edilen kromatogramlar .....	71
<b>Şekil 4.27</b>	XDE-175-J Elma Tozu 3'e ait kalibrasyon doğrusu .....	72
<b>Şekil 4.28</b>	XDE-175-L Elma Tozu 3'e ait kalibrasyon doğrusu .....	73



## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1</b> Langmuir adsorpsiyon izoterm modelinin doğrusal denklemi .....	37
<b>Tablo 3.1</b> Sentetik atık suyun bileşimi .....	44
<b>Tablo 3.2</b> Çalışmalarda kullanılan laboratuvar cihazları .....	46
<b>Tablo 4.1</b> Adsorptif giderim prosesinin optimize edilmiş deneysel parametreleri .....	49
<b>Tablo 4.2</b> Farklı başlangıç kadmiyum konsantrasyonları için StdS ile birlikte %GV özeti .....	55
<b>Tablo 4.3</b> Langmuir izoterm modelinden elde edilen $Q_e$ ve $R_L$ değerleri .....	56
<b>Tablo 4.4</b> Langmuir izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyon denge sabitleri .....	56
<b>Tablo 4.5</b> Spinetoram tayininde HPLC cihazına ait optimum koşullar .....	57
<b>Tablo 4.6</b> Dış kalibrasyon yöntemi ile elma tozu örneklerinde XDE-175-J için hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri .....	61
<b>Tablo 4.7</b> Dış kalibrasyon yöntemi ile elma tozu örneklerinde XDE-175-L için hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri .....	62
<b>Tablo 4.8</b> Matriks eşleme yöntemi ile elma tozu örneklerinde XDE-175-J için hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri .....	63
<b>Tablo 4.9</b> Matriks eşleme yöntemi ile elma tozu örneklerinde XDE-175-L için hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri .....	64
<b>Tablo 4.10</b> Sprey destekli damlacık oluşumu-sıvı faz mikroekstraksiyonun optimize edilmiş deneysel parametreleri .....	65
<b>Tablo 4.11</b> Matriks eşleme yöntemi ile elma tozu örneklerinde XDE-175-J için hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri .....	73
<b>Tablo 4.12</b> Matriks eşleme yöntemi ile elma tozu örneklerinde XDE-175-L için hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri .....	73

## **Kadmiyumun Atıksu Matriksinden Uzaklaştırılması ve Spinetoramın Gıda Matriksinde Tayinine Yönelik Yenilikçi Analitik Yaklaşımların Geliştirilmesi**

Münevver TOPRAK

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Gülten ÇETİN

Eş-Danışman: Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin insanlara, diğer canlılara ve çevreye verdiği zararlar nedeniyle doğru ve hassas yöntemlerle tayini ve arıtımı oldukça önem arz etmektedir. Bu tez kapsamında yapılan birinci çalışmada, kadmiyumun atıksudan etkili bir şekilde uzaklaştırılması için kesikli adsorpsiyon arıtma prosesinde çinko-kalay nanoçiçekler (ÇK-NÇ'ler) kullanılmıştır. Optimum kesikli adsorpsiyon koşulları belirlendikten sonra sentetik atık suya 1.0 – 40 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda kadmiyum ilavesi yapılarak denge çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen veriler Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli kullanılarak matematiksel olarak modellenmiştir. Hesaplanan izoterm sabitleri, deneysel verilere iyi uyum sağlayan bir izoterm modeli göstermiştir. Belirtilen ÇK-NÇ'lere dayalı adsorptif uzaklaştırma stratejisi, kadmiyumun sentetik atık sudan uzaklaştırılması için etkili bir şekilde kullanılmıştır.

İkinci çalışmada, spinetoramın (XDE-175-J ve XDE-175-L) sprey destekli damlacık oluşumu-sıvı faz mikroekstraksiyonu (SDDO-SFME) yöntemine dayalı tayini yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile gerçekleştirilmiştir. Çözücü türü, püskürtme sayısı, vorteks karıştırma süresi ve eluent hacmi gibi parametreler optimize edilmiş, tek değişkenli optimizasyon yöntemiyle optimum değerlere ulaştırılmıştır. Optimum koşullar altında gözlenebilirlik limiti (GL) 1.69 µg/kg (XDE-175-J) ve 2.21 µg/kg (XDE-175-L), tayin limiti (TL) değerleri 5.64 µg/kg (XDE-175-J) ve 7.38 µg/kg (XDE-175-L) olarak elde edilmiştir. Spike edilmiş elma tozu örnekleri için elde edilen geri kazanım sonuçları, önerilen yöntemin spinetoram tayini için uygulanabilirliğini kanıtlamıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kadmiyum, spinetoram, çinko-kalay nanoçiçek, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi.

### **Development of Novel Analytical Methods for the Removal of Cadmium from Waste Water Medium and the Determination of Spinetoram in Food Matrix**

Münevver TOPRAK

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Gülten ÇETİN

Co-supervisor: Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

The accurate and precise determination and removal of various organic and inorganic pollutants are highly significant due to the harms they cause on humans, other living organisms and the environment. In the first study of this thesis, zinc-tin nanoflowers (ZT-NFs) were used in a batch adsorption treatment process for the effective removal of cadmium from wastewater. After determining the optimum batch adsorption conditions, equilibrium studies were performed by adding cadmium to synthetic wastewater at concentrations ranging from 1.0 to 40 mg/L. The data obtained were subjected to mathematical modeling using Langmuir adsorption isotherm model. The calculated isotherm constants showed an isotherm model in good agreement with the experimental data. The reported adsorptive removal strategy based on ZT-NFs was effectively utilized for the removal of cadmium from synthetic wastewater.

In the second study, the determination of spinetoram (XDE-175-J and XDE-175-L) was carried out based on spraying based fine droplet formation-liquid phase microextraction (SFDF-LPME) method by high pressure liquid chromatography (HPLC). Optimization parameters such as solvent type, spraying number, vortex period, and eluent volume were optimized using the single-variable optimization method to reach optimum values. The limit of detection (LOD) values 1.69  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (XDE-175-J) and 2.21  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (XDE-175-L) and quantification (LOQ) values 5.64  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (XDE-175-J) and 7.38  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (XDE-175-L) achieved under the optimum conditions. The recovery results obtained for spiked apple powder samples demonstrating the applicability of the proposed method for spinetoram determination.

**Keywords:** Cadmium, spinetoram, zinc-tin nanoflowers, flame atomic absorption spectrophotometry, high performance liquid chromatography.

## 1.1 Literatür Özeti

Sanayi ve tarımın gelişmesi sadece insanların yaşam standartlarını yükseltmekle kalmamakta, aynı zamanda çevre kirliliği sorunlarına da neden olmaktadır [1]. Çevre kirliliği, gelişmekte olan birçok ülkede ve genel olarak uluslararası toplumda giderek artan bir şekilde kamuoyunun ilgisini çeken bir konu haline gelmiştir. Hızlı kentleşme ve sanayileşme nedeniyle son zamanlarda küresel olarak tanık olunan artan sosyoekonomik gelişmeler, doğal kaynakların aşırı kullanımına yol açarken, istemeden de olsa ciddi çevre sorunlarına neden olmuştur [2].

Bazı ağır metaller (arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, cıva) temel eser elementler olmalarına rağmen, çoğu hücre içinde kompleks bileşikler oluşturmaları nedeniyle yüksek konsantrasyonlarda tüm yaşam formları için toksik olabilmektedir. Organik kirleticilerin aksine, ağır metaller bir kez çevreye girdikten sonra biyolojik olarak parçalanmamaktadır. Süresiz olarak varlıklarını sürdürmekte, hava, su ve toprak kirliliğine neden olmaktadır. Bu nedenle, kirlilik kontrolünde temel stratejilerden biri, metallerin vücut tarafından kullanımını, hareketliliğini ve zararlı etkilerini azaltmaktır [3]. Yüzey ve yeraltı sularının ağır metallerle kirlenmesi, hem çevresel hem de insan sağlığı açısından ciddi bir küresel endişe kaynağıdır. Bu elementlerin aşırı miktarda bulunması insanlar ve besin zincirleri boyunca biyoakümülyasyon yoluyla diğer yaşam formları için ciddi sağlık riskleri oluşturmaktadır. Örneğin kadmiyum, insan sağlığı için ciddi riskler oluşturan ağır bir metaldir. İlk olarak 1817 yılında Friedrich Stromeyer (Göttingen, Almanya) tarafından tanımlandığı üzere, kadmiyum zehirlenmesi böbrek, kemik ve akciğer hasarlarına yol açabilmektedir [4], [5].

Ürünlerin zararlılardan, yabancı otlardan ve hastalıklardan korunması için tarımda giderek artan sayıda pestisit kullanılmaktadır, ancak uygulanan pestisitlerin %80 ila %90'ı hedef olmayan bitki örtüsüne çarpmakta ve çevrede pestisit kalıntısı olarak kalmaktadır. Bu da, tarımsal ekosistem için potansiyel olarak ciddi bir risk oluşturmaktadır [6], [7]. Spinosyn ürünleri olan spinosad ve spinetoram, çeşitli tarımsal zararlıları kontrol etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [6].

Eser seviyedeki inorganik kirleticilerin tespitinde genellikle GF-AAS (grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi), AFS (atomik floresans spektrometresi), ICP-MS (indüktif olarak eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi), ICP-OES (indüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi) ve AAAS (alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi) olmak üzere çeşitli analitik cihazlar kullanılmaktadır [8]. Organik kirleticilerin tayininde gaz kromatografisi (GC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi çeşitli kromatografik sistemler kullanılmaktadır [9]. Hızlı, kullanımı kolay ve düşük maliyetli özellikleri sebebiyle inorganik tayininde AAAS cihazı, organik tayinde de HPLC cihazı en çok tercih edilen cihazlardır.

Numune hazırlama, son derece düşük konsantrasyonlarda analitlerle ve karmaşık matrislerle çalışırken önemli bir adımdır [10]. Ekstraksiyon teknikleri analitik kimyada benzersiz bir rol oynamaktadır [11]. Son yıllarda, örnek hacim gereksinimleri daha düşük, ekipman ve işleme daha basit ve reaktif tüketimi daha az olan ekstraksiyon yöntemlerine olan ilgi artmıştır [12]. Sıvı-sıvı ekstraksiyon (SSE) ve katı faz ekstraksiyonu (KFE) en sık kullanılan ekstraksiyon yöntemleridir [12].

Günümüzde su kaynakları giderek azalmakta ve birçoğu endüstriyel amaçlı, tarımsal atıklar ve evsel atıklar gibi antropojenik kaynaklar tarafından kirletilmektedir. Bu nedenle, atıksuyun doğal su kaynaklarına karışmadan önce arıtılması kritik bir ihtiyaç olmaya devam etmektedir. Atıksu arıtımının temel amacı, atıksuda bulunan askıda katı maddelerin, organik karbonun, besin maddelerinin, inorganik tuzların, ağır metallerin, patojenlerin ve bunlar gibi çeşitli kirleticilerin giderilmesidir. Atıksu arıtımının en önemli amacı insan sağlığı ve çevre açısından koruma sağlamaktır [13].

## **1.2 Tezin Amacı**

Bu tezin temel amacı, yüksek doğruluk ve hassasiyete sahip analitik yöntemler geliştirerek seçilen inorganik analitin arıtımını ve organik kirleticinin tayinini gerçekleştirmektir. Bu amaçlarla; ağır metal olan kadmiyum (Cd)'un arıtım prosedüründe kullanılmak üzere yenilikçi sentez yöntemiyle çinko-kalay nanoçiçekler mikrodalga sisteminde sentezlenmiştir. Sentetik atık sudan kadmiyum

artım prosedürü AAAS sisteminde absorbans (A) ölçümlerine göre değerlendirilmiştir.

Pestisitler arasında yer alan spinetoram organik kirleticiler arasında yer almaktadır. Dağıtıcı sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DSSME) yönteminden daha kolay uygulamaya sahip, daha az çözücü kullanılan sprey destekli damlacık oluşumu-sıvı faz mikroekstraksiyonu (SDDO-SFME) yöntemi uygulanarak HPLC cihazında yüksek duyarlılıkta tayini gerçekleştirilmiştir.

Geliştirilen yöntemler, daha hassas ancak yüksek fiyatlı cihazlar kullanmak yerine düşük maliyetli ve kullanımı kolay AAAS ve HPLC cihazları ile analitlerin doğru ve hassas bir şekilde ölçülmesini sağlamıştır. Önerilen yöntemlerin uygulanabilirliği ve geçerliliği çeşitli çevresel örneklerde geri kazanım çalışmaları yapılarak kontrol edilmiştir.

### **1.3 Hipotez**

Organik ve inorganik kirleticilerin çok düşük konsantrasyonlarda bile insanlar, hayvanlar, bitkiler ve tüm canlı ekosistemi üzerinde olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Bu sebeple, ortaya çıkan kirleticileri tespit ve tayin edebilmek oldukça önem arz etmektedir. İnorganik kirleticilerden olan kadmiyum ağır metalinin, birçok endüstriyel alanda kullanıldığı bilinmektedir. Günlük hayatta kullandığımız birçok ürün içeriğinde (pillerde, boyalarda vb.) bu element bulunmaktadır. Bunların yanı sıra sağlık açısından, vücutta birikimi, hipertansiyon, kemik rahatsızlıkları, prostat kanseri, karaciğer ve böbreklerde hasara yol açabilmektedir. Bu sebepler göz önüne alındığında, kadmiyum elementinin, çevre örneklerinden uzaklaştırılması için yüksek verimde artım yöntemleri geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Organik kirleticilerin de insanlar ve tüm ekosistem üzerinde negatif etkileri mevcuttur. Çeşitli organik kirleticilerinden biri olan pestisitler, tarım alanlarındaki her türlü zararlı böcek, haşereleri uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Bu zararlı canlıları uzaklaştırırken, meyve ve sebzelerin pestisitlere maruz kalması engellenememektedir. Tüketilen meyve ve sebzelerde organik/inorganik kirleticilerin eser seviyelerde dahi olması insan ve hayvan sağlığı açısından oldukça

tehlikelidir. Bu nedenle, spinetoram pestisitinin tayini oldukça büyük önem taşımaktadır.

Bu tez kapsamında, seçilmiş ağır metalin arıtımının ve pestisit tayininin yenilikçi analitik yaklaşımlar ile yüksek verimde yapılabileceği ortaya konulmuştur.



### 2.1 Ağır Metaller

Ağır metaller, yüksek atom ağırlığına ve sudan en az beş kat daha fazla yoğunluğa sahip, doğal olarak oluşan elementlerdir. Bu metaller düşük konsantrasyonlarda dahi toksik olabilmektedirler. Toksisiteleri, doz, maruz kalma yolu ve kimyasal türün yanı sıra maruz kalan bireylerin yaşı, cinsiyeti, genetiği ve beslenme durumu gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Yüksek toksisiteleri nedeniyle özellikle arsenik, kadmiyum, krom, kurşun ve cıva, halk sağlığı açısından önemi olan öncelikli metaller arasında yer almaktadır. Bu metalik elementler, daha düşük maruz kalma seviyelerinde bile çoklu organ hasarına neden olduğu bilinen sistemik toksik maddeler olarak kabul edilmektedirler. Ayrıca, ABD Çevre Koruma Ajansı ve Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı'na göre, insanlar için kanserojen (bilinen veya olası) olarak sınıflandırılmaktadırlar. Bu toksik metallerin endüstriyel faaliyetlerin öne çıktığı bölgelerde daha yaygın olduğu bilinmektedir [14]–[16].

Artan antropojenik aktivite, birçok tehlikeli maddenin su kaynaklarına salınmasına yol açarak su ekosistemini ve çevreyi riske atmıştır [17]. Ağır metal iyonları, son derece toksik olmaları, bozunamamaları ve besin zincirinin bir sonucu olarak biyolojik olarak birikme ve biyolojik olarak çoğalma eğiliminde olmaları nedeniyle su kirliliğinin en ciddi etkenleridir [18], [19]. Su ekosistemlerindeki varlıkları, canlı sistemleri doğrudan veya dolaylı olarak etkilemeye yeterlidir. Ağır metal iyonları, toprak ortamında bile bitkiler tarafından absorbe edilip sonunda hayvanlara ve insanlara ulaştığı için hem bitkiler hem de hayvanlar ve insanlar için oldukça tehlikelidir [20], [21].

Toprak ortamında, bu ağır metallerin toprak bileşenleri tarafından emilmesi, bu kirleticilerin suya, mahsullere, sebzelere hareketliliğini ve insan ve hayvanlara yönelik tehdidi azaltmada hayati bir süreç olarak kabul edilmektedir [22]. Ağır metaller, vücudun normal atılım yolları olan böbrek, karaciğer, bağırsak, deri, akciğer gibi kısımlarının çoğundan özel destek almadan atılamamaktadır. Dolayısıyla, ağır metallerin büyük bir kısmı biyolojik organizmalarda birikmektedir. Canlıların bünyesinde yoğunlaşan bu metallerin birikmesi

sonucunda etkili doza ulaşıldığında otizm, tiroid, kısırlık ve nörolojik hastalıklar gibi ciddi hastalıklara ve hatta ölüme bile neden olabilmektedir [14].

### **2.1.1 Kadmiyum**

Kadmiyum (Cd), 48 atom numarası ve 112.41 atom ağırlığına sahip olan, periyodik tablonun XII. grubunda yer alan ve gümüşü beyaz renge sahip bir elementtir. Cd korozyona karşı dayanıklıdır ve koruyucu plaka olarak kullanılır; suda çözünmez ve yanıcı değildir [23]. Aynı zamanda çevrede yaygın olarak bulunan ve esansiyel olmayan bir elementtir [24].

Kadmiyum, çok çeşitli olumsuz etkileri olan toksik bir geçiş metalidir. Son derece uzun bir biyolojik yarı ömre sahiptir ve bu da onu esasen kümülatif bir toksin haline getirmektedir [25]. Kadmiyuma aşırı maruz kalmak, çok sayıda akut ve kronik etkiye neden olmaktadır. Akut zehirlenme vakaları metal duman zehirlenmesine benzemektedir. Kronik etkilerin ilk ve en belirgin belirtisi ise proteinürüdür. Diğer kronik etkiler arasında karaciğer hasarı, amfizem, osteomalazi, nörolojik bozukluk, testis, pankreas ve adrenal hasar ve anemi yer almaktadır [26].

İnsanlar genellikle soluma ve yutma yoluyla kadmiyuma maruz kalmaktadırlar. Kadmiyum, havaya karışarak küçük partiküllere bağlanmakta ve böylece su veya toprakla birleşerek balıkların, bitkilerin ve hayvanların nano formda kirlenmesine neden olabilmektedir. Tehlikeli atık sahalarındaki dökülmeler ve uygunsuz atık bertarafı, yakındaki habitatlarda kadmiyum sızıntılarına neden olabilmektedir. Kadmiyumun insan vücudunda ve gıda zincirinde biyoakümülyasyon (biyolojik birikim) ve biyomagnifikasyon (besin zinciri boyunca artan konsantrasyon) nedeniyle akut ve kronik zehirlenmelere yol açmaktadır. Sağlık etkileri arasında ishal, mide ağrıları, kemik kırılması, üreme yetmezliği ve hatta kısırlık, merkezi sinir sistemi ve bağışıklık sisteminde hasar, psikolojik bozukluklar vb. yer almaktadır [27].

## **2.2 Pestisitler**

Pestisitler, mahsulleri zararlı haşerelere ve insanlarda görülen hastalıklara karşı koruyan reaktifler olarak kabul edilmektedir. Pestisitlerin faydalı sonuçları, onu küresel nüfusun yaşam standardını korumak ve iyileştirmek için önemli bir araç

haline getirmektedir. Yabani otlar, böcekler ve haşerelerle mücadele etmek için her yıl dünya genelinde ortalama 2 milyon ton pestisit kullanılmaktadır [28].

Pestisitler ve tarımsal kimyasallar genel olarak geçen yüzyılda dünya çapındaki tarım sistemlerinin önemli bir bileşeni haline gelmiştir ve mahsul veriminde ve gıda üretiminde gözle görülür bir artışa olanak sağlamıştır. Son yıllarda tarımsal kimyasal kalıntılarının çevreye yayıldığı, karasal ekosistemlerin önemli ölçüde kirlenmesine ve gıdaların zehirlenmesine neden olduğu bildirilmiştir. Buna ek olarak, dünya çapında su sistemlerinin pestisit kalıntılarıyla kirlenmesi, sudaki besin kaynakları, balıkçılık ve su ürünleri yetiştiriciliğini de sürekli olarak tehlikeye atmaktadır [29].

Pestisitlerin hedef türlere göre geleneksel sınıflandırması; herbisit, insektisit, rodentisit, fungusit ve benzerlerini içermektedir. Herbisitler ve insektisitler, kullanılan pestisitlerin en yaygın türleridir; toplam pestisit tüketiminin %47.5'ini herbisitler ve %29.5'ini insektisitler oluşturmaktadır [30].

Haşere kontrol devrimi, 1970'lerde bakır, kurşun, cıva ve arsenik gibi toksik ağır metallere dayalı pestisitlerin geliştirilmesiyle başlamıştır. Bunu İkinci Dünya Savaşı sırasında diklorodifenil trikloroetanın (DDT) keşfi izlemiştir [31]. DDT'nin kullanımı, düşük dozajda neredeyse tüm haşere türlerine karşı etkili olması nedeniyle büyük ölçüde artmıştır. Bu yoğun kullanım nedeniyle, DDT popüler hale gelir gelmez çevre ve insanlık üzerindeki olumsuz etkileri ortaya çıkmıştır. DDT'nin tarımsal ve evsel kullanımının yasaklanmasından sonra, çevre için hala toksik olan organofosfat ve piretroid gibi çok çeşitli sentetik pestisitler üretilmiştir [32]. Pestisitlerin sürekli ve aşırı kullanımı, sonunda hedef olmayan türlere zarar vermekte ve pestisit kalıntılarının beklenmedik birçok yerde ortaya çıkmasına neden olmaktadır [33]. Sürekli kimyasal etkiler altında pestisitler, haşere ve böceklerin pestisite karşı bağışıklık kazandığı dirençli türlerin gelişmesine yol açmıştır [32].

Pestisitlerin uygulanması, gıda kalitesi ve miktarının artırılması ve böcek kaynaklı hastalıkların azaltılması da dahil olmak üzere bir dizi faydaya yol açmakta, ancak su kaynakları da dahil olmak üzere çevre üzerindeki potansiyel zararlı etkilere ilişkin sorunları gündeme getirmektedir. Pestisitlerin çözünmesi bileşiğin doğasına, pestisit uygulama tekniklerine ve iklimsel faktörlere bağlıdır. Kolayca bozunmayan

pestisitler ya toprakta birikmekte ya da insan sağlığı için toksisitesi bilinmeyen bozunmuş ürünler şeklinde bir bölgeden diğerine taşınmaktadır [28].

Pestisitlerin, iyi kalitenin sürdürülmesinde ve mahsullerin veya hammaddelerin korunmasındaki büyük önemine rağmen, insan hücre zarında biyolojik olarak birikme eğilimi nedeniyle insan sağlığı açısından son derece endişe yaratmaktadır. İnsanlar, sudaki pestisitlere temel olarak deri teması ve sindirim yoluyla maruz kalmaktadır [34], [35]. Pestisit maruziyetinin bağışıklık sisteminin baskılanmasına, hormonların bozulmasına, zekanın azalmasına, üremenin bozulmasına ve kansere yol açtığı kanıtlanmıştır. Pestisit maruziyetinin insanlar üzerindeki etkileri akut sağlık sorunları ve kronik sağlık sorunları olarak kategorize edilebilmektedir. Kronik sağlık sorunları, Parkinson hastalığının başlangıcı, dikkat süresinin kısalması, hafıza bozuklukları, üreme sorunları, bebek gelişiminin aksaması, doğum kusurları ve kanser gibi nörolojik etkileri kapsamaktadır. Akut sağlık etkileri ise pestisit toksisitesine bağlıdır ve en yaygın etkileri görmede azalma, baş ağrısı, salya akması, ishal, bulantı, kusma, hırıltılı solunum, koma ve hatta ölümdür [34].

