

**T.C.
HASAN KALYONCU ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE BİLİMLERİ VE ENERJİ YÖNETİMİ ANABİLİM DALI**



**Bazı Metallerin Çevresel Su ve Gıda Örneklerinde İndüktif Eşleşmiş
Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) Kullanarak Tayini
İçin, NiO Nanoçiçek Temelli Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi
Geliştirilmesi**

Dilek TOPALOĞLU

YÜKSEK LİSANS

GAZİANTEP - 2024



LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ DOKTORA TEZ KABUL VE ONAY FORMU

Çevre Bilimleri ve Enerji Yönetimi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Dilek TOPALOĞLU tarafından hazırlanan “Bazı Metallerin Çevresel Su ve Gıda Örneklerinde İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Stepskopisi (ICP-OES) Kullanarak Tayini İçin, NiO Nanoçiçek Temelli Katı Faz Mikroeskraksiyon Yöntemi Geliştirilmesi” başlıklı tez, 04/04/2024 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucu **başarılı** bulunarak jürimiz tarafından **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

<u>Görevi</u>	<u>Unvanı, Adı ve Soyadı</u>	<u>Kurumu/Üniversitesi</u>	<u>İmzası:</u>
Tez Danışmanı	Dr. Öğr. Üyesi Nebiye KIZIL	Hasan Kalyoncu Üniversitesi	
Jüri Başkanı	Prof. Dr. Ercan SEYHAN	Hasan Kalyoncu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Adem YURTSEVER	İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa	

Bu tez Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu kararı ile onaylanmıştır.

Doç.Dr.Ufuk AKBAŞ
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Dilek TOPALOĞLU

HASAN KALYONCU ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE BİLİMLERİ VE ENERJİ YÖNETİMİ ANABİLİM DALI

**Bazı Metallerin Çevresel Su ve Gıda Örneklerinde İndüktif Eşleşmiş Plazma
Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) Kullanarak Tayini İçin, NiO Nanoçiçek
Temelli Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi Geliştirilmesi**

Dilek TOPALOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman

Dr. Öğretim Üyesi Nebiye KIZIL

ÖZET

Gıdalardaki ve çevresel-atık su örneklerindeki eser elementlerin bazı analitik cihazlarla tayini için, örneğin bulunduğu matriks ortamından girişim etkisi ve düşük konsantrasyon gibi nedenlerden dolayı ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla, sıvı faz ve katı faz mikroekstraksiyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bu tez çalışmasında çinko (Zn), kurşun (Pb), kadmilyum (Cd) ve (bakır) Cu gibi elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için NiO nanoçiçek temelli bir katı faz mikroekstraksiyon yöntemi (KFME) optimize edilmiştir. NiO nanoçiçek yapıdaki malzemenin karakterizasyonu, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışını kırınımı (XRD), Raman Spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile yapılan analizlerde geliştirilen bu KFME yönteminin sadece Zn (II) elementi için kantitatif olduğu bulunmuştur. NiO nanoçiçek temelli KFME metodunun optimizasyonu için pH, örnek hacmi, adsorban miktarı, adsorpsiyon/desorpsiyon süresi gibi parametreler çalışılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), bağıl standart sapma (BSS) gibi analitik performans değerleri sırasıyla 0,77 µg/L, 2,56 µg/L ve % 3,9 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, NiO-KFME yönteminin doğruluğunu kanıtlamak için, gerçek örneklerle ekleme- geri kazanım çalışmaları ve standart referans malzeme analizleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: NiO nanoçiçek, çinko, katı faz mikroekstraksiyonu, ICP-OES, hidrotermal sentez

**HASAN KALYONCU UNIVERSITY
GRADUATE EDUCATION INSTITUTE
DEPARTMENT of ENVIRONMENTAL SCIENCES AND ENERGY
MANAGEMENT**

**Development of a NiO Nanoflower Based Solid Phase Microextraction
Method for the Determination of Some Metals in Environmental
Water and Food Samples Using Inductively Coupled Plasma Atomic
Emission Spectroscopy (ICP-OES)**

Dilek TOPALOĞLU

MASTER

**Advisor
Asst.Prof. Nebiye KIZIL**

ABSTRACT

The determination of trace elements in food and environmental samples by some analytical instruments requires separation of the sample from the matrix medium in which it occurs for reasons such as interferences and low concentrations. Liquid phase and solid phase microextraction methods are used for this purpose. In this work, a solid phase microextraction (SFME) method based on NiO nanoflower was optimized for the separation and enrichment of elements such as zinc (Zn), lead (Pb), cadmium (Cd) and copper (Cu). The NiO nanoflower material was characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM).

The developed KFME method was shown to be quantitative only for the Zn (II) element by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) analyses. Parameters such as pH, sample volume, amount of adsorbent, adsorption/desorption time were investigated to optimize the NiO nanoflower-based KFME method. The analytical performance values of the method such as limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), relative standard deviation (RSD) were calculated to be 0.77 µg/L, 2.56 µg/L and 3.9 %, respectively. In addition, addition-recovery studies on real samples and standard reference material analyses were performed to demonstrate the accuracy of the NiO-KFME method.

Keywords: NiO nanoflower, zinc, solid phase microextraction, ICP-OES, hydrothermal synthesis

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı esirgemeyen, çalışmamın her aşamasında ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren sayın hocam, tez danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Nebiye KIZIL'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerinden dolayı Prof. Dr. Mustafa Soylak'a ve ekibine teşekkür ederim. Ayrıca, nanomalzemenin karakterizasyon çalışmaları Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama merkezi (ERU TAUM) tarafından yapılmış olup destekleri için Erciyes Üniversitesi yetkililerine teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında destekleri için Hasan Kalyoncu Üniversitesi Çevre Araştırma ve Uygulama Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince işlerimi kolaylaştıran, destekleyen, eğitim konusunda hassasiyetini esirgemeyen saygı değer müdürüm GAOSB Atıksu Arıtma Tesisi Müdürü Yüksek Çevre Mühendisi Meltem POLAT 'a en içten şekilde teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman arkamda duran, maddi manevi desteklerini esirgemeyen, fedakâr sevgili ailem, en büyük destekçilerim; canım annem Yüksel Demirbaş'a, canım babam Cumali Demirbaş'a ve sevgili eşim Ahmet TOPALOĞLU'na teşekkür ederim.

Dilek TOPALOĞLU

Gaziantep - 2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER	xi
TABLOLAR	xi
GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	4
2.1. Eser Element.....	4
2.1.1. Kurşun	4
2.1.2. Kadmiyum	5
2.1.3. Bakır	5
2.1.4. Çinko	6
2.1.5 İndüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopisi (ICP- OES).....	7
2.2. Eser Element Tayini.....	9
2.3. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi.....	9
2.3.1 Sıvı faz mikroekstraksiyonu (SFME)	11
2.3.2 Katı faz mikroekstraksiyonu.....	12
2.4. Nanoteknoloji	13
2.4.1. Nanoteknolojinin uygulama alanları	15
2.5. Nanopartiküller	16
2.5.1. Nanopartiküllerin özellikleri	17
2.5.2. Nanopartiküllerin boyutlarına göre sınıflandırılması.....	17
2.5.3. Nanopartiküllerin sentezlenmesi.....	17
2.6. Nanoçiçek Malzemeler	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Materyal	21
3.1.2. Kullanılan araç gereçler	21
3.2. Yöntem.....	22
5. ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....	24
5.1. NiO Nanoçiçek Malzeme Sentezi.....	24
5.2. NiO Nanoçiçek Malzemenin Karakterizasyonu	24
5.3. Optimizasyon Çalışması Sonuçları.....	26
5.3.1. pH'ın etkisi	26
5.3.2. Elüent çözeltisi (HNO ₃) konsantrasyonu	27
5.3.3. Adsorpsiyon-Desorpsiyon Süresi	29

5.3.4. Örnek hacminin etkisi	29
5.3.5. Matriks etkisi	30
5.3.6. Geliştirilen yöntemin gerçek örneklere uygulanması ve ekleme geri kazanım çalışmaları	31
5.3.7. Standart referans madde analizi	33
5.3.8. Analitik performans kriterleri	33
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	35
KAYNAKÇA	38
ÖZGEÇMİŞ.....	44



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%R: Geri kazanma verimidir.

