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

# $SrTiO_3$ NANOBOYUTTA ADSORBAN KULLANARAK Pb(II)'NİN DİSPERSİF KATI FAZ MİKRO EKSTRAKSİYONU

**Hazırlayan**
**Ayşenur KOÇ**

**Danışman**
**Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2024**
**KAYSERİ**

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

# $SrTiO_3$ NANOBOYUTTA ADSORBAN KULLANARAK Pb(II)'NİN DİSPERSİF KATI FAZ MİKRO EKSTRAKSİYONU

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan**
**Ayşenur KOÇ**

**Danışman**
**Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FYL- 2022-12461 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ağustos 2024**
**KAYSERİ**

# BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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

Ayşenur Koç

İmza

**"$SrTiO_3$ Nanoboyutta Adsorban Kullanarak Pb(II)'nin Dispersif Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu"** adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi' ne uygun olarak hazırlanmıştır.

| **Hazırlayan** | **Danışman** |
| --- | --- |
| Ayşenur KOÇ | Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU |
| İmza | İmza |

**Kimya Bölümü ABD Başkanı**

Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN

İmza

# TEŞEKKÜR

Bana çalışmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı sağlayan, farklı bakış açılarıyla beni aydınlatan, her zaman beni çalışmaya teşvik eden, bilgi ve tecrübeleri ile desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU' na teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca maddi destek sağlayan Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FYL-2022-12461) teşekkür ederim.

Ayrıca sabır göstererek maddi ve manevi destekleyen kıymetli annem, abim ve rahmetli babama en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Ayşenur KOÇ

Ağustos 2024, KAYSERİ

**$SrTiO_3$ NANOBOYUTTA ADSORBAN KULLANARAK Pb(II)'NİN DİSPERSİF KATI FAZ MİKRO EKSTRAKSİYONU**

**Ayşenur KOÇ**

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2024**
**Danışman: Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

# ÖZET

Bu çalışmada $SrTiO_3$ nanomalzemesi sentezlendi, karakterize edildi, su ve gıda örneklerinde kurşunun dispersif katı faz mikro ekstraksiyonu (D-KFμE) için ilk kez adsorban olarak kullanılmıştır. pH, adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süresi, elüent derişimi ve hacmi, numune hacmi ve ortak matriks iyonları gibi Pb (II)'nin D-KFμE' yi etkileyen analitik parametreler araştırılmıştır. Numune pH'ı 4, elüent derişimi/hacmi 2 mol $L^{-1}$ HCl/3 mL ve numune hacmi 50 mL olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemin adsorpsiyon süresi 30 saniye elüsyon süresi 2 dakika olarak bulunmuştur. Kurşun için D-KFμE' nin zenginleştirme faktörü (PF), gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 16.7, 2.90 ve 9.68 μg $L^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Yöntemin kesinliği, % RSD (n=7) gün içi tekrarlanabilirlik % 2.5 ve günler arası tekrarlanabilirlik % 2.9 olarak bulunmuştur. Pb(II) için uygulanan adsorpsiyon kapasitesi 15.4 mg $g^{-1}$ olarak bulunmuştur. Tolere edilebilir yüksek matriks iyon konsantrasyonları elde edilmiştir. Deniz suyu, nehir suyu, kuyu suyu, baraj suyu, atık su ile yeşil mercimek, karabiber, ıspanak, marul, sumak, tam buğday unu ve karnabaharda eser kurşun derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile belirlenmiştir. Yöntem, NW-TMDA 54.6 Lake water, SPS WW1 Batch 121 Wastewater, NIST 1573a Tomato Leaves, ve BCR-482 Lichen sertifikalı referans maddelerin analizleri ile doğrulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** $SrTiO_3$, Dispersif katı faz mikro ekstraksiyonu, Pb (II), Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

**DISPERSIVE SOLID PHASE MICROEXTRACTION OF Pb(II) USING $SrTiO_3$ NANOSIZED ADSORBENT**

**Ayşenur KOÇ**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences Master Thesis, August 2024**
**Supervisor: Prof. Dr. Şerife TOKALIOĞLU**

# ABSTRACT

In this study, $SrTiO_3$ nanomaterial was synthesized, characterized and used for the first time as an adsorbent for dispersive solid phase microextraction (D-SPμE) of lead in water and food samples. Analytical parameters affecting the D-SPμE of Pb(II) such as pH, adsorption and elution contact times, eluent concentration and volume, sample volume and common matrix ions were investigated. Sample pH was 4, eluent concentration/volume was 2 mol $L^{-1}$ HCl/3 mL and sample volume was 50 mL. The adsorption and elution time of the developed method was found to be 30 s and 2 min, respectively. The preconcentration factor (PF), limit of detection (LOD) and limit of determination (LOQ) of D-SPμE for lead were 16.7, 2.90 and 9.68 μg $L^{-1}$, respectively. The intra-day and inter-day precision of the method as % RSD (n=7) was 2.5 % and 2.9 %, respectively. The adsorption capacity for Pb (II) was found to be 15.4 mg $g^{-1}$. Tolerably high matrix ion concentrations were achieved. Trace lead concentrations in sea water, river water, well water, dam water, waste water, green lentils, black pepper, spinach, lettuce, sumac, whole wheat flour and cauliflower were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The method was validated by analysis of NW-TMDA 54.6 Lake water, SPS WW1 Batch 121 Wastewater, NIST 1573a Tomato Leaves, and BCR-482 Lichen certified reference materials

**Keywords:** $SrTiO_3$, Dispersive solid phase microextraction, Lead (II), Flame atomic absorption spectrometry

# İÇİNDEKİLER

## $SrTiO_3$ NANOBOYUTTA ADSORBAN KULLANARAK Pb(II)'NİN DİSPERSİF KATI FAZ MİKRO EKSTRAKSİYONU

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

**1.BÖLÜM**

**GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI**

**1.1.Eser Elementler ve Önemi ..... 3**
**1.2.Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri ..... 3**
**1.2.1.Katı Faz Ekstraksiyonu ..... 4**
**1.2.2. Dispersif Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu ..... 4**
**1.3. Kurşun ..... 4**
**1.3.1. Kurşunun Genel Özellikleri ..... 4**
**1.3.2. Kurşunun Kullanım Alanları ..... 5**
**1.3.4. Kurşunun Sağlık ve Çevre Üzerindeki Etkileri ..... 5**
**1.4. Literatürde Kurşun ile İlgili Bazı Çalışmalar ..... 5**

**2. BÖLÜM**

**ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ**

**2.1.Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ..... 8**
**2.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Prensibi ..... 9**
**2.1.2. Temel Bileşenler ..... 10**
**2.1.2.1. Işık Kaynakları ..... 10**

**2.1.2.1.1. Oyuk Katot Lambası ..... 10**
**2.1.2.2. Atomlaştırıcılar ..... 11**
**2.1.2.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar ..... 11**
**2.1.2.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar ..... 12**
**2.1.2.3. Monokromatörler ..... 12**
**2.1.2.4. Dedektörler ..... 12**
**2.2. AAS' de Girişimler ..... 13**
**2.2.1. Spektral Girişimler ..... 13**
**2.2.2.Kimyasal Girişimler ..... 13**
**2.2.3. Fiziksel Girişimler ..... 14**
**2.2.4. İyonlaşma Girişimleri ..... 14**
**2.2.5. Zemin Girişimleri ..... 14**
**2.3. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler ..... 15**
**2.3.1. Duyarlık ..... 15**
**2.3.2. Kesinlik ..... 15**
**2.3.3. Doğruluk ..... 15**
**2.3.4. Gözlenebilme Sınırı ..... 15**
**2.3.5. Tayin Sınırı ..... 15**
**2.4. AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini ..... 16**
**2.4.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi ..... 16**
**2.4.2. Standart Ekleme Yöntemi ..... 16**

**3. BÖLÜM**

**YÖNTEM ve MATERYAL**

**3.1. Kullanılan Aletler ..... 17**
**3.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) ..... 17**
**3.1.2. pH metre ..... 17**
**3.1.3. Mikropipet ..... 17**
**3.1.4. Vorteks ..... 17**
**3.1.5. Santrifüj ..... 18**
**3.1.6. Ultra Saf Su Cihazı ..... 18**
**3.1.7. Etüv ..... 18**
**3.1.8. Analitik Terazi ..... 18**
**3.1.9. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ..... 18**

**3.1.10. XRD** ..... **18**
**3.1.11. Zeta potansiyeli** ..... **18**
**3.1.12.BET** ..... **19**
**3.2. Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler** ..... **19**
**3.3. Nanoboyutlu $SrTiO_3$' ün Dispersif Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu ile Pb(II)'nin Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Kullanılması** ..... **21**
**3.3.1. $SrTiO_3$ Adsorbanın Sentezi ve Karakterizasyonu** ..... **21**
**3.3.1.1. $SrTiO_3$ (STO) Nano Sentezi** ..... **21**
**3.3.1.2. XRD Ölçümleri** ..... **22**
**3.3.1.3. FESEM Ölçümleri** ..... **22**
**3.3.1.4. EDX Analizi** ..... **23**
**3.3.1.5. $N_2$ Adsorpsiyon/Desorpsiyon Deneyi** ..... **24**
**3.3.1.6. Zeta Potansiyel Ölçümleri** ..... **25**
**3.3.2. Pb(II) Analizi için D-KFμE Zenginleştirme Yöntemi** ..... **25**
**3.3.3. Yöntemin Gerçek Örneklere Uygulanması** ..... **26**

**4. BÖLÜM**

**BULGULAR**

**4.2. Dispersif Katı Faz Mikro Ekstraksiyonun Optimizasyon Parametreleri** ..... **28**
**4.2.1. pH Etkisi** ..... **28**
**4.2.2. Adsorpsiyon ve Elüsyon Etkileşim Süresinin Etkisi** ..... **28**
**4.2.3. Adsorpsiyon ve Elüsyon Sonrası Santrifüj Süresinin Etkisi** ..... **30**
**4.2.4. Tampon Hacminin Etkisi** ..... **30**
**4.2.5. Elüentin Cinsi, Hacmi ve Derişiminin Etkisi** ..... **31**
**4.2.6. Örnek Hacminin Etkisi** ..... **32**
**4.2.7. Matriks Etkisi** ..... **32**
**4.2.8. Adsorbanın Yeniden Kullanılabilirliği** ..... **34**
**4.2.9. Yöntemin Pb(II) için Adsorpsiyon Kapasitesi** ..... **34**
**4.2.10. Ayırma- Zenginleştirme Yöntemin İstatistiksel Değerlendirilmesi** ..... **34**
**4.2.11. Yöntemin Doğruluğu** ..... **35**

**5. BÖLÜM**

**TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER**

**KAYNAKÇA** ..... **40**
**ÖZGEÇMİŞ** ..... **47**

# KISALTMALAR

| | |
|---|---|
| AAS | : Atomik Absopsiyon Spektrometrisi |
| AFS | : Atomik Floresans Spektrometrisi |
| BSS | : Bağıl Standart Sapma |
| CPE | : Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu |
| CV | : Varyasyon Katsayısı |
| d-SPμE | : Dispersif Katı Faz Mikroekstraksiyonu |
| EBL | : Elektrotsuz Boşalım Lambası |
| EDX | : Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektrometresi |
| EETAAS | : Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi |
| EF | : Zenginleştirme Faktörü |
| EME | : Elektro membran Ekstraksiyonu |
| FAAS | : Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi |
| FE-SEM | : Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu |
| GFAAS | : Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi |
| ICP-MS | : Indüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektrometrisi |
| ICP-OES | : Indüktif Eşleşmeli Plazma-Optik Emisyon Spektrometrisi |
| KFE | : Katı Faz Ekstraksiyonu |
| LOD | : Gözlenebilme Sınırı |
| LOQ | : Tayin sınırı |
| PPM | : Milyonda bir kısım |
| SD | : Standart Sapma |
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskobu |
| SRM | : Sertifikalı Referans Madde |
| TGA | : Termal Gravimetrik Analiz |

# TABLOLAR LİSTESİ


Tablo 2.1. AAS'de tercih edilen alev çeşitleri ..... 12
Tablo 3.1. FAAS ile Pb elementinin ölçüm parametreleri ..... 17
Tablo 4.1. Adsorpsiyon sonrası santrifüj süresinin Pb (II) geri kazanımına etkisi ..... 30
Tablo 4.2. Elüsyon sonrası santrifüj süresinin Pb (II) geri kazanımına etkisi ..... 30
Tablo 4.3. Elüentin derişim, cinsi ve hacminin Pb (II) geri kazanımına etkisi ..... 31
Tablo 4.4. Matriks iyonlarının Pb (II) geri kazanma değerine etkisi ..... 33
Tablo 4.5. Sertifikalı su referans madde analizi ..... 35
Tablo 4.6. Sertifikalı referans madde analizi ..... 36
Tablo 4.7. Su örneklerinde Pb (II) tayini (örnek hacmi: 20 mL, elüsyon hacmi:3 mL. ..... 36
Tablo 4.8. Gıda örneklerinde Pb (II) tayini (örnek miktarı:0,5 g, elüsyon hacmi:3 mL. ..... 37
Tablo 5.1. Pb(II) optimum parametreleri ..... 38
Tablo5.2. Pb(II) zenginleştirilmesinde dispersif katı faz mikroekstraksiyonu yöntemlerinin karşılaştırılması ..... 39

# ŞEKİLLER LİSTESİ


Şekil 2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrokopisi Şematik Gösterimi ..... 8
Şekil 2.2. Oyuk Katot Lambası ..... 10
Şekil 3.1. $SrTiO_3$'ün XRD deseni ..... 22
Şekil 3.2. $SrTiO_3$ nanomateryalinin FESEM görüntüleri (a) 30 kx ve (b) 50 kx ..... 23
Şekil 3.3. $SrTiO_3$ nanomateryalinin EDX spektrumu ..... 23
Şekil 3.4. a) $N_2$ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, b) $SrTiO_3$ nanomateryalinin gözenek boyutu dağılımı ..... 24
Şekil 3.5. $SrTiO_3$ nanomateryalinin zeta potansiyelleri ..... 25
Şekil 3.6. Nanoboyutlu $SrTiO_3$ adsorbanı ile kurşunun ayırma ve zenginleştirmesinin şematik gösterimi ..... 26
Şekil 4.1. Pb (II) geri kazanımına pH etkisi ..... 28
Şekil 4.2. Adsorpsiyon etkileşim süresinin Pb(II) geri kazanımına etkisi ..... 29
Şekil 4.3. Elüsyon etkileşim süresinin Pb(II) geri kazanımına etkisi ..... 29
Şekil 4.4. Tampon hacminin Pb (II) geri kazanımına etkisi ..... 31
Şekil 4.5. Örnek hacminin Pb (II) geri kazanımına etkisi ..... 32
Şekil 4.6. Pb (II) zenginleştirme yöntemi kullanılmadan oluşturulan kalibrasyon eğrisi ..... 35

# GİRİŞ

Eser elementler, genel olarak örneklerde mg/L veya µg/L gibi çok düşük konsantrasyonlarda (% 0,01'den daha az) bulunur. Bazı eser elementler vücut için faydalı olmasına rağmen, bazıları da oldukça zararlı olabilmektedir. Eser elementlerin toksik ya da faydalı etkileri, metal iyonlarının konsantrasyonu, yükseltgenme basamağı ve kompleks yapılarda bulunup bulunmadıkları gibi faktörlere bağlıdır. Bu nedenlerle, eser elementlerin doğru tayini oldukça önemlidir. Gelişen analitik teknikler sayesinde, hemen hemen tüm eser elementlerin analizleri yapılabilmektedir. Eser element analizlerindeki kolaylık ve uygulanabilirlik artmaktadır. Eser elementlerin sağlık ve çevre açısından kritik önemi nedeniyle, bunların duyarlı ve güvenilir analizleri giderek daha önemli hale gelmektedir. Analitik yöntemlerdeki ilerlemeler de bu alanda önemli katkılar sağlamaktadır [1].