### **2.2.1 Spinetoram**

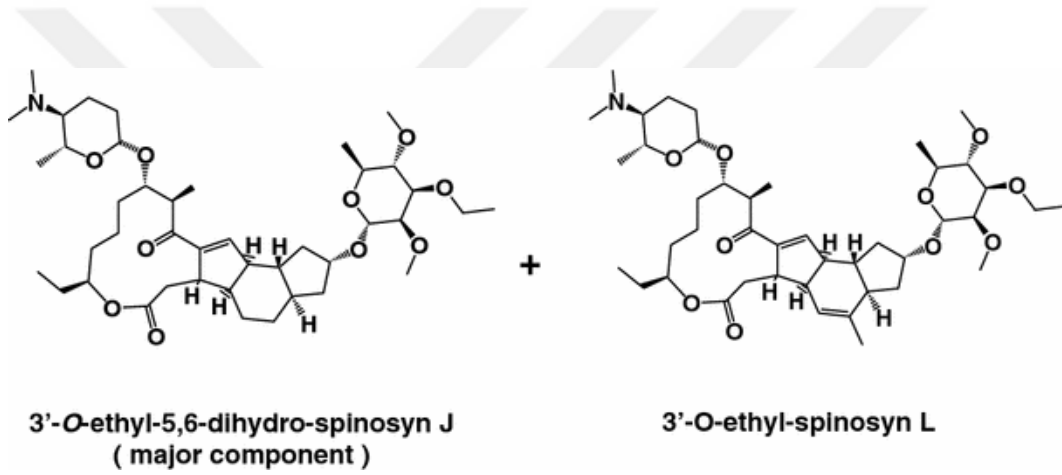
Son yıllarda, başta tahıllar olmak üzere depolanmış ürünlerin korunmasına yönelik yeni böcek öldürücü maddelerin bulunması ve değerlendirilmesi için önemli bir çaba sarf edilmektedir. Bu aktif maddelerin istenen başlıca özellikleri, memelilere karşı düşük toksisiteleri, düşük dozlarda yüksek etkinlikleri ve çevreye minimum olumsuz etkilerinin yanı sıra uzun süreli kalıntı etkileridir. Bu amaca yönelik olarak son zamanlarda değerlendirilen ve tüm bu kriterleri karşıladığı görülen pestisitlerden biri spinetoramdır [36].

Spinetoram'ın keşfi ve geliştirilmesi, 1980'lerde 'spinosad'ın keşfiyle başlamıştır. Virgin Adaları'ndaki terk edilmiş bir alkol deposundan alınan toprak örneği, 1982 yılında farklı biyolojik aktiviteye sahip toprak organizmalarını araştıran bir doğal ürün inceleme programına dahil edilmek üzere toplanmıştır. Bu toprak örneğinden yeni bir aktinomiset türü olan *Saccharopolyspora (S.) spinosa* izole edilmiş [37] ve ham fermantasyon suyunda çok çeşitli lepidopter böcek zararlılarına karşı insektisidal aktivite bulunmuştur. İzole edilip tanımlandığında, daha sonra

“spinosyns” olarak adlandırılan yeni makrosiklik bileşiklerin bir karışımı ile ilişkili olduğu bulunmuştur [38], [39].

Spinetoram, *S. spinosa*'nın iki modifiye metabolitinden, 3:1 oranında spinosin J (ana bileşen) ve L'den (ikincil bileşen) oluşmaktadır (Şekil 2.1). Bu spinosinlerde yapılan modifikasyon, bir hidroksil grubunun bir alkalik grubu (3'-O-alkil) ile değiştirilmesi ve 5,6-çift bağının kırılması ile ilgilidir [36].

Spinetoram, 2007 yılında Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından çeşitli ürünlerde tarla böceklerinin kontrolü için insanlar ve sıcakkanlı hayvanlar için düşük toksisiteye sahip bir insektisit olarak kullanılmak üzere onaylanmıştır [36].



Şekil 2.1 Spinetoram J ve L molekül yapıları [40]

Spinetoram oral, dermal ve inhalasyon yollarıyla sıcakkanlı hayvanlar için düşük akut toksisiteye sahiptir. Kronik maruziyette, spinetoram karsinogeneze neden olmayıp nörotoksosite ve genotoksosite göstermezken, bazı durumlarda mide mukoza bezlerinde hiperplazi, vücut ağırlığında azalma ve anemi gözlemlenebilmektedir [36]. Hasan Tunaz ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Spinetoram'ın hamam böceklerinin ölüm oranı üzerindeki etkisinin konsantrasyona ve maruz kalma süresine bağlı olduğu belirlenmiştir [41].

## **2.3 Ağır Metal ve Pestisit Tayinlerinde Kullanılan Analitik Cihazlar**

### **2.3.1 Kadmiyum Tayini için Kullanılan Spektroskopik Yöntemler**

Ağır metallerin canlılara ve çevreye karşı oluşturdukları olumsuz etkiler göz önüne alındığında, kadmiyumun doğru ve hassas bir şekilde belirlenmesi çok önemli bir konu haline gelmiştir [42].

Literatürde, kadmiyum farklı matrislerde AAAS (alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi) [43], GF-AAS (grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi) [44], AFS (atomik floresans spektrometresi) [45], ICP-MS (indüktif olarak eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi) [46] ve ICP-OES (indüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi) [47] gibi çeşitli analitik cihazlar kullanılarak belirlenmiştir. Bu cihazlar arasında en çok tercih edilen AAAS oldukça ekonomik, kullanımını kolay ve diğer ekipmanlarla uyumludur.

#### **2.3.1.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)**

İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi yöntemi, 70'li yıllardan beri plazma oluşturarak birçok metalin tayini için kullanılmaktadır [48], [49]. Temel olarak, metaller, alaşımlar, biyolojik örnekler, cam ve seramikler gibi inorganik ve organik örneklerin çoğu ICP-OES kullanılarak analiz edilebilmektedir [50]. Tek element tayinleri, temel bir monokromatör ve foto çoğaltıcı tüp (PMT) kombinasyonu ile gerçekleştirilebilmekte ve eşzamanlı çoklu element ölçümleri de (70 elemente kadar) bir polikromatör ve bir dizi dedektör kombinasyonu ile gerçekleştirilmektedir [51].

ICP-OES bir ışık kaynağı, bir spektrofotometre, bir dedektör ve bir veri işleme ünitesi içermektedir. Cihazın çalışma prensibi, atomların dışarıdan gelen bir enerji sonucunda uyarılmış duruma geçmeleri ve daha sonra temel durumlarına dönerken foton yaymalarıdır [48]. Kullanılan plazmanın sıcaklığı yaklaşık 8.000-10.000 K'dir [49].

Plazma kaynağı tarafından üretilen yüksek sıcaklıkta, nadir toprak elementleri [6] ve bor gibi hafif elementlerin hassas bir şekilde belirlenmesini sağlar. Ancak fiziksel ve spektral özellikleri nedeniyle yapay olarak üretilen elementler, inert gazlar ve oksijen ile analizlerde kısıtlamalar vardır [52].

Kullanımları sırasında uzman gerektirmesi, zaman alması ve yüksek maliyetli olması gibi dezavantajları bulunmaktadır [53][42].

### **2.3.1.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)**

İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi, eser metal tayinleri için son yıllarda yaygınlaşan bir yöntemdir. ICP-MS tekniği; adli bilimler, çevre, yarı iletken, gıda, kimya, malzeme ve nükleer endüstriler gibi çok çeşitli araştırma alanlarında rutin olarak kullanılmaktadır. Bu cihaz ile çoklu elementlerin tayinleri için çok düşük tespit limitlerine ulaşılabilmektedir [54]. Bu yöntemde tayin edilecek analitler öncelikle ICP'de iyonlara dönüşmekte ve daha sonra MS kısmında m/z oranlarına (kütle/yük) göre analiz edilmektedir [55]. ICP-MS sistemi yüksek hassasiyete sahip olduğundan, çoğu analizde ön deriştirme adımlarının ortadan kaldırılmasına yol açmıştır [56], [57]. ICP-MS sisteminin en büyük avantajı, metallerin eş zamanlı ölçümlerini yapabilmesidir [58]. ICP-MS cihazına ait bileşenler; numune girişi ünitesi, ICP, arayüz, iyon optikleri, kütle analizörü ve dedektördür [58].

ICP-MS doğruluk, hız, çoklu element tayini ve düşük tayin limitleri gibi avantajlarının aksine numunelerdeki düşük metal iyonu konsantrasyonları ve matriks girişimi sebebiyle doğrudan tayini çok zorlaştırmaktadır. Bunlara ek olarak vakit alması, karmaşık olması, kullanım esnasında uzmana ihtiyaç duyulması ve pahalı enstrümanlar olması dezavantajları arasında yer almaktadır [53], [59].

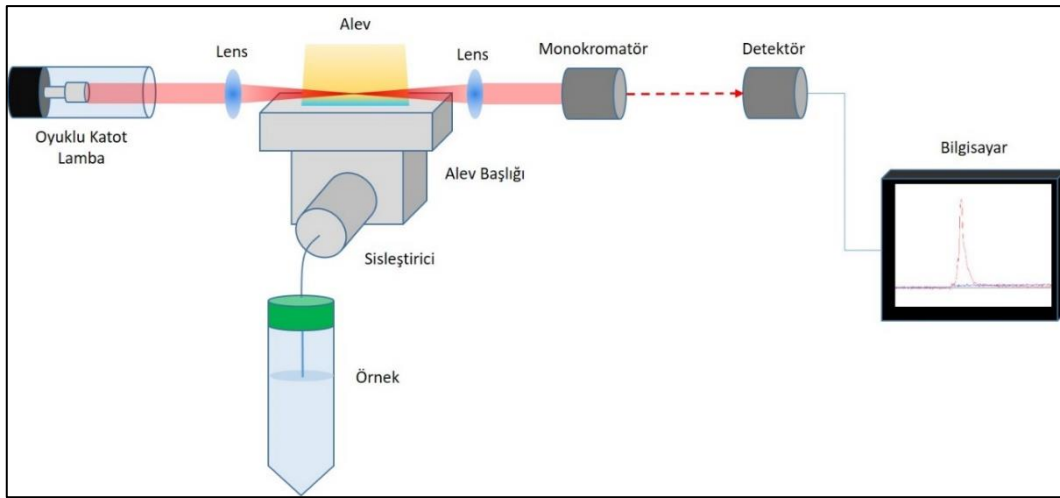
### **2.3.1.3 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAAS)**

Atomik absorpsiyon spektrometresi, analitik amaçlar için en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Araştırma laboratuvarlarında ve ayrıca gıda, çevre, ilaç, petrol ve diğer sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [60].

Atomik absorpsiyon spektrometresi cihazları gıda teknolojisi, tarım, ilaç, çevre, jeokimyasal/madencilik, endüstriyel ve klinik uygulamalarda çok sayıda elementin rutin tespiti için yaygın olarak kullanılmaktadır [61]. AAS yöntemi, bir ışık kaynağından gelen belirli ışınların gaz fazındaki atomlar tarafından emilmesine dayanmaktadır. AAS'nin en yaygın kullanılan şekli alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresidir (AAAS) [62].

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, 1955 yılında Alan Walsh tarafından kimyasal analize dahil edilmesinden bu yana, basitliği, sağlamlığı ve maliyet

açısından avantajlı olması nedeniyle çevresel, biyolojik, klinik ve metalurji gibi çeşitli alanlarda sıkça kullanılmaktadır [63]. AAAS, metallerin kantitatif tayini için sıklıkla kullanılan bir enstrümandır. AAAS, yüksek hassasiyet ve doğruluk, hızlı ölçüm, basit kullanım ve düşük maliyet gibi birçok avantaja sahiptir [64], [65]. Bu sistem, analit atomlarının ışığı absorbe ederek temel (kararlı) enerji seviyesinden uyarılmış (kararsız) enerji seviyesine geçişine dayanmaktadır. AAAS sistemi genellikle bir ışık kaynağı, bir nebulizatör, bir alev, bir monokromatör ve bir dedektörden oluşmaktadır. AAAS sistemine ait şematik gösterimi Şekil 2.2'de verilmiştir.

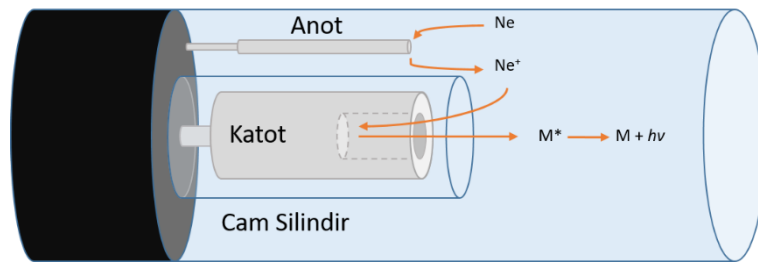


**Şekil 2.2** AAAS sistemine ait şematik gösterim [66]

AAS'de alev yalnızca temel hal atomlarını serbest hale getirmek için gereklidir. Bunu sağlamak için iki tür alev kullanılır; yakıt ve oksidan gazdan oluşan ön karışımli yanma alevi ve yakıtın aynı zamanda hava ile temas ettiğinde yanan taşıyıcı gaz olduğu difüzyon alevi. Ön karışımli alevlerde genellikle oksidan olarak hava veya dinitrojen oksit ve yakıt gazı olarak asetilen, propan veya hidrojen kullanılmaktadır. Difüzyon alevlerinin sıcaklığı ön karışımli alevlerinkinden daha düşüktür, atomizasyon hem alevin yüksek entalpi ve sıcaklığının bir sonucu olarak hem de kimyasal etkiler (yani alev içindeki kimyasal bileşikler ve radikaller) yoluyla gerçekleşmektedir. Dolayısıyla iki farklı ön karışımli gaz alevinin yanma sıcaklıkları benzer olsa da analitik özellikleri çok farklı olabilmektedir. Mevcut çeşitli alev türleri arasında hava-asetilen alevi en yaygın kullanılanıdır. Bu alev kararlı, kullanımı kolay ve iyi bir hassasiyet ve birçok element arası girişimden bağımsızlık sağlamak için yeterli atomizasyon üretmektedir [67].

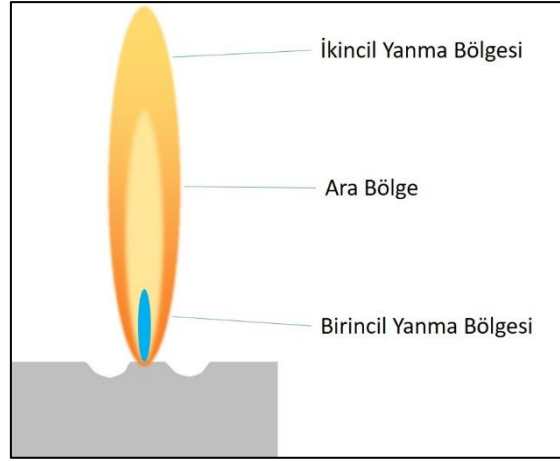
Işık kaynağından yayılan ışık, belirlenecek elemente özgü olmalıdır. Analitlerin atomizasyonu için alev kullanılmaktadır. Farklı alev türleri kullanılabilen, ancak en yaygın kullanılan alev, hava-asetilen karışımından oluşmaktadır [67]. Analit çözeltisi alev gönderilmeden önce bir nebulizör ile aerosol haline getirilmelidir. Alevin yüksek sıcaklığı sayesinde analitlerin atomizasyonu gerçekleşmekte ve serbest atomların bir kısmı ışıkla etkileşim sonucunda absorbe edilmektedir. Son olarak, atomların bir kısmı gelen ışığı absorbe etmekte ve dedektöre gelen ışık şiddetinde bir azalma meydana gelmektedir. Bu veri, sisteme bağlı bir bilgisayar tarafından absorpsiyon sinyali olarak kaydedilmektedir [55].

AAAS sistemlerinde, oyuk katot lambaları (OKL) ışık kaynağı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [68]. Şekil 2.3'te de gösterildiği gibi, OKL bir anot, bir katot ve bir inert gazdan oluşmaktadır. Katot, belirlenecek spesifik metalden oluşabilmektedir ve katodun yüzeyinin metal ile kaplanması da mümkündür. Anot, tungstenden yapılmıştır. Neon veya argon gibi soy gazlarla doldurulmaktadır. Lambayı çevreleyen tüp, UV bölgesinde emilim yapmayan bir kuvars malzemeden veya lambanın kendi emisyonu ile yayılan ışınların emilimini önlemek amacıyla bir cam malzemeden oluşmaktadır [55]. Belirlenecek analitin OKL'den gelen ışınları absorbe edebilmesi için atomik halde olması gerekmektedir. Analitlerin atomizasyonu elektrotermal atomizörler ve alev olmak üzere iki tür ısı kaynağı ile sağlanabilmektedir [69].



Şekil 2.3 Oyuk katot lamba [66]

AAS yöntemlerinde en yaygın olarak kullanılan atomizasyon yöntemi alev kullanılarak uygulanmaktadır [70]. Alev üç bölgeden oluşur: birincil yanma bölgesi, ara bölge ve ikincil yanma bölgesi (Şekil 2.4). Genellikle, yüksek atomik konsantrasyon içermesi nedeniyle ölçümlerde ara bölge kullanılmaktadır [55].



**Şekil 2.4** Alevin bölgeleri [66]

Atomizasyon, genellikle analiti (ölçülen madde) içeren bir çözeltinin, kapiler tüp yardımıyla ince bir sis halinde yüksek sıcaklıklara, tipik olarak bir alev veya plazmaya maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Çözücü hızla buharlaşmakta ve geriye buharlaşan ve radyasyonu emebilen (atomik absorpsiyon) veya uyarılan ve daha sonra radyasyon yayan (atomik emisyon) atomlara ayrılan analitin katı parçacıkları kalmaktadır [71].

Numune çözeltisi sisteme bir kapiler tüp yardımıyla verilmekte ve etkili bir atomizasyon elde etmek için aerosol şeklinde alev taşınmaktadır. Örnek çözeltinin aerosolleştirilmesi sırasında küçük boyutlu damlacıklar alev ulaşırken büyük olanlar atık olarak sistemden uzaklaştırılmaktadır [67].

### 2.3.2 Spinetoram Tayini için Kullanılan Kromatografik Yöntemler

Spinetoram, *S. spinosa*'nın iki modifiye metabolitinden, 3:1 oranında spinosin J (ana bileşen) ve L'den (ikincil bileşen) oluşmaktadır [36]. Spinetoram birçok böcek için spinozinden daha toksiktir. Spinetoram pestisitlerinin su, toprak, sebze, meyve ve diğer substratlardaki kalıntı analiz yöntemleri hakkında, özellikle sıvı kromatografi ve sıvı kromatografi-kütle spektrometresi sıklıkla kullanılan kromatografik cihazlardır [72].

Kromatografi, Yunanca “renk” anlamına gelen “chroma” ve “yazmak” anlamına gelen “graphien” kelimelerinden türetilmiştir. Bu teknik ilk olarak 1903 yılında Rus Botanikçi M. S. Tswett tarafından geliştirilmiştir [73]. Kromatografiyi etkili bir ayırma yöntemi olarak kabul eden ilk bilim adamı M. S. Tswett, bir dizi bitki pigmentini ayırmak için basit bir sıvı-katı kromatografi formu kullanmıştır [74].

Kromatografi, kalitatif ve kantitatif analiz için bir karışımın bileşenlerinin tanımlanmasını, saflaştırılmasını ve ayrılmasını sağlayan önemli bir analitik tekniktir. Kromatografi, yüzeye veya katı içine uygulanan karışımdaki moleküller ile akışkan sabit fazın (stabil faz) bir mobil faz yardımıyla hareket ederken birbirinden ayrılması prensibine dayanmaktadır. Bu ayırma işleminde etkili olan faktörler arasında adsorpsiyon (sıvı-katı), partisyon (sıvı-katı) ve afinite ile ilgili moleküler özellikler veya moleküler ağırlıkları arasındaki farklılıklar yer almaktadır. Bu farklılıklar nedeniyle, karışımın bazı bileşenleri sabit fazda daha uzun süre kalmakta ve kromatografi sisteminde yavaş hareket ederken, diğerleri hızlı bir şekilde mobil faza geçmekte ve sistemi daha hızlı terk etmektedir. Bu yaklaşıma göre kromatografi tekniğinin temelini üç bileşen oluşturmaktadır.

- Sabit faz: Bu faz her zaman “katı” bir fazdan veya “katı bir desteğin yüzeyine adsorbe edilmiş bir sıvı tabakasından” oluşmaktadır.

- Mobil faz: Bu faz her zaman “sıvı” veya “gaz bileşeninden” oluşmaktadır.

- Ayrılan moleküller

Sabit faz, hareketli faz ve karışımda bulunan maddeler arasındaki etkileşim türü, moleküllerin birbirinden ayrılmasında etkili olan temel bileşendir [75], [76].

Kromatografi; gaz, sıvı ve süperkritik akışkan kromatografisi olmak üzere üç geniş kategoriye ayrılmaktadır [73].

Kolon kromatografisi, kağıt kromatografisi, ince tabaka kromatografisi, iyon değişim kromatografisi, gaz kromatografisi, jel geçirgenlik kromatografisi, afinite kromatografisi ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi olmak üzere farklı çeşitleri vardır [73].

Hareketli faz sıvı olduğunda sıvı kromatografisi, gaz olduğunda gaz kromatografisi olarak adlandırılmaktadır. Gaz kromatografisi gazlar, uçucu bileşenler ve katı maddelerin karışımları için uygulanmaktadır. Sıvı kromatografisi ise özellikle termal olarak kararsız ve uçucu olmayan numuneler için kullanılmaktadır [75].

Günümüzde sıvı kromatografisi, organik bileşenlerin karmaşık örneklerden ayrılması ve analizi için güçlü bir araç olarak kabul edilmektedir [77].

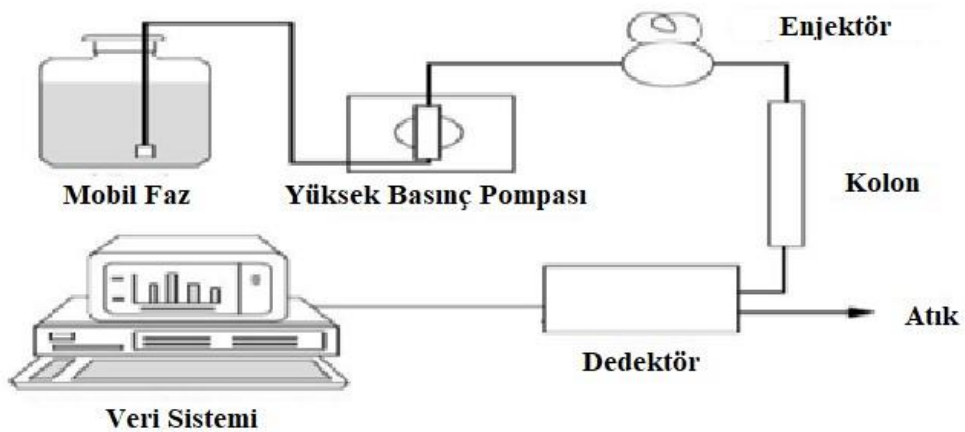
Partisyona dayalı kromatografi yöntemleri amino asitler, karbonhidratlar ve yağ asitleri gibi küçük moleküllerin ayrılması ve tanımlanmasında çok etkilidir. Ancak,

proteinler ve nükleik asitler gibi makromolekülleri ayırmak için afinite kromatografileri (örn. iyon değişim kromatografisi) daha etkilidir. protein ayrıştırılması ve sentezi ile ilgili araştırmalarda kağıt kromatografisi; ester,alkol, lipid ve amino gruplarının ayrıştırılmasında ve enzimatik etkileşimlerin gözlemlenmesinde gaz-sıvı kromatografisi; özellikle proteinlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesinde ise moleküler-elek kromatografisi kullanılmaktadır [75].

Bu kromatografik yöntemler içerisinde en yaygın olarak kullanılan yüksek basınçlı sıvı kromatografisidir (HPLC) [75].

### 2.3.2.1 Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Bu kromatografi tekniği, çok sayıda molekülün fonksiyonel ve yapısal analizini hızlı bir şekilde yapmak ve saflaştırmak için kullanılmaktadır. Amino asitler, proteinler, nükleik asitler, karbohidratlar, lipidler, steroidler ve diğer biyolojik olarak aktif moleküllerin ayrılması ve tanımlanmasında kullanılan HPLC'de mobil faz, 10-400 atmosferik basınç altında ve yüksek ( $\geq 5$  mL/dk) akış hızıyla kolonlardan geçmektedir. Bu teknikte küçük partiküllerin kullanılması ve çözücü akış hızına yüksek basınç uygulanması HPLC'nin ayırma gücünü artırmaktadır. Temel bir HPLC sisteminin şematik diyagramı Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Bu sistemin ana bileşenleri yüksek basınç pompası, enjektör, kolon, dedektör ve veri sistemidir [73], [78], [79].