µg mikro gram

Ca²⁺: Kalsiyum

Co²⁺: Kobalt

Cu²⁺: Bakır

CuO: Bakır oksit

Fe²⁺: Demir

H₂O : Su

HNO₃: Nitrik asit

L: Litre

Mg: Mili gram

NH₄F: Amonyum florür

Ni(OH)₂: Nikel hidroksit

Q: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

Q^o: Örnekte bulunan analiz elementlerinin miktarı

Zn²⁺: Çinko

ZnO: Çinko oksit

Kısaltmalar

A: Işın Şiddeti

AAS: Atomik absorpsiyon sipektrofotometresi

AES: Atomik emisyon spektrometresi

BJH: Barrett, Joyner ve Halenda yöntemi

C: Konsantrasyon

C_M ve Q_M: Numunedeki analit ve matriks miktarı

C_T ve Q_T: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analit ve matriks miktarı

DNA: Deoksiriboz Nükleik Asit

DSSME: Dispersif S_{1V1}-S_{1V1} Mikroekstraksiyon

F_{TM}: Zenginleştirme faktörü

FT-IR: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

ICP: İndüktif eşleşmiş plazma

ICP-MS:İndüktif eşleşmeli plazma kütle spektrometresi gibi yöntemler kullanılmaktadır

KFME: Katı faz mikroekstraksiyonu

LOD: Gözlenebilir Sınır Değeri

LOQ: Tayin Sınır Değeri

NNI: Ulusal Nanoteknoloji Girişimi

OES: Optik Emisyon Spektrometresi

OF-SFME: Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon

R²: Korelasyon Katsayısı 0,9957' dir.

RNA: Ribonükleik asit

SEM: Taramalı Elektron Mikroskopu

SFME: Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

STEM: Taramalı Geçirimli Elekteron Mikroskobu

TDME: Tek Damla Mikroekstraksiyon

UV-VIS: Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi

XRD: Işını Kırınım Yöntemi

YKODME: Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon

ŞEKİLLER

Şekil 1. ICP-OES cihazı	8
Şekil 2. Katı faz mikroekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi	23
Şekil 3. NiO nanoçiçeklerin FE-SEM görüntüsü (A), STEM görüntüsü (B).....	25
Şekil 4. NiO nanoçiçeklerin XRD spektrumu	25
Şekil 5. NiO nanoçiçeklerin FT-IR spektrumları.....	26
Şekil 6. Geri kazanıma pH etkisi	27
Şekil 7. Çinkonun geri kazanımına elüent konsantrasyonunun etkisi (M).....	28
Şekil 8. Çinko geri kazanımına adsorban miktarının etkisi (mg)	28
Şekil 9. Zn geri kazanımında adsorpsiyon/desorpsiyon süresinin etkisi (mg)	29
Şekil 10. Zn geri kazanımında örnek hacmin etkisi (mL)	30

TABLolar

Tablo 1. Çinkonun geri kazanımına yabancı iyon etkisi (0,5 M HNO ₃ , 20 mg adsorban, pH:7, n:3).....	31
Tablo 2. Ekleme geri kazanım çalışmaları (n: 3, pH: 7, elüent hacmi: 3.0 mL, adsorban miktarı: 20 mg, elüent konsantrasyonu 0,5M).....	32
Tablo 3. Gerçek örnek analizi (n: 3, pH: 7, elüent hacmi: 3.0 mL, adsorban miktarı: 20 mg, elüent konsantrasyonu 0,5M).....	33
Tablo 4. SRM analizi (n: 3, pH: 7, elüent hacmi: 3.0 mL, adsorban miktarı: 20 mg, elüent konsantrasyonu 0,5M).....	33
Tablo 5. Zn(II) ayırma/zenginleştirilmesi için literatürde yer alan diğer katı faz ekstraksiyon çalışmaları ile karşılaştırılması	37

GİRİŞ

Hızlı ve teknolojik gelişmeler yaşam seviyesinde yükselme sağlarken, öte yandan ekosistemin, doğal dengenin bozulmasına, kaynakların azalmasına veya yok olmasına neden olduğu gibi tarım alanlarında aşırı gübre ve ilaç kullanımı, atık sular, arıtma çamurlarının vahşi depolanması gibi olaylar hava, toprak yer altı ve yer üstü su kaynakları üzerinde olumsuz etkiler oluşturan, ekosistemi ve canlı sağlığını tehdit eden ağır metal kirliliğine de neden olabilmektedir.

Ağır metaller, toksik etkisi yüksek olan çevre ve canlı hayatında tehlike arz eden bazı canlı türlerinin neslini tehlikeye sokan kirleticilere verilen isimdir. Bu metallerin canlı organizmalar ve doğal çevre üzerinde yaptığı etkiler farklılık gösterebilir. Akarsu da bulunan metaller akarsuda yaşayan canlıların bünyesinde birikerek toksik etki oluşturabilir. Daha sonrasında canlı yaşamının son bulmasına neden olabilir. Eser düzeydeki elementlerin canlı organizma üzerinde zararlı ve toksik etki gösterebildikleri gibi tam tersi eser düzeydeki elementlerin canlı organizma için son derece önemli işlevleri de vardır. Örneğin demir, çinko, kurşun, krom gibi metaller canlılar için gerekli esansiyel bazı elementlerdir. İnsan vücudu için gerekli olan veya olmayan metaller besin, hava ve su gibi başka yollarla alınmaktadır ve bu da insan vücut metal yükünü oluşturmaktadır. Bazı metaller geçen yıllar içerisinde vücutta biriktiğinden derişimleri artmaktadır. Canlı için gerektiğinden fazla alınması zararlı ve toksik etkiye neden olurken canlı vücudu için eksikliği ise birçok hastalık ve bozukluklara neden olabilir. Bu etkilerden dolayı da havada, toprakta, insanda, ekosistemde vb. yerlerde eser elementlerin analizi için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir. Bu yöntemlerden biri de zenginleştirme metodudur. Bu nedenle bu çalışmada eser elementin zenginleştirme yöntemi kullanılarak absorpsiyonla gideriminin sağlanması çalışılmıştır.

Sanayinin, teknolojinin, bilimin gelişmesi ve insan nüfusunun artmasıyla yeni malzeme arayışları hızlanmıştır. Yaşamın kolaylaşması, farklı alanlarda iş kolaylığı ve sürdürülebilirliğin devamı için yenilikçi teknolojilerden olan nanoteknoloji metrenin milyarda bir büyüklüğündeki maddenin derinliklerine inerek maddenin kendine has özelliğinin dışında farklı özellikler kazandırıp, atomların tek tek kullanılmasını, sadece çalışabilen değil makro ya da farklı yapıya sahip aygıtların üretilmesi ve kullanılmasını sağlayan bir alandır. Birden fazla sektörde çok fazla alanda nanoteknoloji yer almaktadır. Ekonomik büyüme alanı olan yenilikçi ve bilimsel, çaprazlama moleküler teknolojidir.

Nanoteknoloji, malzemenin nano seviyesinde yani 0,1-100 nm çapında sentezlenmesini, temel yapının değiştirilmesini sağlamaktadır. Nanoboyutta ki atom ve moleküllerin elektrik, mekanik ve farklı özelliklere sahip olduğunu ortaya koymuş ve bu farklı özellikteki yapısı değişmiş olan malzemeden faydalanılarak malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesini sağlamıştır. Yeniden oluşturulan farklı özellikteki bu yapılar; nanopartiküller, nanotüpler ve nanoteller gibi sınıflara ayrılmaktadır. Nanoteknoloji; elektrik, gıda, tekstil, kimya, biyoloji ve uzay gibi pek çok sektörde sıklıkla kullanılmaktadır.