Önderiştirme işlemi, eser elementlerin tayininde duyarlılık ve seçicilik sağlamak için önemli bir ön adımdır. Örnek matriks etkilerini azaltmak ve eser türün derişimini artırmak, analitik yöntemlerin performansını iyileştirir [2].

Eser element analizinde çeşitli zenginleştirme yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Bu yöntemler arasında sıvı-sıvı ekstraksiyon [3,4], katı faz ekstraksiyon [5,6], birlikte çöktürme [7,8], bulutlanma noktası ekstraksiyonu, iyon değiştirme [3,5], elektro biriktirme ve uçurma gibi teknikler yer almaktadır. Katı faz ekstraksiyon yöntemi, bazı önemli avantajları nedeniyle diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilmektedir [9]. Bu avantajlar arasında seçicilik, düşük çözücü tüketimi, otomatikleştirme imkanı ve düşük maliyet yer almaktadır.

Dispersif katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi (D-KFµE), eser elementlerin analizinde son zamanlarda sıkça kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemde analitik verimliliği artırmak için, çeşitli nanomalzemeler sentezlenmektedir. Nanomalzemelerin kullanımı, dispersif

katı faz mikro ekstraksiyon yöntemindeki performans sınırlamalarını aşmak için bir çözüm olarak öne çıkmaktadır [10].

Nanomalzemelerin keşfi, dispersif katı faz mikro ekstraksiyon (D-KFμE) yönteminde aktif bir araştırma alanıdır. Bu yöntemde, numune hazırlama aşamasında adsorban olarak kullanılan nanomalzemeler önemli bir rol oynamaktadır. Çünkü bu yeni malzemeler sayesinde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbanlar elde edilebilmektedir. Daha seçici adsorbanlar geliştirilebilmektedir. Nanomalzemelerin yüksek yüzey alanına sahip olmaları, kimyasal açıdan kararlı olmaları, çok sayıda adsorpsiyon bölgesi içermeleri, D-KFμE yönteminde daha etkin ve seçici adsorbanların geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu da analitik performansın artmasına katkı sağlamaktadır [11-13].

Dispersif katı faz mikro ekstraksiyon (D-KFμE) yöntemi, son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Bunun nedenleri şunlardır: Hızlılık, basitlik, düşük maliyet, minimum adsorban ve çözücü tüketimi, yüksek seçicilik, yüksek zenginleştirme faktörü, yüksek ekstraksiyon verimliliğidir. D-KFμE yönteminde, analitleri içeren çözelti içinde adsorban dağıtılır. Ultrasonikasyon, manyetik karıştırma veya vorteks yoluyla, analit iyonları adsorban ile etkileşime girer. Ekstraksiyon sonrası, adsorban manyetik yolla veya santrifüjleme ile çözeltiden ayrılır. Çözeltideki adsorban dağılımı sayesinde, analit-adsorban etkileşimi artar ve ekstraksiyon süresi kısalır. Bu özellikleri nedeniyle, D-KFμE "hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli" olarak tanımlanan bir yöntemdir [14].

Bu çalışmada deniz suyu, nehir suyu, kuyu suyu, baraj suyu, atık su ile yeşil mercimek, karabiber, ıspanak, marul, sumak, tam buğday unu ve karnabaharda Pb(II) derişimlerini belirlemek için $SrTiO_3$ adsorbanı kullanarak yeni bir dispersif katı faz mikroektraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Literatür taramalarımıza istinaden $SrTiO_3$ adsorbanı kullanılarak Pb(II) için geliştirilen D-KFμE yöntemine ilişkin herhangi bir yayın literatürde yer almamıştır. Yöntemin optimizasyonu için pH, elüent türü ve derişimi, örnek hacmi, örnek akış hızı, elüent akış hızı ve ortam bileşenlerinin etkisi gibi parametreler incelenmiştir:

Bu parametrelerin kurşun geri kazanımına olan etkileri detaylı olarak araştırılmıştır. Kurşun derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile belirlenmiştir. Yöntem, NW-TMDA 54.6 Göl suyu, SPS WW1 Batch 121 Atıksu ve NIST 1573a Domates Yaprakları, BCR-482 Lichen sertifikalı referans maddelerin analizleri ile doğrulanmıştır.

# 1. BÖLÜM

# GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

## 1.1.Eser Elementler ve Önemi

Eser elementler, genellikle katılarda %0,01'in altında, çözeltilerde ise mg/L veya µg/L seviyelerindeki konsantrasyonlarda bulunan elementlerdir [15] . Teknolojik ilerlemeler ve hızlı sanayileşme, eser element analizinin önemini artırmıştır. Bir yandan insan yaşam kalitesini artıran bu gelişmeler, diğer yandan yüksek saflıkta maddelere olan ihtiyacı ve hava, su, toprak kirliliğinin çevre ve canlılar üzerindeki olumsuz etkilerini de beraberinde getirmiştir. Bu nedenle, eser elementlerin etkileri ve ağır metallerin tayini önemli araştırma konuları haline gelmiştir. Birçok alanda yapılan çalışmalar günümüzde de yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Eser element analizinin önemi, teknolojik gelişmeler ve çevresel kaygılar nedeniyle giderek artmaktadır [16].

## 1.2.Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Farklı çevresel numunelerin karmaşık matrikslerinden analit sinyali üzerinde yayılan girişim etkilerini en aza indirmek için, hedef analit(ler)in matriksten bir ön deriştirme yöntemiyle ayrılması/zenginleştirilmesi, yöntemin duyarlılığını ve seçiciliğini artırmada çok kritiktir [17]. Çevrede eser miktarda bile ağır metal bulunması, çoğunun toksik ve kalıcı olmasından dolayı kısmen tehlikelidir. Bu nedenle, örneklerde bulunan ağır metallerin tayini halk sağlığını ve yaşamı korumak için önemlidir. Ağır metallerin belirlenmesi için aşağıdakiler de dahil olmak üzere çeşitli analitik yöntemler önerilmiştir; alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ve indüktif olarak eşleştirilmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES). Bu cihazlar ile, düşük analit derişimleri ve matrikslerin karmaşıklığı ana problemlerdir. Bu sınırlamalar, metal iyonlarının enstrümantal tayininden önce birlikte çöktürme, iyon

değişimi, elektromembran ekstraksiyonu (EME), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), dispersif katı faz mikro ekstraksiyonu (D-KFμE) veya katı faz ekstraksiyonu (KFE) gibi bir numune hazırlama yöntemi uygulanarak aşılabilir [18].

### 1.2.1.Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu (KFE), 1990'lardan itibaren analitik alanda en yaygın kullanılan ayırma/zenginleştirme tekniği haline gelmiştir. Günümüzde numune hazırlama için klasik bir yöntem olarak kabul edilmektedir [19]. KFE'de, analitlerle etkileşime girebilecek çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Ancak, numunenin adsorban üzerinden geçişi sırasındaki adsorban-analit etkileşiminin verimliliği, seçilen akış hızı ile sınırlıdır. Özellikle nanomalzemelerin kullanımı, numunenin filtrelenmesini zorlaştırarak bu durumu kritik hale getirmektedir. Ayrıca, matriks bileşenlerinin aktif bölgeler için rekabet gücü, analit geri kazanımını olumsuz etkileyebilmektedir. KFE'nin gelişimi adsorban-analit etkileşiminin optimizasyonu ve matriks girişimlerinin yönetimi gibi konularda devam etmektedir [20].

### 1.2.2. Dispersif Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu

Dağıtıcı katı faz mikroekstraksiyonu (D-KFμE), katı faz ekstraksiyonu (KFE) tekniğinin küçültülmüş bir versiyonudur. D-KFμE'de, analit içeren çözeltide ultrasonikasyon, manyetik karıştırma veya vorteksleme ile katı adsorbanın dağılımı sağlanır. Bu sayede D-KFμE, geleneksel KFE'ye göre daha az analiz adımı, çok daha kısa denge süreleri, daha düşük numune hacimleri, analit çözeltisinde adsorbanın mükemmel dağılımı, adsorbanın daha kolay ayrılması (manyetik adsorbanlar durumunda) ve çok daha düşük organik çözücü tüketimi önemli avantajlar sunar. Bu avantajlar sayesinde D-KFμE, basit, hızlı, hassas ve çevre dostu bir teknik haline gelmiştir [21].

## 1.3. Kurşun

### 1.3.1. Kurşunun Genel Özellikleri

Kurşun, 5. periyot B grubu, atom numarası 82, kütle numarası 207,19 $gmol^{-1}$ olan ağır metaller grubunda yer alan bir metaldir. Kurşun 11,34 $gcm^{-3}$ yoğunluğa sahiptir. Antik çağlardan beri, dünya üzerindeki az miktarına rağmen;

- Düşük erime noktası sayesinde kolay şekillendirilebilir,
- Fiziksel olarak yumuşak ve dövülebilir,
- Çok sayıda metal ile alaşım oluşturabilir,
- Yüksek yoğunluğu nedeniyle yaygın kullanım alanı bulunan bir elementtir [22,23].

### 1.3.2. Kurşunun Kullanım Alanları

Endüstriyel olarak bu element yapısal kaplamalar, boru tesisatı (su, kanalizasyon ve gaz boruları), ışıma yapan aletlerin korunması, lehim malzemesi gibi birçok ticari alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Otomobil endüstrisinde ve akü yapımında yaygın kullanılan element olarak kurşun, yer kabuğunda az miktarda bulunur. Hem saf metal olarak hem de çeşitli bileşikler halinde bulunur. Kurşun organik olarak tetrametil kurşun ve tetraetil kurşun olarak bulunur. İnorganik olarak kurşun klorür ve kurşun oksit olarak bulunmaktadır [22,23].

### 1.3.4. Kurşunun Sağlık ve Çevre Üzerindeki Etkileri

Kurşun (Pb), toksisitesi ve çevreye yönelik tehdidi nedeniyle yaygın bir kirletici olarak bilinmektedir. Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla çevreye salınmaktadır. Kurşun, insan hücrelerine ve dokularına girdiğinde, düşük derişimlerde bile insan hematopoetik sistemi, sinir sistemi, kardiyovasküler sistem gibi çeşitli fizyolojik ve biyokimyasal işlevlerde bozukluklara neden olur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyundaki maksimum kurşun limitini 10 μg $L^{-1}$ olarak tavsiye etmektedir. Bu nedenle, su numunelerindeki kurşun iyonunun doğru ve duyarlı bir şekilde izlenmesi büyük önem taşımaktadır. Ancak, gerçek numunelerde düşük kurşun derişimleri ve karmaşık matriks nedeniyle, kurşun iyonunun doğrudan miktarının belirlenmesi zordur. Bu nedenle, enstrümantal analizden önce kurşunun ayrılması veya zenginleştirilmesi gerekmektedir [24].

## 1.4. Literatürde Kurşun ile İlgili Bazı Çalışmalar

Tokalıoğlu ve arkadaşları, manyetik mezogözenekli karbon ($Fe_3O_4$@C, MMC) kullanarak su ve sebzelerde bakır ve kurşunun ayırma/zenginleştirilmesi için yeni bir manyetik dispersif katı faz mikroekstraksiyon (M-dSPμE) tekniği geliştirmiştir.

Elüsyondan sonra analit konsantrasyonlarını belirlemek için FAAS kullanılmıştır. Numunenin pH'ı 6, eluent, 3 mL 2 mol $L^{-1}$ HCl ve numune hacmi, 250 mL olarak belirlenmiştir. Bakır ve kurşun için M-dSPμE yönteminin gözlenebilme sınırı ve zenginleştirme faktörü Pb(II) için sırası ile 2.8 μg $L^{-1}$ ve 167 olarak elde edilmiştir. M-dSPμE yönteminin duyarlılığı ≤%3.2 bulunmuştur [25].

Tokalıoğlu ve arkadaşları, gıda ve su örneklerinde nikel-manganez-kobalt tetragonal spinel üçlü oksit nanokompozit (NMC-TSO) adsorbanı kullanarak kadmiyum için yeni bir dispersif katı faz mikroekstraksiyonu (D-SPμE) yöntemi geliştirmiştir. Numunenin pH değeri 6, numune hacmi 70 mL olarak bulunmuştur. Kadmiyum için D-SPμE'nin zenginleştirme faktörü, % BSS ve gözlenebilme sınırı sırasıyla % 23.3, ≤%2.8 ve 0.49 μg $L^{-1}$ olarak belirlenmiştir [26].

Yavuz ve arkadaşları, su, gıda, sediment ve tütün örneklerinde Pb(II) iyonlarının ayırma/zenginleştirilmesi için ultra tabakalı $Co_3O_4$'i etkili bir adsorban olarak kullanarak yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. pH 5, adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süreleri 10 saniye olarak bulunmuştur. Elüsyon, 2 mL 2.0 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ ile kolayca yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 35.5 mg $g^{-1}$ bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü 175 μg $L^{-1}$ olarak belirlenmiştir [27].

Costa ve arkadaşları, manganez oksit oktahedral moleküler elek (OMS-2) kullanarak deniz suyu örneklerinden Cu, As ve Pb 'nin ayırma/zenginleştirilmesi için yeni bir dispersif katı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Numune pH 6.5, 30 mg OMS-2 ve 35 dakikalık karıştırma süresi optimize edilmiştir. Pb(II) için elde edilen gözlenebilme sınırı 2.1 μg $L^{-1}$, zenginleştirme faktörü 21 olarak belirlenmiştir. Geri kazanım değeri %80 ile %120 arasında değişmektedir [28].

Meira ve arkadaşları, etanol yakıt numunelerinde 1-(2-piridilazo)-naftol (PAN) ile birleştirilmiş $CoFe_2O_4$ nano malzemesi kullanarak Cd, Pb, Cu, V, Cr ve Mn' nin ayırma/zenginleştirilmesi için manyetik katı faz mikroekstraksiyonu yöntemi geliştirmiştir. pH 6, optimum pH olarak saptanmıştır. Pb(II) için elde edilen gözlenebilme sınırı 16 μg $L^{-1}$ ve yöntemin doğruluğu (%BSS cinsinden) % 2.8 olarak bulunmuştur [29].

Lashkarian ve arkadaşları, buğday, fasulye, meyve ve meyve suyu örneklerinde Cd (II) tayini için $Fe_3O_4$@hydroxypropyl metilselüloz ($Fe_3O4$@HPMC) adsorban kullanılarak ultrason destekli dispersif mikro katı faz ekstraksiyonu (UA-D-μSPE) yöntemini başarıyla geliştirmiştir. Cd(II) tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi kullanılmıştır. Numunenin pH'ı, 6; eluent, 0.2 mol $L^{-1}$ 1 mL $HNO_3$ ve örnek hacmi, 50 mL olarak belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı 0.4 ng $mL^{-1}$ ve bağıl standart sapma %4.2 altındadır. Yöntemin zenginleştirme faktörü 50 olarak belirlenmiştir [30].

Yılmaz ve arkadaşları, çeşitli sıvı ve katı gıda örneklerine Pb(II) tayini için manyetik poli linoleik asit-polistiren-polidimetilsiloksan (PSt-PLina-PDMS) hidrofobik aşı kopolimeri adsorbanını kullanarak orbital çalkalayıcı destekli manyetik katı faz ekstraksiyonu (OSA-MSPE) yöntemini geliştirmiştir. Optimum pH 6 olarak seçilmiştir. Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 0.5 μg $L^{-1}$, 1.7 μg $L^{-1}$ olarak bulunmuştur. Gün içi ve günler arası kesinlik (%BSS cinsinden) %1.9, %3.3 olarak bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü 166.7 ve adsorpsiyon kapasitesi 50 mg $g^{-1}$ olarak belirlenmiştir [31].