Şekil 2.5 HPLC sisteminin şematik gösterimi [73]

UV-görünür absorbands dedektörü, ilgilenilen birçok bileşik UV (veya görünür) bölgede (190-600 nm arası) absorbe olduğundan günümüzde kullanılan en yaygın HPLC dedektörüdür [80]. Mobil faz çözücüsü ve tampon seçimi de optimum UV hassasiyeti ve doğrusallık için önemlidir; UV cut-off (çözücünün absorbe ettiği dalga boyu) özellikle düşük dalga boylarında önemli hale gelmektedir [80]. Eluentin sistem boyunca taşınması için özel pompalar mevcuttur ve bunlar HPLC sistemlerinin en önemli bileşenlerinden biridir. Pompanın işlevi, bir mobil fazı sıvı kromatografi boyunca belirli bir akış hızında (mL/dak) ilerletmesidir [73][78]. Piyasada bulunan birçok HPLC pompalama sistemi ve bağlantı hattı, yüksek basınca dayanabilen ve oksitleyici maddeler, asitler, bazlar ve organik çözücüler tarafından korozyona karşı dirençli olan yüksek dereceli paslanmaz çelikten yapılmıştır [73], [78]. Enjektörün rolü, numuneyi kolona verilmek üzere akan hareketli faza yerleştirmektir. Hemen hemen tüm HPLC sistemleri, numune girişini yüksek basınçlı eluent sisteminden ayıran valf enjektörlerini kullanmaktadır. Farklı hacimlerin enjekte edilmesine olanak sağlamaktadır. Her ne kadar 10–100 µL'lik enjeksiyon hacimleri tipik olsa da, hem daha büyük (örn. 1–10 mL) hem de daha küçük (örn. ≤ 2-µL) örnek hacimleri özel donanım kullanılarak yüklenebilmektedir [73], [78]. Bir HPLC kolonu genellikle enjektör ve dedektör sistemleri arasına bağlanmasını sağlayan paslanmaz çelik borulardan yapılmaktadır. En yaygın kullanılan analitik HPLC kolonları 4 veya 5 mm iç çapa sahip ve 10, 15 veya 25 cm uzunluğundadır [78]. Çoğu kromatografi yönteminde, kolon dolgu malzemesi sabit faz olarak görev yapmaktadır. HPLC kolon dolgu malzemeleri için gereklilikler iyi kimyasal stabilite, kullanım sırasında oluşan yüksek basınca dayanacak yeterli mekanik güç ve ince bir partikül boyutu dağılımına sahip iyi tasarlanmış bir partikül boyutudur. Bu kriterleri karşılayan iki malzeme, gözenekli silika ve sentetik organik reçinelerdir [78].

## 2.4 Örnek Hazırlama

Biyolojik, çevresel ve gıda ürünlerinde eser seviyelerdeki maddelerin hızlı, doğru ve ekonomik olarak yapılan kalitatif ve kantitatif tayinleri oldukça önemlidir. Ağır metal iyonlarının tespitine yönelik spektroskopik yöntemler arasında atomik emisyon spektroskopisi, atomik absorpsiyon spektroskopisi, indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi yer almaktadır; bunlar oldukça hassastır ancak

pahalıdır. Çoğunlukla, bu tür maddeler analitik ekipmanlarla incelenmeden önce matriksten alınması (ayırma), deriştirilmesi (zenginleştirme) ve giderimi (arıtımı) gerekmektedir. Bu işlemler için katı-sıvı ekstraksiyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyon ve adsorptif arıtım stratejileri yaygın olarak kullanılmaktadır [81][22].

#### **2.4.1 Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu (SSE)**

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, organik ve inorganik analitlerin ayrıştırılması için sulu örneklerle uygulanan bir ekstraksiyon stratejisidir [82]. SSE'nin temel prensibi, analitlerin sulu numuneden su ile karışmayan bir çözücüye aktarılmasıdır. SSE, numune hazırlıklarında sıklıkla kullanılan bir ön deriştirme yöntemidir [82], [83]. Ancak, SSE yönteminin büyük hacimlerde organik çözücü kullanımı ve pahalı olması gibi bazı dezavantajları vardır. Bu nedenle, tek damlalı mikroekstraksiyon [84], oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu [85], dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu [86] ve sprey destekli damlacık oluşumu-sıvı faz mikroekstraksiyonu [87] gibi minyatürleştirilmiş formları literatürde SSE yerine yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [82].

##### **2.4.1.1 Sprey Destekli Damlacık Oluşumu-Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (SDDO-SFME)**

Son yıllarda, daha düşük numune hacmi gereksinimleri, daha basit ekipman ve kullanım ve daha az reaktif tüketimi ile yeni ekstraksiyon yöntemlerine olan ilgi, mikrolitre düzeyinde ekstraksiyon aşamalarına dayanan bir dizi mikroekstraksiyon yönteminin geliştirilmesine yol açmıştır [12]. Mikroekstraksiyon, ihmal edilebilir hacimde ekstraksiyon fazı kullanan minimalleştirilmiş bir numune hazırlama stratejisidir [88]. Sıvı sıvı ekstraksiyon prosedürüne göre fazla miktarlarda kullanılan tehlikeli organik çözücüler, sprey destekli damlacık oluşumu-sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemiyle minimize edilmiştir. Fazla çözücü kullanımı ciddi çevre sorunlarını temsil etmektedir. Sprey destekli yapılan ekstraksiyonlarda düşük hacimlerde kullanılan çözücü bu yöntemin çevre dostu bir ekstraksiyon yöntemi olduğunu göstermektedir [89]. Sprey destekli damlacık oluşumu-sıvı fazda mikro ekstraksiyon (SDDO-SFME) yöntemi, dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DSSME) yönteminin bir modifikasyonu olarak literatüre girmiştir [90]. Bu yöntemde ekstraksiyon solventi, dağıtıcı solvent içermeyen bir sprey aparatı

vasıtasıyla örnek çözelti içerisine püskürtülmektedir. Ekstraksiyon çözücüsünün standart/numune çözeltisine püskürtülmesi aşaması, ekstraksiyon çözücüsü ile tayin edilmek istenen analiti içeren sulu numune arasındaki yüzey alanını artıran küçük damlacıkların oluşmasına yol açmaktadır [91]. Böylece çözücü tüketimi en aza indirilmekte ve klasik DSSME'nin deneysel aşamaları daha basit ve hızlı hale gelmektedir [12], [87], [90].

#### **2.4.2 Katı Faz Ekstraksiyonu (KFE)**

Katı faz ekstraksiyon yöntemi ilk olarak 1940'larda uygulanmıştır [92]. Yöntem, bir katı faz ve bir sıvı faz kullanılarak uygulanmaktadır. Belirlenecek analiti içeren numune çözeltisi sıvı faz olarak kullanılmaktadır. Katı faz ayrıca analitlerin adsorpsiyonu için adsorban malzeme içermektedir. KFE yöntemi, sulu çözeltideki analitlerin katı faz sorbent materyali üzerine adsorpsiyonuna dayanmaktadır [93]. Hedeflenen analit atomları sulu fazdan adsorban yüzeyine aktarılmaktadır [94]. KFE yönteminin genel uygulama adımları; bir çözücü ile şartlandırma, sıvı fazın sorbente eklenmesi, analit dışındaki bileşenlerin uzaklaştırılması için yıkama ve bir elüsyon çözücüsü yardımıyla istenen analitlerin geri kazanımıdır [93].

KFE, uygulama kolaylığı, yüksek zenginleştirme faktörü, düşük miktarda solvent kullanımı ve ucuzluk gibi birçok avantaja sahiptir [95]. Moleküler baskılı polimerler [96], karbon bazlı malzemeler [97], manyetik nanopartiküller [98], metalik nanopartiküller [99] ve nanoçiçekler [100] literatürde belgelenen ekstraksiyon işlemlerinde sorbent malzemesi (katı emici yüzey) olarak kullanılmaktadır.

##### **2.4.2.1 Nanoçiçekler**

Nanopartikül (NP) terimi, genellikle <100 nm olan belirli bir boyut tanımı olarak kullanılmaktadır [101]. NP'ler kimyasal ve biyolojik algılama, ilaç dağıtımı, CO<sub>2</sub> yakalama, gaz algılama ve diğer ilgili uygulama alanları için kullanılabilir [102]. Nanopartiküller, yüksek geniş yüzey alanları ile yüksek ekstraksiyon kapasitesi ve verimliliğine sahiptir ve numune preparatlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [103]. Mekanik olarak güçlü, kimyasal olarak reaktif ve optik olarak aktif olmaları gibi diğer önemli fizikokimyasal özellikleri NP'leri farklı uygulamalar için uygun hale getirmektedir [102].

Çiçeğe benzer morfolojilere sahip olan nanomalzemeler, nanoçiçek olarak adlandırılmaktadır. Nanoçiçeklerin hazırlanması oldukça kolaydır ve yapılarının çok katmanlı yapısal özelliklerinden dolayı geniş yüzey alanı, yüksek verimlilik, yüksek stabilite ve maliyet etkinliği göstermektedirler. Sentezlendiği maddelere göre organik-inorganik nanoçiçekler literatürde yer almaktadır [104], [105]. Çiçeğe benzer nanoyapılar, katalizörlerde, boyaya duyarlı güneş pillerinde, lityum iyon pillerde, süper kapasitörlerde, su ayırmada ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır [106]. Nanoçiçekler, kalp-damar hastalıkları, mikrobiyoloji, sensörler ve biyosensörler, biyokimyasal ve hücrel çalışmalar, kanser tedavisi, sağlık hizmetleri gibi tüm biyomedikal alanlarda ciddi ilgi görmüştür [107].

### **2.4.3 Ağır Metaller için Arıtım Yöntemleri**

Arsenik, bakır, kadmiyum, krom, nikel, çinko, kurşun ve cıva gibi ağır metaller, toksik, biyolojik olarak parçalanamayan ve kalıcı yapıları nedeniyle tatlı su rezervuarlarının başlıca kirleticileridir. Endüstriyel büyüme, bu tür kirleticileri hava, su, toprak ve biyosfer dahil olmak üzere çevrenin farklı bölümlerine sokan ağır metallerin ana kaynağıdır. Ağır metaller, sucul ortamlardaki yüksek çözünürlükleri nedeniyle balıklar ve sebzeler tarafından kolayca emilmektedir. Bu nedenle, besin zinciri yoluyla insan vücudunda birikebilmektedirler. Ağır metal konsantrasyonlarını azaltmak amacıyla su ve atık su arıtımı için çeşitli yöntemler geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Bu teknolojiler arasında membran filtrasyonu, iyon değişimi, adsorpsiyon, kimyasal çökeltme, nanoteknoloji işlemleri, elektrokimyasal ve ileri oksidasyon işlemleri yer almaktadır.

Adsorpsiyon ağır metal atık su arıtımı için ekonomik ve etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon prosesi tasarım ve işletim açısından esneklik sunmakta ve birçok durumda yüksek kalitede arıtılmış atık su üretmektedir. [108], [109]. Adsorpsiyon esaslı arıtım çalışmalarından farklı izotermler kullanılarak arıtım mekanizması ile ilgili detaylı bilgi elde edilebilmektedir.

#### **2.4.3.1 Langmuir İzotermi**

Langmuir izoterm denklemini adsorpsiyon prosesinde, çözünebilir metalleri ve organik maddeleri sulu fazdan uzaklaştırmak için onlarca yıldır yaygın olarak kullanılmaktadır [110].

Bir adsorbanın yüzeyinde sonlu sayıda düzgün dağılmış bağlanma bölgesi teorisine dayanan Langmuir denklemi, adsorpsiyon verilerinin modellenmesinde en yaygın olarak kullanılan izoterm modeli olarak kabul edilmektedir [111], [112]. Bu izoterm modeli, aşağıda verilen (Eşitlik 2.1) matematiksel denkleme (doğrusal olmayan) sahiptir.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

Bu doğrusal olmayan denklemde  $C_e$ ,  $K_L$ ,  $q_e$  ve  $q_m$  ifadeleri kalıntı/denge adsorbat konsantrasyonunu (mg/L), Langmuir sabitini (L/mg), denge adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) temsil etmektedir. Denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) Eşitlik 2.2 aracılığıyla kolayca hesaplanabilmektedir.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) V}{m} \quad (2.2)$$

Burada;  $m$ , adsorbent miktarı ve  $V$ , numune çözeltisinin hacmidir (L). Geliştirilen kalibrasyon grafiğinden  $C_e$  değerleri ve Eşitlik 2.2 'den  $q_e$  değerleri hesaplandıktan sonra, doğrusal olmayan Langmuir denkleminin doğrusallaştırılmasından  $q_m$  ve  $K_L$  regresyon sabitleri hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada kullanılan bu modelin doğrusallaştırılması Tablo 2.1'de verilmiştir [113].

**Tablo 2.1** Langmuir adsorpsiyon izoterm modelinin doğrusal denklemi [113]

Denklem	Grafik	Eğim	Kesişim Noktası
$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ karşı $\frac{1}{C_e}$	$\frac{1}{K_L q_m}$	$\frac{1}{q_m}$

Langmuir modelinde, boyutsuz olan ve izoterm tipini gösteren sabit bir ayırma faktörü ( $R_L$ ) vardır:

$R_L = 1$  (doğrusal),

$R_L = 0$  (geri döndürülemez),

$R_L > 1$  (istenmeyen) ve

$0 < R_L < 1$  (elverişli).

$R_L$  için matematiksel denklem Eşitlik 2.3 'te verilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_i} \quad (2.3)$$

#### 2.4.3.2 Literatür Taraması

Yapılan bir çalışmada, bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), 1-(2-tiyazolilazo)-2-naftol (TAN) ile bir kompleks oluşturulduktan sonra kadmiyum, bakır, kurşun ve çinkonun eş zamanlı ön deriştirilmesi ve daha sonra yüzey aktif madde olarak oktilfenoksipolietoksietanol (Triton X-114) kullanılarak alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAAS) ile analizi için kullanılmıştır. İyileştirme faktörleri kadmiyum, bakır, kurşun ve çinko için sırasıyla 57.7, 64.3, 55.6 ve 63.7'dir. Önerilen yöntem su örneklerinde ve standart referans malzemede (SRM) kadmiyum, bakır, kurşun ve çinko tayini için uygulanmıştır [114].

Başka bir çalışmada, su örneklerindeki eser kadmiyumun ekstraksiyonu ve tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAAS) ile birlikte ultrason destekli emülsifikasyon-katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu (USAE-SFODME) kullanılarak bir sıvı faz mikroekstraksiyon tekniği geliştirilmiştir. Ekstraksiyon çözücüsünün türü ve ekstraksiyon hacmi, zaman, sıcaklık, pH, şelatlama maddesi miktarı ve tuz etkisi gibi mikroekstraksiyon verimliliği faktörleri optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında, 6.0 mL su numunesi için 81.0 zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Önerilen metodun doğruluğu, sertifikalı bir referans su materyalinde ya da ekleme-geri kazanım deneyleri ile değerlendirilmiştir [115].

Sulu örneklerde kadmiyum (II) tayini için önderiştirme sistemi literatürde başka bir çalışmada rapor edilmiştir. Analit,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O_{aq}$  ve asetik asitte çözülmüş kitosan karışımından elde edilen makro kürecikler şeklinde  $Al_2O_3$  ile doldurulmuş bir mini kolonda hapsedilmiştir. Karışım, peristaltik bir pompa kullanılarak sıkı bir çalkalama altında  $NH_4OH$  sulu çözeltisine damlatılmış, makro küreler alkali çözeltiden ayrılmış ve kurutulmuş, son olarak termal işleme tabi tutulmuştur. Geliştirilen yöntem ile 1.9 zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Geri kazanım testleri gerçek bir sulu numune ile gerçekleştirilmiştir [116].

Bu çalışmada, basit bir sol-jel yöntemiyle hazırlanan MgO nanopartikülleri kullanılarak sulu çözeltilerden Cd(II) ve Pb(II) giderimi araştırılmıştır. Cd(II) ve

Pb(II) gideriminin etkinliği kesikli adsorpsiyon deneyleri ile incelenmiştir. Cd(II) ve Pb(II)'nin tekli adsorpsiyonu için, adsorpsiyon kinetiği ve izoterm verileri, ağır metal iyonlarının tek katmanlı kemisorpsiyonunu gösteren Pseudo-ikinci derece ve Langmuir modellerine iyi bir şekilde uymuştur. Langmuir denklemi ile hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla Cd(II) için 2294 mg/g ve Pb(II) için 2614 mg/g'dır. XRD ve XPS lümleri, Cd(II) ve Pb(II)'nin MgO nanopartikülleri tarafından giderilme mekanizmasının esas olarak MgO'nun aktif bölgeleri ile ağır metal iyonları arasındaki etkileşimden kaynaklanan MgO yüzeyindeki okelme ve adsorpsiyonla ilgili olduğunu ortaya koymuştur. Kolay hazırlanması, yüksek giderim verimliliği ve güçlü adsorptif yeteneği, MgO nanopartikülleri ağır metalle kirlenmiş suyun arıtılmasında etkili bir malzeme haline getirmektedir [117].

Yapılan bu çalışmada, Cd (II) genellikle endstrijilerden atılan atık sular yoluyla çevreye salınmaktadır. Bu nedenle, deşarj öncesinde Cd (II) giderimi büyük önem taşımaktadır. Sulu zeltiden Cd (II) giderimi için askorbik asitle stabilize edilmiş sıfır değerlikli demir nanopartiküllerinin (AAS-ZVIN) sentezi, karakterizasyonu ve uygulaması çalışılmıştır. Giderim verimliliği, AAS-ZVIN miktarı, pH, temas süresi ve başlangıç Cd (II) konsantrasyonu olmak dört faktör dikkate alınarak yanıt yüzey metodolojisi altında kompozit tasarım kullanılarak araştırılmıştır. Sentezlenen nanopartiküller Cd (II) giderimi için oldukça kararlı ve verimliydi. Sayısal optimizasyon, optimum giderimin (%79,68) 2 g L-1 AAS-ZVIN dozajında, 15 mg L-1 başlangıç Cd (II) konsantrasyonunda, 60 dakika temas sresinde ve 7 pH değerinde elde edildiğini ortaya koymuştur [118].

Diğer bir çalışmada, spinetoram (XDE-175-J ve XDE-175-L) ve demetil metabolitlerinin (N-demetil-175-J ve N-demetil-175-L) ve formil metabolitlerinin (N-formil-175-J ve N-formil-175-L) minör ürünler olan amarant ve maydanozda tayini için eş zamanlı bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntemde hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli (QuEChERS) tabanlı ekstraksiyon kullanılmıştır. Daha sonra analitler, çoklu reaksiyon izleme (MRM) kullanılarak pozitif iyon modunda sıvı kromatografi-elektrosprey iyonizasyon tandem kütle spektrometresi (LC-ESI-MS/MS) ile ölçülmüş ve doğrulanmıştır. Geri kazanım değerleri, hem amarant hem de maydanozda N-formil-175-J hariç, <%15 bağıl standart sapmalarla %71.0 ila %115.2 arasında değermiştir. Bu yöntem, saha koşullarında oluşan örnekler üzerine

uygulanmış ve spinetoram ve metabolitlerinin eşzamanlı tayini için yeterli hassasiyet ve performans sağladığı gösterilmiştir [119].

Çiftlik hayvanı örneklerindeki spinetoram (spinetoram J ve spinetoram L) miktarını belirlemek için analitik bir yöntem geliştirilmiştir. Spinetoram asetonitril ile ekstrakte edilmiş ve birincil ikincil amin (PSA) sorbent aracılığıyla saflaştırılmıştır. Spinetoram kalıntıları daha sonra çoklu reaksiyon izleme (MRM) kullanılarak pozitif iyon modunda bir sıvı kromatografi-tandem kütle spektrometresi (LC-MS/MS) kullanılarak ölçülmüş ve doğrulanmıştır. Spinetoramın geri kazanım sonuçları farklı derişim seviyelerinde %81.9-106.4 arasında değişmiş ve bağıl standart sapmalar (BSS) %10'dan az olmuştur. Tüm değerlerin Codex kılavuzlarında (CAC/GL40, 2003) talep edilen kriter aralıklarıyla tutarlı olduğu görölmüştür. Yöntemi doğrulamak amacıyla laboratuvarlar arası bir çalışma yürütölmüştür. Önerilen analitik yöntemin spinetoram tayini için doğru, etkili ve hassas olduğu kanıtlanmıştır [120].

### 3.1 Sentetik Atık Sudan ÇK-NÇ'ler Kullanılarak AAAS Sisteminde Kadmiyumun Adsorptif Olarak Uzaklaştırılması

#### 3.1.1 Kimyasallar

Tüm optimizasyon/kalibrasyon deneylerinde Merck'ten (Almanya) ticari olarak temin edilen %2.0 HNO<sub>3</sub> (1000 mg/L) Cd çözeltisi kullanılmıştır. ÇK-NÇ'lerin sentezi çinko klorür, kalay (II) klorür ve sodyum hidroksit kombinasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Kalay (II) klorür ve çinko klorür dihidrat Merck'ten (Almanya), sodyum hidroksit ise Sigma Aldrich'ten (Almanya) temin edilmiştir. Standart ve numune çözeltileri ELGA PureFlex III su arıtma sisteminden alınan deiyonize su ile hazırlanmıştır.

#### 3.1.2 Cihaz ve Ekipmanlar

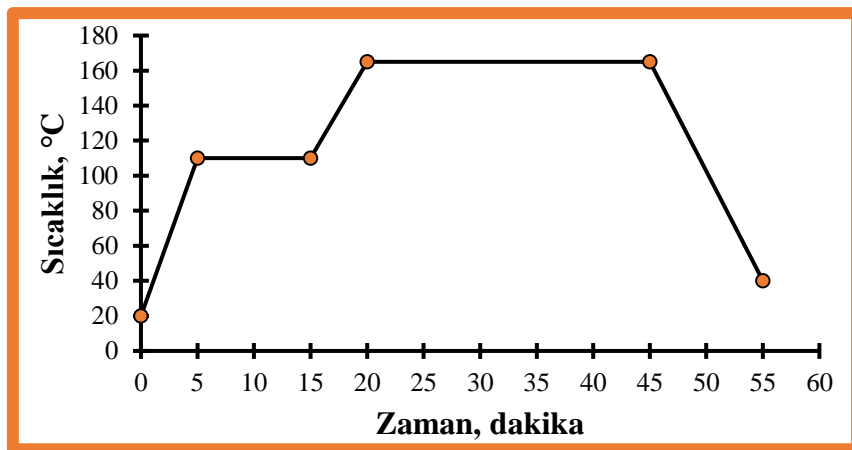
Kadmiyum tayini için arka plan gürültüsünün düzeltilmesi için bir D<sub>2</sub> (döteryum) lambası ile donatılmış bir ATI UNICAM 929 AA (İngiltere, Cambridge) model AAAS kullanılmıştır. Sistemin alevi stokiometrik hava (oksidan) ve asetilen (yakıt) karışımı ile üretilmiştir. Photron (Avustralya) tarafından üretilen bir kadmiyum oyuk katot lambası 10 mA'de çalıştırılmış ve kadmiyumu 228.8 nm analitik dalga boyunda tespit etmek için ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. Hem standart hem de numune çözeltilerinin pH değerleri Mettler Toledo (ABD) tarafından üretilen bir pH metre kullanılarak düzenlenmiştir. Mikrodalga destekli hidrotermal sentez prosedürü MILESTONE Start D sistemi (Soriso, İtalya) ile gerçekleştirilmiştir. Kurutma ve inkübasyon prosedürleri D-6450 Hanau model bir etüv (Heraeus, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. BIOBASE BKCTL5II santrifüj (Shandong, Çin), nanoçiçeklerin çökmesini kolaylaştırmak amacıyla kullanılmıştır.

### 3.1.3 Deneysel Prosedürler

Bu çalışma kapsamında elde edilen veriler *Water, Air, & Soil Pollution* dergisinde yayınlanmıştır [100].