Nanopartiküllerin tanımı ilgili malzemelerin özelliklerine ve kullanıldıkları alanlara göre değişebilmektedir. Genel anlamda bilinen 1–100 nm arasındaki boyutlara sahip parçacıklara nanopartikül denilmektedir. Nanopartiküller oldukça küçük boyutlar sahip olduklarından fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından avantajlı oldukları için günümüzde popülerdirler. Nano malzemeler diğer benzer malzemelere göre daha iyi özelliklere sahip olması sebebiyle bu alanda araştırmalar daha çok artmıştır.

Nanopartiküllerin sentezi için birçok çeşitli yöntemler uygulanabilir. Bu yöntemler; aşağıdan yukarıya yaklaşım (Bottom-Up) yöntemi küçük atomik boyutlu yapılardan daha büyük yapılar inşa edilmesi şeklindedir. Bir diğeri ise yukarıdan aşağıya yaklaşım (Top-Down) yöntemi, büyük yapılı moleküllerden daha küçük moleküllere ayrıştırılarak bu şekilde nanopartikül sentezleme yaklaşımıdır (Güven, 2022). Bu yöntemlerin etkilerine baktığımızda, yukarıdan aşağıya sentez yöntemi, toksik kimyasallar, basınç ve yüksek sıcaklık gibi etmenleri içerdiklerinden çevreye zararları vardır (Iravani vd., 2014). Aşağıdan yukarıya sentez yönteminde ise bitki özleri, enzimler ve alglerin biyolojik tekniklerle biyolojik materyallerin kullanılması, toksik ve kimyasal etkiye sahip malzemelerin kullanılmaması daha uygun fiziksel ortam şartları ile sentezin kolay olması gibi birçok avantaja sahiptir (Sharma vd., 2015).

Bitki çiçeklerine benzer yapıda olan nanoçiçekler gelişmiş nanopartikül sınıfta yer alır. Nanoçiçekler sentezlenirken organik kısımdan protein, inorganik kısımda metal iyonları kullanımı ile hibrit nanoçiçekler oluşturulur ve serbest enzimlere kıyasla yüksek aktivite ve daha yüksek kararlılık göstermiştir (Güven, 2022). Nanoçiçekler küçük bir yapıda ancak geniş yüzey alanına sahip birkaç yapraktan oluşur (Shende vd., 2018). Hibrit nanoçiçekler sentezleme aşamasında iki değerlikli olan Bakır (Cu^{2+}), Kalsiyum (Ca^{2+}), Çinko (Zn^{2+}), Demir (Fe^{2+}), Kobalt (Co^{2+}), gibi inorganik elementler kullanılır. Asıl eser elementlerden olan çinko doğada mineral filizlerinde bulunan ve endüstride yoğun kullanımı olan aynı zamanda toksik doz çinko canlı sağlığı ve çevre

kirliliğine de neden olan en yaygın kirleticilerdendir. Ağır metallerin biyolojik olarak parçalanamaması, toksik etkisi çevresel stabilitesi özellikleri nedeniyle gıda zincirinde ve çevre kontaminasyonu gibi durumlarda gerçek bir tehdit ögesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu bağlamda, bu tez çalışmasında, bazı eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir NiO temelli katı faz mikroekstraksiyon yöntemi (NiO-KFME) geliştirilmiştir. Ayrıca, yöntem su ve gıda örneklerine uygulanmıştır.



2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. Eser Element

Eser element terimi, genel olarak katılarda % 10^{-2} 'nin altındaki derişime sahip, çözültelerde mg/L veya µg/L düzeyindeki derişimde bulunan elementler için kullanılır (Duran, 2010).

Teknolojinin gelişmesi ve sanayileşmeyle beraber saf maddelere olan ihtiyacın artmasıyla; su, hava ve toprağın kirlenmesi canlılar ve ekosistem üzerinde olumsuz etki bırakması, çevre kirliliği ile beraberinde çevre sorunlarını da getirmiştir. Bundan dolayı çevre sorunları önem kazanmış, eser element analizlerini de analitik kimyanın en önemli başlıklardan biri haline getirmiştir. Bu sebepten her alanda birçok konuda eser elementlerin etkisi araştırılmakta ve bunların tayini yapılmaktadır.

2.1.1. Kurşun

İnsan faaliyetleri sonucu doğaya zarar veren ve ağır etkiler bırakan kurşun en önemli ağır metallere dendir (Okcu vd., 2009). Kurşun hem organik hemde inorganik yapıda bulunabilir. İnorganik hali havada partiküller halinde organik hali ise uçucu özelliğe sahip olduğundan hava, toprak ve gıda yapılarına kolaylıkla geçebilecek yapıdadır (Karademir, 1995). Bu sebeple, atmosfer kirliliğine büyük etkisi vardır. Kurşun plastik, kimyasal üretimi, pil, boya ve koku gibi çeşitli birçok üretim sektöründe kullanılmaktadır (Naghizadeh vd., 2015; Hernberg, 2000). Buna rağmen, en çok çevre kirliliğine neden olan kısmı taşıtların egzoz gazlarından dolaydır. Bu sebepten araç trafiğinin yoğun olduğu yol kenarlarındaki toprakta kurşun miktarı daha fazladır diyebiliriz. Çözünebilir halde bulunan kurşun yıkanabilir ve yeraltı su kaynaklarına geçerek kirliliğine neden olabilir (Asati vd., 2006). Toksik etkiye sahip olan kurşun, çevre ve insan sağlığı için oldukça tehlikelidir. Örneğin kanda bulunan albümine birçok bağlanma noktası olduğundan albüminin fonksiyonel özelliklerini etkiler. Hayati organlarda birikmesi, böbrekte, beyinde hasara ve kanser anemi gibi hastalıklara neden olabilir (Duran vd., 2013; Ayrancı vd., 2004). Bu sebeple, kurşunun matriks ortamından ayrılması ve analizi oldukça önemlidir.

2.1.2. Kadmiyum

Kadmiyumun korozyona karşı koruyabilme özelliği vardır bu özelliğinden dolayı da sanayinin ve endüstrinin bir çok dalında kullanılmaktadır (Kahvecioğlu vd., 2003). Raf ömrünün uzun olması çok düşük konsantrasyonlarda bile maksimum etkisinden dolayı en toksik ağır metaldir. Kadmiyum suda çözünün bir elementtir bu yüzden su kaynaklarının kirlenmesinde ve su ekosistemindeki canlı popülasyonun azalmasında etkiye sahiptir. Kadmiyum, motorlu taşıtlarda kullanılan yağların yanmasıyla toz zerrecikleri haline gelip çökmesiyle bitki ve topraklara geçiş yapabilmektedir. Özellikle atıksu arıtma tesislerinden çıkan arıtma çamurlarının toprak olarak kullanılması, bilinçsiz gübre kullanımı ve tarım ilaçlarının kullanılması toprakta ve su kaynaklarında kadmiyum birikmesine neden olur (Kabala vd., 2001). Bitki bünyesine geçen kadmiyum gelişmesini ve enzimlerinin çalışmasını etkiler ve bitki strese girer (Asri vd., 2006).

2.1.3. Bakır

Yaşamımız boyunca birçok noktada karşımıza çıkan bakır elementi, hem insanlar hem de bitkiler için gerekli bir elementtir. Yani canlı metabolizmasında esansiyel öneme sahiptir. Örneğin insanlarda bakır, enzim faaliyetlerinin oluşmasında, DNA ve RNA üretiminde, hastalığa karşı direnç kazandırmada önemli bir rolü vardır (Okcu, 2009). Ayrıca, canlılar için önemli olan bazı enzimlerde kofaktör olarak görev alır ve Fe metabolizmasına doğrudan katılır (Arce vd., 2008; Soylak ve Ercan, 2009; Karimi ve Ghaedi, 2008; Kazi vd., 2008). İnsanların bitkilerden ve bazı gercıdalarından günlük bakır ihtiyaçlarını karşılayabilirler (Özkutlu, 2008; Panahi vd., 2008; Peksen vd., 2008). Diğer taraftan, yüksek konsantrasyonu hem bitkide hem de insanlarda toksik etkiye neden olur. Bitki tarafından fazla alınan bakır, bitki metabolizmasını etkiler, besin maddesi alınımını azaltır, kloroplast yapısına geçerse bakır bitkinin klorofil miktarında azalma olur (Braz, 2005). Bakır zehirlenmesi yaşayan bitkinin kökleri özelliklerini kaybeder ve su alımını olumsuz etkileyeceğinden bitki su dengesinin de olumsuz etkilenmesine neden olur (Dunand VF. , 2002).