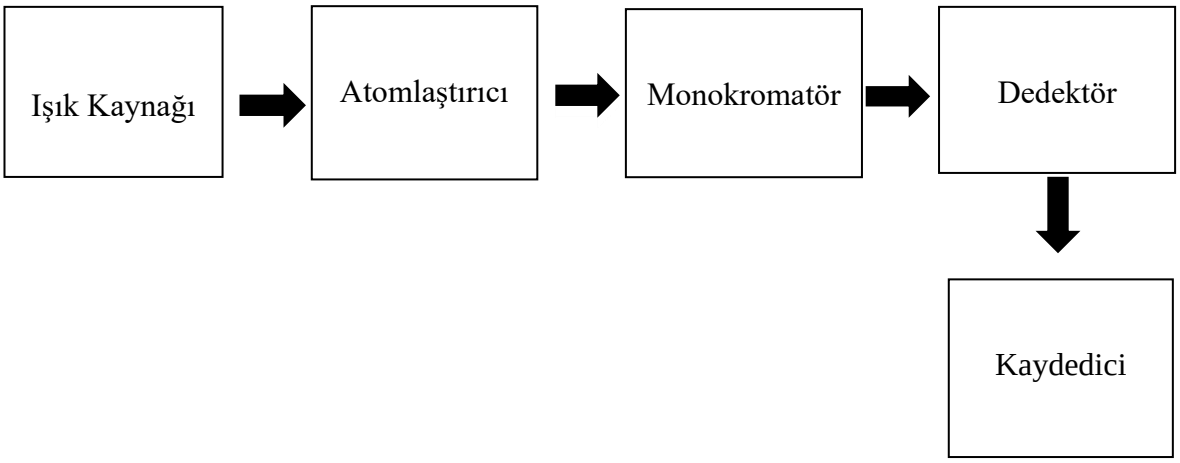
# 2. BÖLÜM

# ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

## 2.1.Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Spektroskopi, ışık ve madde arasındaki etkileşimin incelenmesidir. Etkileşen madde (molekül, atom, iyon) ve etkileşimine bağlı olarak ölçülen elektromanyetik spektrum bölgesinde farklı spektrometrik teknikler vardır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, UV-VIS bölge ışık enerjisinin gaz fazındaki nötr atomlar tarafından absorpsiyonuna dayanır. Ölçülen absorbans analit derişimine bağlıdır. AAS tekniği, bir çözeltideki analit derişimini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, UV ve görünür bölgedeki ışığın gaz fazındaki nötr atomlar tarafından absorplanarak ışığın temel halden uyarılmış hale geçmesi sonucu absorbe edilen miktarın ölçülmesi prensibine dayanır. Periyodik tablodaki elementlerin yaklaşık 2/3'ü AAS ile belirlenebilmektedir. Aşağıda bir alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinin şematik gösterimi yer almaktadır [32].




*Şekil 2.1*. Atomik absorpsiyon spektrokopisi şematik gösterimi

### 2.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Prensibi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) temelinde, elektromanyetik ışınların atomların değerlik elektronları tarafından absorbe edilmesine dayanmaktadır. AAS tekniği, elementlerin karakteristik absorpsiyon özelliklerini kullanarak analiz yapmayı sağlar. Bu, düşük derişimlerdeki elementlerin doğru bir şekilde ölçülmesine olanak tanır. Kuantum kuramına göre: Bir hυ enerjili foton, analiz edilecek elementin atomu tarafından soğurulur. Bu, atomun temel enerji seviyesindeki elektronların daha yüksek enerji seviyesine geçmesine neden olur. Bu olay "atomun uyarılması" olarak adlandırılır. Temel enerji seviyesi ($E_m$) ile uyarılmış enerji seviyesi ($E_n$) arasındaki enerji farkı, Planck denklemi ile ifade edilir.

$\Delta E = E_m - E_n = h\nu = hc/\lambda$

$E_m$ = Uyarılmış yörüngedeki enerji, $E_n$ = temel yörüngedeki enerji, h = planck sabiti,

c = ışık hızı, ν = soğurulan ışının frekansı λ = soğurulan ışının dalga boyu

Yüksek verimli bir adsorpsiyon işlemi sağlamak için, numunedeki serbest atomlar ve bu atomların foton ışınını absorplama miktarı son derece önemlidir. Bir atomun elektronlarının temel enerji seviyesinden uyarılmış enerji seviyesine geçme yeteneği, sistemin sıcaklığına ve atomları uyaracak enerjiye bağlıdır. Uyarılmış atomların sayısı eşik enerjisine bağlıdır. Eşik enerjisi ne kadar yüksek olursa, uyarılan atom sayısı da o kadar düşük olur. Eşiği aşmak için sistem sıcaklığının arttırılması gerekir.

AAS' deki kantitatif analizler, Lambert-Beer yasasına dayanır. Absorbans ve örnek çözeltisi derişimi arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Bu ilişki Lambert-Beer formülü ile ifade edilir.

Bu yasa günümüzde Beer tarafından aşağıdaki forma uyarlanmıştır:

$A = \log (I_o) / I = a.b.c$

A= Absorbans, $I_o$ = gelen ışının şiddeti, I = ortamı terk eden ışının şiddeti, a = absorpsiyon katsayısı, b= ışın yolu, c= derişim [33]

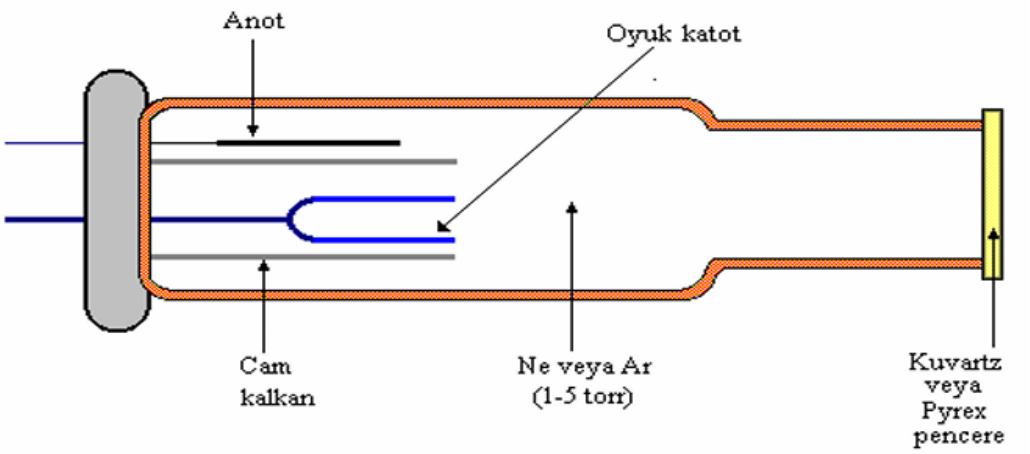
### 2.1.2. Temel Bileşenler

#### 2.1.2.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrometresi için, absorpsiyon çizgi genişliğinden daha dar emisyon spekturumu üreten ışık kaynakları tercih edilmelidir. Aksi takdirde, düşük absorbans değerleri elde edilebilir. AAS' de kullanılan ışık kaynakları elektrotsuz boşalım lambaları, oyuk katot lambaları, sürekli ışık kaynakları, yüksek ışınımlı lambalar şeklinde sınıflandırılabilir [34]. Bu ışık kaynakları arasında oyuk katot lambaları popüler olarak kullanılmaktadır.

##### 2.1.2.1.1. Oyuk Katot Lambası

Oyuk katot lambası, silindirik bir katot ve metal bir anot içeren cam duvarlı bir lambadır. İçerisinde düşük basınçlı neon veya argon bulunmaktadır. Anot tantal, tungsten ve titan gibi metallerden yapılır. Katot saf metalden ya da analiz edilen elementin uygun olan alaşımından yapılır. Lambada anot ile katot arasına belirli bir enerji gönderildiğinde (600 volt) lamba içindeki gaz atomları iyonize olur. Elektronlar ve iyonlar oluşur. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru göç ederken hızlanırlar ve katoda çarpmaları sonucunda katottaki metal atomlarını sökerler. Atomların bir kısmı uyarılır oradan da temel duruma geçer. Böylece, katodun kaplandığı elementin karakteristik ışını yayınlanır. Oyuk katot lambaları uzun silindirik yapıdadır. Lambada gerekenden daha yüksek akım kullanılmamalıdır. Bu durum lambanın ömrünü kısaltır [35].




*Şekil 2.2.* Oyuk katot lambası [36]

#### 2.1.2.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcıların en önemli görevi, temel düzeyde ve gaz halinde element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarısı ya da başarısızlığı atomlaşmanın verimine bağlıdır. Analizin duyarlılığı, ölçülecek elementin atomlaşma derecesi ile doğru orantılıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olarak ikiye ayrılır [37].

##### 2.1.2.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda analit içeren numune, sıvı formda alevi oluşturan gaz karışım ile karıştırılır. Numune sıvısının bu gaz karışımı içerisinde sis olarak dağılması sağlanır. Karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve iletilir. Alev içerisinde atomizasyon gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılan sistemlere burner (yakıcı) adı verilir. Yakıcılar da iki gruba ayrılır. Birinci olarak türbülent (ön-karıştırmasız) yakıcılarda, yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınır ve burner başlığının hemen altında karıştırılır. Numune çözeltisi, burner merkezinden geçen dikey bir kılcal borudan doğrudan püskürtme yöntemiyle aleve sis olarak verilir. İkinci burnerler ise laminer (ön-karıştırmalı) burnerlerdir. Laminer yakıcılarda, yanıcı ve yakıcı gazlar karıştırma odasında karıştırılır. Örnek çözelti bir hava sisleyici ile karıştırma odasına püskürtülür ve gaz karışımı ile karışarak bir aerosol oluşur. Aerosol, aleve girmeden önce belirli bir mesafe kat eder ve büyük örnek damlaları dışarı atılır.

Alevli atomlaşırıcılarda analiz süresince numune kılcal boruyla aleve verilir. Alevde, kurutulmuş damlacıklar önce katı bileşiklere dönüşür. Daha sonra sıcaklıkla veya kısmen kimyasal etkiyle atomlarına ayrışırlar. Sonuç olarak, alevdeki analit öncelikle temel düzeyde atomlar haline gelir [15,38]. AAS'de kullanılan alevler ve oluşturabildikleri sıcaklıklar Tablo 2.1. 'de verilmiştir.

Tablo 2.1. AAS'de tercih edilen alev çeşitleri [39]

| Yakıcı | Yanıcı | Yaklaşık Sıcaklık (°C) | Tipik Yanma Hızı (cm/s) |
|---|---|---|---|
| **Argon/Hava** | Hidrojen | 400-1000 | |
| **Hava** | Hava Gazı | 1840 | 55 |
| **Hava** | Propan | 1930 | 45 |
| **Hava** | Hidrojen | 2050 | 320 |
| **Hava** | Asetilen | 2300 | 160 |
| **$N_2O$** | Hidrojen | 2650 | 390 |
| **$N_2O$** | Asetilen | 2950 | 285 |
| **$O_2$** | Asetilen | 3100 | 1130* |

#### 2.1.2.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştrıcılar elektrotermal atomlaştırıcılar olarak bilinmektedir. Elektrotermal atomlaştırıcılar arasında en çok kullanılan atomlaştırıcı grafit fırındır. Grafit fırın yüksek saflığa sahiptir. Numune, bir mikropipet yardımıyla 5-10 µL şeklinde enjekte edilir. Daha sonrasında akım geçirilir [40].

### 2.1.2.3. Monokromatörler

Monokromatörün görevi, incelenen elementin analiz çizgisini ışın kaynağı tarafından yayılan diğer emisyon çizgilerinden ayırmaktır. Genellikle ışının girdiği bir yarık, bir toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığına sahiptir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde monokromatör olarak şebeke (grating) ya da prizmalar kullanılır. Oyuk katot lambasından gelen ışınlar çizgi spektrumuna sahip olduğundan, çok iyi ayrım yapan bir monokromatöre ihtiyaç yoktur [41].

### 2.1.2.4. Dedektörler

Işık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürebilen cihazlara dedektör (alıcı) adı verilir. AAS' de ışık sinyalinin elektrik sinyaline çevrilmesinde esas olarak fotoçoğaltıcılar kullanılır. Bir fotoçoğaltıcı, ışığa duyarlı bir katot, daha pozitif potansiyele sahip bir dizi dinot ile anottan oluşur [37].

## 2.2. AAS' de Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, kantitatif analizler standartlarla karşılaştırmalı olarak ölçüldüğünden, çözeltinin fiziksel özellikleri, atomizasyon sırasında ortamın kimyasal ve fiziksel özellikleri, analizi yapılacak elementin absorpsiyon sinyaline olumlu veya olumsuz etki etmesi, numune referans maddeye bağlı olarak farklı bir davranışına neden olur. Sonucu bu şekilde etkileyen tüm faktörlere girişim adı verilir. Sebeplerine göre girişimler; spektral, fiziksel, iyonlaşma, kimyasal ve zemin girişimleri şeklinde sınıflandırılabilirler [42].

### 2.2.1. Spektral Girişimler

Spektral girişim, analiz edilecek element çizgisinin başka bir elementin çizgisiyle örtüşmesidir. Bu tür girişim iki nedenden dolayı meydana gelebilir. İlk olarak, çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında yarık genişliği uygun değilse, birçok elementin emisyonu aynı anda detektöre ulaşabilir. Bu sebeple beklenenden daha fazla sinyal gözlemlenir. İkinci neden ise analiz edilen elementin absorpsiyonunun numunedeki başka bir elementin çizgisi ile örtüşmesidir [43, 44].

### 2.2.2.Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin kantitatif atomizasyonunu engelleyen herhangi bir bileşiğin oluşması olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin oluşmasının iki ana nedeni vardır. Tuz oluşması ve oluşan moleküllerin tam olarak ayrışmaması ya da serbest atomların ortamdaki diğer atomlarla veya radikallerle reaksiyona girerek absorpsiyon için uygunluğunu kaybetmesidir. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının arttırılması veya kimyasal ortam değiştirilerek giderilir [45]. Standart çözelti ortamının numuneyle eşleştirilmesi veya girişimi azaltan bazı özel maddelerin eklenmesi kimyasal girişimi azaltacak yöntemlerdir [46].

Alevsiz atomlaştırıcılar inert ve indirgen bir ortama sahip olduğundan alevin özelliklerinden kaynaklanan bazı kimyasal girişimler ortaya çıkmaz. Ayrıca ortama serbest reaktifler ya da koruyucu reaktifler eklenerek maskeleme yapılabilir [36].

### 2.2.3. Fiziksel Girişimler

Bu girişimler standart çözeltinin yoğunluk, viskozite ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerindeki farklılıklardan kaynaklanır. Bu özellikler nebülizörün etkinliğini değiştirir. Viskozitenin azalması damlaları büyütür ve aleve ulaşan miktarın azalmasına neden olur. Girişimleri önlemek için örnek seyreltilebilir veya matriksler benzer hale getirilebilir. Standart ekleme metodu da kullanılabilir. Grafit fırında sisleştirme olduğundan dolayı bu girişimler gözlenmez. Pipetle yapılan eklemenin doğruluğu etkilenebilir [47].