#### 3.1.3.1 Kadmiyum Tayininde Kullanılan Çinko-Kalay Oksit Nanoçiçeklerin Sentezi

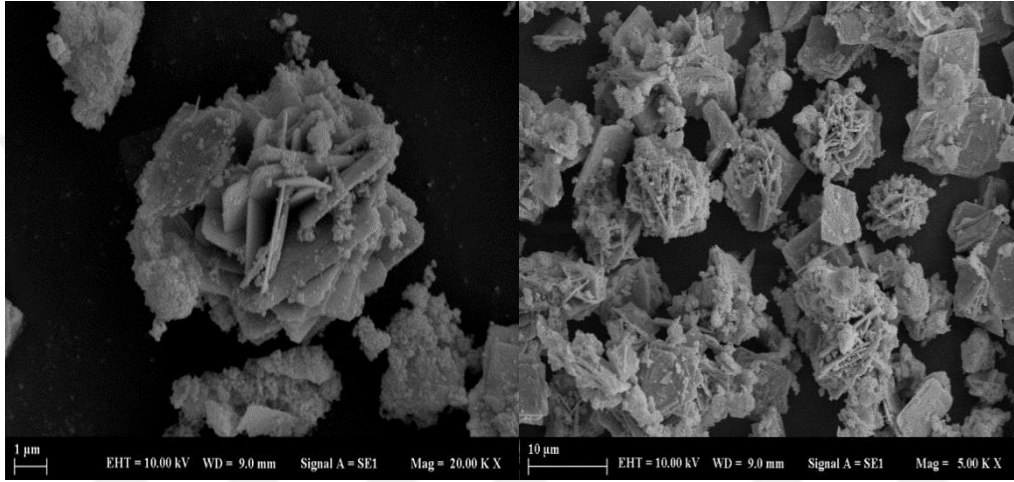
Çinko-kalay bazlı nanoçiçeklerin (ÇK-NÇ'ler) sentezi, literatürde daha önce açıklanan bir yöntemin modifiye edilmesiyle gerçekleştirilmiştir [121]. Analitik terazi kullanılarak hassas bir şekilde 6.0 mmol  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve 6.0 mmol  $\text{ZnCl}_2$  tartılmış ve ayrı beherlere aktarılmıştır. Her iki behere de 8.0 mL deiyonize su eklenerek elde edilen çözelti manyetik karıştırıcıda tamamen çözünene kadar karışmıştır. Ardından homojen olarak elde edilen  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin üzerine yaklaşık 4.0 mL 5.0 M NaOH çözeltisi damla damla eklenerek 10 dakika manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Daha sonra  $\text{ZnCl}_2$  çözeltisi diğer çözelti üzerine damla damla eklenmiş ve 45 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırması sağlanmıştır. Süre sonunda elde edilen karışım, mikrodalga kabına alınmış ve Şekil 3.1'de gösterildiği gibi 55 dakikalık bir ısıtma programı kullanılarak nanoçiçekler mikrodalga sisteminde sentezlenmiştir. Sentezlenen çözeltinin supernatant kısmı santrifüj sonrası dekante edilmiştir. Daha sonra safsızlıkları elimine etmek için deiyonize su ve etanol ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Son olarak, numune 50 °C sıcaklıkta tutulan bir etüvde bir gecelik kurutma işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.1 Nanoçiçeklerin mikrodalga destekli hidrotermal sentezi için kullanılan zaman ve sıcaklık programının gösterimi

### 3.1.3.2 ÇK- NÇ Karakterizasyon Çalışmaları

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), ÇK-NÇ'lerin yüzey morfolojilerini araştırmak için kullanılmıştır. Sentezlenen ÇK-NÇ'lerin SEM görüntüleri Şekil 3.2'de iki farklı büyütme ile gösterilmektedir. Sağlanan görüntü, gül yapraklarını anımsatan fark edilebilir bir morfoloji sergileyen önemli bir nanoçiçek kümesini göstermektedir. Görüntüler, her bir nanoçiçeğin birden fazla ince nano tabakadan oluştuğunu ve böylece hedeflenen amacı sağlamak için önemli bir yüzey alanı sunduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 3.2 Farklı büyütme seviyelerinde elde edilen SEM görüntüleri: 10 µm (sağ) ve 1.0 µm (sol)

### 3.1.3.3 Sentetik Atık Suyun Hazırlanışı

Sentetik atıksu, literatürde bildirilen prosedürle hazırlanmıştır [122]. Kullanılan kimyasallar Tablo 3.1'de verilmiştir.

İlk olarak, sentetik atıksu konsantre bir stok çözelti olarak hazırlanmış ve atıksuyun kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değeri 750 g/L'ye ulaşana kadar musluk suyu ile seyreltilmiştir. Daha sonra, denge adsorpsiyon deneylerinde kullanılmadan hemen önce ultra saf deiyonize su ile dört kez seyreltilmiştir.

**Tablo 3.1** Sentetik atık suyun bileşimi

Makro Besinler	Konsantrasyon (g/L)	Mikro Besinler	Konsantrasyon (g/L)
Üre	3	FeCl <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1
NH <sub>4</sub> Cl	0.56	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1
NaCH <sub>3</sub> COOH·3H <sub>2</sub> O	6.3	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.25
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.25	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.015
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2.2	ZnCl <sub>2</sub>	0.025
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.37	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.025
Ovoalbumin	0.84	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.045
Nişasta	5.9	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.05
Süt Tozu	5.6	Borik Asit	0.025
Maya Özütü	2.5	EDTA	0.5
Ayçiçek Yağı	1.4 ml	HCl 36%	0.5 ml
Mikro Besin	1 ml	Resazurin	0.25

#### 3.1.3.4 ÇK-NÇ ile Arıtım Prosedürü

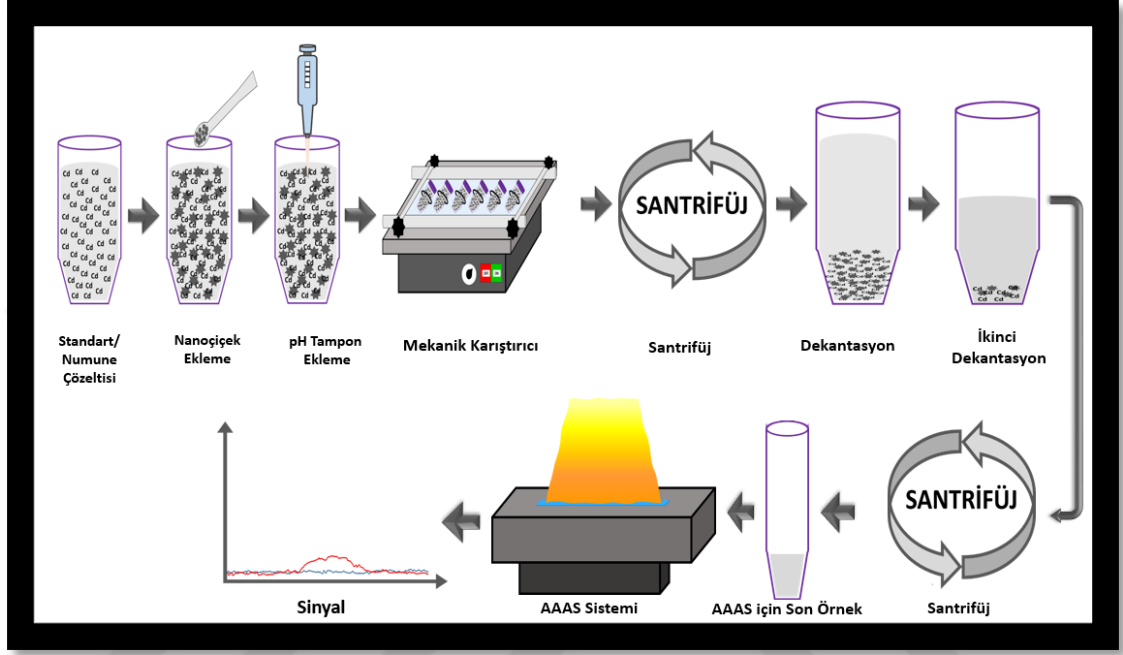
35 mL standart/numune çözeltisi, 50 mL hacimli falkon tüplere eklenmiştir. Ardından çözeltideki analit ile maksimum etkileşimi sağlayacak olan ÇK-NÇ adsorban maddeden 75 mg standart/numune çözeltisine ilave edilmiştir. Çözeltinin stabilitesini sağlamak adına 1.0 mL pH 6.0 tampon çözeltisi eklenmiştir. Ardından hem homojen bir karışım elde etmek hem de nanoçiçekler ile etkileşimin tüm çözeltiye etki etmesi amacıyla mekanik karıştırıcıda 30 dakika boyunca çalkalanmıştır. Daha sonra 5.0 dakika 3000 rpm hızda nanoçiçeklerin falkon tüpün dibinde toplanmasını sağlayacak santrifüj işlemi uygulanmıştır. İşlem sonrası elde edilen supernatant kısmının 20 mL'si temiz bir falkon tüpe aktarılmış ve santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Son olarak çözeltiden 2.0 mL ayrı bir falkon tüpe aktarılarak absorbans sinyallerini ölçmek için AAAS sistemine gönderilmiştir.

ÇK-NÇ'lerin kadmiyum için yüzde giderim verimi (%GV) Eşitlik 3.1 'e göre hesaplanmıştır.

$$\% GV = \frac{(X_i - X_e)}{X_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1'de  $X_i$  (mg/L) ve  $X_e$  (mg/L) sırasıyla başlangıç ve artık (denge) adsorpsiyon seviyelerini temsil etmektedir. %GV optimizasyon deneylerinde,

kadmiyumun giriş ve çıkış numunelerindeki absorpsan değerlerindeki fark üzerinden hesaplanmıştır. Sentetik atık sudaki kadmiyumun, kalibrasyon grafiğinden hesaplanan atık suların kadmiyum konsantrasyonları, denge modelleme çalışmaları için  $X_e$  değerleri olarak kullanılmıştır. Tüm deneysel adımlar Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 ÇK-NÇ arıtım deneysel prosedürlerini gösteren şematik bir çizim [100]

## 3.2 Spinetoram Pestisitinin Sprey Destekli Damlacık Oluşumu-Sıvı Faz Mikroekstraksiyon-HPLC Yöntemi ile Tayini

### 3.2.1 Kimyasallar

Spinetoram (%91.18, saflık) pestisit çözeltisi HPC Standards GmbH Şirketinde (Almanya) tüm optimizasyon/kalibrasyon deneylerinde kullanılmak üzere temin edilmiştir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak 1,2-dikloroetan ( $\geq 99.5$  saflık), Merck'ten (Darmstadt, Almanya) temin edilmiştir. Mobil faz hazırlığında Amonyum Asetat ve Asetonitril ( $\geq 99.8$  saflık) Merck'ten (Darmstadt, Almanya) satın alınmıştır. ELGA PureFlex III su arıtma sisteminden alınan deiyonize su ile standart ve numune çözeltileri hazırlanmıştır.

### 3.2.2 Cihaz ve Ekipmanlar

Spinetoram pestisitini kromatografik olarak tayinini gerçekleştirmek için bir kromatograf (LC-20A), bir kolon fırını (CTO10AS) ve bir SPD-20A ultraviyole-görünür dedektör ile birleştirilmiş bir otomatik örnekleyici (SIL20A HT) içeren bir Shimadzu model HPLC kullanılmıştır. Kromatografik ayırma için Agilent Eclipse XDB-C18 (150 mm uzunluk, 4.6 mm iç çap ve 5 µm film kalınlığı) kolon kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan tüm ekipman ve cihazlar Tablo 3.2’de listelenmiştir.

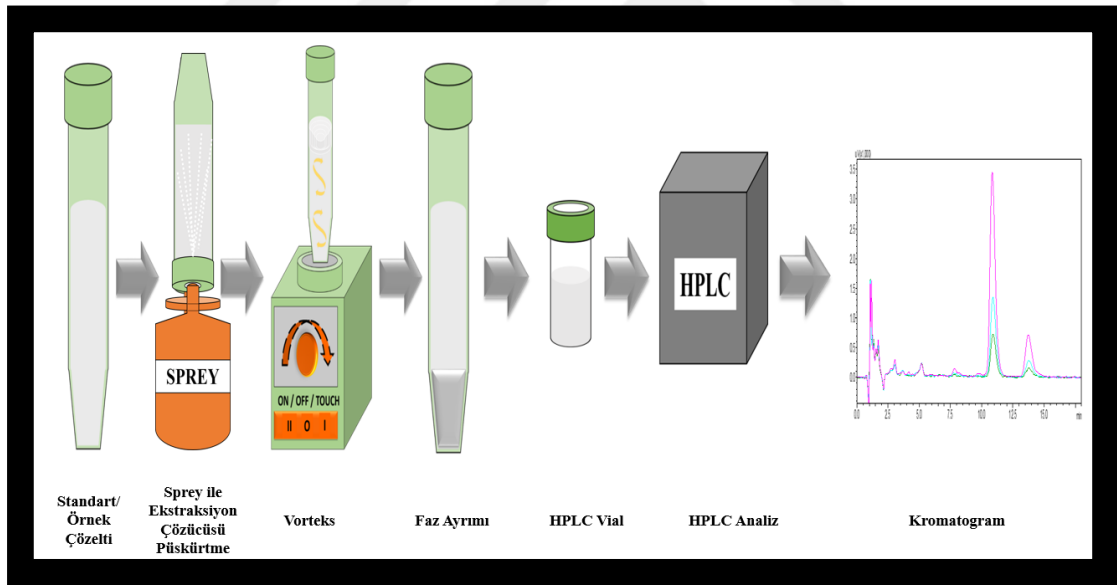
**Tablo 3.2** Çalışmalarda kullanılan laboratuvar cihazları

<b>Ekipman adı</b>	<b>Marka</b>
Analitik terazi	OHAUS, ABD
Santrifüj	BIOBASE, Çin
Ultrasonik banyo	BIOBASE, Çin
Vorteks karıştırıcı	ISOLAB, Almanya
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Zeiss EVO LS 10 model SEM, Jena, Almanya
Otomatik Pipet	Eppendorf
Mekanik Karıştırıcı	Kermanlar
Isıticılı Manyetik Karıştırıcı	IKA RCT ST S000, IKA C-MAG HS7
Etüv	Heraeus D-6450

### 3.2.3 Deneysel Prosedürler

#### 3.2.3.1 Sprey Destekli Damlacık Oluşumu-Sıvı Faz Mikroekstraksiyon Prosedürü

Kapasitesi 15.0 mL olan falkon tüpe 8.0 mL standart/örnek çözeltisi eklenmiştir. Ardından, çözücü olarak spreyle ekstraksiyon veriminin en fazla olduğu belirlenen dikloroetan ile dolu spreyden 3 kat çözelti içerisine püskürtülmüştür. Homojen bir karışım elde etmek adına vorteks ile 30 saniye girdap oluşturularak karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra 2.0 dk 3000 rpm de santrifüj aşamasından geçirilmiştir. Süpernatant kısmı dikkatlice dekante edilip, oluşan faz kısmı temiz bir tüpe aktarılmıştır. Bir gün boyunca oda sıcaklığında uçması için bırakılmıştır. Uçma gerçekleştikten sonra tüp içerisine, eluent olarak 100 µL asetonitril eklenip, vorteks ve ultrasonik banyo ile karışması sağlandıktan sonra HPLC sistemine gönderilmek üzere viallenmiştir. Ekstraksiyon prosedürü Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.4 Sprey ile ekstraksiyon prosedürünün şematik gösterimi

### 3.2.3.2 Elma Tozu Örneklerinin Hazırlanması

Sistemin analitik performansının gerçek numunelerde uygulanabilirliğini test etmek amacıyla üç farklı yerden satın alınan elma tozu örneklerinde geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Üç farklı elma tozunun her birinden 10.0 mg tartılarak 100 mL'lik balon jojeye aktarılmış ve hacmine asetonitril ile tamamlanmıştır. 30 dk sonikasyona tabi tutulan örnekler, 0.45 µm filtre ile şiringadan süzölmüştür. Tüm örnekler, her iki bileşen için de çalışma aralığına uygun olacak şekilde standart çözeltiler eklenerek hazırlanmıştır.



## 4.1 Sentetik Atık Sudan ÇK-NÇ'ler Kullanılarak AAAS Sisteminde Kadmiyumun Uzaklaştırılması

### 4.1.1 Kesikli Adsorpsiyon Arıtım Prosesine Ait Optimizasyonlar

Geliştirilen yöntemin, arıtım verimini etkileyen tüm parametrelerinin tek değişkenli olarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar boyunca, optimizasyonu gerçekleştirilen parameter hariç diğer tüm parametreler sabit tutulmuştur. Bu çalışmada, örnekler en az 3 tekrarlı olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda; tampon çözelti pH'ı ve hacmi, nanoçiçek miktarı, karıştırma türü ve süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. Tampon çözeltinin pH/hacim ve nanoçiçek miktarının optimizasyonları 2.0 mg/L kadmiyum çözeltileri ile yapılmıştır. Karıştırma türü ve süre optimizasyonu için, artan giderim verimliliği nedeniyle bu optimizasyon parametrelerinin etkisini daha belirgin bir şekilde belirlemek amacıyla kadmiyum konsantrasyonu 4.0 mg/L'ye çıkarılmıştır.

Optimum parametreler Tablo 4.1'de verilmiştir.

**Tablo 4.1** Adsorptif giderim prosesinin optimize edilmiş deneysel parametreleri

Parametre	Optimum Değer
pH/Tampon Çözelti Hacmi	6.0/1.0 mL
Nanoçiçek Miktarı	75 mg
Karıştırma Türü/Süresi	Mekanik Karıştırma/30 dakika

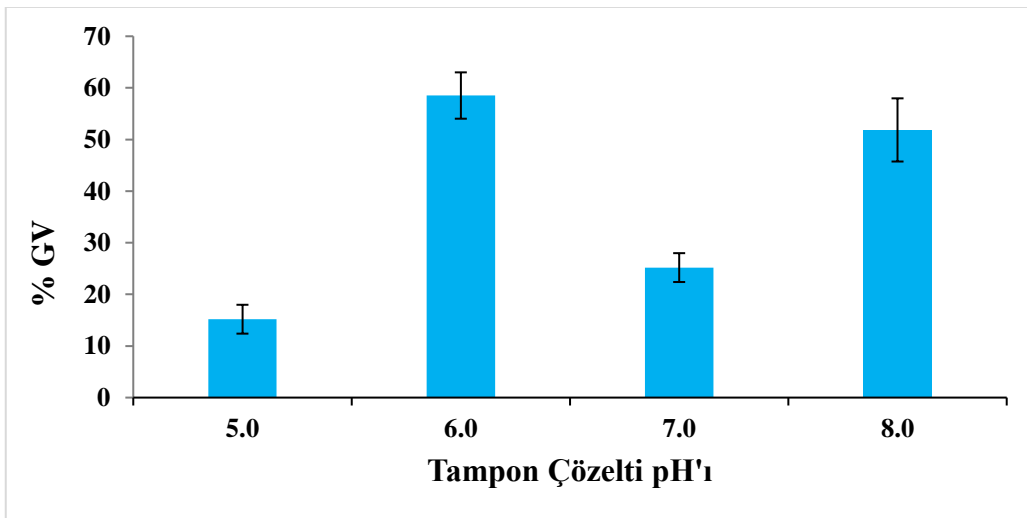
#### 4.1.1.1 Tampon Çözelti pH Değeri ve Hacminin Optimizasyonu

Analit ile adsorban yüzey arasındaki etkileşimde çözelti pH'ı çok önemli bir rol oynamaktadır [123].

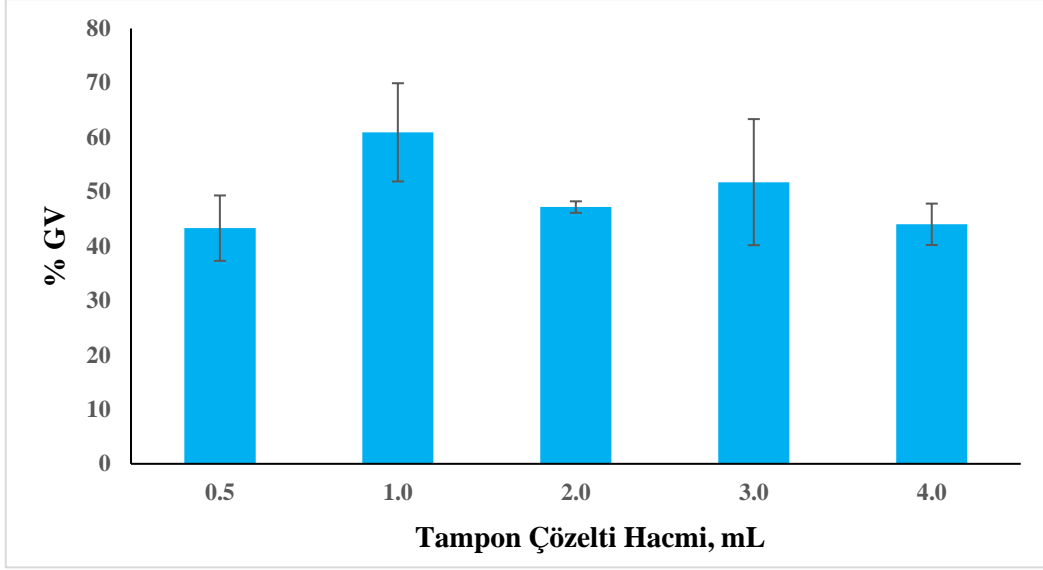
Bir adsorbanın yüzeyindeki analitin kararlılığı, numune çözeltisinin iyonik dengesinden etkilenebilmektedir. Bu sebeple, kadmiyum standart çözeltisine 3.0 mL pH 5.0, 6.0, 7.0 ve 8.0 değerlerindeki tampon çözeltiler eklenmiştir. ÇK-NÇ'ler ile etkileşimi artırmak ve adsorpsiyon süreci üzerindeki etkiyi test etmek adına vorteks ve ultrasonikasyon işlemlerinden geçirilmiştir. Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, pH 6.0'da tamponlanmış sulu kadmiyum çözeltisi, ÇK-NÇ'lerin üzerine etkili bir şekilde adsorbe edilmiştir.

Çözelti pH'ı çözeltideki ağır metal iyonlarının kimyasal durumunu (saf metal iyonu veya hidroksil metal) ve adsorban yüzeyindeki yükü etkileyerek adsorpsiyonu etkilemektedir. Düşük pH'da hidronyumun son derece yüksek konsantrasyonlarda bulunması ve çözeltide yüksek aktivite sergilemesiyle ilgilidir, çünkü bu iyon adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler için ağır metal iyonlarıyla rekabet eder; bu nedenle, zayıflamış bir adsorpsiyon kapasitesi gözlemlenmektedir. Bununla birlikte, aşırı yüksek pH ağır metal iyonlarının hidrolizine ve ardından çökmesine yol açabilmektedir [124].

Tampon çözeltinin pH değeri, diğer pH değerlerinin ortalama giderim verimlerine kıyasla en yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Bu sebeple, adsorptif giderim işlemi için pH 6.0 tampon çözeltisi optimum değer olarak belirlenmiş ve diğer optimizasyon deneylerinde kullanılmıştır. Ardından pH 6.0 tampon çözeltisinin hacim optimizasyonu test edilmiştir. . 0.50, 1.0, 2.0, 3.0 ve 4.0 mL hacim değerleri uygulanmış ve Şekil 4.2'de gösterildiği gibi en yüksek giderim verimi 1.0 mL'de elde edilmiş olup optimum değer olarak seçilmiştir.



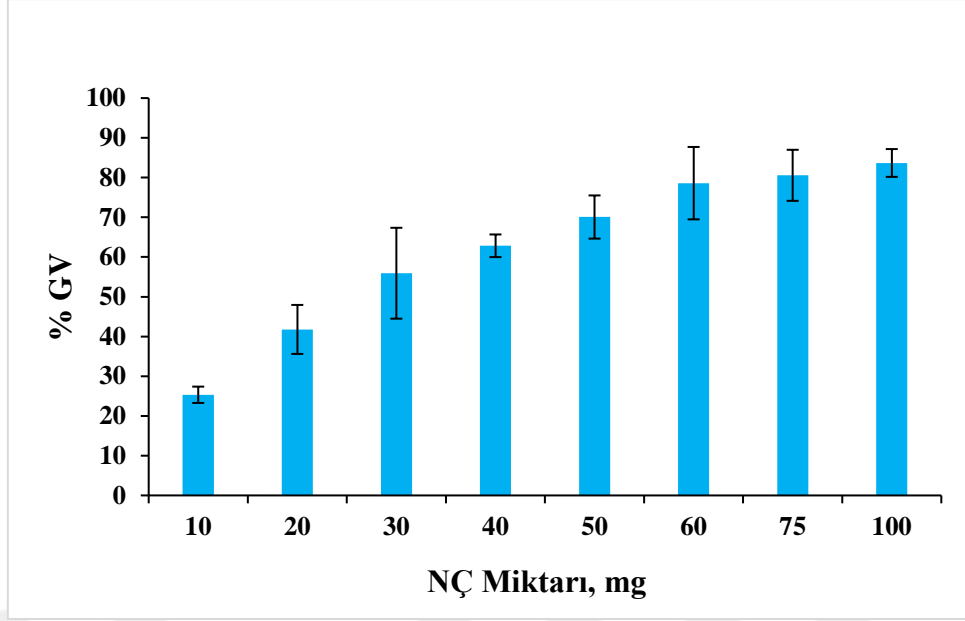
Şekil 4.1 Tampon çözelti pH'ının % giderim verimine (% GV) etkisi



Şekil 4.2 Tampon çözelti hacminin % GV etkisi

#### 4.1.1.2 Nanoçiçek Miktar Optimizasyonu

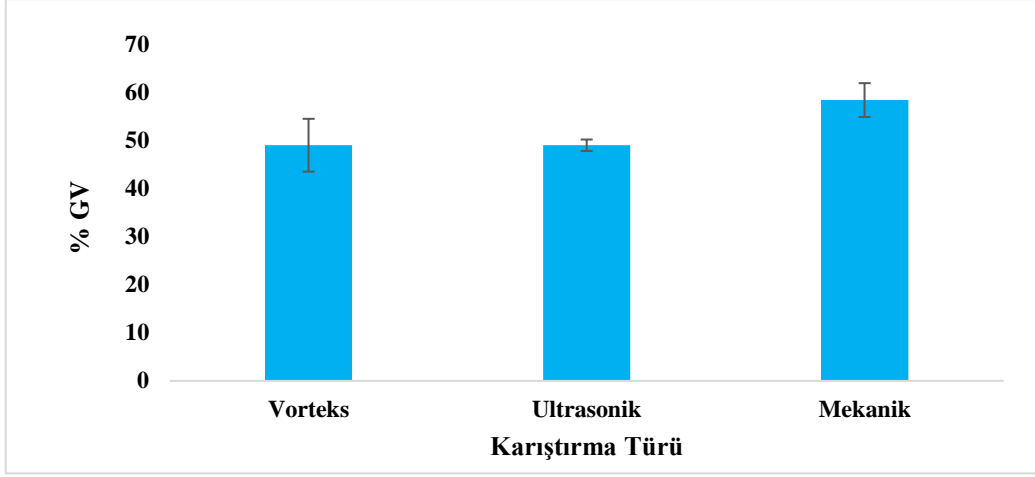
Standart/örnek çözeltideki kadmiyum elementi ile etkileşimin maksimum düzeyde olmasını sağlayacak adsorban miktarını belirlemek için bu optimizasyon adımı gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla standart/örnek çözeltiye 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75 ve 100 mg olacak şekilde sekiz farklı miktarda ÇK-NÇ eklenmiştir. Şekil 4.3'te gösterildiği gibi, 10 ile 60 mg arasındaki miktarlarda %GV değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek miktarda ÇK-NÇ'lerin geniş yüzey alanı sunduğu ve düşük miktarlarla karşılaştırıldığında kadmiyum analitinin standart/örnek sulu çözeltisinden arıtılmasını kolaylaştırdığı gözlemlenmiştir. Diğer bir yandan, 60 ile 100 mg arasındaki miktarlarda %GV değerlerinde önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Bu sebeple, standart sapma değerleri ve ortalama değerlere göre göreceli olarak daha yüksek verim dikkate alınarak optimum nanoçiçek miktarı 75 mg olarak seçilmiştir.