2.1.4. Çinko

Yüzlerce enzimde kofaktör olarak kullanılan inko (Zn), insanlar, bitkiler ve hayvanlar için çok önemlidir. İnsülin üretimi, hücre bölünmesi ve genlerin işlevi gibi birçok metabolik olayda etkin rol alır (Hisaindee vd., 2012; Shamsipur vd., 2011; Liv vd., 2008; Dutra vd., 2006). Eksikliğinde bazı beslenme problemlerine neden olur (Roushani vd., 2015; Kaur vd., 2008). Boya, kozmetik, gıda, otomotiv, elektrik ve donanım endüstrilerinde, maden sanayi, metal alaşım sanayi gibi birden fazla sektörde kullanılır. Çinko besin olarak kullanıldığı gibi, demir gibi metallerin korozyona karşı korumak için galvanizlenmesinde de kullanılır. Çinko sanayide kullanıldığından endüstriyel atık sular ve kanalizasyon suları vesilesiyle toprağa kolayca karışabilir (Vaillant, 2005). Çinko diğer elementlerle alaşım yapısında da bulunabilir. Birçok alanda endüstride, teknolojiye ve gıda besin elementi olarak kullanılan çinko bir besin elementi olarak kullanıldığında vücutta biriken çinkonun ihtiyaçtan fazlası toksik etkiye neden olabilir. Bitki de bulunan çinko bitkinin metabolizmasında karbonhidrat, protein ve fosfat oluşumunda aynı zamanda enzimlerin aktivitesinde de rol oynar. Çinko elementi bitkide fazla bulunduğunda bitkinin daha çabuk yaşlanmasına neden olur (Asati, vd., 2006). Sonuç olarak, çinkonun eksikliğinde oluşabilecek problemler ve yüksek dozunun toksik etki göstermesi gibi nedenler gıda, içecek, bitkiler, biyolojik örnekler gibi gerçek örneklerde analizi oldukça önemlidir. Bu bağlamda, aşağıda literatürde yer alan bazı çinko ayırma/zenginleştirme çalışmaları özetlenmiştir.

Golgoli ve arkadaşları tarafından yapılan bir katı-faz ekstraksiyonu çalışmasında, bazı çevresel su örneklerinden çinko, bakır, kadmiyum, kurşun iyonlarının zenginleştirilmesi için sistein fonksiyonlu selenyum nanopartikülleri kullanılmıştır. pH 5.0' te hazırlanan örneklerdeki çinkonun ekstraksiyonu 400 mg adsorban ile gerçekleştirilmiştir. 94,0 % ve 103,0 % aralığında geri kazanımlar elde edilmiştir (Golgoli vd., 2024).

Zendeudel ve ekibi 2024 yılında, bal örneklerinden çinko, bakır ve kadmiyumun zenginleştirilmesi için, derin ötektik çözümlerle homojen sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemini geliştirmişlerdir. 89.6–94.8% aralığında geri kazanımlar elde etmişlerdir (Zendeudel vd., 2024).

Haq ve çalışma arkadaşları çinko, demir, kurşun ve kadmiyumun bebek maması örneklerinde analizi için vorteks desteği kullanarak değiştirilebilir hidrofiliklik çözücü sisteminden oluşan sıvı faz mikroekstraksiyonu metodunu geliştirmişlerdir. %96,8 ve %98,2 arasında geri kazanım değerleri hesaplanmıştır (Haq vd., 2024).

Başka bir araştırmada çinko, kobalt, bakır, kurşun manyetik nanopartiküller bazlı katı- faz manyetik mikroekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirildikten sonra Alevli Atomik Absorpsiyon (AAS) ile tayin edilmiştir. pH 8.0' de gerçekleştirilen yöntemde 92-98 % geri kazanımlar bulunmuştur (Gokce vd., 2023).

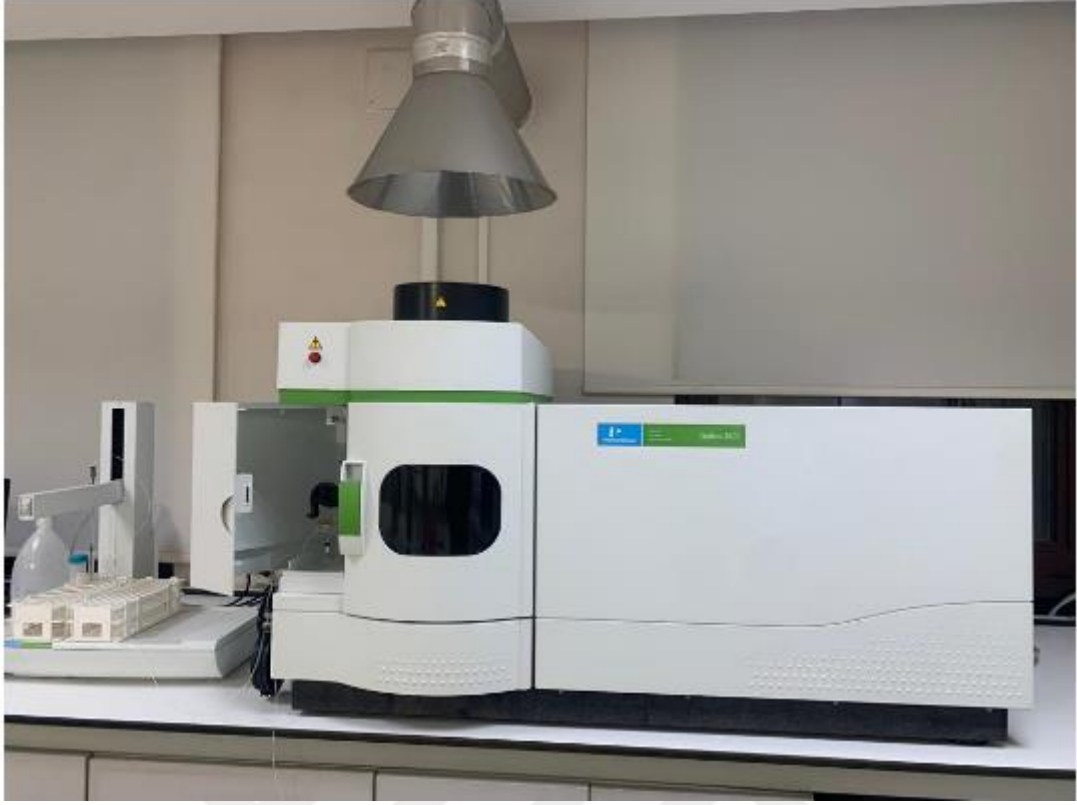
Nanoelmas kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada, krom (III), civa (II) ve çinko (II) katı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmiştir. Siyah çay, çeşme suyu ve soda gibi örneklere uygulanan yöntemde analizler ICP-OES ile yapılmıştır (Ozdemir vd., 2023).

Escudero ve diğerleri, doğal sulardaki çinkonun ICP-OES ile tayini için, katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Çinko, gerçek örneklerden 98,5- 99,0 % aralığında geri kazanılabilmektedir (Escudero vd., 2010).

2.1.5 İndüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopisi (ICP- OES)

İndüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopisi genellikle sulu çözeltilerdeki analitlerin kantitatif ve kalitatif olarak analiz edilmelerinde kullanılır. Diğer kaynaklarına göre bu cihaz daha iyi kantitatif analiz verileri oluşturur (Skoog vd., 1999). Birçok araştırmada kullanılan bu cihaz daha çok ağır metallerin analizinde kullanılmaktadır (Lara vd., 2001; Skoog vd., 1998).