### 2.2.4. İyonlaşma Girişimleri

Atomlaşma sıcaklığında iyonlaşma enerjisi küçük olan özellikle IA ve IIA grubu elementler

$M \leftrightarrow M^{+} + e^{-}$

reaksiyona göre iyonlaşırlar. Bu tür elementlerin sinyali, iyon oluşumu nedeniyle ortamdaki atom sayısında bir azalma olduğunu gösterir. Öte yandan Zn ve As gibi yüksek iyonlaşma enerjisine sahip elementler bu sıcaklıkta iyonlaşmaz. Bu tür girişimleri engellemek için ya atomlaştırma düşük sıcaklıkta yapılır ya da daha kolay iyonlaşabilen analiz edilen elementlerinden bir element eklenerek ortamda elektron sayısı artırılır ve iyonlaşma azaltılır. Bu tür girişim asetilen / azot protoksit alevinde etkilidir. İyonlaşma enerjisi küçük olan Cs eklemesi, IA grubu elementlerinin sinyalini artırır [48].

### 2.2.5. Zemin Girişimleri

Atomik absorpsiyon analizindeki ana hata kaynaklarından biri, atomlaşma ortamındaki moleküllerin ve radikallerin absorpsiyonu ve ışığın küçük parçacıklar tarafından saçılmasıdır. Buna zemin girişimi adı verilir. Girişimler, absorpsiyonun pozitif sapmasına neden olur. Zemin girişimini düzeltmek için kullanılan yöntemler arasında sürekli kaynak kullanımı yöntemi, çift hat yöntemi, Smith – Hieftje ve Zeeman zemin düzeltme yöntemi yer alır [44].

## 2.3. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

### 2.3.1. Duyarlık

Duyarlık terimi en yaygın olarak, "kalibrasyon duyarlığı" şeklinde tanımlanır. Kalibrasyon duyarlığı, birim derişime karşı gelen sinyal şiddeti değişimidir. Başka bir deyişle, kalibrasyon duyarlığı, kalibrasyon grafiğinin eğimidir [49].

### 2.3.2. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrar edilebilirliğinin bir ölçüsüdür. Benzer çalışma ortamlarında gerçekleştirilen analitik işlemlerin tekrarı sonucunda elde edilen sonuçların birbirine yakınlığını ifade eder. Kesinliğin ölçüsü standart sapma ile ifade edilir. Standart sapma, ölçüm sonuçlarının ortalamadan ne kadar saptığını gösteren bir istatistiksel parametredir [49].

### 2.3.3. Doğruluk

Doğruluk, ölçülen değerin "gerçek" ya da kabul edilen gerçek değere olan yakınlığını ifade eder. Doğruluk, hata ile belirlenir. Analitik işlemlerde çeşitli hatalar olduğu için gerçek değere tam olarak ulaşmak mümkün olmayabilir. Tayin edilen elementin ölçümünün doğruluğu, standart referans maddeler kullanılarak ve bağımsız analitik yöntemler aracılığıyla değerlendirilir [49].

### 2.3.4. Gözlenebilme Sınırı

Analitik bir yöntemin performansı genel olarak gözlenebilme sınırı (LOD) ile ölçülür ve bu şu şekilde hesaplanır: Teorik olarak, gözlenebilme sınırı (LOD), analitin belirlenebilen en küçük konsantrasyonu olarak tanımlanır.

LOD, $X = X_{kör} + 3S_{kör}$ formülü ile hesaplanır.

$X_{kör}$: kör çözeltilerin ortalama sinyali (en az 20 ölçüm), $S_{kör}$: ortalama sinyalin standart sapması, bulunan X değeri absorbans birimindedir. Absorbans değerinden, kalibrasyon eğrisi kullanılarak derişim ($C_x$) değeri bulunur [47].

### 2.3.5. Tayin Sınırı

Tayin sınırı (LOQ), tayinin yapılabileceği en düşük derişimi gösterir. Pratikte kullanılan bir kavramdır. LOQ hesaplanırken, LOD hesaplanmasındaki eşitlikte k yerine 10 alınır: $LOQ = X_{kör} + 10S_{kör}$

Kabul edilebilir doğruluk ve kesinlikte tayinler için, örnekteki analit derişimi en az LOQ değeri kadar olmalıdır. LOQ, analitik yöntemin en düşük ölçüm sınırını gösteren bir parametre olup, LOD' den daha yüksek bir değerdir. Örnekteki analit derişimi en az LOQ değeri kadar olmalıdır [49].

## 2.4. AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini

### 2.4.1. Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kantitatif analiz Lambert - Beer yasasına dayanır. Tüm koşullar yerine getirildikten sonra, bilinen derişimlerdeki standart çözeltilerin absorbans değerleri, uygun bir kalibrasyon eğrisi elde etmek için derişimlerine karşı grafiğe geçirilir. Daha sonra numunenin absorbansı okunur ve grafikte bu değere karşılık gelen derişim değeri, analiz edilen elementin derişimi olarak kabul edilir [50].

Standart çözeltiler genellikle 1000 mg/L'lik standart stok çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanır. Kalibrasyon grafiğindeki derişim, doğrusal grafiğin (sinyale karşı derişim) sınırları içinde olmalıdır. Aksi takdirde numune seyreltilir [51].

### 2.4.2. Standart Ekleme Yöntemi

Genellikle, numune çözelti matriksinin yoğunluğu ve kalibrasyon çözeltilerinin benzer bir ortamda olmaması analizler açısından önemli bir sorundur. Bu tür çözeltilerin analizinde ortamdan kaynaklanan girişimler nedeniyle doğru sonuçlara ulaşılması oldukça zordur. Bu gibi durumlarda daha doğru sonuç elde etmek için standart ekleme yöntemini kullanmak gerekmektedir. Standart ekleme yönteminde, tayini yapılacak numuneden en az üç eşit hacim balon jojeye alınır. İlk balon joje sadece örnek içerir, diğerlerine artan miktarlarda analit eklenir ve her biri eşit hacimde çözücü ile tamamlanır. Çözeltilerin absorbansı ölçülerek eklenen element derişimine karşı absorbans grafiği çizilir [52].

# 3. BÖLÜM

# YÖNTEM VE MATERYAL

## 3.1. Kullanılan Aletler

### 3.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS)

Kurşun tayini Perkin elmer marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile yapılmıştır. Tayin parametreleri Tablo 3.1.' de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. FAAS ile Pb elementinin ölçüm parametreleri

| Analit | Dalga Boyu (nm) | Yarık Genişliği (nm) | Lamba akımı (mA) | Alev Gazları (L/dakika) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Hava | Asetilen |
| Pb | 283,3 | 0.7 | 10 | 17 | 2 |

### 3.1.2. pH metre

Çözeltilerin istenilen pH' da ayarlanması için WTW marka pH3110 model pH metre kullanılmıştır.

### 3.1.3. Mikropipet

100-1000 µl kapasiteye sahip Nichiryo marka Nichipet EXII model mikropipet kullanılmıştır.

### 3.1.4. Vorteks

Adsorpsiyon ve elüsyon etkileşimlerinin sağlanması için mrc marka vortex mix SI 100 model vorteks kullanılmıştır.

### 3.1.5. Santrifüj

Sıvıların katılarından ayrılması için Nüve marka NF 1200 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.

### 3.1.6. Ultra Saf Su Cihazı

Deneyler sırasında kullanılan ultra saf su, Milli-Q (Millipore Bedford, MA) marka saf su cihazından elde edilmiştir. (İletkenlik: 18,2 MΩ cm.)

### 3.1.7. Etüv

Deneyler sırasında kurutma işlemi gerçekleştirmek için, Nüve marka FN 400 model etüv kullanılmıştır.

### 3.1.8. Analitik Terazi

Deneyler de gerekli her tartım işlemi için Precisa marka 300-9205/M 125 A SCS model analitik terazi kullanılmıştır.

### 3.1.9. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)

Numunenin yüzey özellikleri ve parçacık boyutları alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM, Zeiss, Gemini-500) kullanılarak incelenmiştir. Enerji dağılımlı X-ışını analizi FESEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### 3.1.10. XRD

Toz X-ışını kırınımı (XRD) deneyini kaydetmek için PANalytical Empyrean cihazında bir Cu-Kα X-ışını kaynağı kullanılmıştır.

### 3.1.11. Zeta potansiyeli

Çeşitli pH seviyelerinde zeta potansiyelini tespit etmek için bir Malvern Nano Zetasizer kullanılmıştır.

### 3.1.12.BET

Micromeritics Gemini VII cihazı, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) tekniklerinin uygulanmasıyla nanomateryalin spesifik yüzey alanını, gözenek boyutunu ve gözenek hacmini ölçmek için kullanılmıştır. Numune için 300 °C'de sekiz saat süren bir gaz giderme prosedürü gerçekleştirilmiştir.

## 3.2. Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler

Bu çalışma esnasında kullanılan bütün reaktif ve çözeltiler analitik saflıkta elde edilmiştir.

**1000 ppm Pb (II) stok çözeltisi:** $Pb(NO_3)_2$ katısından 0,1598 g tartılarak saf su ile 100 mL'ye seyreltilerek hazırlanmıştır.

**100 ppm Pb (II) stok çözeltisi:** 1000 ppm Pb(II) stok çözeltisinden 10 ml pipet ile alınarak saf su ile 100 mL'ye seyreltilerek hazırlanmıştır.

**1 M NaOH çözeltisi:** 4 g NaOH katısı tartıldıktan sonra bir miktar saf suda çözülerek son hacim 100 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

**1 M $CH_3COOH$ çözeltisi:** %99-100 (w/w)'lik ve yoğunluğu 1,049 g/mL derişik $CH_3COOH$ çözeltisinden 5,7 mL alınarak son hacim 100 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

**1 M $H_3PO_4$ çözeltisi:** %85 (w/w)'lik **ve** yoğunluğu 1,71 g/mL derişik $H_3PO_4$ çözeltisinden 6,6 mL alınarak son hacim 100 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

**1 M $NH_3$ çözeltisi:** %25 (w/w)'lik yoğunluğu 0,91 g/mL olan derişik $NH_3$ çözeltisinden 7,5 mL alınarak son hacim 100 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

**Tampon Çözeltiler:**

**pH 2 ve 3 tampon çözeltileri:** 50 mL 1 M $H_3PO_4$ çözeltisi üzerine 1 M NaOH çözeltisinden gerekli hacimde eklenerek pH 2 ve 3 tamponları hazırlanmıştır.

**pH 4, 5 ve 6 tampon çözeltileri:** 50 mL 1 M $CH_3COOH$ çözeltisi üzerine 1 M NaOH çözeltisinden eklenerek pH 4, 5 ve 6 tamponları hazırlanmıştır.

**pH 7 tampon çözeltisi:** 50 mL 1 M $CH_3COOH$ çözeltisi üzerine 1 M $NH_3$ çözeltisinden gerekli hacimde eklenerek hazırlanmıştır.

**Elüent Çözeltileri:**

**1 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ çözeltisi:** % 65 (w/w)'lik, yoğunluğu 1,4 g/mL olan derişik $HNO_3$ çözeltisinden 7 mL alınarak 100 mL'ye saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

**2 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ çözeltisi:** %65 (w/w)'lik, yoğunluğu 1,4 g/mL derişik $HNO_3$ çözeltisinden 13,8 mL alınarak 100 mL'ye saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

**3 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ çözeltisi:** %65 (w/w)'lik, yoğunluğu 1,4 g/mL derişik $HNO_3$ çözeltisinden 20,8 mL alınarak 100 mL'ye saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

**2 mol $L^{-1}$ HCl çözeltisi:** % 36-38 (w/w)'lik, yoğunluğu 1,2 g/mL derişik HCl çözeltisinden 16,5 mL alınarak 100 mL'ye saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

**1 mol $L^{-1}$ HCl çözeltisi:** % 36-38 (w/w)'lik, yoğunluğu 1,2 g/mL derişik HCl çözeltisinden 8,25 mL alınarak 100 mL'ye saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

**Matriks İyonlarının Stok Çözeltileri**

**100.000 ppm $Na^+$ stok çözeltisi:** NaCl tuzundan 6,35 g tartılıp bir miktar saf suda çözülerek 25 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

**100.000 ppm $K^+$ sok çözeltisi:** $KNO_3$ katısından 8,39 g tartılıp bir miktar saf suda çözülerek 25 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

**100.000 ppm $Mg^+$ stok çözeltisi:** $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ katısından 26,38 g tartılıp bir miktar saf suda çözülerek 25 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

**100.000 ppm $Ca^{2+}$ stok çözeltisi:** $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ katısından 14,69 g tartılıp bir miktar saf suda çözülerek 25 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

**1000 ppm $Al^{3+}$ stok çözeltisi:** $Al(NO_3)_3.9H_2O$ katısından 0,3476 g tartılıp bir miktar saf suda çözülerek 25 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

**1000 ppm $Zn^{2+}$ stok çözeltisi:** $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katısından 0,1137 g tartılıp bir miktar saf suda çözülerek 25 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

**1000 ppm $Fe^{3+}$ stok çözeltisi:** $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ katısından 0,1808 g tartılıp bir miktar saf suda çözülerek 25 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

**100.000 ppm $Cl^-$ stok çözeltisi:** NaCl katısından 4,12 g tartılıp bir miktar saf suda çözülerek 25 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

**5000 ppm [ $H_2PO_4$]$^-$ stok çözeltisi:** $NaH_2PO_4.2H_2O$ katısından 0,2011 g tartılıp bir miktar saf suda çözülerek 25 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

**1000 ppm $[SO_4]^{2-}$ stok çözeltisi:** $Na_2SO_4$ katısından 0,1848 g tartılıp bir miktar saf suda çözülerek 25 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

### 3.3. Nanoboyutlu $SrTiO_3$'ün Dispersif Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu ile Pb(II)'nin Ayırma ve Zenginleştirilmesinde Kullanılması

Pb (II) iyonlarının nano boyutlu $SrTiO_3$ ile geri kazanımını etkileyen parametreler olarak numune pH'ı, adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim sürelerinin etkisi, santrifüjleme hızı ve süresinin etkisi, elüent türü, cinsi ve hacminin etkisi, numune hacminin etkisi, adsorbanın tekrar kullanılabilirliği, matriks iyonlarının etkisi ve adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem, NW-TMDA 54.6 Lake water, SPS WW1 Batch 121 Wastewater, NIST 1573a Tomato Leaves ve BCR-482 Lichen sertifikalı referans maddelerin analizleri ile deniz suyu, nehir suyu, baraj suyu, kuyu suyu, atık su, yeşil mercimek, karabiber, ıspanak, marul, sumak, tam buğday unu ve karnabahar örneklerindeki eser Pb (II) analizlerine uygulanmıştır.