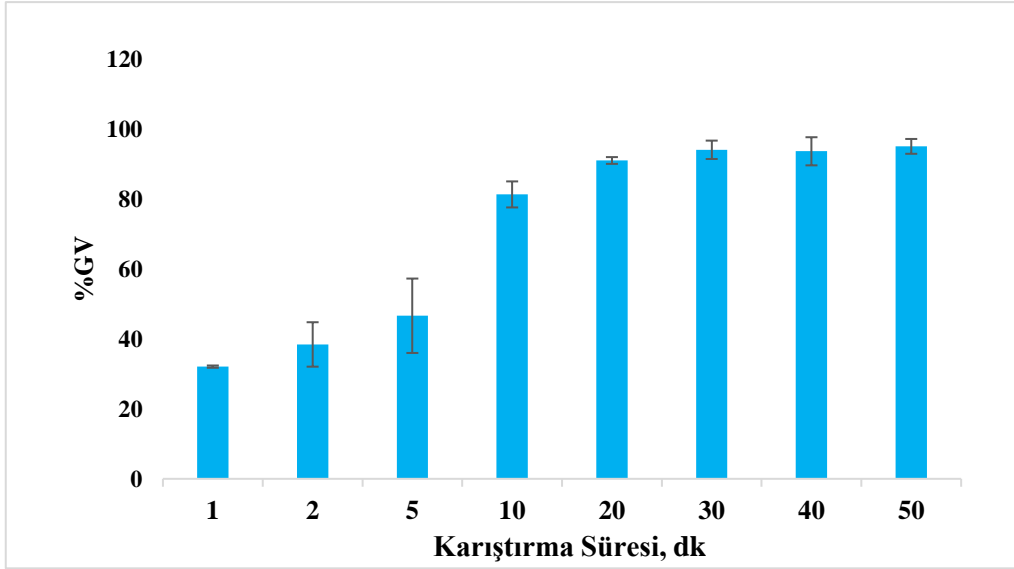
Şekil 4.3 Nanoçiçek (NÇ) miktarının %GV etkisi

#### 4.1.1.3 Karıştırma Türü ve Süre Optimizasyonu

Sulu çözelti içerisine eklenen nanopartiküllerin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak için karıştırma prosedürü uygulanmıştır. Bu işlem, nanopartiküllerin, çözelti içerisinde düzgün dağılımını, hedef analit ile etkileşimini artırarak etkili bir adsorpsiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Nanoçiçeklerin, çözelti içerisine dağılımının homejenizasyonunu sağlamak adına mekanik karıştırma, ultrasonikasyon ve vorteks karıştırma türleri denenmiştir. Tüm karıştırma prosedürleri 3.0 dakika boyunca uygulanmıştır. Şekil 4.4'te gösterildiği gibi, mekanik karıştırma türünde en yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Ardından mekanik karıştırma süre optimizasyonu 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 30, 40 ve 50 dakikalar ile test edilmiştir. 1.0'dan 30 dakikaya önemli bir artış olduğu, ardından 30'dan 50 dakikaya kadar önemli bir fark olmadığı Şekil 4.5'te %GV değerleri ile gözlemlenmiştir. Bu nedenle karıştırma türü ve süresinin optimum koşulları olarak mekanik karıştırıcı ve 30 dk seçilmiştir.



Şekil 4.4 Karıştırma türünün % GV etkisi

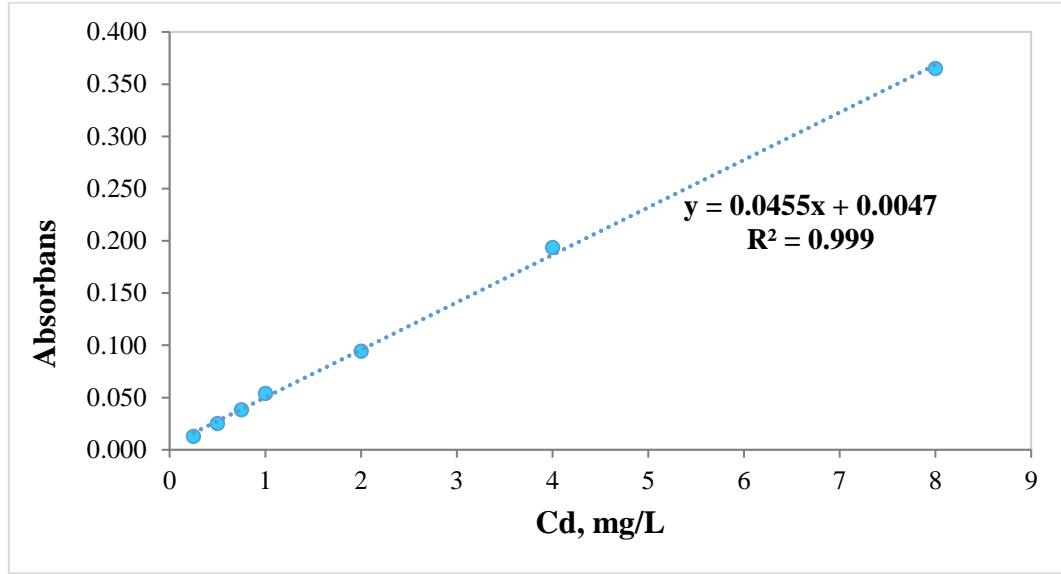


Şekil 4.5 Karıştırma süresinin % GV etkisi

#### 4.1.1.4 Adsorpsiyon Prosesinde Denge Modellemesi

Optimum değeri belirlemek için yapılan tüm optimizasyon deneylerinde ultra saf su kullanılmıştır. Adsorpsiyon dengesi deneyleri, gerçek bir numune matrisini taklit etmek için sentetik atık suda gerçekleştirilmiştir. Ham sentetik atık su optimize edilmiş koşullar altında analiz edilmiş, ancak kadmiyum için hiçbir analitik sinyal kaydedilmemiştir. Daha sonra, absorbans değerlerinin 0.25 ila 8.0 mg/L (sentetik atık suda) aralığında karşılık gelen konsantrasyonlarına karşı çizilen bir kalibrasyon grafiği, atık su numunelerindeki kadmiyumun denge/kalıntı konsantrasyonlarını (Cd, mg/L) belirlemek için kullanılmıştır. Spike edilmiş

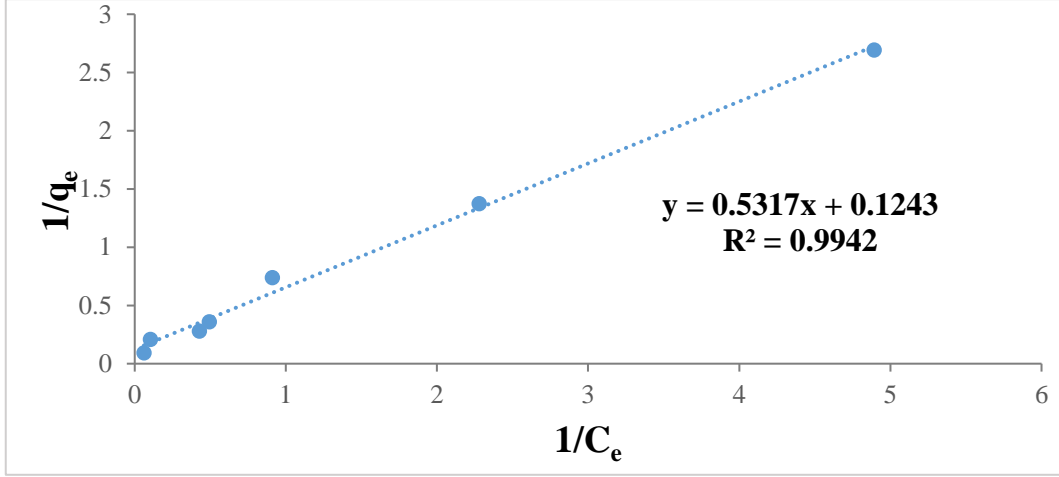
sentetik atık su için geliştirilen kadmiyum kalibrasyon grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 Spike edilmiş sentetik atık su için geliştirilen kadmiyum kalibrasyon grafiği

Kalibrasyon grafiği geliştirildikten sonra, 4 kez seyreltilmiş sentetik atık su numunelerine 1.0 - 40 mg/L aralığında kadmiyum eklenmiştir. ÇK-NÇ tabanlı adsorpsiyon esaslı giderim prosesi ile artılan atık su numunelerinin kadmiyum konsantrasyonları sentetik atık sudaki kalibrasyon grafiği üzerinden hesaplanmış ve üç tekrarlı analiz için hesaplanan ortalama % Giderim Verimi (GV) ve Standart Sapma (StdS) değerleri ile birlikte Tablo 4.2 'de verilmiştir.

ÇK-NÇ tabanlı bu adsorptif giderim çalışmasında veriler Langmuir izoterm modeline göre modellenmiştir. Langmuir izoterm denkleminin doğrusallaştırılmasından elde edilen denge izoterm grafiği ( $1/q_e$ 'ye karşı  $1/C_e$ ) Şekil 4.7'de verilmiştir. Langmuir izoterm modelinden elde edilen  $Q_e$  ve  $R_L$  değerleri ile bunlara karşılık gelen başlangıç konsantrasyonları da Tablo 4.3'te verilmiştir. Tüm  $R_L$  değerleri, çalışma konsantrasyon aralığı (1.0 - 40 mg/L) için kadmiyumun uygun adsorptif giderimini temsil etmiştir.  $R^2$  (belirleme katsayısı) değerinin 0,9942 olması bu izoterm modelinin iyi bir uyum gösterdiğini ortaya koymuştur (Tablo 4.4).



**Şekil 4.7** Kadmiyumun ÇK-NÇ'ler tarafından sentetik atık sudan adsorptif olarak uzaklaştırılması ile elde edilen Langmuir izoterminin grafiği

**Tablo 4.2** Farklı başlangıç kadmiyum konsantrasyonları için StdS ile birlikte %GV özeti

Başlangıç Cd Konsantrasyonu (mg/L)	%GV $\pm$ StdS
1.0	79.6 $\pm$ 2.2
2.0	78.1 $\pm$ 1.7
4.0	72.5 $\pm$ 1.4
8.0	74.6 $\pm$ 1.1
10	76.6 $\pm$ 0.4
20	56.3 $\pm$ 0.1
40	58.7 $\pm$ 0.6

**Tablo 4.3** Langmuir izoterm modelinden elde edilen  $Q_e$  ve  $R_L$  değerleri

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$R_L$
1.0	0.37	0.8105
2.0	0.73	0.6813
4.0	1.35	0.5167
8.0	2.79	0.3483
10	3.57	0.2995
20	4.79	0.1762
40	10.9	0.0966

**Tablo 4.4** Langmuir izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyon denge sabitleri

Parametre	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)
Değer	0.9942	8.04	0.2338

## 4.2 Spinetoram Pestisitinin Sprey Destekli Damlacık Oluşumu-Sıvı Faz Mikroekstraksiyon-HPLC Yöntemi ile Tayini

### 4.2.1 HPLC Sistemine Ait Optimizasyonlar

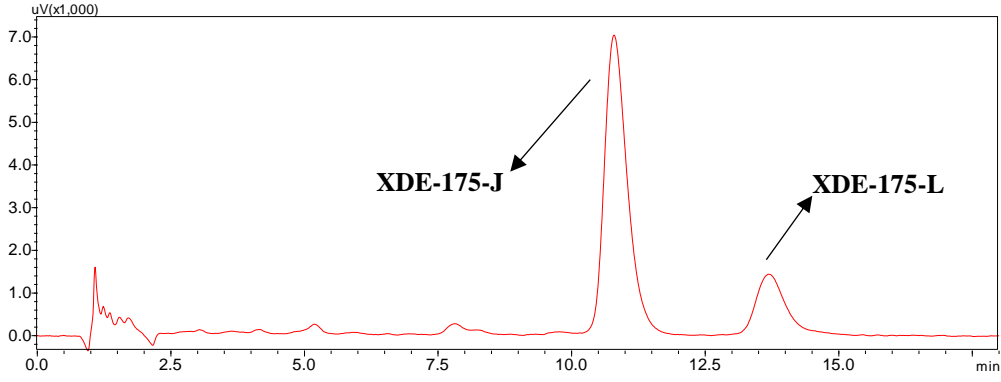
Spinetoram, yaklaşık 3:1 oranında bulunan XDE-175-J ve XDE-175-L olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır [125]. Literatür verileri ışığında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir [126]. Elde edilen sonuçlara göre mobil faz oranı, akış hızı ve

enjeksiyon hacmi optimize edilmiştir. Optimum parametreler Tablo 4.5'te verilmiştir.

**Tablo 4.5** Spinetoram tayininde HPLC cihazına ait optimum koşullar

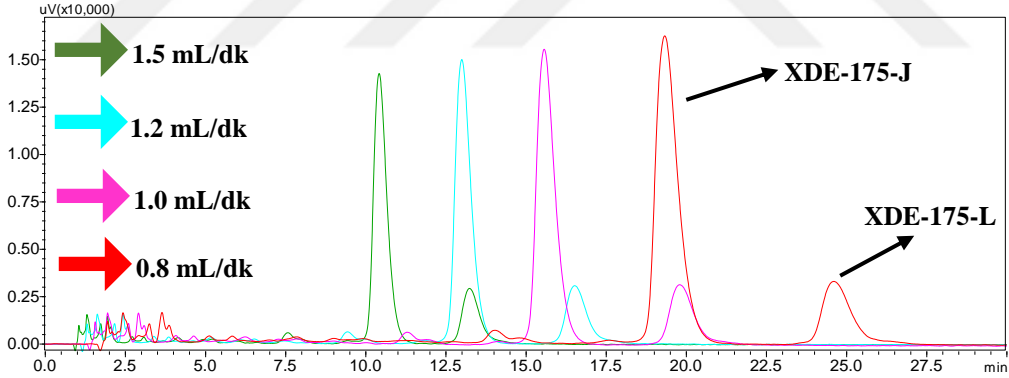
<b>HPLC Kolonu</b>	Agilent Eclipse XDB C18 (150 mm x 4.6 mm, 5 µm)
<b>Mobil Faz</b>	Asetonitril: Amonyum Asetat (70:30)
<b>Dalga Boyu</b>	246 nm
<b>Kolon Sıcaklığı</b>	25 °C
<b>Akış Hızı</b>	1.5 mL/dk
<b>Enjeksiyon Hacmi</b>	50 µL
<b>Enjeksiyon Süresi</b>	18 dk

Mobil faz çözünürlüğü, seçiciliği ve verimliliği etkilemektedir. Mobil faz bileşimi (veya çözücü gücü) HPLC ayırımında önemli bir rol oynamaktadır. Asetonitril (ACN), metanol (MeOH) ve tetrahidrofuran (THF), HPLC'de yaygın olarak kullanılan çözücülerdir [127]. Spinetoram iki bileşenden oluştuğundan dolayı öncelikle miktar tayinlerini gerçekleştirmeden önce piklerin birbirinden tam ayrılması gerekmektedir. İlk önce literatürde yer alan mobil faz bileşimi baz alınarak Asetonitril (ACN): Metanol (MeOH): Amonyum Asetat (AA) (40:40:20) ve ACN: MeOH: AA (40:50:10) oranlarında mobil fazlar izokratik olarak test edilmiştir [126]. Her iki mobil faz denemesinde de piklerde iyi bir ayırım elde edilememiş ve piklerde kuyruklanma meydana gelmiştir. Pikler üzerinde metanol ve asetonitril etkisini görmek adına öncelikle MeOH: AA (50:50) test edilmiş ve simetrik ve keskin pikler elde edilememiştir. Pikler asimetric olup iyi bir rezolüsyona sahip olmadığı gözlenmiştir. ACN: AA (70:30) mobil faz bileşimi için elde edilen iki pik arasında yeterli ve kabul edilebilir bir ayırım olduğu, piklerin simetrik ve keskin olduğu ve elüsyon süresinin zaman faktörü gözönüne alındığında daha kısa olduğu görülmüştür (Şekil 4.8). Bu sebeple en iyi ayırımı sağlayan ACN:AA (70:30) oranlarındaki mobil faz optimum olarak seçilmiştir.



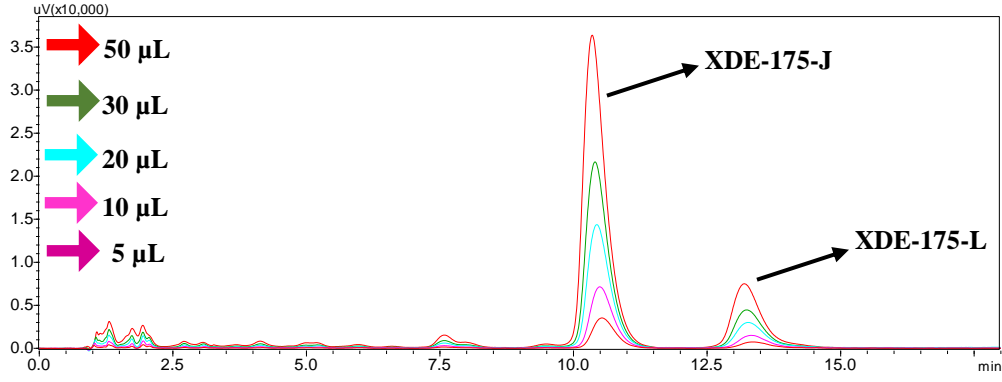
**Şekil 4.8** ACN:AA (70:30) mobil faz ile elde edilen spinetoram standardına ait kromatogram

Akış hızı, sıvı kromatografisinde analiz süresini azaltmak, bant genişliğini kontrol etmek ve çözünürlüğü iyileştirmek için bir yöntem olarak kullanılmıştır [128]. Bu amaçlarla 0.8, 1.0, 1.2 ve 1.5 mL/dk akış hızları denenmiştir. Akış hızı arttığında hem pik şekilleri daha keskin hale gelmekte hem de enjeksiyon süresi azaldığı için zaman tasarrufu sağlanmış olmaktadır. Düşük standart sapma değerleri, piklerin alıkonma zamanları ve ayırımının en iyi olduğu 1.5 mL/dk akış hızı optimum değer olarak belirlenmiştir (Şekil 4.9).



**Şekil 4.9** Mobil faz akış hızının değişimi ile elde edilen kromatogram

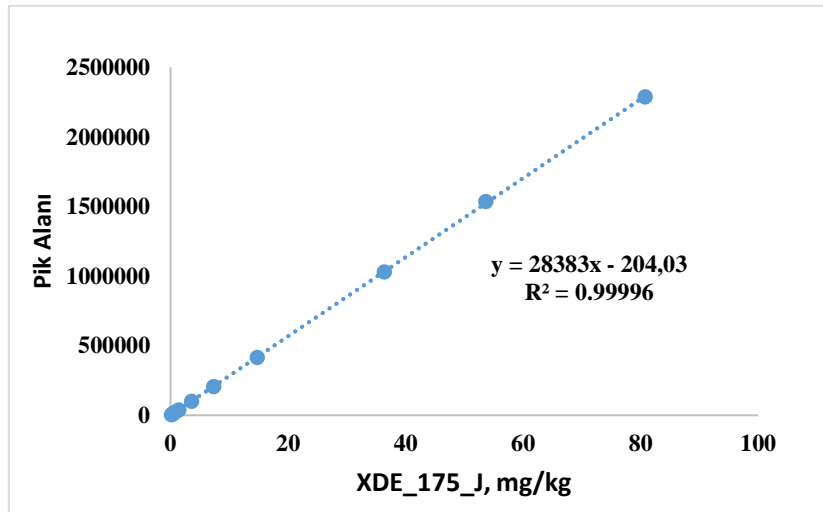
Bir sonraki optimizasyon adımında 5.0, 10.0, 20.0, 30.0 ve 50  $\mu$ L enjeksiyon hacimleri denenmiştir. Şekil 4.10'da da görüldüğü gibi, en yüksek pik alanı değerlerinin elde edildiği 50  $\mu$ L diğer deney prosedürlerinde kullanılmak üzere optimum değer olarak seçilmiştir.



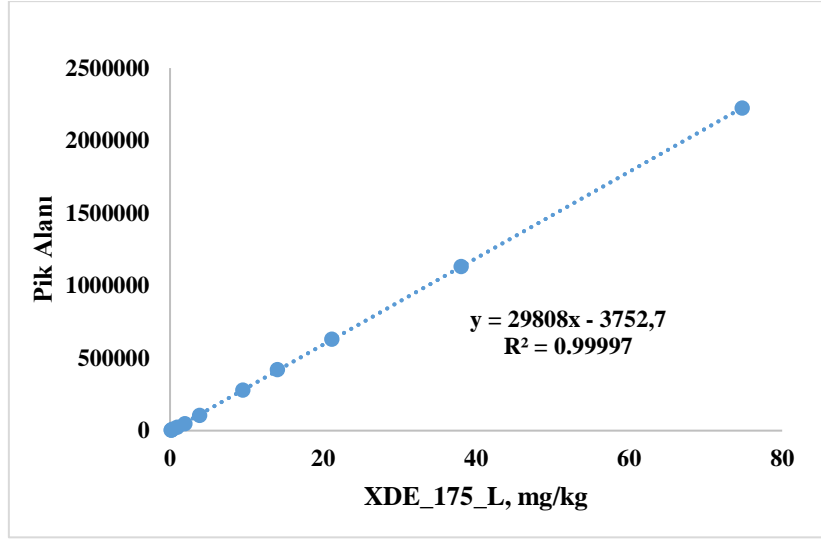
Şekil 4.10 Enjeksiyon hacmi değişimi ile elde edilen kromatogram

#### 4.2.2 HPLC Sistem Analitik Performansı

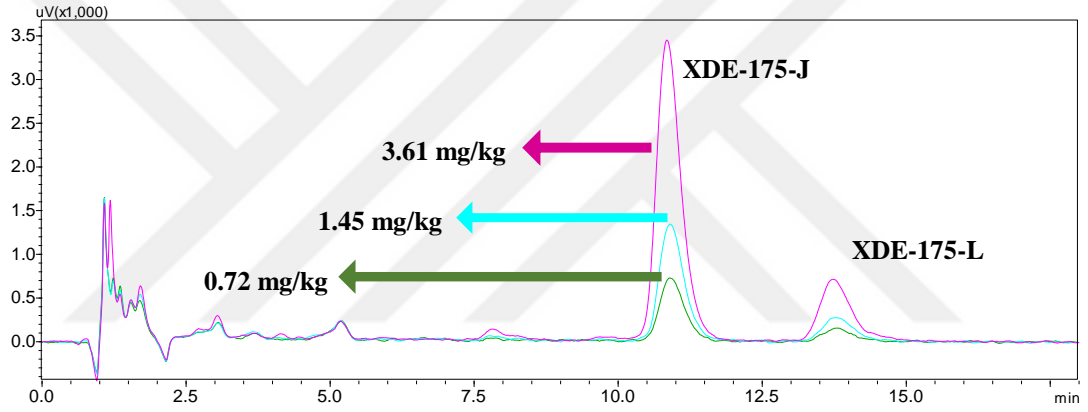
Kullanılan spinetoram standardı % 91.18 saflıktadır. (Sertifikası EK-1’de yer almaktadır.) İki bileşenden oluşan standardın %72.27’si XDE-175-J ve % 18.91’i XDE-175-L oranlarında bulunmaktadır. Tüm standart/numuneler asetonitril içerisinde hazırlanmıştır. Yöntemin optimum koşullar altında elde edilen çalışma aralıkları; XDE-175-J bileşeni için 0.18 ile 80.82 mg/kg aralığında ve XDE-175-L bileşeni için de 0.14 ile 74.76 mg/kg aralığında bulunmuş ve bu analitlere ait kalibrasyon doğruları Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir. GL ve TL değerleri, en düşük konsantrasyonun standart sapma değerlerinin grafiğin eğimine bölümünün sırasıyla 3 ve 10 ile çarpımı sonucu elde edilmiştir. Buna göre GL ve TL değerleri sırasıyla XDE-175-J için 0.05 mg/kg ve 0.18 mg/kg; XDE-175-L için 0.05 mg/kg ve 0.15 mg/kg olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11 XDE-175-J standart kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.12 XDE-175-L standart kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.13 Optimum kromatografik koşullar altında spinetorama ait elde edilen kromatogram

#### 4.2.3 HPLC Sistemine Ait Geri Kazanım Çalışmaları

Geri kazanım çalışmalarını ilk aşamasında, hazırlanmış elma tozu örneklerinde spinetoram standartının bulunmadığından emin olmak için her bir örneğe ait blank çözeltisi HPLC sistemine gönderilmiş ve hiçbir örnekte hedef analite ait sinyal elde edilememiştir. Bu da elma tozu örneklerinde spinetoram bulunmadığı, ya da cihaz tespit limitlerinin altında olduğunu göstermiştir. Çalışma aralığı dahilinde standart çözeltilerin eklenmesiyle geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiş ve dış kalibrasyon ve matriks eşleme yöntemleri ile hesaplamalar oluşturulmuştur. Tüm deneyler en az 3 tekrarlı olacak şekilde çalışılmıştır. Dış kalibrasyon yönteminde, spike edilmiş elma tozu ekstraktlarından elde edilen pik alanı değerlerine karşılık gelen derişim ve %geri kazanım değerleri, saf su ile hazırlanmış standartlardan elde

edilen kalibrasyon doğrusu ile belirlenmiştir. Matriks eşleme yönteminde ise aynı parametreler, saf su kalibrasyonu yerine, eş matrikse sahip, çalışılan elma tozu örneklerinden birine ait kalibrasyon doğrusu ile gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntem ile elde edilen kalibrasyon doğruları, oldukça iyi doğrusallık göstermiştir. Eklenmiş (spike edilmiş) derişim (ED), elde edilen pik alanlarına göre hesaplanan derişim (HD), % geri kazanım (GK) ve standart sapma (StdS) değerleri Tablo 4.6, Tablo 4.7, Tablo 4.8 ve Tablo 4.9’da verilmiştir.