ICP kaynağı inert gazlardan biri olan argon gibi yüksek enerjiye sahip, iyonlaşmış yüksek frekansa sahip plazmayı üretir. Kullanılan numune plazmanın merkezine enjekte edildikten sonra 10000 K sıcaklığa sahip plazma, numunedeki elementlerin ayrışmasını ve atomlaşma işlemlerinin gerçekleşmesini sağlayarak elementlerin kendine özgü ışık yayması ile neticelendirilir. Numunenin derişimi ile ışığın şiddeti arasında doğru orantı vardır ve ışığın şiddeti emisyon spektrometresi ile ölçülür. Spektrometre ile özgün frekansların farklı dalga boylarına ayrılmasını sağlayıp nicel olarak sonuçlandırır.



Şekil 1. ICP-OES cihazı

ICP-OES cihazı birçok sektörde pek çok alanda kullanılmaktadır. Çevre bilimleri tıp, bitki su vb. Bu cihazın temel prensibi, argon gazı ile meydana gelen plazma ortamında oluşturulmuş- uyarılmış serbest atomların yada iyonların emisyon yaymaları ilkesine dayanan elementel analiz yöntemidir (Boss vd., 1997). Normal koşullarda bir madde atomunun geneli temel haldedir. Kullanılan analitin emisyonu uyarılmış atomun yada iyonun düşük enerji seviyesine geçişindeki yaydığı ışık ile oluşur. Atomlar kararlı halde olacaklarından düşük enerji seviyelerinde yaydıkları ışığın şiddetinin spektrometreyle ölçülmesine dayanır (Boss vd., 1997).

ICP-OES Cihazının Özellikleri;

- Bu cihazda ölçümü istenilen tüm metallerin ölçümleri yapılır.
- Analiz 2-3 dk kadar kısa bir sürede yapılabilir.
- Yapılan analizlerin tekrarlanabilirliği ve güvenilirliği oldukça yüksektir.
- Ölçüm aralığı ppm-ppb arasındır.
- Cihazda kullanılan argon gazı inert bir gazdır ve diğer elementlerle reaksiyona girmez (Skoog vd., 1998).

- Emisyon spektrometresinde, düşük kaçak ışık, iyi geri kazanım ve hızlı sinyal elde etmek, geniş dinamik aralığı ve kolay zemin düzeltmelerinin olması önemlidir.
- Analit ortamda oluşacak olan girişim ve matriks etkileri diğer atomlaştırıcılara göre çok düşüktür. Bu cihazda en iyi sonucu almak için numune içerisindeki katı madde oranı maksimum % 0,5 oranlarında olmalıdır.
- Cihazda kullanılan argon gazı iyonlaşmıştır ve zengin elektron doğası ortamın iyonlaştırma etkisini tamponlar ve ICP içinde iyonlaşma oranını sabitleyerek iyonlaşma sonucu meydana gelecek girişimin oluşmasını engeller (Çağırın, 2007).
- Numunenin argon gazı ile etkileşme hızı düşük olduğundan fiziksel girişim de engellenmiş olur.
- ICP-OES ile birden fazla elementin de analizinin yapılması büyük bir avantajdır.

2.2. Eser Element Tayini

Eser element tayini; fazla miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş, ortam içerisinden ayrılmalarını ve deriştirmelerini içine alan yöntemdir. Eser element analiz tayinlerinde düşük element derişimi ve matriks etkisi gibi temel problemler ile karşılaşılır. Eser elementler buldukları ortamlarda düşük derişimlerde olduklarından sonuç alabilme sınırları düşük bazı aletlerle doğrudan analiz edilemeyebilir. Bununla beraber elementlerin içinde buldukları ortam bozucu etki yani matriks etki gösterebilir. Bu sorunların yaşanmaması ve aşılması için ayırma ve zenginleştirme yöntemlerine sıkça başvurulmaktadır. Eser element analit içinde yani kimyasal ortamında ayırma işlemleri bulunduğu ortamdan ayrılarak daha uygun bir ortam içerisine alınıp zenginleştirme işlemi ile analit derişimi artırılarak aletsel tekniklerle analiz edilebilecek hale getirilir.

Eser elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS), atomik emisyon spektrometresi (AES), ultraviyole görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) ve indüktif eşleşmeli plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi analitik yöntemler kullanılmaktadır.

2.3. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel veya major bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Temel bileşenlerin olduğu analitik

ortamda elementin derişimi kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksek ise cihaz sinyal algılaması ile ölçüm gerçekleştirilir ancak eser element derişimi ölçüm için yeterli değil ise eser element bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınır. Daha küçük hacim içerisine alınan eser element deriştirilir. Zenginleştirme yöntemi ile tayini yapılan eser elementin derişimi arttırıldığından tayin kapasitesi arttırılmış olur. Daha büyük hacim içerisinde homojen olmadığından daha küçük hacim içerisine alınarak analit içerisinde homojen olmayışından kaynaklanacak hatalarda önlenmiş olur. Bozucu olan ortam ile uygun olan ortam yer değıştirdiğinden zemin girişimi de azalmış olur. Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi; geri kazanma verimidir.

Geri kazanma verimi aşığıdaki formülle hesaplanır (Başbuğ, 2010).

$$\%R = Q/Q^0 * 100$$

Burada;

Q⁰: Örnekte bulunan analiz elementlerinin miktarı

Q: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

%R: Geri kazanma verimidir.

Diğeri ise; zenginleştirme katsayısıdır.

M: Matriksi olarak

T: Analit olarak ifade edilir.

F_{T/M}: Zenginleştirme faktörü

C_M ve Q_M: Numunedeki analit ve matriks miktarı

C_T ve Q_T: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analit ve matriks miktarı

$$F_{T/M} = (C_T / C_M) / (Q_T / Q_M) \text{ (Başbuğ, 2010).}$$

Analitlerin ayırma/zenginleştirme çalışmaları için, katı ve sıvı faz ekstraksiyon, bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi geleneksel yöntemleri kullanılmaktadır. Örneğin katı faz ekstraksiyonu çalkalama (batch), doyurma ya da kolon gibi tekniklerle uygulanabilmektedir (Saracoğlu vd., 2001; Narin vd., 2002; Aydın, 2008).

Ancak bu yöntemler fazla çözücü yani kimyasal tüketimi, zaman kaybı ve maliyetli olması, fazla enerji harcanması gibi dezavantajlara sahiptir. Son zamanlarda, sürdürülebilirlik ve yeşil kimya kapsamında değerlendirilebilen mikroekstraksiyon yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır.

Mikroekstraksiyon yöntemleri katı ve sıvı faz olarak ikiye ayrılır.

2.3.1 Sıvı faz mikroekstraksiyonu (SFME)

Herhangi bir analitin sonuçlarının güvenilirliği, doğruluğu kesinliğinin özellikle biyolojik ve çevresel olan karmaşık matrislerdeki analitlerin eser ve ultra düzeylerinin analiz edilmesi gerektiğinde numune hazırlama yöntemine bağlı olduğunu söyleyebiliriz. Çünkü numune hazırlama işlemleri genellikle en riskli nokta olduğu düşünülmektedir. Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerini diğer yöntemlerden farklı kılan ekstraksiyon sıvısının mikrolitre düzeylerine kadar düşürülmesidir. SFME de çoğunlukla analitler sulu faz ortamındadır.

Sıvı faz mikroekstraksiyonu (SFME), yakın zamanda yenilenen ve birden fazla uygulama alanlarında kullanılan numune hazırlama teknikleridir. Analit kimyadaki gelişen ve yenilenen modern eğilimleri numune hazırlamanın basite indirilmesi, kullanılan organik çözücünün en aza indirilmesine yöneliktir. SFME yöntemlerine baktığımızda, oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (OF-SFME), Tek Damla Mikroekstraksiyon (TDME), Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DSSME), Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (YKODME) yöntemleri araştırılmaktadır (Kestane, 2020.) Bu yöntemlerden birkaçı şu şekildedir; Yüzen Katı Organik mikroekstraksiyon (SDME) yönteminde, gaz yada sıvı örnek içerisinde karışmayan madde ekstraksiyon çözücü damlası enjektör ucunda asılı durur. Belirlenen süre zarfı içinde yapılan ekstraksiyon işleminden sonrasında maddeler sulu örnekten difüzyon yardımı ile asılı damla içerisine alınır ve analiz edilir. Oyuk Fiber Sıvı Faz mikroekstraksiyon yönteminde, sulu çözelti içerisindeki istenilen maddeler gözenekli polipropilen oyuk fiberin duvarlarına söğürülmüş organik çözücü yardımıyla fiberin içerisindeki alıcı ortama ekstrakte edilir.

Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DSSME), bu yöntem üçlü bileşen çözücünden, dağıtıcı çözücü, ekstraksiyon çözücüsü ve sulu bir numune içeren çözücülerden oluşur. Dağıtıcı çözücü ile ekstraksiyonun uygun bir karışımı istenilen analitleri içeren sulu bir numuneye enjekte edilir ve bulanık çözelti oluşur. Bulanık çözelti santrifüjlenir ve ekstraksiyon çözelti tüpün dip kısmına çöker ve daha sonra kullanılması için şırınga ile çekilir ve tüp içerisindeki çözeltinin analizi yapılır. DSSME yöntemi hızlı, düşük maliyet yüksek zenginleştirme faktörü ve kısa ekstraksiyon süresi gibi avantajları vardır (Sharifi vd., 2016).

Tek Damla Mikroekstraksiyon (TDME), 1996 yılından kullanılan en eski sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemlerinden biridir. Küçük hacimli bir organik çözücüyü iki fazlı heterojen bir yapı oluşturacak şekilde damlatılması ile kullanılan bir ön

konsantrasyon tekniğidir. Teknik basit, düşük maliyetli ve hızlı bir yöntemdir (Dugheri vd., 2019).

Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (OF-SFME), içi boş fiberlerin gözeneklerine organik çözücü immobilizasyonu için kullanılan bir methoddur. Anlamlandırmak istersek, gözenekli içi boş bir fiber organik çözücüye daldırılır ve çözücüğü gözeneklerinde hareketsiz hale getirir. Böylece fiberin duvarlarında ince bir organik çözücü tabakası oluşur. Bundan sonra, uygun bir alıcı çözelti ile doldurulan lümenin içine yerleştirilen içi boş fiber numune verici fazı içeren şişeye yerleştirilir. Ekstraksiyon, donör fazdan içi boş fiberin duvarındaki organik tabakaya ve daha sonrasında içi boş fiberin lümenindeki alıcı faza geçer (Sharifi vd., 2015).

2.3.2 Katı faz mikroekstraksiyonu

Zenginleştirme yöntemlerinden biri olan katı faz mikroekstraksiyon yöntemi birinin katı bir diğerrinin ise sıvı olduğu fazlar arasındaki etkileşime dayanan ve en çok tercih edilen yöntemler arasındadır(Arthur vd., 1990). Bir katının veya sıvının sınır yüzeyindeki derişim değışimine adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı sıvı gaz fark etmeksizin herhangi bir çözeltiden çözüneneye ait iyonların ya da moleküllerin katı maddeinin yüzeyinde birikmesi işlemidir.

Adsorplanmasını istediğimiz maddenin miktarı katı maddenin özelliğine bağılı olarak birçok sebepten etkilenir. Adsorplamayı etkileyen etkenler sıcaklık, pH elektiriksel yük gibi faktörleri sayabiliriz. Adsorban seçerken, adsorpsiyon ve desorpsiyonda kantitatif sağlaması, tutunma kapasitesinin yüksek olması, geniş pH aralığında birden fazla analite seçimli olmasına dikkat etmek gerekir (Soylak vd., 2011).

Analiz çalışmalarında karşılaşılan süre kayıpları, analit esnasındaki derişimlerdeki belirsizlikler, hassasiyetin düşük olması, konsantrasyondaki matris karmaşası, geniş ve toksik elüent hacimleri gibi birçok olumsuzluklarla karşılaşmak mümkündür. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için katı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemle de katı, sıvı gaz ortamları fark etmeksizin karmaşık matris analitlerinde birden fazla analitin ekstraksiyonunu yapıp bu ekstraksiyonları da çok düşük eser seviyelerde yapılabilir hale getirmişlerdir.

Katı faz mikroekstraksiyon yönteminde uygulanan aşamalar, öncelikle analitler sorbent yüzeye adsorbe olur ve daha sonra sorbent yüzeyinde adsorbe olan analitler uygun elüentler yardımıyla desorbe edilerek çözelti ortamına alınır. Katı faz mikroekstraksiyon yönteminde, organik çözücünün daha az kullanılması ve hızlı olması,

kullanılan katı fazın çok fazla sayıda ve küçük miktarlarda örnek başına kullanılması gibi avantajları vardır. Uygun bir forma dönüştürülen analitlerin adsorpsiyonu sonrasında uygun elüsyon çözeltisi ile katı faz desorpsiyonunu esas alan zenginleştirme yöntemidir. Katı faz ekstraksiyon tekniği, çalkalama ve kolon tekniği olarak iki şekilde çalıştırılabilir.

Katı faz maddesi analitin içinde bulunduğu, çözeltiye eklenerek belirli bir süre birlikte mekanik veya ultrasonik olarak çalkalanır. Katı faz tutunma dengesi sağlandıktan sonra süzme ya da dekantasyon yöntemi ile ayrılır. Katı faz içerisinde bulunan elementler uygun çözücü ile doğrudan katı faz teknikleri ile tayini gerçekleştirir (Karatepe, 2006).

2.4. Nanoteknoloji

Latince nano teknik, cüce anlamına gelmektedir. Bir maddeyi ya da bir cisimi tanımlandırırken, metrenin milyarda biri olarak tanımlandıırıyorsak ve metrenin milyarda biri boyutta malzemeler ile çalışmaların yapıldığı bilim nanoteknoloji adı verilir.

Geniş kullanım alanına sahip bilim ve teknolojik uygulama alanlarının pek çoğunu kapsayan, ekonomik alanı olan yenilikçi çarpazlama moleküler teknolojisidir. Nanoteknoloji metrenin milyarda bir büyüklüğündeki maddenin yapısına inerek, maddeyi fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak işleyip farklı özellikler kazandırıp, atomların her birinin tek tek kullanılmasını sağlayan sadece çalışabilen değil maddeye özellikler katarak farklı yapıya sahip aygıtların üretilmesi ve kullanılmasını sağlayan bir alandır.

Nanoteknolojide yapı olarak farklı boyutlara sahip nano yapılar mevcuttur. Bunlardan biri de boyut olarak 1-100 nm aralığındaki boyutlara sahip olan nanopartiküllerdir (Moore, 2006). Nanoboyuttaki bu maddenin yüzey-hacim oranının artması ile makro moleküler boyutlarda değişen ve yenilenen özellikleriyle kullanım avantajı sağlarlar.

Sanayileşme ve teknolojinin hızla gelişmesiyle, bilime ve yeniliğe olan ihtiyaçta artmaktadır. Nanoteknolojinin bilim dünyasındaki ihtiyaca bağlı olarak farklı çalışma alanlarında kullanılması ve yüksek çalışma potansiyelinin olması sebebiyle nanoteknoloji çalışma konularındaki çeşitliliğe göre birçok alanda oldukça ilgi çekici ve cezbedici olmuştur.

Nanoteknolojinin amacı;

- Daha küçük boyutlara sahip olan nano boyuttaki malzemenin yapısına inerek analizini yapması
- Bilim ve teknoloji alanında daha yüksek çalışma potansiyeline sahip, küçük boyutlu daha fazla alana etki eden nano cihazların üretilmesini sağlamak,
- Geniş hacme sahip alanda teknik cihazlarla ölçülmesi ve algılanması zor olan ya da cihazın sınır değerine göre ölçülemeyen maddenin hassasiyetine bağlı olarak cihazların geliştirilmesi,
- Nano yapıya sahip ölçülmesi zor olan yapıların fiziksel olarak ölçümlendirilmesi ve özelliklerinin anlamlandırılmasını sağlamak,
- Genel olarak kullanılan malzemelerin ya da yöntemlerin değiştirilerek daha gelişmiş ve daha sağlam üretim yöntemlerinin oluşturulmasını sağlamak,
- Zararlı olan bir maddenin yapısına inerek, farklı özellikler işlenerek faydalı olan yeni bir malzemeyle yer değiştirilmesini sağlamak,
- Kullanıcının amacına göre malzemeyi başka benzer yapıdaki daha az zararlı veya zararı olmayanla değiştirilmesi, diğer malzemeye kıyasla daha güçlü ve dayanıklı malzemelerin üretimini sağlamaktır.