#### 3.3.1. $SrTiO_3$ Adsorbanın Sentezi ve Karakterizasyonu

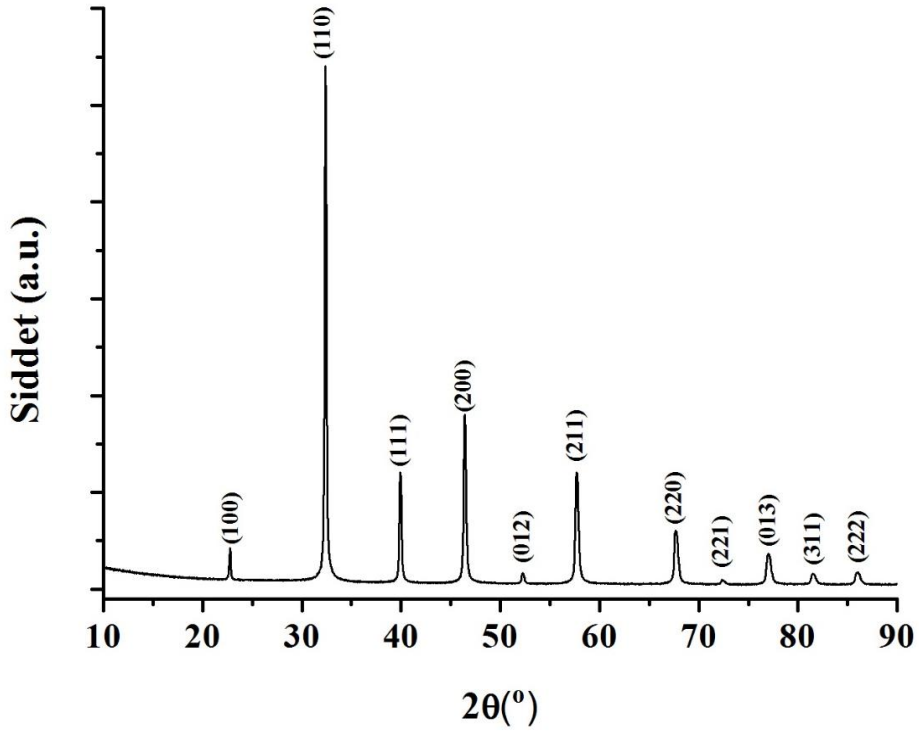
##### 3.3.1.1. $SrTiO_3$ (STO) Nano Sentezi

Nano $SrTiO_3$ sentezi Anorganik kimya araştırma laboratuvarında yapıldı. Sentez için kolay bir hidrotermal yöntem kullanıldı [53]. İlk adımda 15 mL titanyum isopropoksite 10 mL isoproponal de çözüldü. Bu çözelti A çözeltisi olarak tanımlandı. 1.5 M KOH çözeltisi hazırlandı ve B çözeltisi olarak isimlendirildi. Sonra bir peristaltik pompa yardımı ile B çözeltisinden 15 mL B çözeltisi A çözeltisine ilave edildi. Karışım 1 saat

karıştırıldı ve sonra teflon kaplı hidrotermal içine yerleştirilerek 4 saat 190 °C de ısıtıldı. Isıtma sonrası reaktör oda sıcaklığına soğutuldu. Ardından 0.1 M asetik asit çözeltisi bazik karışımı nötralize etmek için kullanıldı. pH yaklaşık 7 ye ayarlandıktan sonra, katı partiküller selüloz nitrat membran filtre kullanarak süzüldü. SrTiO3 partikülleri saf su ile birçok kez yıkandı. Elde edilen beyaz katı gece boyunca 50 °C de kurutuldu.

### 3.3.1.2. XRD Ölçümleri

Şekil 3.1.'de nano $SrTiO_3$'ün XRD'sini göstermektedir. X-ışını toz kırınım desenine dayanarak kübik yapı ile uyumlu nanokristal yapıda bir ürün elde edildi. $SrTiO_3$ kübik yapısı (JCPDS: 01-074-1296) tüm kırınım piklerine tam olarak indekslenebilir. $SrTiO_3$ nanomateryalinin XRD deseninde herhangi bir safsızlık pikinin bulunmadığı, görülmektedir. $SrTiO_3$ nanomateryalinin XRD sonuçları önceki çalışmalarla uyumludur [54].

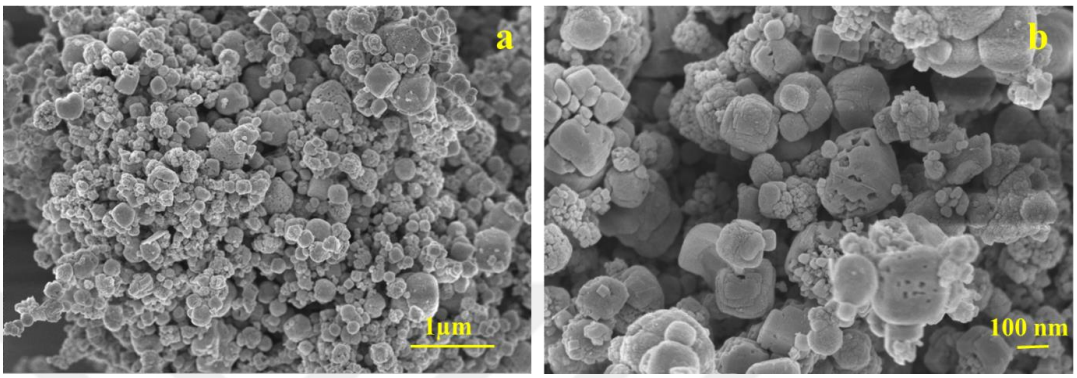



*Şekil 3.1.* $SrTiO_3$'ün XRD deseni

### 3.3.1.3. FESEM Ölçümleri

Şekil 3.2. $SrTiO_3$'in FESEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 3.2. a ve b sırası ile malzemenin 10kx ve 30kx büyütülmüş halini göstermektedir. $SrTiO_3$'in mikro yapılarının

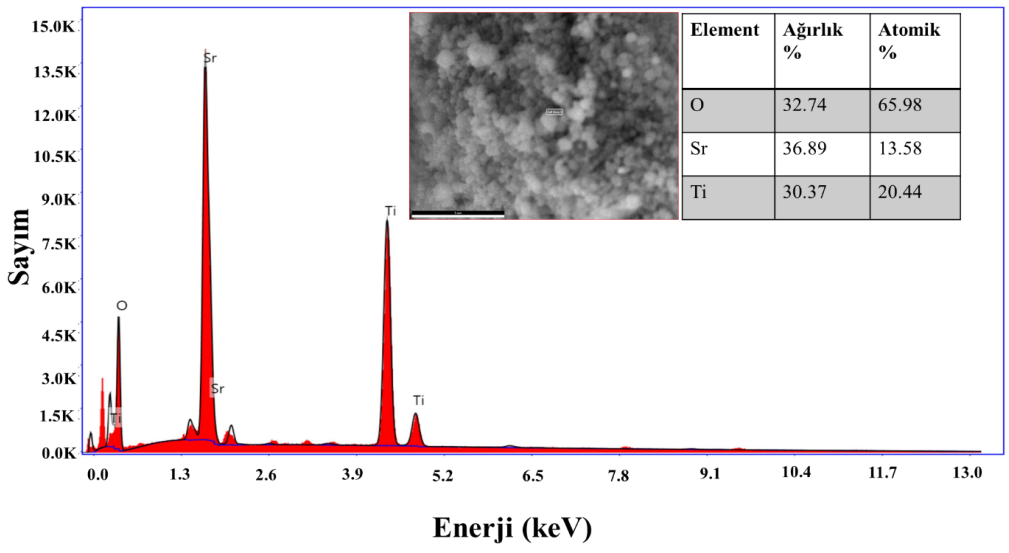
incelemek için FESEM kullanıldı. Şekil 3.2.'den $SrTiO_3$'in tanecik boyutları 20 nm-200 nm arasında değişen düzensiz kare bloklar oluşturduğu açıkça görülmektedir. Nano $SrTiO_3$'in FESEM görüntülerinde, brokoli benzeri morfoloji verecek şekilde bir araya gelen nanopartikülleri gözlemleyebiliriz.




*Şekil 3.2.* $SrTiO_3$ nanomateryalinin FESEM görüntüleri (a) 30 kx ve (b) 50 kx

### 3.3.1.4. EDX Analizi

Şekil 3.3. $SrTiO_3$ nanomateryalinin EDX spektrumunu göstermektedir. Spektrumda görülebildiği gibi sırasıyla Sr, Ti ve O'nin karakteristik pikleri görülmektedir. Elementlerin atom ve ağırlık yüzdelerini gösteren tablo Şekil 3.3'de yer almaktadır. Sr, Ti ve O'nun atom ve ağırlık yüzdeleri $SrTiO_3$' de bulunan teorik Sr, Ti ve O değerlerine yaklaşık olarak eşittir.

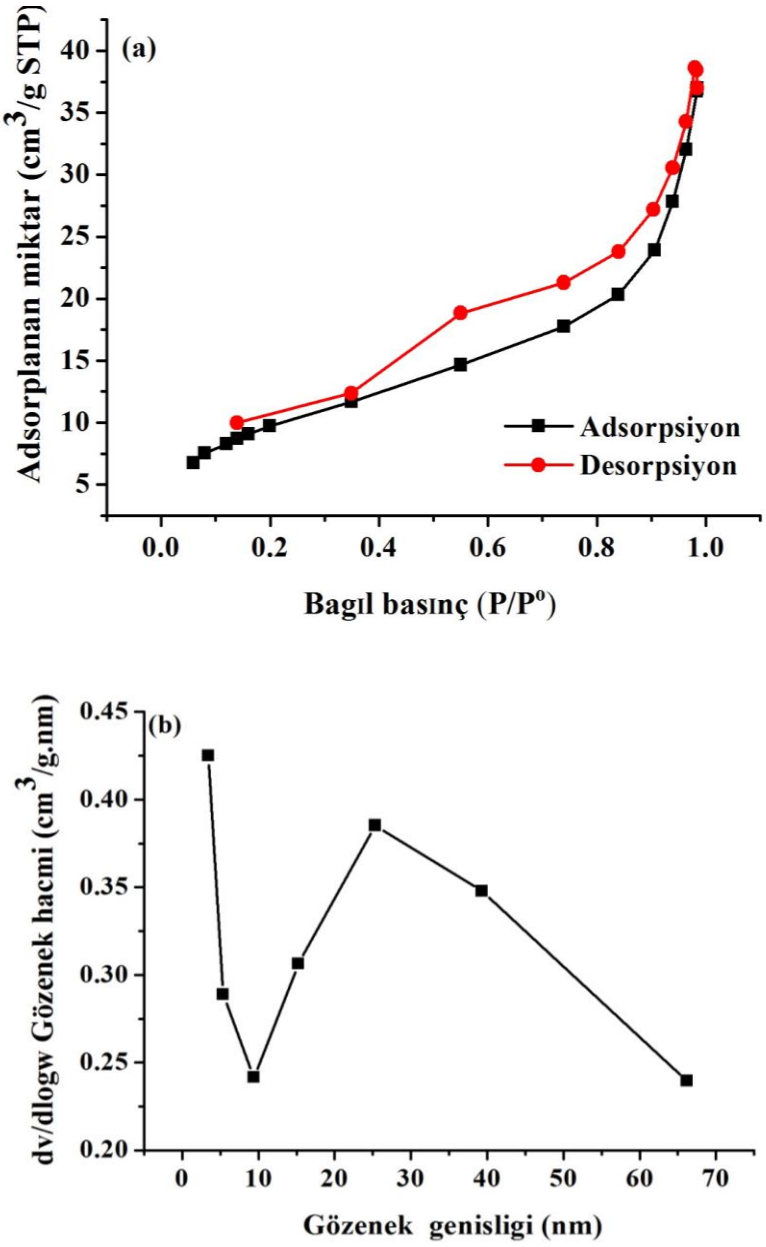



| Element | Ağırlık % | Atomik % |
|---|---|---|
| O | 32.74 | 65.98 |
| Sr | 36.89 | 13.58 |
| Ti | 30.37 | 20.44 |

*Şekil 3.3.* $SrTiO_3$ nanomateryalinin EDX spektrumu

### 3.3.1.5. $N_2$ Adsorpsiyon/Desorpsiyon Deneyi

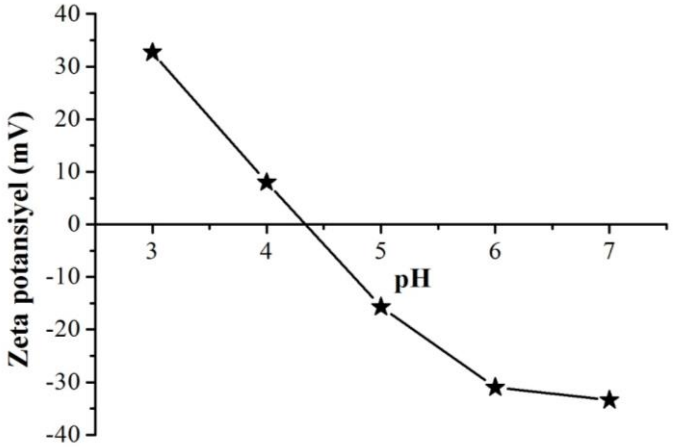
$SrTiO_3$ nanomateryalinin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek çapları, $N_2$ adsorpsiyon-desorpsiyon tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 3.4.'de görüldüğü gibi nanomateryal bir mezogözenek yapısının tipik bir örneği olan tip IV izoterm sergilemiştir. Şekil a'daki $N_2$ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve Şekil b'de. nanomalzemenin gözenek boyutu dağılımı görülmektedir. $SrTiO_3$ için ortalama 6,7 nm civarında bir ortalama gözenek çapı ve 33,72 $m^2$ $g^{-1}$ BET yüzey alanı bulunmuştur.




*Şekil 3.4.* a) $N_2$ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, b) $SrTiO_3$ nanomateryalinin gözenek boyutu dağılımı

### 3.3.1.6. Zeta Potansiyel Ölçümleri

$SrTiO_3$ nanomateryalinin zeta potansiyelleri 3 ila 7 pH aralığında ölçülmüştür (Şekil 3.5.). 3 ila 4 arasındaki pH seviyelerinde nanomateryal, pozitif bir yüzey potansiyeline sahiptir. Yaklaşık pH 4.4 den sonra, $SrTiO_3$ nanomateryali negatif bir yüzey potansiyeli gösterdi. Negatif yüklü bir yüzeye sahip bir nanomateryal, elektrostatik etkileşimden dolayı Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunu arttırabilir.

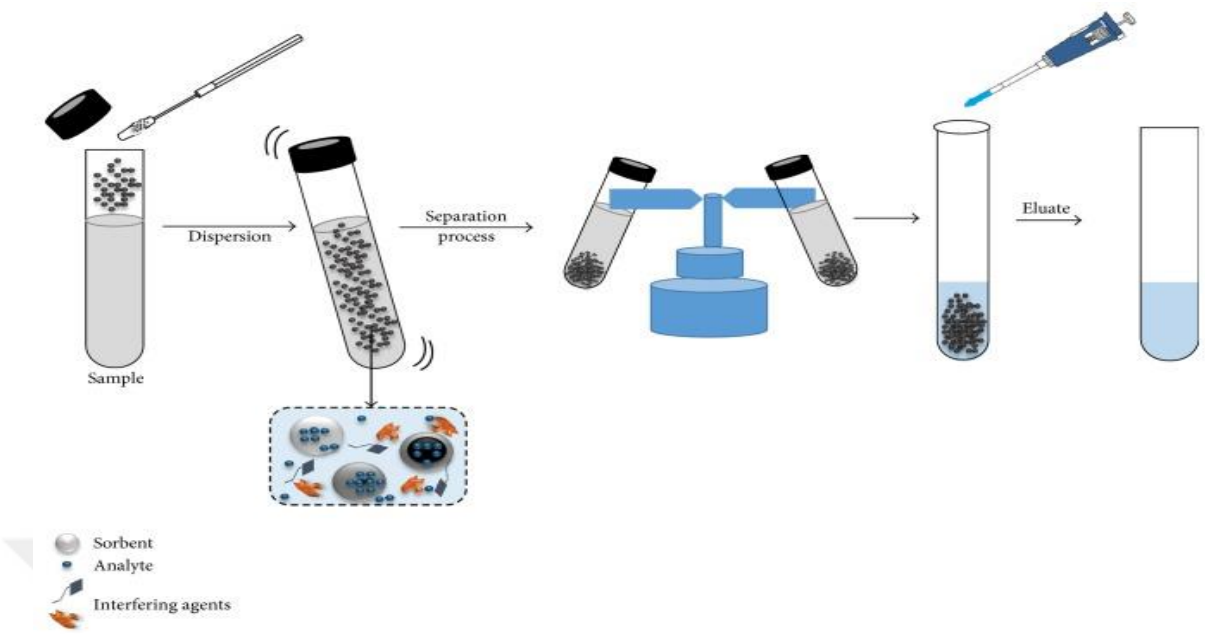



*Şekil 3.5.* $SrTiO_3$ nanomateryalinin zeta potansiyelleri

### 3.3.2. Pb(II) Analizi için D-KFμE Zenginleştirme Yöntemi

Optimum şartlarda her deney için en az 3 paralel örnek kullanılmıştır. Sonuçlar için paralellerin ortalaması ve kör değeri dikkate alarak değerlendirme yapılmıştır.