**Tablo 4.6** Dış kalibrasyon yöntemi ile elma tozu örneklerinde XDE-175-J için hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri

Örnekler	ED, mg/kg	HD, mg/kg	%GK	StdS
Elma Tozu 1	3.80	4.02	105.73	0.84
	7.67	7.86	102.43	0.23
	14.47	14.55	100.56	0.13
	34.04	34.04	100.03	0.02
	53.12	54.11	101.85	0.04
	79.21	79.05	99.79	0.06
Elma Tozu 2	3.65	3.84	105.15	0.59
	8.15	8.22	100.93	0.31
	14.92	14.97	100.38	0.09
	37.03	36.77	99.32	0.04
	54.29	55.07	101.42	0.04
	73.69	73.84	100.20	0.02
	3.52	3.70	105.28	0.98
	7.51	7.61	101.35	0.57

Elma Tozu 3	15.08	15.19	100.73	0.19
	35.44	35.27	99.53	0.04
	56.60	56.83	100.39	0.06
	79.30	79.40	100.13	0.03

**Tablo 4.7** Dış kalibrasyon yöntemi ile elma tozu örneklerinde XDE-175-L için hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri

Örnekler	ED, mg/kg	HD, mg/kg	%GK	StdS
Elma Tozu 1	0.99	0.97	97.99	3.61
	2.01	1.87	92.94	0.87
	3.79	3.56	94.12	1.06
	8.91	8.54	95.87	0.34
	13.90	13.74	98.86	0.62
	20.73	20.26	97.74	0.09
Elma Tozu 2	0.96	0.98	102.84	0.76
	2.13	2.13	99.92	0.72
	3.90	3.85	98.58	1.73
	9.69	9.57	98.76	0.65
	14.21	14.34	100.95	0.36
	19.28	19.37	100.44	0.38
Elma Tozu 3	0.92	0.92	100.18	2.95
	1.97	1.98	100.59	1.65

	3.95	3.93	99.55	0.37
	9.27	9.08	97.91	0.35
	14.81	14.70	99.22	0.54
	20.75	20.72	99.87	0.12

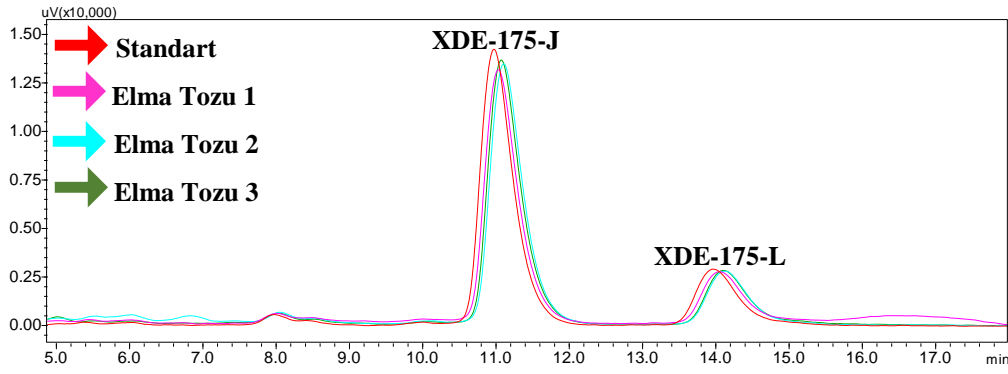
**Tablo 4.8** Matriks eşleme yöntemi ile elma tozu örneklerinde XDE-175-J için hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri

Örnekler	ED, mg/kg	HD, mg/kg	%GK	StdS
Elma Tozu 2	3.65	3.64	99.82	0.59
	8.15	8.03	98.51	0.31
	14.92	14.77	99.03	0.09
	37.03	36.56	98.75	0.04
	54.29	54.84	101.01	0.04
	73.69	73.60	99.88	0.02
Elma Tozu 3	3.52	3.51	99.74	0.98
	7.51	7.42	98.73	0.57
	15.08	14.99	99.40	0.19
	35.44	35.06	98.93	0.04
	56.60	56.60	99.99	0.06
	79.30	79.16	99.83	0.03

**Tablo 4.9** Matriks eşleme yöntemi ile elma tozu örneklerinde XDE-175-L için hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri

Örnekler	ED, mg/kg	HD, mg/kg	%GK	StdS
Elma Tozu 2	0.96	1.02	107.09	0.78
	2.13	2.20	103.00	0.73
	3.90	3.95	101.21	1.77
	9.69	9.80	101.11	0.67
	14.21	14.67	103.28	0.37
	19.28	19.81	102.72	0.39
Elma Tozu 3	0.92	0.96	104.45	3.01
	1.97	2.04	103.75	1.69
	3.95	4.03	102.20	0.38
	9.27	9.30	100.25	0.36
	14.81	15.03	101.50	0.55
	20.75	21.19	102.13	0.12

Sonuçlar gözönüne alındığında, dış kalibrasyon yöntemi ile %105.73 ile %92.94 aralığında geri kazanım değerleri elde edilirken, matriks eşleme yöntemi ile bu değerler %107.09 ile %98.51 arasındadır. %4'ün altındaki standart sapma değerleri, yöntemin yüksek doğruluk ve hassasiyete sahip olduğunu kanıtlamıştır. Elde edilen kromatogramda analit piklerine ait alıkonma sürelerinde değişiklik olmaması, matriksten kaynaklı bir etki olmadığını göstermiştir (Şekil 4.14).



Şekil 4.14 Geri kazanım çalışmalarında elde edilen kromatogramlar

#### 4.2.4 Sprey Destekli Damlacık Oluşumu-Sıvı Faz Mikroekstraksiyon Optimizasyon Çalışmaları

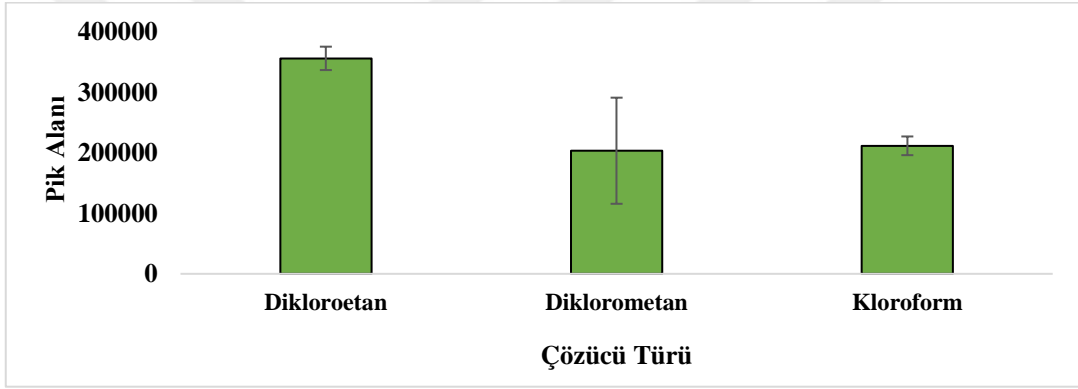
Geliştirilen yöntemin ekstraksiyon verimini etkileyen tüm parametreler, tek değişkenli optimizasyon çalışmalarıyla incelenmiştir. Bu çalışmalar sırasında, optimizasyonu yapılan parametre dışındaki diğer tüm parametreler sabit tutulmuştur. Bu çalışmada, örnekler en az 3 tekrarlı olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda; çözücü türü, spreyleme sayısı, karıştırma süresi ve eluent hacmi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimum parametreler Tablo 4.10'da verilmiştir.

**Tablo 4.10** Sprey destekli damlacık oluşumu-sıvı faz mikroekstraksiyonun optimize edilmiş deneysel parametreleri

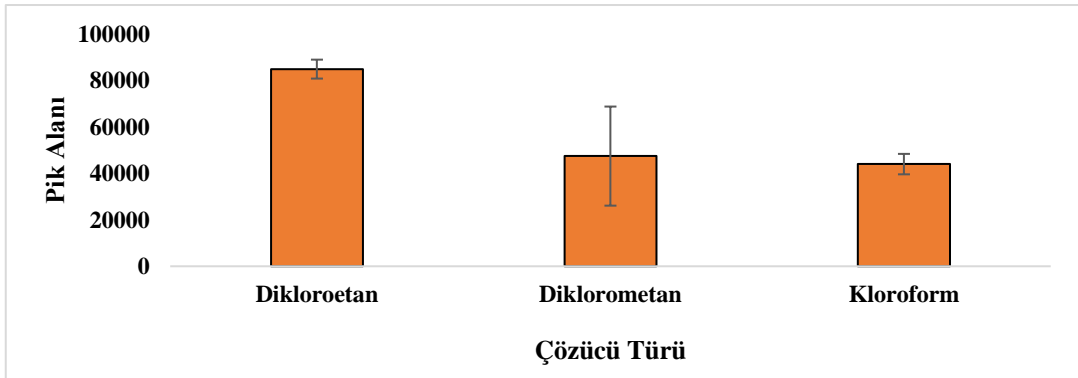
Parametre	Optimum Değer
Çözücü Türü	1.2-Dikloroetan
Sprey-Fıs Sayısı	3 Sprey
Karıştırma Süresi	Vorteks -30 saniye
Eluent Hacmi	Asetonitril-100 µL

#### 4.2.4.1 Çözücü Türü Optimizasyonu

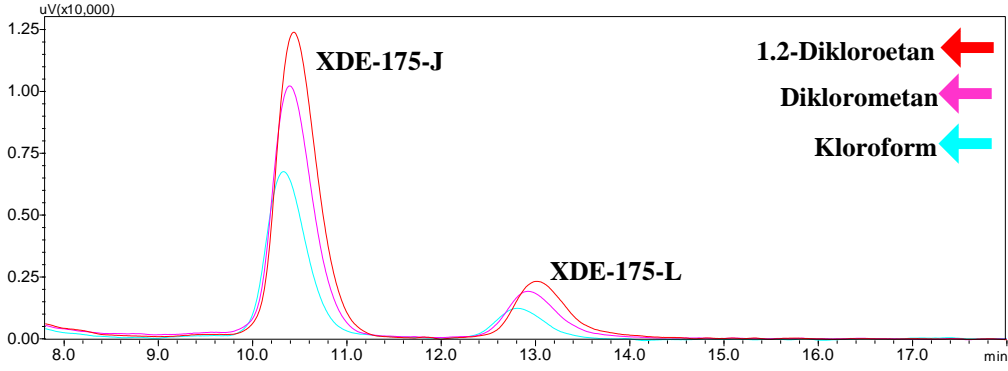
Sprey ile yapılan ekstraksiyon deneylerinde, standart/numune çözeltisinin içerisinde çözücünün en etkili şekilde dağılmasını sağlamak adına sprey-püskürtme kullanılmıştır. Optimizasyon deneylerinde su ile karışmayan, alt faz oluşturan çözücüler olan diklorometan, 1,2-dikloroetan ve kloroform kullanılmıştır. Sprey şişesine ekstraksiyon çözücülerinin dolumu yapıp, 8.0 mL standart/numune çözeltisi içerisinde sprej ile 3 defa püskürtülmüştür. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’ da görüldüğü gibi en iyi ekstraksiyon verimi dikloroetan çözücüsü ile elde edilmiş ve optimum çözücü olarak seçilmiştir. Çözücü türü optimizasyonuna ait elde edilen kromatogramlar Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.15 Çözücü türünün XDE-175-J mikroekstraksiyonuna etkisi



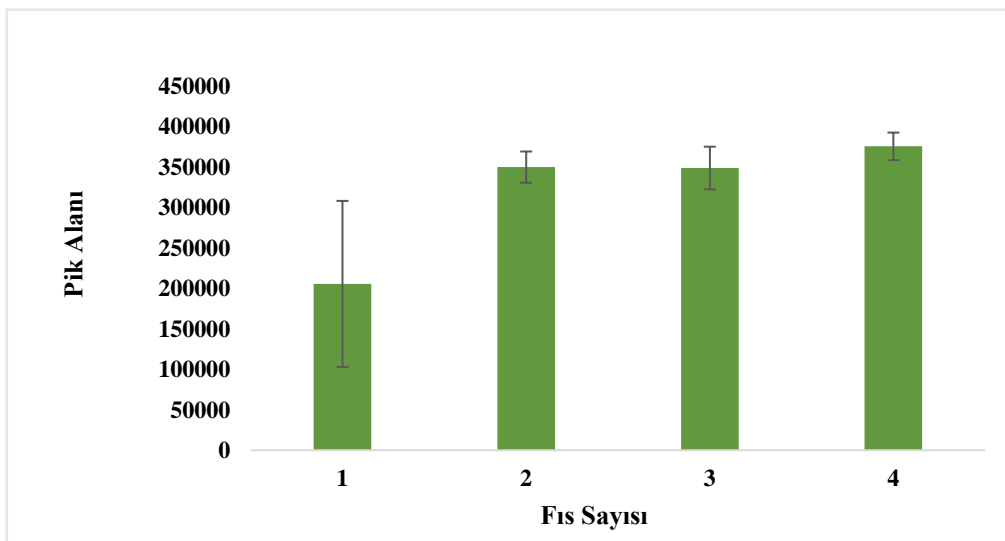
Şekil 4.16 Çözücü türünün XDE-175-L mikroekstraksiyonuna etkisi



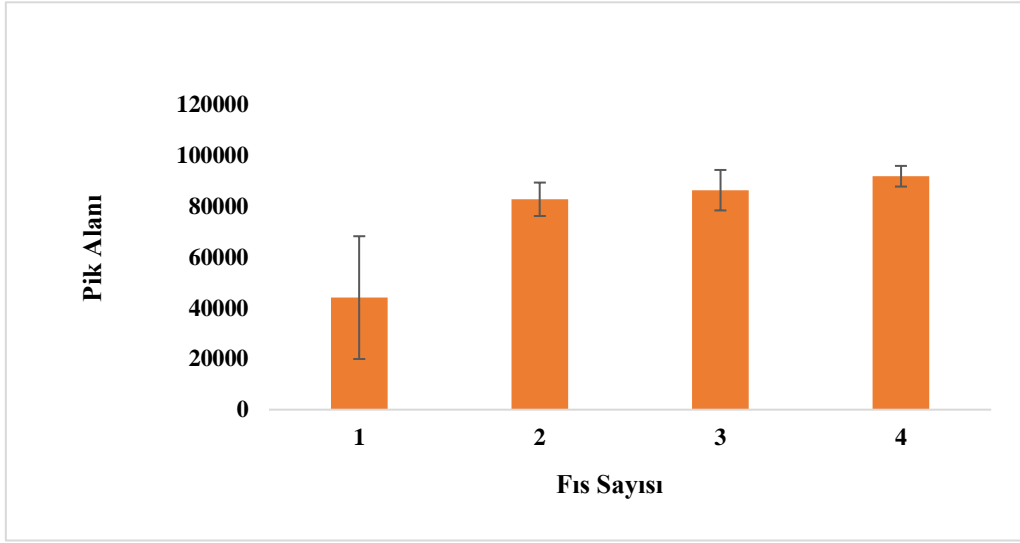
Şekil 4.17 Çözücü türü optimizasyonuna ait elde edilen kromatogramlar

#### 4.2.4.2 Püskürtme Sayısı Optimizasyonu

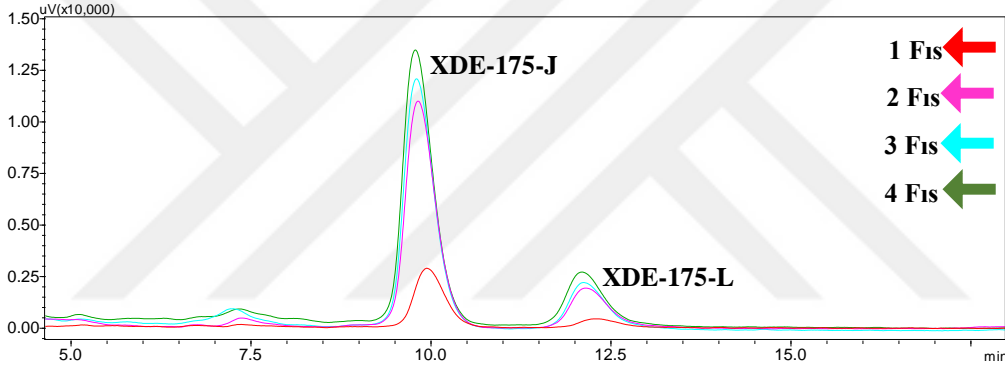
Standart/numune çözeltisi içerisinde çözücünün tam dağılması amacıyla püskürtme sayısı optimize edilmiştir. 1, 2, 3 ve 4 fis sayısındaki deneyler sonucunda standart sapma ve %BSS değerleri göz önünde bulundurulduğunda, diğer optimizasyon deneylerinde de kullanılmak üzere optimum değer olarak 3 sprej seçilmiştir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da görüldüğü üzere 1 sprejden elde edilen pik alanı değerleri oldukça düşük ve standart sapma değerleri yüksek olduğu için seçilmemiştir. Diğer sonuçlar incelendiğinde, 2 ile 3 sprej sonuçları arasında fark olmamakla birlikte, daha güvenli bir noktada çalışmak adına 3 sprej optimum sayı olarak belirlenmiştir. Daha fazla çözücü kullanımından kaçınmak amacıyla çalışmanın devamı için 4 sprej tercih edilmemiştir. Püskürtme (sprej) sayısının optimizasyonuna ait elde edilen kromatogramlar Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.18 Fıs sayısının XDE-175-J mikroekstraksiyonuna etkisi



Şekil 4.19 F1s sayısının XDE-175-L mikroekstraksiyonuna etkisi



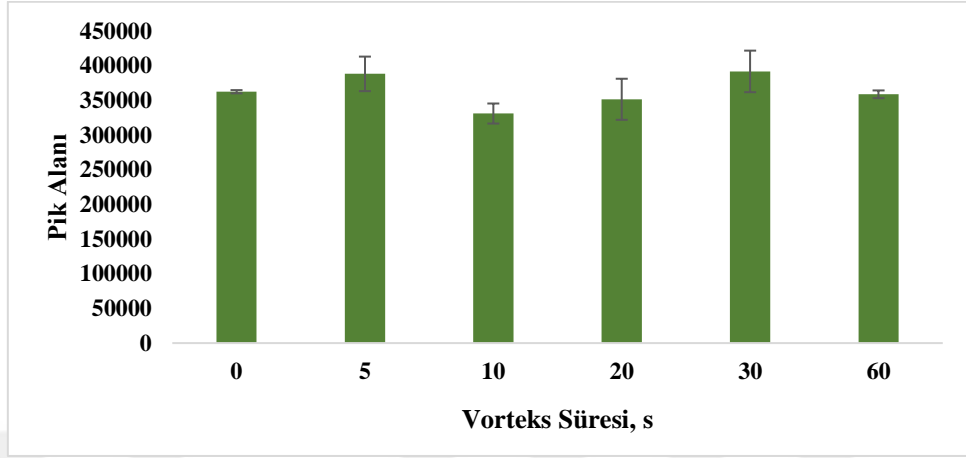
Şekil 4.20 Püskürtme sayısı optimizasyonuna ait elde edilen kromatogramlar

#### 4.2.4.3 Vorteks Karıştırma Süresi Optimizasyonu

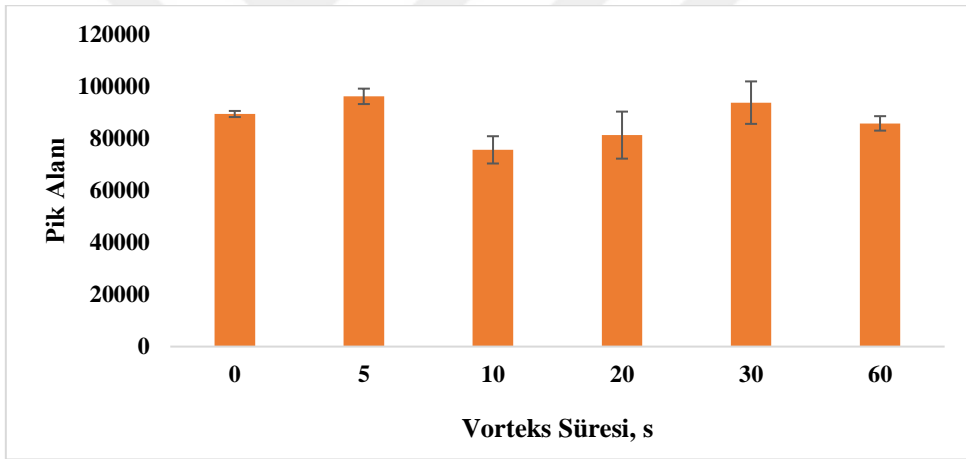
Geliştirilen prosedürün bu optimizasyon adımında karıştırma süresinin etkisi değerlendirilmiştir. Geliştirilen yöntem ile ekstraksiyon solventi hızlı bir şekilde püskürtülmekte ve tasarlanan püskürtme aparatı yardımıyla harici bir dağıtıcı solvente ihtiyaç duyulmadan etkin bir şekilde sulu çözelti içerisinde dağıtılmaktadır. Ancak püskürtme işleminden sonra karıştırma adımının uygulanması analitlerin organik faza transfer hızını arttırmaktadır. Bu durumda ekstraksiyon çözücüsü aparatla dağıtıldıktan sonra çözelti vorteks kullanılarak karıştırılmaktadır [129].