Yıllara göre teknolojinin gelişmesinde etkili olup bu süreçte yol gösteren gelişmelerin tarihsel sıralaması aşağıdaki gibidir (Güven, 2022).

- 1905 Einstein'ın şeker bileşiğinin boyutunu 1 nm olarak tahmin etmesidir.
- 1935 ilk elektron mikroskobu Ernest Ruska ve Max Knoll tarafından yapılmıştır.
- 1974 Norio Taniguchi tarafından Nanoteknoloji terimi ilk kez kullanılmıştır.
- 1981 Taramalı tünelleme mikroskobu Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından (STM) geliştirildi.
- 1985 Fullerene'nin C60 keşfedilmiştir.
- 1989 yılında IBM logosu yazılırken tek tek atomların yerinin değiştirilmesi çalışılmıştır.
- Karbon nanotüpleri Sumio Iijima tarafından 1991 yılında icat edilmiştir.
- Nanometre ölçeğinde veya daha yakın makinalar veya robotlar oluşturma teknolojisi olan nanorobotik alanında 1997 yılında İlk nanorobotik sistem tasarlanmıştır.
- DNA tabanlı nanomekanik ilk cihaz 1998 yılında yapılmıştır.
- 2000 yılında ABD'de Ulusal Nanoteknoloji Girişimi (NNI) kurulmuştur.

- 2004 yılında Nanoteknolojinin etkilerinin yer aldığı Kraliyet Topluluğu (Royal Society) raporu hazırlanmıştır.
- 2009 yılında Kanser dokularının iyileştirilmesi amacıyla başlatılan tedavi yöntemlerinde Nanopartiküllerin, in vivo olarak ilaç taşınımında hastalıklı doku ve organlara giderek kanın kılcal damarlar içerisinde yol almasını sağlayarak kullanılmıştır.
- 2016 Nanopartiküllerin organizmalar üzerinde oluşturduğu etki incelenmiştir (Güven, 2022).

2.4.1. Nanoteknolojinin uygulama alanları

Nanoteknoloji canlının var olduğu her alanda kullanılabilir. Nanoteknoloji ile bir malzemenin yapısına inerek o malzemenin farklı özelliklerini ortaya çıkartıp iş kolaylığı sağlayan, insanoğlunun yaşam kalitesini yükseltecek yeni ürünlerin üretiminde olanak sağlar. Bununla beraber ekonomik anlamda da sağlamış olduğu avantajdan dolayı nanoteknolojiye olan ilgi artmış her geçen gün bu alanda gelişmeler hız kazanmış birçok alanda (sağlık, tekstil, gıda ve çevre gibi) birden fazla farklı alanlarda bu teknoloji tercih edilmiştir. Biyocanlılığın olduğu alanda canlı hücrelerin özelliklerine göre nanoteknolojinin kullanılması ile nanobiyoteknoloji terimi de oluşmuştur.

Nanobiyoteknolojideki amaç hastalık sürecindeki tanının ve tedavisindeki süreci anlamaya çalışılmasıdır. Bu sayede hem tedavi yönteminde hemde ilaç üretimi ve ilaç keşfinde aktif kullanılmıştır. Öyle ki kanser tedavisi sürecinde, hastalıklı organ ve dokulara ulaşmak zor olduğundan nanoteknoloji aktif hedefleme ile ilaç taşınımında hastalıklı doku ve organlara giderek kanın kılcal damarların içerisinde yol almasını sağlayarak hızlı ve temiz bir tedavi süreci için olanak sağlar. Bunun dışında sağlık alanında birçok farklı uygulamada da kullanılır.

Nano elektiriğin bileşenleri olarak bahsi geçen nanoteller ve nanotüpler nano boyutta işlem görmesinden dolayı, elektirik ve elektronik alanda kullanıldığında bilgi alış veriş hızını arttırır bu sebepten elektirik elektronik alanında önemli bir etkisi vardır. Daha gelişmiş, daha çok özelliğe sahip bilgisayar işlemcilerinin yapılmasında da nano elektroniklerin faydası vardır (Kargozar vd., 2018). Gıda sektöründe gıdaların paketlenmesi işleminde, işlenmesinde ve üretilmesinde de nanoteknoloji kullanılmaktadır. Nanaoteknolojinin kullanımı ile gıdaların yapısında, dokusunda ve kalitesinde değişiklikler yapılarak olumlu etkilere sahip yeni yöntemler geliştirmesine de olanak

sağlamıştır. Yeni yöntemler beraberinde gıdanın ömrünün artmasını, tohumun yapısında yapılan değişiklikle bulunduğu iklim koşullarına dayanıklı daha güçlü tohumların oluşturulmasını, ülkemizde yetişmeyen ancak ülkemizin coğrafik koşullarına elverişli yeni yapıda maddelerle dışa bağımlılığı azaltmak gibi avantajlarda elde ederiz (Saka vd., 2015). Başka bir sektör olan tekstil sektöründe de nanoteknolojinin kullanılması ile yeni yöntemlerin gelişmesini sağlamıştır. Daha farklı kumaşlar, yeni yöntemler, zaman kaybının azalması, iş kolaylığı vb. birçok avantajdan bahsedebiliriz. Örneğin; nanoteknoloji kullanılarak tekstil de kumaşın varolan özelliklerinin dışında daha sağlam, kir tutmayan, yanmayan veya alev dayanıklı, kumaşın kırışmaması gibi özelliklere sahip yeni tekstil ürünleri üretilmektedir (Celep vd., 2008).

Teknolojinin ve sanayileşmenin hızla arttığı mevcut günümüzde çevre kirliliği de artmaktadır bu da ciddi bir sorun haline gelmiştir. Nanoteknoloji bu anlamda enerji uygulamaları için fotokimyasal güneş hücreleri, yakıt hücreleri gibi temiz enerji kaynağı ve verimli enerji teknolojileri için nano boyutta etkileri uyarlamayı amaçlamıştır diyebiliriz. Buna örnek olarak çevreci yöntem olan, çevre kirliliğinin giderilmesi ya da daha az kirlilik için hava, toprak ve suyun temizlenmesi, var olan kirliliği arındırıp iyileştirmesi için fotokataliz yöntemi kullanılır. Toksik olan maddeleri, zararlı etkiye sahip gazları ve bakterileri farklı ortamda parçalayarak giderimini sağlayan yöntemdir. Nano ölçek boyutunda uyarlanan teknoloji ile temiz ve daha verimli enerji teknolojileri elde etmek amaçlanmıştır.

2.5. Nanopartiküller

Nano ölçeği bir maddenin atomlarına ayrılmadan önceki son basamağıdır. Eğer bir malzemeyi 3 boyutlu ele aldığımızda her üç boyutu da 100 nm'den küçük ise bu buna nanopartikül diyebiliriz (Miller vd., 2004). Nano ölçekli bir malzemenin boyutunun küçülmesi demek yüzey alanının hacimsel olarak artması demektir. Yüzey alanı arttıkça da düşük moleküler ağırlığa sahip maddeler oluşturulabilir. Nano boyutlu malzemeler olan nanopartiküller, özellik ve işlevsellik yönünden de farklı ve etkili özellikler sergilemektedir (Goldstain, 1997).

Nanoteknolojinin temelini nanopartiküller oluşturmaktadır. Nanopartikül sentezi ile kendisinden daha büyük ölçeklere sahip olan malzemeye oranla fiziksel kimyasal ve biyolojik olarak özellikler bakımından daha üstün gelmektedir. Malzemenin dayanıklılığı, iletkenliği, aşınmaya karşı dayanıklılığı, verimi ve kalitesi gibi üstünlükleri gibi birçok teknolojik ürünlerin hazırlanmasında fayda sağlamış ve önünü

açmıştır. Böylelikle birden fazla alanda, sektörde ve birçok yerde kullanılmaktadır. Nanoteknoloji alanındaki gelişmeler için ilk adım olarak nanopartiküllerin üretimi gelmektedir. Nanopartiküller metal, metal oksitler ya da organik maddelerden oluşan küçük yapılara sahip parçacıklardır (Liveri, 2006).