100 mg $SrTiO_3$ adsorban ve 20 µg Pb (II) içeren 20 mL'lik model çözeltinin pH'ı 4'e ayarlanmıştır. pH ayarlanması için 2 mL $CH_3COOH$/NaOH tampon çözeltisi kullanılmıştır. Adsorban ile Pb(II) arasındaki etkileşim sağlanması için hazırlanan çözelti 30 saniye vortekslenmiştir. Faz ayrımı olması için 4100 rpm hıza sahip bir santrifüj cihazı kullanılarak 1 dakika santrifüjlenmiştir. Sonrasında üsteki sıvı atılmıştır. Pb (II)' nin elüsyonu için adsorban üzerine 3 mL 2 mol $L^{-1}$ HCl eklenmiş ve çözelti 2 dakika boyunca tekrar vortekslenmiştir. 4100 rpm hızda 2 dakika santrifüjlendikten sonra elüattaki Pb derişimi FAAS ile tayin edilmiştir.




*Şekil 3.6.* Nanoboyutlu $SrTiO_3$ adsorbanı ile kurşunun ayırma ve zenginleştirmesinin şematik gösterimi [55]

### 3.3.3. Yöntemin Gerçek Örneklere Uygulanması

Gerçek numune olarak deniz suyu, nehir suyu, atık suyu, baraj suyu ve kuyu suyu numuneleri ile yeşil mercimek, karabiber, ıspanak, marul, sumak, tam buğday unu, karnabahar gıda örnekleri analiz edilmiştir.

Mersin-Kız Kalesi çevresinden deniz suyu, Kayseri-Sarıoğlan ilçesinden nehir suyu, Organize Sanayi Bölgesinden atık suyu, Kayseri-Sarımsaklı Barajından baraj suyu, ve Kayseri-Bünyan ilçesinden kuyu suyu temin edilmiştir. Kullanılmadan önce mavi bant süzgeç kağıdından ve ardından 0,45 µm membran filtre kağıdından süzülmüştür. Her bir su numunesinden 20 mL alınarak yöntem uygulanmıştır.

Gıda örnekleri Kayseri ili yerel marketlerinden temin edilmiştir. Karabiber, sumak ve tam buğday unu hiçbir işlem yapılmadan kullanılmıştır. Yeşil mercimek, ıspanak marul, karnabahar önce musluk suyundan daha sonra da ultra saf sudan geçirilerek etüvde 80 °C 2 saat kurutulmuştur. Sonrasında bir havan yardımıyla öğütülmüştür. Bütün gıda örnekleri 0,50 g tartılıp üzerine 10 mL derişik $HNO_3$ eklenerek kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Daha sonra üzerine 3 mL derişik $H_2O_2$ eklenerek tekrar kuruluğa yakın buharlaştırıldı. Çözünmeyen kısımlar saf su ile yıkanarak mavi bant süzgeç kağıdından

geçirildi. Elde edilen süzüntü saf su ile 20 mL'ye tamamlandı. Geliştirilen yöntem hazırlanan örneklere uygulandı.

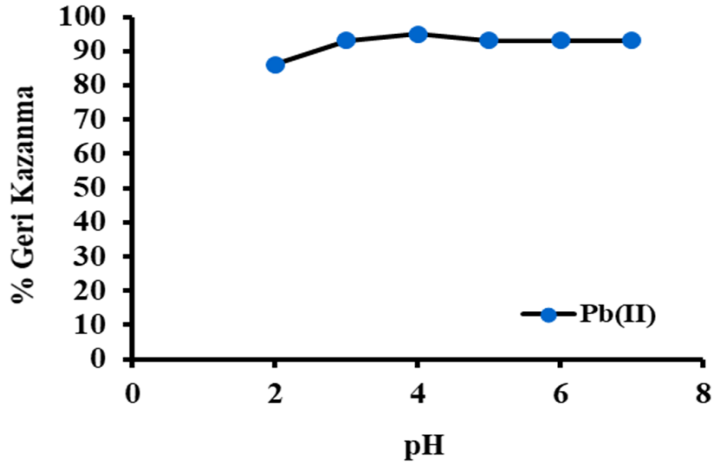
# 4. BÖLÜM

# BULGULAR

## 4.2. Dispersif Katı Faz Mikro Ekstraksiyonun Optimizasyon Parametreleri

### 4.2.1. pH Etkisi

Dispersif katı faz mikro ekstraksiyonunda analit ile adsorbanın ilk etkileşimi pH üzerinedir. Bu amaçla yöntemin optimizasyonu için ilk olarak pH etkisi araştırılmıştır. 20 µg Pb(II) için pH 2-7 aralığında uygun tampon çözeltileri kullanılarak pH etkisi çalışılmıştır. Her bir pH değeri için elde edilen deney sonuçları Şekil 4.1.' de verilmiştir. pH 4, % 95 ± 1 geri kazanım değeri optimum pH olarak saptanmış, sonraki deneylerde de çalışma pH'sı 4 olarak kabul edilmiştir.

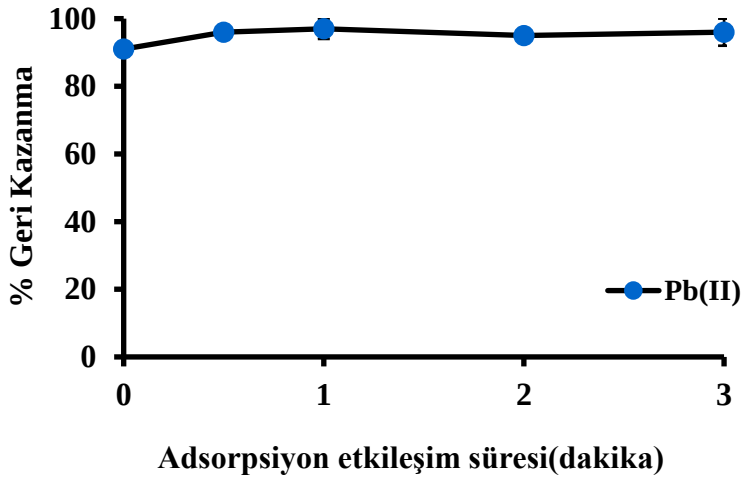



*Şekil 4.1*. Pb (II) geri kazanımına pH etkisi

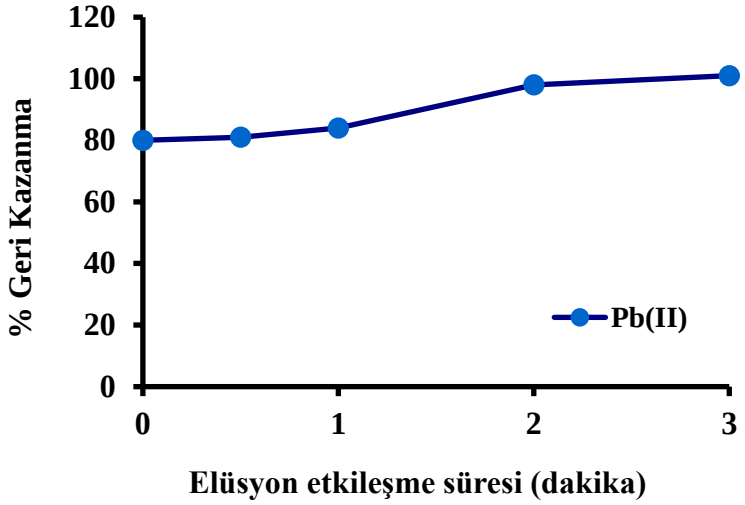
### 4.2.2. Adsorpsiyon ve Elüsyon Etkileşim Süresinin Etkisi

Pb(II) iyonlarının adsorban ile kantitatif etkileşebilmesi için adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim süreleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda adsorpsiyon ve elüsyon etkileşim

zamanları 0, 0,5(30s), 1, 2, 3 dakika vorteks kullanılarak denenmiştir. Adsorpsiyon etkileşim süresinde çalışılan bütün zamanlarda kantitatif değer (R ≥ %90) elde edilmiştir. Elüsyon etkileşim süresinde ise 0, 0,5(30s), 1 dk dışında diğer çalışılan zamanlarda kantitatif sonuç elde edilmiştir. Şekil 4.2.' de görüldüğü gibi 96 ± 0 geri kazanımla adsorpsiyon etkileşim süresi 30 saniye, Şekil 4.3.' de görüldüğü gibi 98 ± 3 geri kazanımla elüsyon etkileşim süresi 2 dakika olarak optimize edilmiştir.




*Şekil 4.2.* Adsorpsiyon etkileşim süresinin Pb(II) geri kazanımına etkisi




*Şekil 4.3.* Elüsyon etkileşim süresinin Pb(II) geri kazanımına etkisi

### 4.2.3. Adsorpsiyon ve Elüsyon Sonrası Santrifüj Süresinin Etkisi

Santrifüj süresi faz ayrımı ve yöntemin hızlılığı için önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle 4100 rpm hıza sahip bir santrifüj cihazı kullanılarak adsorpsiyon sonrası 1, 3 dakika, elüsyon sonrası 1, 2, 3 dakika santrifüj süreleri denenmiştir. Tablo 4.1.' de görüldüğü gibi adsorpsiyon sonrası santrifüj süresi 99 ± 3 geri kazanımla 1 dakika, Tablo 4.2.' de görüldüğü gibi elüsyon sonrası santrifüj süresi 95 ± 2 geri kazanımla 2 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1. Adsorpsiyon sonrası santrifüj süresinin Pb (II) geri kazanımına etkisi

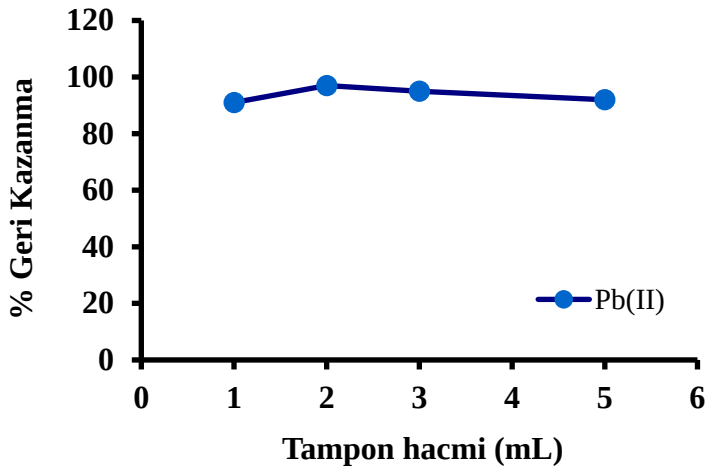
| Dakika | % (GK) ± SD |
|---|---|
| 1 | 99 ± 3 |
| 3 | 100 ± 0 |

Tablo 4.2. Elüsyon sonrası santrifüj süresinin Pb (II) geri kazanımına etkisi

| Dakika | % (GK) ± SD |
|---|---|
| 1 | 89 ± 3 |
| 2 | 95 ± 2 |
| 3 | 100 ± 0 |

### 4.2.4. Tampon Hacminin Etkisi

pH 4 tamponu 1, 2, 3 ve 5 mL olarak çalışılmıştır. Şekil 4.4.'de görüldüğü üzere tampon hacmi 97 ± 2 geri kazanma değeri ile 2 mL olarak belirlenmiştir. Sonraki deneylerde de pH 4 tamponu 2 mL olarak kullanılmıştır.




*Şekil 4.4.* Tampon hacminin Pb (II) geri kazanımına etkisi

### 4.2.5. Elüentin Cinsi, Hacmi ve Derişiminin Etkisi

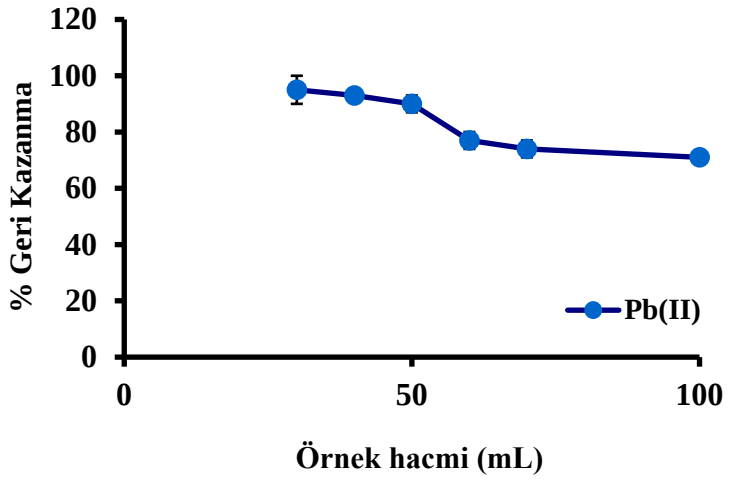
Yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için önemli bir diğer parametre elüentin derişim, cinsi ve hacmidir. Pb(II) analitinin elüsyonu için 3 mol $L^{-1}$ $HNO_3$, 1 mol $L^{-1}$ HCl ve 1 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ ile 5 mL, farklı hacimlerde (1, 2, 3, 5 mL) 2 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ ve 2 mol $L^{-1}$ HCl ile yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmeye çalışılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.3.'de görüldüğü üzere 97 ± 0 optimum geri kazanma değeriyle 2 mol $L^{-1}$ HCl, 3 ml olarak belirlenmiş, çalışmanın elüsyon çözeltisi olarak seçilmiştir.

Tablo 4.3. Elüentin derişim, cinsi ve hacminin Pb (II) geri kazanımına etkisi

| Elüentin Derişim ve Cinsi | Elüentin Hacmi (mL) | GK (%) ± SD |
|---|---|---|
| 3 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ | 5 | 92 ± 1 |
| 2 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ | 5 | 93 ± 2 |
| 2 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ | 3 | 102 ± 1 |
| 2 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ | 2 | 87 ± 1 |
| 2 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ | 1 | 86 ± 3 |
| 1 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ | 5 | 83 ± 2 |
| 2 mol $L^{-1}$ HCl | 5 | 95 ± 1 |
| 2 mol $L^{-1}$ HCl | 3 | 97 ± 0 |
| 2 mol $L^{-1}$ HCl | 2 | 87 ± 2 |
| 1 mol $L^{-1}$ HCl | 5 | 82 ± 4 |

### 4.2.6. Örnek Hacminin Etkisi

D-KFμE yönteminde yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için kurşunun kantitatif geri kazanmasına örnek hacminin etkisi incelenmiştir. Örnek hacmi 30, 40, 50, 60, 70 ve 100 mL model çözeltiler kullanılarak çalışılmıştır. Tablo 4.5.' de görüldüğü üzere 30, 40, 50 mL de kantitatif sonuç elde edilmiştir. 50 mL örnek hacminden sonra Pb(II) iyonu için geri kazanım değerlerinde bir düşme görülmüştür. Bu sebeple örnek hacmi 90 ± 3 geri kazanma değeri ile 50 mL olarak belirlenmiştir. Elüsyon hacmi 3 mL seçildiği için zenginleştirme faktörü 16.7 olarak hesaplanmıştır.