Çözeltilerin karıştırılmasıyla homejenizasyonun ve maksimum ekstraksiyon veriminin elde edilebilmesi için vorteks süresi incelenmiş ve karıştırma işlemi 0, 5, 10, 20, 30 ve 60 saniyeler denenmiştir. Şekil 4.21 ve 4.22'de görüldüğü gibi en yüksek pik alanı değerleri 5 saniyede elde edilmiştir ancak 5 s oldukça kısa bir süre

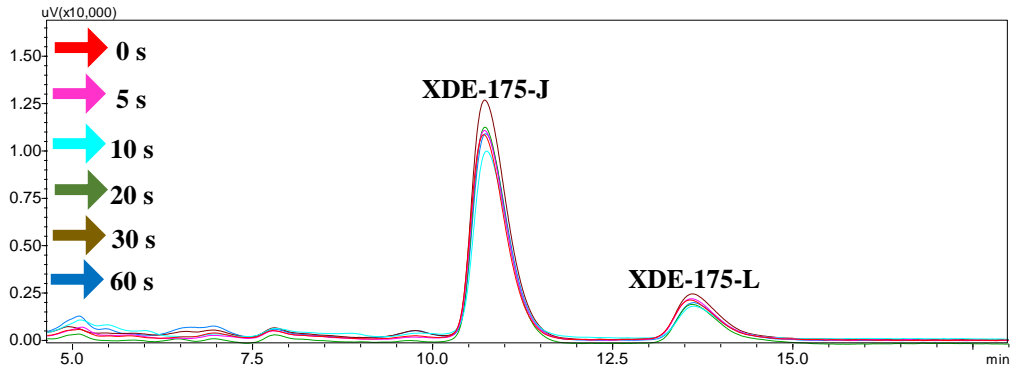
olduğu için tam anlamıyla homejenize olamayacağından ikinci en yüksek pik alanı değerine sahip olan 30 saniye, optimum değer olarak seçilmiştir. Şekil 4.23’de vortex karıştırma süresine ait kromatogram görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.21 Vorteks süresinin XDE-175-J mikroekstraksiyonuna etkisi



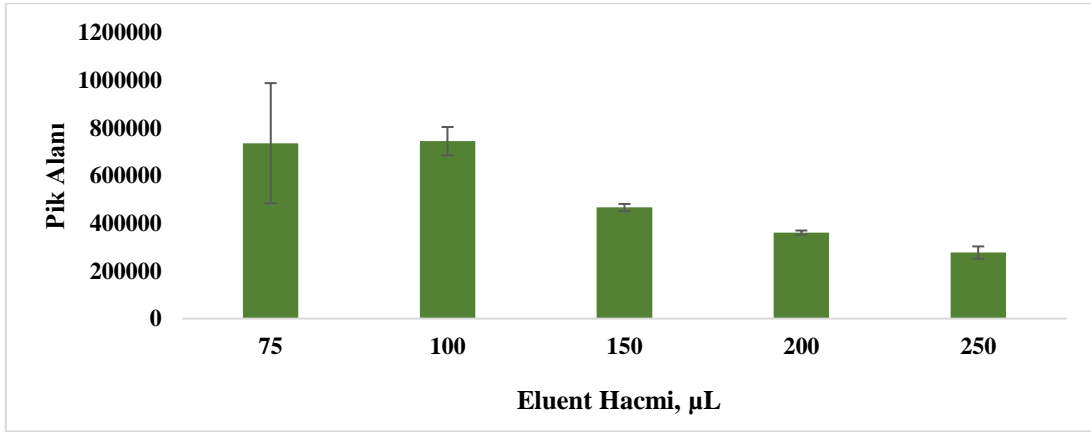
Şekil 4.22 Vorteks süresinin XDE-175-L mikroekstraksiyonuna etkisi



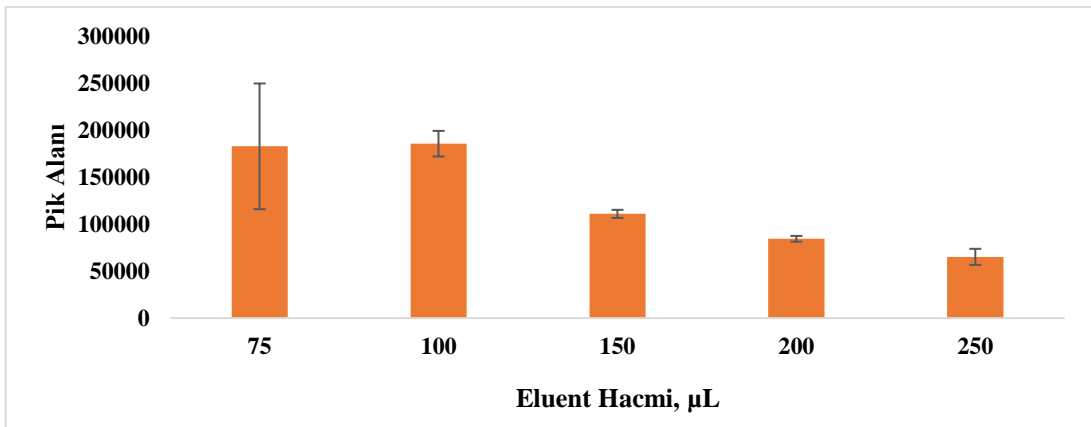
Şekil 4.23 Vorteks karıştırma süresi optimizasyonuna ait elde edilen kromatogramlar

#### 4.2.4.4 Eluent Hacmi Optimizasyonu

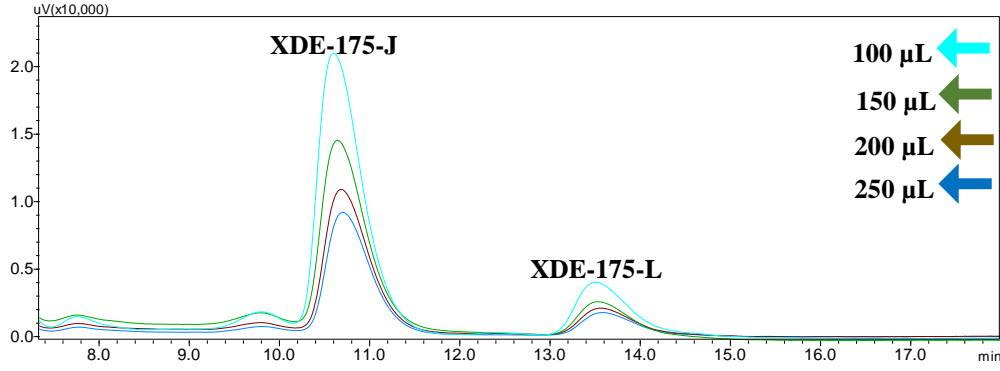
Elüent tipinin hedef moleküllerin eşzamanlı desorpsiyonu üzerindeki etkisini anlamak için eluent türü optimizasyonu yapılmaktadır. Ekstraksiyon proseslerinde analitlerin uygun hacimde geri kazanılması için uygun elüsyon solventi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, spinetoram pestisitinin çözücüsü olan asetonitril hacmi optimize edilmiştir. Prosedüre ait son hacim olan eluent hacmi arttıkça, seyrelme etkisinden dolayı analit ait pik alanlarında azalma gözlenmiştir. 75, 100, 150, 200 ve 250  $\mu\text{L}$  hacimlerinde asetonitril incelendiğinde, en yüksek zenginleştirme faktörü 100  $\mu\text{L}$  asetonitril ile elde edilmiş ve eluent için optimum hacim olarak seçilmiştir (Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26).



Şekil 4.24 Eluent hacminin XDE-175-J mikroekstraksiyonuna etkisi.



Şekil 4.25 Eluent hacminin XDE-175-L mikroekstraksiyonuna etkisi



**Şekil 4.26** Eluent hacmi optimizasyonuna ait elde edilen kromatogramlar

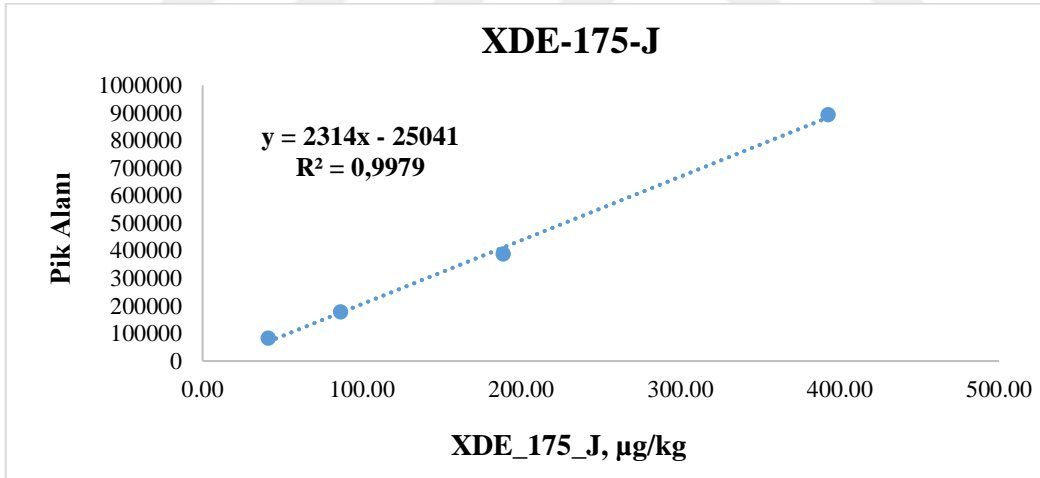
#### 4.2.4.5 Analitik Performans Değerleri

HPLC ile tayin için geliştirilen spreyl destekli damlacık oluşumu-sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminin analitik performansı Tablo 4.8 'de belirtilen optimum koşullar altında değerlendirilmiştir. Geliştirilen yöntemin performans değerleri belirlenirken gözlenebilme (GL) ve tayin limiti (TL), doğrusal (lineer) aralık, korelasyon katsayısı ( $R^2$ ), yüzde bağıl standart sapma (%BSS) gibi parametreler kullanılmıştır. GL ve TL değerlerini hesaplamak için kalibrasyon grafiğinin en düşük konsantrasyonunun altı tekrarlı ölçümünün ortalama standart sapması (StdS) ve kalibrasyon grafiğinin eğimi ( $m$ ) kullanılmıştır. %BSS'ler, en düşük kalibrasyon standardının 6 tekrarlı ölçümünün StdS ve ortalaması ( $\bar{x}$ ) alınarak belirlenmiştir. GL ve TL değerleri, ölçülen en düşük konsantrasyondaki standardın 6 tekrarlı ölçümünün standart sapmasının, kalibrasyon grafiğinin eğimine bölünmesinin sırasıyla 3 ve 10 ile çarpılması sonucu elde edilmiştir. Buna göre XDE-175-J ilgili GL/TL değerleri 1.69 ve 5.64  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ve XDE-175-L ilgili GL/TL değerleri 2.21 ve 7.38  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak elde edilmiştir. Önerilen stratejinin doğrusal kalibrasyon aralığı XDE-175-J için 4.39 ile 170.19  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ve XDE-175-L için 4.40 ile 44.53  $\mu\text{g}/\text{kg}$  arasında olup belirleme katsayısı ( $R^2$ ) 0.9989 (XDE-175-J) ve 0.9976 (XDE-175-L) olarak bulunmuştur.

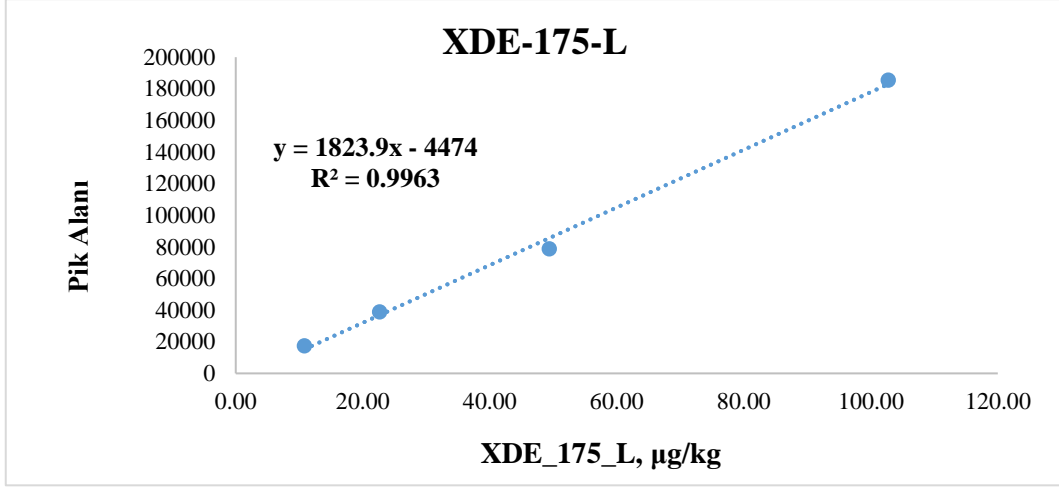
#### 4.2.4.6 Geri Kazanım Çalışmaları

Geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliğini test etmek amacıyla optimum koşullar altında geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Farklı işletmelerden satın alınan elma tozları hassas olarak tartılmıştır ve asetronitril içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Örneklerden hazırlanan numunelerde seyreltme oranı aynı

olması için aynı miktarda elma tozu çözeltisi eklenmesi yapılmıştır. Geri kazanım çalışmalarını yaparken ilk basamak, hedef analitin örnek içerisinde varlığını araştırmaktır. Spinetoram standartının, elma tozu çözeltilerinde bulunmadığını HPLC sistemine gönderilen blank çözeltisinde hedef analite ait herhangi bir sinyalin elde edilmemesinden anlaşılmaktadır. Geri kazanım deneyleri, çalışma aralığındaki standart çözeltilerin eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. En az 3 tekrarlı olacak şekilde matriks uyumlu numuneler/örnekler hazırlanmıştır ve deney prosedürü uygulanmıştır. Matriks eşleme yöntemi ile elma tozu 3 kodlu örneklerden elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi kullanılarak elma tozu 1 ve elma tozu 2 örnekleri için %geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Geri kazanım çalışmalarında kullanılan XDE\_175\_J ve XDE\_175\_L analitlerine ait kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de gösterilmiştir. Eklenmiş (spike edilmiş) derişim (ED), elde edilen pik alanlarına göre hesaplanan derişim (HD), %geri kazanım (GK) ve standart sapma (StdS) değerleri Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’de verilmiştir.



**Şekil 4.27** XDE-175-J Elma Tozu 3’e ait kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.28 XDE-175-L Elma Tozu 3'e ait kalibrasyon doğrusu

**Tablo 4.11** Matriks eşleme yöntemi ile elma tozu örneklerinde XDE-175-J için hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri

Örnekler	ED, mg/kg	HD, mg/kg	%GK	StdS
Elma Tozu 1	84.97	64.74	76.20	0.51
	192.90	145.58	75.47	8.44
	389.66	351.78	90.28	2.22
Elma Tozu 2	85.23	76.29	89.51	2.42
	196.17	179.10	91.30	0.62
	389.90	378.50	97.08	7.17

**Tablo 4.12** Matriks eşleme yöntemi ile elma tozu örneklerinde XDE-175-L için hesaplanan yüzde geri kazanım değerleri

Örnekler	ED, mg/kg	HD, mg/kg	%GK	StdS
Elma Tozu 1	10.65	13.39	125.75	2.37

	22.23	16.80	75.57	2.25
	50.47	39.84	78.92	6.25
	101.96	89.45	87.73	1.27
Elma Tozu 2	10.98	13.38	121.86	4.68
	22.30	22.38	100.33	5.34
	51.33	47.12	91.80	2.44
	102.02	101.32	99.31	6.89



Ağır metallerin su kütlelerine salınımını etkili bir şekilde azaltmak için geleneksel atık su arıtma tesislerine uygulanabilir alternatifler veya tamamlayıcılar olarak kullanılan atık su arıtma süreçlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında, ÇK-NÇ'ler mikrodalga destekli hidrotermal teknikle sentezlenmiş ve sentetik atık sudan kadmiyumun adsorptif olarak uzaklaştırılması için nanoadsorbent olarak kullanılmıştır. Nanoçiçeklerin yapısı ve morfolojisi SEM analizi ile doğrulanmıştır. Adsorpsiyon esaslı giderim prosesinin başlıca parametreleri (pH/tampon çözeltinin hacmi, nanoçiçek miktarı ve karıştırma türü/süresi) prosesin genel verimliliğini artırmak için tek değişkenli olarak optimize edilmiştir. Optimizasyon deneyleri ultra saf deiyonize suda, denge adsorpsiyon deneyleri ise sentetik atık suda gerçekleştirilmiştir. Kadmiyum, giriş/çıkış numunelerinde, uygun fiyatlı ve diğer analitik cihazlarla uyumlu olduğu bilinen etkili bir analitik cihaz olan AAAS ile belirlenmiştir. Ayrıca, sentetik atık sudaki kalıntı kadmiyum konsantrasyonları, çalışmanın miktar belirleme doğruluğunu artırmak için aynı matrikste geliştirilen kalibrasyon grafiği aracılığıyla hesaplanmıştır. Çalışma konsantrasyon aralığında sentetik atık sudan kadmiyumun %80'e varan yüzde giderim verimlerine ulaşılmıştır. Adsorpsiyon sürecinin denge verileri Langmuir izoterm modeline göre modellenmiş ve sonuçlar bu izoterm modelinin 1.0 ile 40 mg/L arasındaki başlangıç konsantrasyonlarında verilere iyi uyum sağladığını doğrulamıştır. Sonuç olarak, kadmiyumun ÇK-NÇ'ler üzerine uygun adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile doğrulandığı üzere, düşük konsantrasyonlarda sentetik atık suda başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Pestisitlerin insanlar, hayvanlar ve tüm ekosistem üzerindeki olumsuz etkileri bilinmektedir. Bu nedenle zararlı etkileri minimize etmek ve tayini kolaylaştırmak için etkili bir yöntem geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında, spinetoram pestisitinin tayini için geliştirilen sprey ile ekstraksiyon prosedürü uygulanmıştır. Uygulanan prosedürün en önemli parametleri olan çözücü türü, fis-püskürtme sayısı, vorteks karıştırma süresi ve asetonitril-eluent hacmi optimizasyonları ekstraksiyon verimini artırmak için tek değişkenli olarak optimize edilmiştir. Optimizasyon deneyleri %1'lik asetonitril içeren sulu çözeltide

gerçekleştirilmiştir. Spinetoram, kullanımı kolay, düşük maliyetli, hızlı ve diğer analitik cihazlarla uyumlu olduğu bilinen etkili bir analitik cihaz olan HPLC ile tayin edilmiştir. Geliştirilen sprej destekli damlacık oluşumu-sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminde XDE-175-J için 32.2 ve XDE-175-L için ise 20.7 katlık tayin gücünde bir iyileştirme sağlanmıştır. Geri kazanım çalışmalarının sonucu olarak, spinetoramın sprej ile ekstaksiyonu sonrası HPLC’de tayini yöntemi gerçek örneklere de uyarlanabildiği sonuçlarca kanıtlanmıştır.



## KAYNAKÇA

---

- [1] H. Bi and X. Han, “Chemical sensors for environmental pollutant determination,” in *Chemical, gas, and biosensors for internet of things and related applications*, Elsevier, 2019, pp. 147–160.
- [2] F. O. Ajibade *et al.*, “Environmental pollution and their socioeconomic impacts,” in *Microbe mediated remediation of environmental contaminants*, Elsevier, 2021, pp. 321–354.
- [3] A. S. Mohammed, A. Kapri, and R. Goel, “Heavy metal pollution: source, impact, and remedies,” *Biomanagement Met. soils*, pp. 1–28, 2011.
- [4] J. Godt *et al.*, “The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health,” *J. Occup. Med. Toxicol.*, vol. 1, pp. 1–6, 2006.
- [5] P. A. Kobielska, A. J. Howarth, O. K. Farha, and S. Nayak, “Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 358, pp. 92–107, 2018.
- [6] D. Bhatta, G. Henderson, and B. K. Gautam, “Toxicity and nonrepellency of spinosad and spinetoram on Formosan subterranean termites (Isoptera: Rhinotermitidae),” *J. Econ. Entomol.*, vol. 109, no. 3, pp. 1341–1349, 2016.
- [7] S. Sun, V. Sidhu, Y. Rong, and Y. Zheng, “Pesticide pollution in agricultural soils and sustainable remediation methods: a review,” *Curr. Pollut. Reports*, vol. 4, pp. 240–250, 2018.
- [8] S. L. C. Ferreira *et al.*, “Slurry sampling—an analytical strategy for the determination of metals and metalloids by spectroanalytical techniques,” *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 45, no. 1, pp. 44–62, 2010.
- [9] G. N. Jham, S. A. Fernandes, C. F. Garcia, and A. A. da Silva, “Comparison of GC and HPLC for the quantification of organic acids in coffee,” *Phytochem. Anal. An Int. J. Plant Chem. Biochem. Tech.*, vol. 13, no. 2, pp. 99–104, 2002.
- [10] V. Jalili, A. Barkhordari, and A. Ghiasvand, “A comprehensive look at solid-phase microextraction technique: A review of reviews,” *Microchem. J.*, vol. 152, p. 104319, 2020.
- [11] D. E. Raynie, “Modern extraction techniques,” *Anal. Chem.*, vol. 78, no. 12, pp. 3997–4004, 2006.
- [12] J. A. Ocaña-González, R. Fernández-Torres, M. Á. Bello-López, and M. Ramos-Payán, “New developments in microextraction techniques in bioanalysis. A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 905, pp. 8–23, 2016.
- [13] T. W. Seow *et al.*, “Review on wastewater treatment technologies,” *Int. J. Appl. Environ. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 111–126, 2016.
- [14] G. Özbolat and A. Tuli, “Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri,” *Arşiv Kaynak Tarama Derg.*, vol. 25, no. 4, pp. 502–521, 2016.

- [15] P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, and D. J. Sutton, "Heavy metal toxicity and the environment," *Mol. Clin. Environ. Toxicol. Vol. 3 Environ. Toxicol.*, pp. 133–164, 2012.
- [16] Y. Yang, X. Ye, B. He, and J. Liu, "Cadmium potentiates toxicity of cypermethrin in zebrafish," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 35, no. 2, pp. 435–445, 2016.
- [17] P. C. Nagajyoti, K. D. Lee, and T. V. M. Sreekanth, "Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 8, pp. 199–216, 2010.
- [18] A. S. Ayangbenro and O. O. Babalola, "A new strategy for heavy metal polluted environments: a review of microbial biosorbents," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 14, no. 1, p. 94, 2017.
- [19] H. Ali and E. Khan, "Bioaccumulation of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in freshwater fish. Risk to human health," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 16, no. 3, pp. 903–917, 2018.
- [20] S. Dubey, M. Shri, A. Gupta, V. Rani, and D. Chakrabarty, "Toxicity and detoxification of heavy metals during plant growth and metabolism," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 16, pp. 1169–1192, 2018.
- [21] S. R. Mallampati, Y. Mitoma, T. Okuda, S. Sakita, and M. Kakeda, "Total immobilization of soil heavy metals with nano-Fe/Ca/CaO dispersion mixtures," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 11, pp. 119–125, 2013.
- [22] L. A. Malik, A. Bashir, A. Qureashi, and A. H. Pandith, "Detection and removal of heavy metal ions: a review," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, pp. 1495–1521, 2019.
- [23] G. Genchi, M. S. Sinicropi, G. Lauria, A. Carocci, and A. Catalano, "The effects of cadmium toxicity," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 17, no. 11, p. 3782, 2020.
- [24] A. Kubier, R. T. Wilkin, and T. Pichler, "Cadmium in soils and groundwater: A review," *Appl. Geochemistry*, vol. 108, p. 104388, 2019.
- [25] M. P. Waalkes, "Cadmium carcinogenesis in review," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 79, no. 1–4, pp. 241–244, 2000.
- [26] J. S. Lee and K. L. White, "A review of the health effects of cadmium," *Am. J. Ind. Med.*, vol. 1, no. 3-4, pp. 307–317, 1980.
- [27] H. Sharma, N. Rawal, and B. B. Mathew, "The characteristics, toxicity and effects of cadmium," *Int. J. Nanotechnol. Nanosci.*, vol. 3, no. 10, pp. 1–9, 2015.
- [28] M. Syafrudin *et al.*, "Pesticides in drinking water—a review," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 18, no. 2, p. 468, 2021.
- [29] F. P. Carvalho, "Pesticides, environment, and food safety," *Food energy Secur.*, vol. 6, no. 2, pp. 48–60, 2017.
- [30] A. Sharma *et al.*, "Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem," *SN Appl. Sci.*, vol. 1, pp. 1–16, 2019.
- [31] A. De, R. Bose, A. Kumar, and S. Mozumdar, *Targeted delivery of*

- pesticides using biodegradable polymeric nanoparticles*, vol. 10. Springer, 2014.
- [32] I. Mahmood, S. R. Imadi, K. Shazadi, A. Gul, and K. R. Hakeem, “Effects of pesticides on environment,” *Plant, soil microbes Vol. 1 Implic. Crop Sci.*, pp. 253–269, 2016.
- [33] M. L. Ortiz-Hernández, E. Sánchez-Salinas, E. Dantán-González, and M. L. Castrejón-Godínez, “Pesticide biodegradation: mechanisms, genetics and strategies to enhance the process,” *Biodegrad. Sci.*, vol. 10, pp. 251–287, 2013.
- [34] S. Kumar, A. K. Sharma, S. S. Rawat, D. K. Jain, and S. Ghosh, “Use of pesticides in agriculture and livestock animals and its impact on environment of India,” *Asian J. Environ. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 51–57, 2013.
- [35] S. Z. Zaidon, Y. Bin Ho, Z. Hashim, N. Saari, and S. M. Praveena, “Pesticides Contamination and Analytical Methods of Determination in Environmental Matrices in Malaysia and Their Potential Human Health Effects-A Review.,” *Malaysian J. Med. Heal. Sci.*, vol. 14, 2018.
- [36] T. N. Vassilakos and C. G. Athanassiou, “Spinetoram: A potential grain protectant,” *Crop Prot.*, p. 106354, 2023.
- [37] F. P. MERTZ and R. C. Yao, “Saccharopolyspora spinosa sp. nov. isolated from soil collected in a sugar mill rum still,” *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, vol. 40, no. 1, pp. 34–39, 1990.
- [38] L. D. Boeck *et al.*, “Insecticide and miticide A83543 compounds and their method of production by fermentation.” Google Patents, Mar. 05, 1996.
- [39] H. A. Kirst *et al.*, “A83543A-D, unique fermentation-derived tetracyclic macrolides,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 32, no. 37, pp. 4839–4842, 1991.
- [40] T. C. Sparks *et al.*, “Neural network-based QSAR and insecticide discovery: spinetoram,” *J. Comput. Aided. Mol. Des.*, vol. 22, pp. 393–401, 2008.
- [41] F. Küçüksari and H. Tunaz, “Mortality effect of spinetoram, semi-synthetic spinosyn insecticide, against German cockroach [*Blattella germanica* L.(Blattodea: Blattellidae)] nymphs.,” 2021.
- [42] S. Chaiyo, A. Apiluk, W. Siangproh, and O. Chailapakul, “High sensitivity and specificity simultaneous determination of lead, cadmium and copper using  $\mu$ PAD with dual electrochemical and colorimetric detection,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 233, pp. 540–549, 2016.
- [43] C. C. Leite, A. de Jesus, M. L. Potes, M. A. Vieira, D. Samios, and M. M. Silva, “Direct determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, and Zn in ethanol fuel by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry,” *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 11, pp. 7358–7363, 2015.
- [44] R. M. de Oliveira, A. C. N. Antunes, M. A. Vieira, A. L. Medina, and A. S. Ribeiro, “Evaluation of sample preparation methods for the determination of As, Cd, Pb, and Se in rice samples by GF AAS,” *Microchem. J.*, vol. 124, pp. 402–409, 2016.

- [45] A. T. Townsend, J. O'Sullivan, A. M. Featherstone, E. C. V Butler, and D. J. Mackey, "The application of ICP-SMS, GF-AAS and HG-AFS to the analysis of water and sediment samples from a temperate stratified estuary," *J. Environ. Monit.*, vol. 3, no. 1, pp. 113–120, 2001.
- [46] L. Li, B. Hu, L. Xia, and Z. Jiang, "Determination of trace Cd and Pb in environmental and biological samples by ETV-ICP-MS after single-drop microextraction," *Talanta*, vol. 70, no. 2, pp. 468–473, 2006.
- [47] J. S. Suleiman, B. Hu, C. Huang, and N. Zhang, "Determination of Cd, Co, Ni and Pb in biological samples by microcolumn packed with black stone (Pierre noire) online coupled with ICP-OES," *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 2–3, pp. 410–417, 2008.
- [48] K. F. Khan, "Application, principle and operation of ICP-OES in pharmaceutical analysis," 2019.
- [49] J. Sneddon and M. D. Vincent, "ICP-OES and ICP-MS for the determination of metals: application to oysters," *Anal. Lett.*, vol. 41, no. 8, pp. 1291–1303, 2008.
- [50] M. L. Fernández Sánchez, "Atomic emission spectrometry| inductively coupled plasma," *Encycl. Anal. Sci.*, 2019.
- [51] X. Hou, R. S. Amais, B. T. Jones, and G. L. Donati, "Inductively coupled plasma optical emission spectrometry," *Encycl. Anal. Chem. Appl. Theory Instrum.*, pp. 1–25, 2006.
- [52] C. G. Novaes, M. A. Bezerra, E. G. P. da Silva, A. M. P. dos Santos, I. L. da Silva Romao, and J. H. S. Neto, "A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES)," *Microchem. J.*, vol. 128, pp. 331–346, 2016.
- [53] G. Tyler and J. Yvon, "ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared," *ICP Opt. Emiss. Spectrosc. Tech. Note*, vol. 5, 1995.
- [54] A. A. Ammann, "Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool," *J. mass Spectrom.*, vol. 42, no. 4, pp. 419–427, 2007.
- [55] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis. Thomson Brooks," *Cole, Canada*, 2007.
- [56] N. J. G. Pearce, J. A. Westgate, W. T. Perkins, and S. J. Preece, "The application of ICP-MS methods to tephrochronological problems," *Appl. Geochemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 289–322, 2004.
- [57] L. Rottmann and K. G. Heumann, "Development of an on-line isotope dilution technique with HPLC/ICP-MS for the accurate determination of elemental species," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 350, no. 4, pp. 221–227, 1994.
- [58] S. C. Wilschefski and M. R. Baxter, "Inductively coupled plasma mass spectrometry: introduction to analytical aspects," *Clin. Biochem. Rev.*, vol. 40, no. 3, p. 115, 2019.
- [59] 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, pp. 103–110, 2012.
- [60] S. L. C. Ferreira *et al.*, “Atomic absorption spectrometry—A multi element technique,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 100, pp. 1–6, 2018.
- [61] D. D. BHANOT, “Certificate program atomic absorption spectroscopy.” [Online]. Available: <https://lab-training.com/2014/11/28/launch-certificate-program-atomic-absorption-spectroscopy/>
- [62] J. R. Dean and D. J. Ando, *Atomic absorption and plasma spectroscopy*. John Wiley & Son Limited, 1997.
- [63] P. Wu, S. He, B. Luo, and X. Hou, “Flame furnace atomic absorption spectrometry: a review,” *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 44, no. 5, pp. 411–437, 2009.
- [64] M. M. Maslov, A. Elik, A. Demirbaş, K. P. Katin, and N. Altunay, “Theoretical and experimental studies aimed at the development of vortex-assisted supramolecular solvent microextraction for determination of nickel in plant samples by FAAS,” *Microchem. J.*, vol. 159, p. 105491, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.105491.
- [65] J. E. Thompson and L. W. Davidow, *A practical guide to contemporary pharmacy practice*, vol. 1. Lippincott Williams & Wilkins, 2004.
- [66] Ç. Büyükpınar, “Farklı Elementlerin Duyarlılıklarının Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre Cihazında Arttırılmasına Yönelik Analitik Yöntemlerin Geliştirilmesi,” Yıldız Teknik Üniversitesi, 2017.
- [67] M. Moldovan, “Atomic Absorption Spectrometry—Flame,” *Encycl. Anal. Sci.*, pp. 129–136, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.00022-6.
- [68] A. Sanz-Medel, R. Pereiro, and J. Manuel Costa-Fernández, “An Overview of Atomic Spectrometric Techniques,” 2013.
- [69] 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.
- [70] Y. Arslan, E. Kendüzler, and O. Y. Ataman, “Indium determination using slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrometry and interference studies,” *Talanta*, vol. 85, no. 4, pp. 1786–1791, 2011.
- [71] V. Yeung, D. D. Miller, and M. A. Rutzke, “Atomic absorption spectroscopy, atomic emission spectroscopy, and inductively coupled plasma-mass spectrometry,” *Food Anal.*, pp. 129–150, 2017.
- [72] T. C. Sparks *et al.*, “The spinosyns, spinosad, spinetoram, and synthetic spinosyn mimics-discovery, exploration, and evolution of a natural product chemistry and the impact of computational tools,” *Pest Manag. Sci.*, vol. 77, no. 8, pp. 3637–3649, 2021.
- [73] R. Priyadarshini, G. Raj, and D. Shewade, “Chromatography—The essence of bioanalysis,” *Eur. J. Biomed. Pharm. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 366–377, 2016.
- [74] R. P. W. Scott, “Principles and practice of chromatography,” *Chrom-ed B. Ser.*, vol. 1, 2003.

- [75] O. Coskun, "Separation techniques: chromatography," *North. Clin. Istanbul*, vol. 3, no. 2, p. 156, 2016.
- [76] A. R. Patil, P. M. Ghagare, B. J. Deshmane, and M. S. Kondawar, "Review on Chromatography Principal Types and it's Application," *Res. J. Pharm. Dos. Forms Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 27–32, 2020.
- [77] J. Pan, C. Zhang, Z. Zhang, and G. Li, "Review of online coupling of sample preparation techniques with liquid chromatography," *Anal. Chim. Acta*, vol. 815, pp. 1–15, 2014.
- [78] B. L. Reuhs, "High-performance liquid chromatography," *Food Anal.*, pp. 213–226, 2017.
- [79] L. R. Snyder, J. J. Kirkland, and J. W. Dolan, *Introduction to modern liquid chromatography*. John Wiley & Sons, 2011.
- [80] M. Swartz, "HPLC detectors: a brief review," *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, vol. 33, no. 9–12, pp. 1130–1150, 2010.
- [81] E. Alver, A. Demirci, and M. Özçimder, "Microextraction methods," *Sigma*, vol. 30, pp. 75–90, 2012.
- [82] F. Pena-Pereira, I. Lavilla, and C. Bendicho, "Miniaturized preconcentration methods based on liquid–liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 1, pp. 1–15, 2009.
- [83] A. N. Anthemidis and K.-I. G. Ioannou, "Recent developments in homogeneous and dispersive liquid–liquid extraction for inorganic elements determination. A review," *Talanta*, vol. 80, no. 2, pp. 413–421, 2009.
- [84] S. Tang *et al.*, "Single-drop microextraction," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 108, pp. 306–313, 2018.
- [85] M. R. Payán, M. Á. B. López, R. Fernández-Torres, J. A. O. González, and M. C. Mochón, "Hollow fiber-based liquid phase microextraction (HF-LPME) as a new approach for the HPLC determination of fluoroquinolones in biological and environmental matrices," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 55, no. 2, pp. 332–341, 2011.
- [86] A. Zgoła-Grześkowiak and T. Grześkowiak, "Dispersive liquid-liquid microextraction," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 30, no. 9, pp. 1382–1399, 2011.
- [87] S. Oflu, S. Erarpat, B. T. Zaman, Ö. T. Günkara, S. Bakırdere, and F. Turak, "Combination of quadrupole isotope dilution mass spectrometry with simultaneous derivatization and spray assisted droplet formation-liquid phase microextraction for the determination of methamphetamine in human urine and serum samples by gas chromatography," *J. Pharmacol. Toxicol. Methods*, vol. 119, p. 107207, 2023.
- [88] Y. Lv, H. Bai, J. Yang, Y. He, and Q. Ma, "Direct mass spectrometry analysis using in-capillary dicationic ionic liquid-based in situ dispersive liquid–liquid microextraction and sonic-spray ionization," *Anal. Chem.*, vol. 91, no. 10, pp. 6661–6668, 2019.

- [89] H. Y. Kaw *et al.*, “Ultrasound-assisted liquid–liquid spray extraction for the determination of multi-class trace organic compounds in high-volume water samples,” *Analyst*, vol. 143, no. 19, pp. 4575–4584, 2018.
- [90] Y. Dikmen, A. Güteryüz, B. Metin, S. Bodur, M. Öner, and S. Bakirdere, “A novel and rapid extraction protocol for sensitive and accurate determination of prochloraz in orange juice samples: Vortex-assisted spraying-based fine droplet formation liquid-phase microextraction before gas chromatography–mass spectrometry,” *J. mass Spectrom.*, vol. 55, no. 10, p. e4622, 2020.
- [91] N. Bakaraki Turan, B. T. Zaman, B. Arvas, Ç. Yolaçan, and S. Bakirdere, “Implementation of a spraying-assisted fine droplet formation-based simultaneous liquid-phase microextraction method for the determination of copper in clove extract samples,” *Chem. Pap.*, vol. 75, pp. 2929–2935, 2021.
- [92] S. Büyüktiryaki, R. Keçili, and C. M. Hussain, “Functionalized nanomaterials in dispersive solid phase extraction: Advances & prospects,” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 127. Elsevier B.V., p. 115893, Jun. 2020. doi: 10.1016/j.trac.2020.115893.
- [93] A. Żwir-Ferenc and M. Biziuk, “Solid Phase Extraction Technique--Trends, Opportunities and Applications.,” *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 15, no. 5, 2006.
- [94] P. Nurerk, M. Llompert, P. Donkhampa, O. Bunkoed, and T. Dagnac, “Solid-phase extraction based on MIL-101 adsorbent followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the analysis of multiclass organic UV filters in water,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1610, p. 460564, 2020.
- [95] M. G. Kakavandi, M. Behbahani, F. Omidi, and G. Hesam, “Application of ultrasonic assisted-dispersive solid phase extraction based on ion-imprinted polymer nanoparticles for preconcentration and trace determination of lead ions in food and water samples,” *Food Anal. Methods*, vol. 10, no. 7, pp. 2454–2466, 2017.
- [96] M. Contin, P. Bonelli, S. Lucangioli, A. Cukierman, and V. Tripodi, “Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymer nanoparticles for coenzyme Q10 dispersive micro solid phase extraction,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1456, pp. 1–9, 2016.
- [97] J. Lee, Y. Chen, H. Liang, and S. Kim, “Temperature-dependent rheological behavior of nanofluids rich in carbon-based nanoparticles,” *J. Mol. Liq.*, vol. 325, p. 114659, 2021.
- [98] K. Cherkashina, M. Voznesenskiy, O. Osmolovskaya, C. Vakh, and A. Bulatov, “Effect of surfactant coating of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on magnetic dispersive micro-solid phase extraction of tetracyclines from human serum,” *Talanta*, vol. 214, p. 120861, 2020.
- [99] R. A. Gonzalez-Fuenzalida, Y. Moliner-Martinez, C. Molins-Legua, and P. Campins-Falco, “Miniaturized liquid chromatography coupled on-line to in-tube solid-phase microextraction for characterization of metallic nanoparticles using plasmonic measurements. A tutorial,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 1045, pp. 23–41, 2019.

- [100] M. Toprak *et al.*, “Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Zinc-tin Based Nanoflower for the Adsorptive Removal of Cadmium from Synthetic Wastewater,” *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 235, no. 5, p. 318, 2024.
- [101] P. Sanderson, J. M. Delgado-Saborit, and R. M. Harrison, “A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles,” *Atmos. Environ.*, vol. 94, pp. 353–365, 2014.
- [102] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, “Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,” *Arab. J. Chem.*, vol. 12, no. 7, pp. 908–931, 2019.
- [103] L. Xie, R. Jiang, F. Zhu, H. Liu, and G. Ouyang, “Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 406, no. 2, pp. 377–399, 2014.
- [104] P. Dutta, V. Sharma, H. Bhardwaj, V. V. Agrawal, Rajesh, and G. Sumana, “Fabrication of electrochemical biosensor using zinc oxide nanoflowers for the detection of uric acid,” *Mapan*, vol. 37, no. 3, pp. 585–595, 2022.
- [105] S. Sasidharan, S. Ghosh, R. Sreedhar, K. Kumari, S. Thota, and V. Ramakrishnan, “Anisotropic Ferromagnetic Organic Nanoflowers,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, no. 19, pp. 8511–8518, 2022.
- [106] S. J. Lee, H. Jang, and D. N. Lee, “Inorganic Nanoflowers—Synthetic Strategies and Physicochemical Properties for Biomedical Applications: A Review,” *Pharmaceutics*, vol. 14, no. 9, p. 1887, 2022.
- [107] M. Negahdary and H. Heli, “Applications of nanoflowers in biomedicine,” *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 1, pp. 22–33, 2018.
- [108] A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, and M. Ansarpour, “Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review,” *ChemBioEng Rev.*, vol. 4, no. 1, pp. 37–59, 2017.
- [109] F. Fu and Q. Wang, “Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 407–418, 2011.
- [110] Y. Liu, “Some consideration on the Langmuir isotherm equation,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 274, no. 1–3, pp. 34–36, 2006.
- [111] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [112] G. Onkal Engin, B. Muftuoglu, and E. Senturk, “Dynamic biosorption characteristics and mechanisms of dried activated sludge and *Spirulina platensis* for the removal of Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 47, no. 1–3, pp. 310–321, 2012.
- [113] 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.
- [114] J. Chen and K. C. Teo, “Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 450, no. 1–2, pp. 215–222, 2001.
- [115] J.-W. Zhang, Y.-K. Wang, X. Du, X. Lei, J.-J. Ma, and J.-C. Li,

- “Ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for the determination of trace cadmium in water samples by flame atomic absorption spectrometry,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 22, pp. 446–453, 2011.
- [116] E. S. Souza, A. O. Martins, H. V. Fajardo, L. F. D. Probst, and E. Carasek, “Use of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in an automated on-line pre-concentration system for determination of cadmium (II) by FAAS,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, no. 2, pp. 328–334, 2008.
- [117] C. Xiong, W. Wang, F. Tan, F. Luo, J. Chen, and X. Qiao, “Investigation on the efficiency and mechanism of Cd (II) and Pb (II) removal from aqueous solutions using MgO nanoparticles,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 299, pp. 664–674, 2015.
- [118] M. Savasari, M. Emadi, M. A. Bahmanyar, and P. Biparva, “Optimization of Cd (II) removal from aqueous solution by ascorbic acid-stabilized zero valent iron nanoparticles using response surface methodology,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 1403–1409, 2015.
- [119] K. H. Park *et al.*, “Determination of spinetoram and its metabolites in amaranth and parsley using QuEChERS-based extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry,” *Food Chem.*, vol. 134, no. 4, pp. 2552–2559, 2012.
- [120] A.-Y. Ko *et al.*, “Development of analytical method for determination of spinetoram residues in livestock using LC-MS/MS,” *Anal. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 2, pp. 94–103, 2016.
- [121] M. M. Jaculine, C. J. Raj, H.-J. Kim, A. J. Rajendran, and S. J. Das, “Zinc stannate nanoflower (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) photoanodes for efficient dye sensitized solar cells,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 25, pp. 52–58, 2014.
- [122] M. E. Ersahin, H. Ozgun, Y. Tao, and J. B. van Lier, “Applicability of dynamic membrane technology in anaerobic membrane bioreactors,” *Water Res.*, vol. 48, pp. 420–429, 2014.
- [123] N. E. Karlıdağ, M. Toprak, Z. Tekin, and S. Bakırdere, “Zirconium nanoparticles based ligandless dispersive solid phase extraction for the determination of antimony in bergamot and mint tea samples by slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrophotometry,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 92, p. 103583, 2020.
- [124] 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, 2023.
- [125] D. Šunjka, S. Lazić, S. Vuković, A. Alavanja, Đ. Nađ, and S. Mitrić, “Residue and dissipation dynamic of spinetoram insecticide in pear fruits,” *Plant Prot. Sci.*, vol. 57, no. 4, 2021.
- [126] F. M. Malhat, “Simultaneous determination of spinetoram residues in tomato by high performance liquid chromatography combined with QuEChERS method,” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 90, pp. 222–226, 2013.

- [127] Y. Vidushi, B. Meenakshi, and M. Bharkatiya, “A review on HPLC method development and validation,” *Res J Life Sci, Bioinform, Pharm Chem Sci*, vol. 2, no. 6, p. 178, 2017.
- [128] Y. C. Guillaume and E. Peyrin, “Optimising mobile phase composition, its flow-rate and column temperature in HPLC using taboo search,” *Talanta*, vol. 51, no. 3, pp. 579–586, 2000.
- [129] O. Sağsöz, B. Arvas, B. T. Zaman, Ç. Yolaçan, and S. Bakırdere, “Determination of trace cobalt ions in bottled drinking water samples from Fiji Island by spray-assisted fine droplet formation-liquid phase microextraction based on simultaneous complexation and extraction before flame atomic absorption spectrometer measu,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 195, no. 2, p. 313, 2023.



**677440**                      **Lot: 810428**  
**Spinetoram**

1. General Information

Formula	-	Expiry Date	01 Jun 2027
Mol. Weight	<b>0.00 g/mol</b>	Store at	20°C (in the dark)
CAS-No.	935545-74-7		

2. Batch Analysis

Identity	confirmed by LC-MS		
<b>Overall Purity</b>	<b>91.18 % (g/g)</b>	<b>Expanded Uncertainty</b>	<b>1.00 % (g/g)</b>
Assay Purity (HPLC)	91.18 % (g/g)	Uncertainty	0.50 % (g/g)

Sum of  
XDE-175-J (C42H69NO10)(72.27%), Mol. weight=748.00 g/mol and  
XDE-175-L (C43H69NO10)(18.91%), Mol. weight=760.02 g/mol

Certified on 20 May 2022

by Jan Heumann

The overall purity is calculated by:  $Purity(\%) = Assay\ purity \cdot (100 - water\ content - impurities) / 100$

The reported uncertainty U is an expanded uncertainty according to EURACHEM / CITAC guide CG4 – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. The Uncertainty is based on the combined uncertainties, including uncertainties of characterization and stability testing. The expiry date is based on the current knowledge and holds only for proper storage conditions in the originally closed flask. If the substance is proven to be unstable under the given storage conditions, you will be contacted immediately. The warranty of this product is limited to the purchasing price of this product and to the first point of use.

Our standards are for laboratory use only and can be used as reference material for calibration of chromatographic systems or related analytical techniques. For handling instructions see the MSDS. A minimum sample of 2 mg is recommended. Deploying less material will increase the uncertainty by a factor 2 for half of sample and 4 for a quarter of sample. The material in the vial can be used multiple times, but it is strongly recommended that all external negative influences to the material are considered and ruled out (e.g. high temperatures, UV-radiation, moisture, oxygen). It is strongly recommended to open the vial at room temperature only and handle the material under inert gas if necessary. The integrity of the purity cannot be guaranteed if the substance is handled under unfavorable conditions.

The balances used are calibrated with weights traceable to the national standards (DKD).

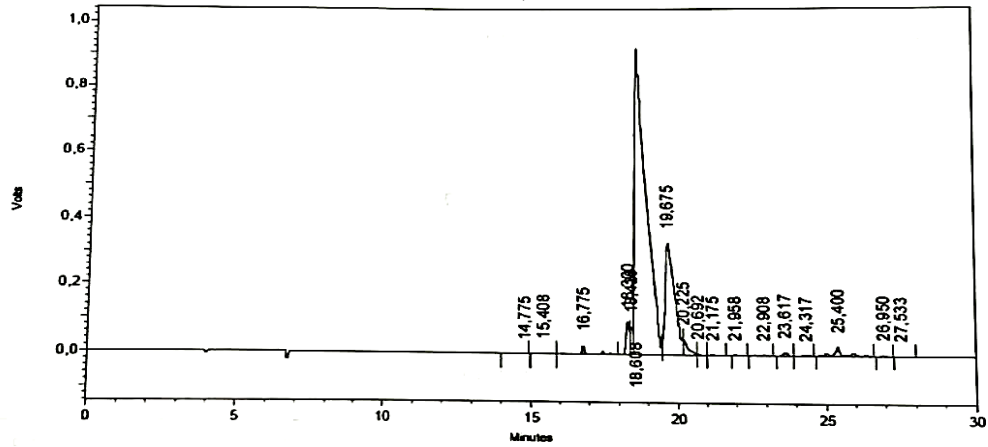
The HPC Standards GmbH, accredited by DAkkS as indicated by the accreditation number D-RM-20844-01-00, has shown competence based on ISO 17034:2017 for production of certified reference materials.

**HPLC-Method**

Article 677440  
 Lot-No. 810428  
 Column L=250mm, ID=4.6mm; Luna-Omega C18, 100A, 5µm  
 Eluent A Acetonitrile  
 Eluent B 0.1% Phosphoric acid (Water)  
 Gradient

time	%A	%B
0min	0	100
22.5min	90	10
25min	90	10

Flow 1.0 ml min<sup>-1</sup>  
 Detector UV-254nm  
 Injection-Volume 5 µl  
 Sample 10.0 mg ml<sup>-1</sup> (Acetonitrile)



# TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

---

## Konferans Bildirileri

1. M. Toprak *ve arkadaşları* “Mikrodalga Destekli Hidrotermal Sentez Yöntemi Elde Edilen Çinko-Kalay Nanoçiçekler Kullanılarak Kesikli Tip Adsorpsiyon Esaslı Giderim Prosedürü ile Sentetik Atık Sudan Kadmiyum Elementinin Uzaklaştırılması” 8. Ulusal Çevre Kongresi,Online,Türkiye,15-16 Aralık 2023.

## Makaleler

1. M. Toprak *et al.*, “Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Zinc-tin Based Nanoflower for the Adsorptive Removal of Cadmium from Synthetic Wastewater,” *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 235, no. 5, p. 318, 2024.