*Şekil 4.5.* Örnek hacminin Pb (II) geri kazanımına etkisi

### 4.2.7. Matriks Etkisi

Yöntemin gerçek örneklere uygulanabilmesi açısından ortamda bozucu etki yapabilecek yabancı iyonların etkisi araştırılmıştır. Bu iyonlar sülfat, fosfat, nitrat ve klorür tuzlarından çözeltiler elde edilerek hazırlanmıştır. Bazı alkali, toprak alkali, geçiş metal anyon ve katyonların Pb(II) geri kazanım üzerine etkisi, matriks iyonlarının farklı derişimlerde başlangıç çözeltisine eklenmesi ve yöntemin uygulanması ile tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Matriks iyonlarının Pb (II) geri kazanma değerine etkisi

| İyon | Tuz | Derişim, mg $L^{-1}$ | % G.K ± SD |
|---|---|---|---|
| $Na^+$ | NaCl | 50000 | 84 ± 3 |
| | | 25000 | 88 ± 3 |
| | | 10000 | 94 ± 4 |
| | | 7500 | 94 ± 0 |
| | | 5000 | 108 ± 0 |
| | | 2500 | 91 ± 3 |
| | | 1000 | 93 ± 0 |
| $K^+$ | $KNO_3$ | 50000 | 95 ± 3 |
| | | 10000 | 92 ± 5 |
| | | 7500 | 97 ± 3 |
| | | 5000 | 96 ± 3 |
| | | 2500 | 95 ± 3 |
| | | 1000 | 90 ± 0 |
| $Ca^{2+}$ | $Ca(NO_3)_2.6H_2O$ | 50000 | 91 ± 3 |
| | | 10000 | 92 ± 3 |
| | | 7500 | 96 ± 3 |
| | | 5000 | 93 ± 3 |
| | | 2500 | 91 ± 0 |
| | | 1.000 | 95 ± 1 |
| $Mg^{2+}$ | $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ | 25000 | 86 ± 3 |
| | | 10000 | 95 ± 5 |
| | | 7500 | 92 ± 3 |
| | | 5000 | 95 ± 0 |
| | | 2500 | 90 ± 1 |
| | | 1000 | 91 ± 1 |
| $Al^{3+}$ | $Al(NO_3)_3.9H_2O$ | 50 | 79 ± 5 |
| | | 25 | 95 ± 3 |
| | | 10 | 92 ± 3 |
| $Zn^{2+}$ | $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ | 25 | 87 ± 3 |
| | | 10 | 93 ± 1 |
| $Fe^{3+}$ | $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ | 50 | 91 ± 3 |
| | | 25 | 93 ± 3 |
| $Cl^-$ | NaCl | 10000 | 87 ± 2 |
| | | 7500 | 93 ± 4 |
| | | 5000 | 98 ± 3 |
| | | 2500 | 100 ± 3 |
| | | 1000 | 92 ± 6 |
| $SO_4^{2-}$ | $Na_2SO_4$ | 100 | 90 ± 2 |
| $H_2PO_4^-$ | $NaH_2PO_4.2H_2O$ | 100 | 95 ± 2 |

### 4.2.8. Adsorbanın Yeniden Kullanılabilirliği

D-KFμE yönteminde kullanılan $SrTiO_3$ adsorbanın maksimum kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorban kullanılırken 5 mL 4 tamponu ile yıkandı. Adsorban kullanılmadığı zamanlarda tampon içerisinde tüpte bekletildi. 100 mg adsorban azalma olmaksızın yapılan deneylerde % 93 ± 3 geri kazanma değeri ile 15 kez yeniden kullanılabilirdir.

### 4.2.9. Yöntemin Pb(II) için Adsorpsiyon Kapasitesi

Pb(II) için $SrTiO_3$ adsorpsiyon kapasitesinin ölçülmesi için yapılan çalışmada, 100 mg adsorban, 250 mg $L^{-1}$ $Pb^{2+}$ içeren 20 mL model çözeltisi pH 4'e ayarlanıp 30 saniye vortekslenmiştir. 1 dakika santrifüj edildikten sonra üstteki sıvı 50 kat seyreltilmiş ve FAAS ile seyreltilmiş sıvıda Pb tayin edilmiştir. Sonuçlar aşağıdaki formüle göre hesaplanarak analiz edilmiştir.

$q_e = V(C_o-C_e) /W$

$q_e$: adsorpsiyon kapasitesi (mg $g^{-1}$), V: örnek hacmi (L), $C_o$: Pb(II) başlangıç derişimi (μg $mL^{-1}$), $C_e$: denge derişimi (μg $mL^{-1}$) ve w: adsorban miktarını ifade etmektedir.

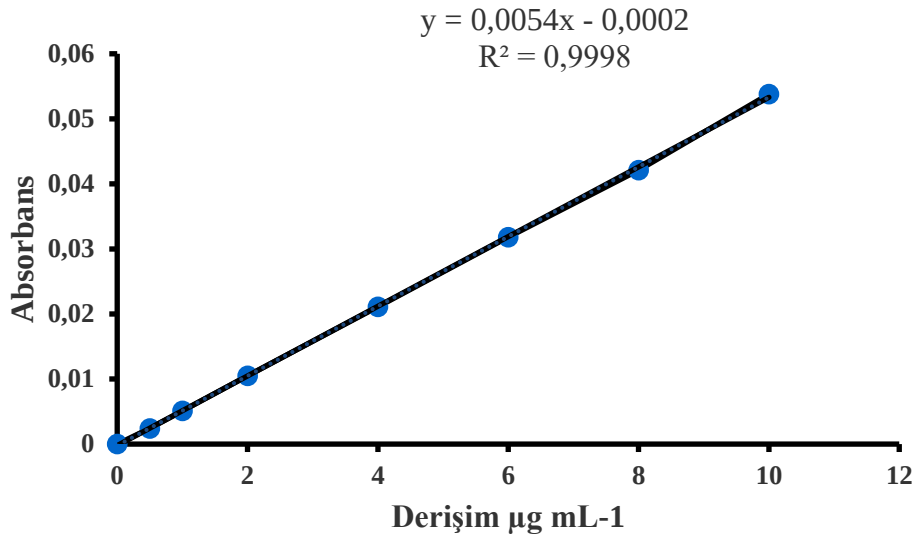
Geliştirilen yöntemde Pb(II) için uygulanan qe= 15.4 ± 0.0 mg $g^{-1}$ olarak bulunmuştur.

### 4.2.10. Ayırma- Zenginleştirme Yöntemin İstatistiksel Değerlendirilmesi

Optimize edilmiş koşullar altında ayıma-zenginleştirme ile 4 mg $L^{-1}$ Pb (II) ve 100 mg adsorban içeren yedi paralel model çözelti ortamı çalışılmıştır. Geliştirilen metodun kesinliği % bağıl standart sapmaya (% BSS) dayanmaktadır. Gün içi tekrarlanabilirlik (n=7) için % BSS cinsinden %2.5 ve günler arası tekrarlanabilirlik (n=7) için % BSS cinsinden % 2.9 olarak bulunmuştur.

Pb(II) için geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırının (3s/b, n=20) belirlenmesi için 50 mL model çözeltilerin pH'ı 4'e ayarlandıktan sonra 30 saniye adsorpsiyon ve 2 dakika elüsyon için vorteksleme gerçekleştirilmiştir. 16.7 katlık deriştirme faktörü dikkate alındığında gözlenebilme sınırı (LOD, n=17, 3s/b) 2.90 μg $L^{-1}$, tayin sınırı (LOQ) 9.68 μg $L^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Pb(II) için zenginleştirme yöntemi kullanılmadan elde edilen kalibrasyon eğrisi 0,5-10 mg $L^{-1}$ arasında doğrusaldır. Kalibrasyon doğru denklemi 0,0054[Pb] – 0,0002'dir ve $R^2$=0,9998'dir (Şekil 4.6.).




*Şekil 4.6.* Pb (II) zenginleştirme yöntemi kullanılmadan oluşturulan kalibrasyon eğrisi

### 4.2.11. Yöntemin Doğruluğu

Yöntemin doğruluğu, 15 mL NW-TMDA 54.6 Lake water, 45 mL SPS WW1 Batch 121 Wastewater ve 0.50 g NIST 1573a Tomato Leaves ve 0.15 g BCR-482 Lichen sertifikalı referans madde ve gerçek örneklerde geri kazanım deneyleri yapılarak test edilmiştir. Tablo 4.5. ve Tablo 4.6. görüldüğü üzere sertifikalı değer ile bulunan değerler uyum sağlamıştır.

Tablo 4.5. Sertifikalı su referans madde analizi

| Element | TMDA-54.6 Lake water | | | SPS WW1 Batch 121 Wastewater | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sertifikalı[a] (mg $L^{-1}$ ) | Bulunan[b] ( mg $L^{-1}$) | % GK | Sertifikalı[a] (mg $L^{-1}$ ) | Bulunan[b] ( mg $L^{-1}$) | % GK |
| Pb | 490 ± 32 | 471 ± 22 | 96 | 100.0±0.5 | 95 ± 7 | 95 |

[a] % 95 güven düzeyinde

[b] $\bar{x}$ ± SD, n=3

Tablo 4.6. Sertifikalı referans madde analizi

| Element | BCR-482 Lichen | | | 1573a Tomato Leaves | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sertifikalı[a] (mg $L^{-1}$ ) | Bulunan[b] ( mg $L^{-1}$) | % GK | Sertifikalı[a] (mg $L^{-1}$ ) | Bulunan[b] ( mg $L^{-1}$) | % GK |
| Pb | 40,9 ± 1.4 | 37.2 ± 0.0 | 91 | [c] | 3,80 ± 0,11 | 95 |

[a] % 95 güven düzeyinde
[b] $\bar{x}$ ± SD, n=3
[c] Sertifikalı değeri verilmemiş. 4 mg $L^{-1}$ eklendi.

Gerçek numune olarak deniz suyu, nehir suyu, atık suyu, baraj suyu ve kuyu suyu ile yeşil mercimek, karabiber, ıspanak, marul, sumak, tam buğday unu, karnabahar gibi örnekler analiz edilmiştir. Gerçek örneklere bilinen miktarda (2 mg $L^{-1}$, 4 mg $L^{-1}$) Pb(II) eklenmiş ve geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Tablo 4.7 ve Tablo 4.8.'de görüldüğü üzere Pb(II) için % 89-102 arasında değişen geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.7. Su örneklerinde Pb (II) tayini (örnek hacmi: 20 mL, elüsyon hacmi:3 mL.

| | Eklenen (mg $L^{-1}$ ) | Bulunan[a] (mg $L^{-1}$) | Geri Kazanma (%) |
|---|---|---|---|
| | Pb(II) | Pb (II) | |
| Deniz suyu | - | 0.20 ± 0.00 | |
| | 2 | 2.02 ± 0.00 | 91 |
| | 4 | 3.77 ± 0.12 | 89 |
| Nehir suyu | - | 0.14 ± 0.00 | |
| | 2 | 1.95 ± 0.00 | 91 |
| | 4 | 4.23 ± 0.10 | 102 |
| Atık su | - | < GS | |
| | 2 | 1.87 ± 0 | 94 |
| | 4 | 3.73 ± 0 | 93 |
| Baraj suyu | - | < GS | |
| | 2 | 1.89 ± 0.11 | 95 |
| | 4 | 3.54 ± 0 | 89 |
| Kuyu suyu | - | 0.22 ± 0.00 | |
| | 2 | 2.03 ± 0.00 | 91 |
| | 4 | 3.77 ± 0.11 | 89 |

[a] $\bar{x}$ ± SD, n=3

Tablo 4.8. Gıda örneklerinde Pb (II) tayini (örnek miktarı:0,5 g, elüsyon hacmi:3 mL.

| Örnek | Eklenen (mg $L^{-1}$ ) | Bulunan (mg $L^{-1}$) | Geri Kazanma (%) |
|---|---|---|---|
| | Pb(II) | Pb (II) | |
| Yeşil Mercimek | – | 0.10 ± 0.00 | |
| | 2 | 2.05 ± 0.13 | 98 |
| | 4 | 2.05 ± 0.13 | 91 |
| Ispanak | – | < GS | |
| | 2 | 1.91 ± 0.00 | 96 |
| | 4 | 3.66 ± 0.11 | 92 |
| Tam Buğday Unu | – | < GS | |
| | 2 | 1.87 ± 0 | 94 |
| | 4 | 3.72 ± 0 | 93 |
| Marul | – | < GS | |
| | 2 | 1.88 ± 0.12 | 94 |
| | 4 | 3.63 ± 0.00 | 91 |
| Sumak | – | < GS | |
| | 2 | 1.94 ± 0.12 | 97 |
| | 4 | 3.61 ± 0 | 90 |
| Karabiber | – | 0.24 ± 0 | |
| | 2 | 2.04 ± 0 | 90 |
| | 4 | 3.84 ± 0 | 90 |
| Karnabahar | – | < GS | |
| | 2 | 1.89 ± 0.11 | 95 |
| | 4 | 3.71 ± 0 | 93 |

# 5. BÖLÜM

# TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

$SrTiO_3$ nanoadsorbanı, kurşunun zenginleştirilmesi için yeni bir dispersif katı faz mikro ektraksiyon yönteminde adsorban olarak kullanıldı. Çeşitli su ve gıda örneklerinde Pb(II) elementinin D-KFμE sonrası analizi FAAS ile yapıldı. Yöntemin optimizasyonu için pH, elüent türü ve derişimi, örnek hacmi, örnek akış hızı, elüent akış hızı ve ortam bileşenleri gibi parametrelerin etkisi detaylı olarak araştırıldı. Geliştirilmiş yöntemle farklı matriks ortamlarındaki kurşunun analizi etkin ve verimli bir şekilde gerçekleştirilmiştir. D-KFμE yönteminin Pb(II) için optimum parametreleri Tablo 5.1.' de verilmiştir.

Tablo 5.1. Pb(II) optimum parametreleri

| Parametreler | Pb (II) |
|---|---|
| pH | 4 |
| Adsorban miktarı | 100 mg |
| Elüsyon derişim, cinsi ve hacmi | 2 mol $L^{-1}$, HCl, 3 ml |
| Adsopsiyon etkileşim süresi | 30 saniye |
| Elüsyon Etkileşim süresi | 2 dakika |
| Adsropsiyon sonrası santrifüj süresi | 1 dakika |
| Elüsyon sonrası santrifüj süresi | 2 dakika |
| Zenginleştirme Faktörü | 16.7 |
| Gözlenebilme sınırı | 2.90 |
| Tayin sınırı | 9.68 |
| Adsorpsiyon kapasitesi | 15.4 mg $g^{-1}$ |

Tablo 5.2. Pb(II) zenginleştirilmesinde dispersif katı faz mikroekstraksiyonu yöntemlerinin karşılaştırılması

| Adsorban/ tayin yöntemi | pH | elüe edilen tür/elüent | LOD[a] ($\mu g\ L^{-1}$) | PF[b] | Adsorpsiyon kapasitesi ($mg\ g^{-1}$) | Adsorpsiyon/ elüsyon etkileşim süresi (dk) | Kullanılabilirlik | Örnek | Kaynak |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Magnetic nanobiosorbent (MG-Chi/$Fe_3O_4$)/ FAAS | 5.5 | Cu(II),Cd(II), Pb(II)/0.1mol $L^{-1}$ EDTA (2mL) | 0.24 | 60 | 46.5 | 5/2 | 4 | Atık su örnekleri | 56 |
| GO-$Fe_3O_4$-dithizone/FAAS | 9 | Pb(II)/ 0.3 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ (3 mL) | 0.070 | 13.33 | 30.53 | 6/6 | 4 | Su örnekleri | 57 |
| Magnetic graphitic carbon nitride (g-$C_3N_4$ $SnFe_2O_4$)/MS-FAAS | 5 | Pb(II),Cd(II)/ 3 mol $L^{-1}$ $HNO_3$ (0.2 mL) | 0.6 | - | - | 3/5 | 5 | Su, balıketi, soğan, marul örnekleri | 58 |
| Multiwalled carbon nanotubes/HR-CS GFAAS | 7 | Pb(II), Cd(II) / deiyonize su (1 mL) | 0.03 | 15 | - | 5/5 | - | Su örnekleri | 59 |
| $SrTiO_3$ nanoadsorban /FAAS | 4 | Pb(II) / 2 mol $L^{-1}$ HCl (3 mL) | 2.9 | 16.7 | 15.4 | 30s/2dk | 15 | su ve gıda örnekleri | Bu çalışma |

[a] LOD: Gözlenebilme sınırı, [b] PF: Zenginleştirme Faktörü

# KAYNAKÇA


1. Baytak, S., 2003. Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) İyonlarının Mikroorganizma Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini. Gazi Üniversitesi, Doktora Tezi, Ankara, 194s.

2. Caner, C., 2021. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Önderiştirilmesi ve USN-ICP-OES ile Tayini. Sakarya Üniversitesi, Doktora Tezi, Sakarya, 166s.

3. Garcia, A. M., Rodriguez, M. P., Uria, J. S., Sanz-Medel, A., 1995. Sb (III) and Sb (V) separation and analytical speciation by a continuous tandem on-line separation device in connection with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, **353**: 128-132.

4. Chen, S., Zhu, S., Lu, D., 2018. Dispersive micro-solid phase extraction coupled with dispersive liquid-liquid microextraction for speciation of antimony in environmental water samples by electrothermal vaporization ICP-MS**. Atomic Spectroscopy, 39** (2): 55-61.

5. Sivrikaya, S., Imamoğlu, M., 2018. Online Solid-Phase Extraction of Cd(II), Cu(II), and Co(II) Using Covalenty Attached Bis(salicylaldimine) to Silica Gel for Determination in Food and Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Analytical Letters, 51** (5): 773-791.

6. Kecheng, Z., Yanyan, D., Fu, W., Pin, G., Hanzhong, J., Chengyu, M., Chuanyi, W., 2017. Silane-modified halloysite/ $Fe_3O_4$ nanocomposites: Simultaneous removal of Cr(VI) Sb(V) and positive effects of Cr(VI) on Sb (V) adsorption. **Chemical Engineering Journal, 311**: 236-246.

7. Yıldız, E., Saçmacı, Ş., Kartal, Ş., Saçmacı, M., 2016. A new chelating reagent and application for coprecipitation of some metals in food samples by FAAS. **Food Chemistry, 194:** 143-148.

8. Urucu, O. A., Aydın, A., 2015. Coprecipitation for the Determination of Copper(II), Zinc(II) and Lead(II) in Seawater by Flame Atomic Absorpsiyon Spectrometry. **Analytical Letters, 48** (11): 1767-1776.

9. Han, Z., Jiaji, H., Xingling, L., Shan, L., Meixia, W., Bingyi, Y., Mei, W., 2019. Combination of sequential cloud point extraction and hydride generation atomic fluorescence spectrometry for preconcentration and determination of ınorganic and methyl mercury in water samples. **Microchemical Journal**, **145**: 806-812.

10. Tseng, W. C., Hsu, K. C., Shiea, C. S., Huang, Y. L., 2015. Recent trends in nanomaterial-based microanalytical systems for the speciation of trace elements: A critical review., **Analytica Chimica Acta, 884**: 1-18

11. Han, Q., Wang, Z., Xia, J., Chen, S., Zhang, X., Ding, M., 2012. Facile and tunable fabrication of $Fe_3O_4$/graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples. **Talanta, 101**: 388-395.

12. Abdolmohammad-Zadeh, H., Talleb, Z., 2015. Magnetic solid phase extraction of gemfibrozil from human serum and pharmaceutical wastewater samples utilizing a β-cyclodextrin grafted graphene oxide-magnetite nano-hybrid. **Talanta, 134**: 387-393.

13. Płotka-Wasylka, J., Szczepańska, N., de La Guardia, M., Namieśnik, J., 2016. Modern trends in solid phase extraction: new sorbent media. **TrAC Trends in Analytical Chemistry, 77**: 23-43.

14. Tokalıoglu, S., Moghaddam, S.T.H., Yılmaz, Y., Patat, S., 2023. $NiCo_2O_4$@$ZnCo_2O_4$ nanomaterial for selective and fast dispersive solid phase micro-extraction of manganese and lead in water, tea and cinnamon samples followed by FAAS determination. **Microchem Journal 195**: 109515.

15. Duran, A., 2010. AAS İle Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi Ve Türlendirmesi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Doktora Tezi, Tokat, 153s.

16. Saatçi, A., 2011. Eser Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayininde Modifiye Edilmiş Nano Malzemelerle Ayrılması Ve Zenginleştirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 85s.

17. Karaman, D. N., Serbest, H., Bahçivan, A., Korkunç, Ü. P., Bakirdere, S., 2023. Development of an analytical strategy for the determination of trace lead in hibiscus tea extract by double slotted quartz tube assisted flame atomic absorption spectrometry after manganese ferrite based dispersive solid phase extraction. **Microchemical Journal, 195**: 109360.

18. Yamini, Y., Safari, M., 2018. Modified magnetic nanoparticles with catechol as a selective sorbent for magnetic solid phase extraction of ultra-trace amounts of heavy metals in water and fruit samples followed by flow injection ICP-OES**. Microchemical Journal, 143**: 503-511.

19. Wierucka, M., Biziuk, M., 2014. Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry, 59**: 50-58.

20. Chisvert, A., Cárdenas, S., Lucena, R., 2019. Dispersive micro-solid phase extraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry, 112**: 226-233.

21. Sürme, Y., Yıldırım, G. K., Uçan, M., Narin, İ., 2024. Ultrasound-enhanced dispersive solid phase extraction of Cd (II), Co (II), and Ni (II) using magnetic Pinus pinea. **Microchemical Journal, 196**: 109648.

22. Dündar, Y., Aslan, R., 2005. Yaşamı kuşatan ağır metal kurşunun etkileri. **Kocatepe Tıp Dergisi, 6** (2): 1-5.

23. Yemen, M., 2018. Pb(II) İyonlarının Supramoleküler Çözücü Kullanılarak Zenginleştirilmesi Ve Alevli AAS İle Tayini, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir, 77s.

24. Shan, X., Zhang, L., Ye, H., Shao, J., Shi, Y., Tan, S., Cao, C., 2022. Magnetic solid phase extraction of lead ion from water samples with humic acid modified magnetic nanoparticles prior to its fame atomic absorption spectrometric detection. **Microchemical Journal, 179**: 107417.

25. Tokalıoğlu, Ş., Shahir, S., Yılmaz, Y., Patat, Ş., 2024. Selective and fast magnetic dispersive solid phase micro-extraction of copper and lead in water and vegetables after synthesis of magnetic mesoporous carbon. **Talanta, 266**: 125002.

26. Tokalıoğlu, Ş., Demirişler, M. S., Şahan, H., Patat, Ş., 2024. Nickel− manganese− cobalt tetragonal spinel ternary oxide nanocomposite as an effective adsorbent for dispersive solid phase micro-extraction of cadmium in food and water samples. **Food Chemistry, 454**: 139780.

27. Yavuz, E., Tokalıoğlu, Ş., Şahan, H., Patat, Ş., 2013. Ultralayered $Co_3O_4$ as a new adsorbent for preconcentration of Pb (II) from water, food, sediment and tobacco samples. **Talanta, 115**: 724-729.

28. da Costa, M. A. J. L., Costa, M. F., Sorrentino, R., Carvalho, N. M., de Gois, J. S., 2024. A new approach for the determination of As, Cu, and Pb in seawater samples using manganese oxide octahedral molecular sieve as a sorbent for dispersive solid-phase microextraction. **Talanta, 268**: 125320.

29. Meira, L. A., Almeida, J. S., Dias, F. D. S., Pedra, P. P., Pereira, A. L. C., Teixeira, L. S., 2018. Multi-element determination of Cd, Pb, Cu, V, Cr, and Mn in ethanol fuel samples using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry after magnetic solid phase microextraction using $CoFe_2O_4$ nanoparticles. **Microchemical Journal, 142**: 144-151.

30. Esmaeili Lashkarian, E., Ahmadi, S., Beigmohammadi, F., 2024. Ultrasound-Assisted Dispersive Magnetic Solid-Phase Extraction Using $Fe_3O_4$@ Hydroxypropyl Methylcellulose Combined with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Cadmium (II) in Food Samples. **Arabian Journal for Science and Engineering, 49** (1): 209-219.

31. Yılmaz, S., Hazer, B., Tuzen, M., 2024. Extraction and preconcentration of lead (II) in various water and food samples by orbital shaker-assisted magnetic solid phase extraction method using a new magnetic poly linoleic acid-polystyrene-PDMS block copolymer. **Food Chemistry**, 140114.

32. Tokgöz, P., 2023. Dimerkaptotriazin Bağlı Silika Jel İle Pd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Katı Faz Ekstraksiyonu, Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 65s.

33. Yılmaz, M., 2023. Modifiye Manyetik Nanoparçacık Kullanılarak Krom Ve Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonu, Balıkesir Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 66s.

34. Torunoğlu, F., 2013. Hayvan Yemi Örneklerinde Bulunan Ultra Eser Düzeydeki Vanadyumun GFAAS İle Tayini İçin Yeni Bir Yöntem, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 81s.

35. Topalak, Z., 2012. Katı Faz Ekstraksiyonu İle Metal Önderiştirilmesi, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 91s.

36. Turan, Ş., 2013. Şelat Yapıcı Polimer Ve Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisana Tezi, Kayseri, 81s.

37. Ercan, Ö., 2008. Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu -AAS Kombinasyonu İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 81s.

38. Bahadır, Z., 2015. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi İle Çeşitli Çevresel Numunelerde Kadmiyum, Palladyum Ve Altın Elementlerinin Zenginleştirilmesi Ve Faas İle Tayinleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, Trabzon, 154s.

39. Yavuz, E., 2017. Nano Metal Oksit Ve Grafen Bazlı Kompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Eser Elementlerin Katı Faz Ekstraksiyonu İle Zenginleştirilmesinde Kullanılması, Erciyes Üniversitesi, Doktora Tezi, Kayseri, 196s.

40. Ergün, H., 2009. Katı Faz Ekstraksiyonu İle Fe (III) Zenginleştirilmesi Ve FAAS İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 50s.

41. Hazer, O., 2003. Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin FAAS İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 80s.

42. Er, Ç., 2011. Ultraeser Düzeydeki Ağır Metallerin Katı Faz Ekstraksiyonuyla Polimerik Reçine Üzerinde Önderiştirilmesi Ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotmetresiyle Tayini, Fırat Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 80s.

43. Nielsen, S. S., 2019. Correction to: Food Analysis Fifth Edition. **Food Analysis**.

44. Ayhanöz, H., 2009. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Su ve Gıda Örneklerindeki Bazı Eser Metallerin Zenginleştirilmesi ve FAAS ile Tayini. Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 61s.

45. Şahan, S., 2006. Amberlite Xad-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif İle Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi Ve FAAS İle Tayinleri, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 62s.

46. Fernández García, B., Lobo Revilla, L., Pereiro García, M. R., 2019. Atomic absorpton spectrometry fundamentals, instrumentation and capabilities. **Encyclopedia of analytical science**.

47. Yıldız, H., 2019. Polimer Kompozit Adsorbanı İle Cu(II) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 57s.

48. Altun, F., 2013. Zenginleştirme Yöntemleri İle Bazı Ağır Metallerin Tayini, Pamukkale Üniversiesi, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, 74s.

49. Çabuk, D., 2012. Cıvanın Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi, Türlemesi Ve Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometri Yöntemiyle Tayini, Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 104s.

50. Enstrümental Analiz Laboratuvar Notları, 2001, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

51. Saygı, Ö, K., 2010. Katı Faz Ekstraksiyonu Ve Birlikte Çöktürme İle Bazı Metaliyonlarının Zenginleştirilmesi Ve Türlendirilmesi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Doktora Tezi, Tokat, 138s.

52. Ocak, G., 2014. Arsenik Türlemesi İçin Yöntem Geliştirilmesi Ve Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Tayini, Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 102s.

53. P. I, U., Shenoy, U. S., Bhat, D. K., 2023. Nanocubic copper-doped $SrTiO_3$ for photoreduction of Cr (VI) and photodegradation of methyl violet. **ACS Applied Nano Materials, 6** (18): 16798-16804.

54. Akilarasan, M., Tamilalagan, E., Chen, S. M., Maheshwaran, S., Chen, T. W., Al-Mohaimeed, A. M., Elshikh, M. S., 2021. An eco-friendly low-temperature synthetic approach towards micro-pebble-structured GO@ $SrTiO_3$ nanocomposites for the detection of 2, 4, 6-trichlorophenol in environmental samples. **Microchimica Acta, 188**: 1-10.

55. Islas, G., Ibarra, I. S., Hernandez, P., Miranda, J. M., Cepeda, A., 2017. Dispersive solid phase extraction for the analysis of veterinary drugs applied to food samples: a review. **International Journal of Analytical Chemistry, 2017** (1): 8215271.

56. Salehi, N., Moghimi, A., Shahbazi, H., 2021. Magnetic nanobiosorbent (MG-Chi/$Fe_3O_4$) for dispersive solid-phase extraction of Cu (II), Pb (II), and Cd (II) followed by flame atomic absorption spectrometry determination. **IET nanobiotechnology, 15** (6): 575-584.

57. Chaikhan, P., Udnan, Y., Ampiah-Bonney, R. J., Chaiyasith, W. C., 2021. Magnetic dispersive solid phase extraction using recycled-graphite for GO-$Fe_3O_4$-dithizone composite combined with FAAS for determination of lead in environmental samples. **Analytical Sciences, 37** (7): 1015-1021.

58. Fahimirad, B., Asghari, A., Rajabi, M., 2017. Magnetic graphitic carbon nitride nanoparticles covalently modified with an ethylenediamine for dispersive solid-phase extraction of lead (II) and cadmium (II) prior to their quantitation by FAAS. **Microchimica Acta, 184**: 3027-3035.

59. Krawczyk, M., Jeszka-Skowron, M., 2016. Multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction for the sequential determination of cadmium and lead in water samples. **Microchemical Journal, 126**: 296-301.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı:** Ayşenur KOÇ

**Uyruğu:** Türkiye Cumhuriyeti

## EĞİTİM

| **Derece** | **Kurum** | **Mezuniyet Tarihi** |
|---|---|---|
| Lisans | Erciyes Üniversitesi, Kimya | 2021 |
| Önlisans | Erciyes Üniversitesi, Kimya Teknolojisi | 2019 |
| Lise | Arif Molu Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, Kayseri | 2016 |

## İŞ DENEYİMLERİ

| **Yıl** | **Kurum** | **Görev** |
|---|---|---|
| 2022-2023 | MEB | Ücretli Öğretmen |
| 2018 | KASKİ | Stajyer |
| 2017 | KASKİ | Stajyer |
| 2015 | Kayseri Eğitim ve Araştırma Hastanesi | Stajyer |
| 2014 | Erciyes Üniversitesi Tıp Fakültesi Merkezi Laboratuvar | Stajyer |

## YABANCI DİL

İngilizce