2.5.1. Nanopartiküllerin özellikleri

Nanopartiküller, karbon bazlı, metal bazlı ve metal oksit bazlı olmak üzere 3 gruba ayırabiliriz.

- Karbon bazlı nanaopartiküller, yarı iletken olan fullerene, yüksek mukavvemeteye sahip, UV bozunmasına karşı dayanıklı olan karbon karası ve mekanik özellikleri bakımından karbon nanofiberler ve ayrıca grafitik karbon malzemeler, karbon nanotüpler de örnek verilebilir.
- Metal bazlı olan nanopartiküller; şekil alabilen bakır, oksijene duyarlı olan demir, altın ve antibakteriyel özelliği olan aynı zamanda UV filtreleme özelliğine sahip olan çinko gibi elementlerin oluşturduğu nanomalzemeleri örnek verebiliriz.
- Son olarak metal oksit bazlı nanopartiküllere örnek olarak, titanyum oksit, bakır oksit, alüminyum oksiti örnek verebiliriz (Müller vd., 2005).

2.5.2. Nanopartiküllerin boyutlarına göre sınıflandırılması

2007 Yılında araştırmacılar tarafından nanoyapılı malzemelerinde içinde yer aldığı nanomateryaller için yeni bir boyut sınıflandırması oluşturulmuştur. Bahsi geçen boyut sınıflandırılmasında birden fazla farklı özelliğe sahip çeşitli nanoyapılar analiz edilmiş ve sınıflandırılmıştır. Boyutlarına göre sınıflandırma yapıldığında bu boyutlandırmayı sıfır boyutlu, bir boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu olarak değerlendirebiliriz.

Sıfır boyutlu nanoyapılarda tüm özellikleri 100 nm den küçüktür ve uzunlukları ile genişlikleri eşittir. Nanolifler, nanotüpler, grafen ve nanotellerden oluşan iki boyutlu yapıya sahip olan nanoyapılarda ise uzunlukları genişliklerinden daha büyüktür. Üç boyutlu nanoyapılarda ise 100nm den de büyük birden fazla çeşitli boyutlara sahiptirler. Lifler, nanotüpler ve sütunlar bunlara örnek verilecek bazı isimlerdir (Saleh, 2020).

2.5.3. Nanopartiküllerin sentezlenmesi

Malzemeyi uygulama alanlarına göre malzemenin yapısına inerek yeni fiziksel özelliklerini, yapısını boyutunu vb. olanakları keşfederek kullanıma hazır hale

getirilerek kullanıma sunulması için iki yaklaşım vardır bunlar, yukarıdan aşağıya yaklaşım ve aşağıdan yukarıya yaklaşım olan Top-Down ile Bottom-up'dur.

Yukarıdan Aşağıya yaklaşım, büyük yapıdaki malzemelerin daha küçük parçalara dönüştürülmesi işlemidir. Çok küçük nano yapılara ayırmak için kullanılacak uygun bir yöntem değildir. Daha çok mekanik olarak öğütmeyi buna örnek verebiliriz, ancak bu küçültme işleminde malzemenin yüzeyi zarar görüp defarmasyona neden olabilir bu da malzemenin kalitesini bozacağından bizim için dezavantajdır.

Aşağıdan yukarıya yaklaşım, malzemeyi en küçük parçacık olan nanoyapıdan ana malzemeye dönüştürülmesi işlemidir. Yani nanoboyuttaki bir malzemenin kimyasal ve fiziksel işlemler sonucunda son malzemeye dönüşmesidir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımına göre malzemenin daha az kusurlu ve homojen birleştirme ile elde edilen nanoparçacıklar açısından daha avantajlıdır (Goldstain, 1997).

Nanopartiküllerin biyolojik yöntemler kullanılarak sentezlenmesi işleminde, nanopartikülün veya nano malzemenin üretilmesi aşamasında bitkiler, virüsler gibi bazı biyoteknolojik araçların kullanılması ile üretilmesi diyebiliriz. Diğer bir adı ise yeşil sentezdir. Yeşil sentez güvenli reaktiflerden oluşan, toksik olmayan ve çevre dostu olan, biyolojik yöntemler veya biyolojik malzemeler kullanılarak üretilen tek adımda sentezlenerek istenilen yapıda ve boyutta nanopartiküle sahip olma özelliği vardır. Sentezleme aşamasında bitki özleri kullanılır, bitki özleri daha ucuz olduğundan ulaşılabilirliği açısından araştırmacılar tarafından daha cazip kılınmıştır.

Biyolojik sentez yöntemiyle üretilen nanopartiküller, birçok yönden kimyasal ve fiziksel olarak üretilen malzemelerden daha avantajlıdır. Bunun sebebi ise diğerlerine göre daha ucuz bir yöntem olması, daha az enerji kullanılması ve çevre dostu olması diyebiliriz (Liver, 2006).

2.6. Nanoçiçek Malzemeler

Nanoçiçekler basit sentez yöntemiyle oluşturulan malzemelerdir. Yapı olarak üç boyutlu sınıfına girmektedir. Şekli çiçeğe benzemektedir ve yapısal olarak da çiçeklere benzerler. Nanoçiçekler organik ve inorganik malzemelerden sentezlenebilir. Sentetik yöntemlerde metal iyonuna sadece protein ekleyerek hibrit nanomalzemenin sentezi gerçekleştirilir. Diğer yöntemlere göre enzimin aktivitesini koruması için daha az işlem uygulanır.

Çiçeğe benzeyen hibrit nanomalzemeler hibrit nanoçiçek olarak adlandırılır.

Nanoçiçek malzemeleri kullanmanın avantajlarına baktığımızda;

- Nanoçiçeklerde yüzey alanı olarak geniş yüksek orana sahip olduğundan reaksiyon kinetiği hızlanır ve yüzey adsorpsiyonu da artar.
- Yüzey alanları geniş olduğundan daha iyi immobilizasyon gerçekleşir.
- Nanoçiçeklerin yapısı üç boyutlu olduğundan yüzey alanındaki reaksiyon kinetiği de artar.
- Nanoçiçek malzeme hazırlanırken hem ucuz hemde basit olan toksik olmayan yöntemler kullanılır.

Nanoçiçeklerin uygulama alanlarına baktığımızda, atıksulardaki ağır metallerin uzaklaştırılması, gıdalarda yer alan eser elementleri giderilmesi, glikoz tespiti, ilaç dağıtımı, biyolojik deneyler ve biyosensörler gibi farklı alanlarda uygulaması yapılır.

Nanoçiçeklerin sentezinde organik kısmını amid veya amin fonksiyonel grupları içeren DNA, enzimler ve proteinler gibi yapılar oluşturur. İnorganik kısmına baktığımızda çinko, kalsiyum, kobalt, manganez gibi metallerden oluşmaktadır.

Nanoçiçeklerin oluşum süreci sıcaklığa, pH, organik ve inorganik maddelerin bileşimlerinin konsantrasyonuna ve fosfat tamponlu salin çözeltisinin konsantrasyonuna bağlıdır. Nanoçiçek oluşumu 3 aşamadan oluşur. Öncelikle çekirdeğin oluşması devamında büyüme aşaması ve son evre olan tamamlanma ile nanoçiçek oluşumu tamamlanır.

Hibrit nanoçiçeklerin gelişimi ortamdaki protein miktarına bağlıdır. Boyutsal olarak mikro ölçekte olmasına rağmen nanoboyutlu yapraklarından dolayı nanoçiçek olarak adlandırılmaktadırlar (Nelson, 2008; Godfrey vd., 1996). Literatürde yer alan bazı nanoçiçek ekstraksiyon çalışmaları aşağıda verilmiştir.

Özalp ve Soylak gıda ve su örneklerinden kurşunun ayırma/zenginleştirme çalışması için dispersif mikro-katı faz ekstraksiyon yöntemini geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, gümüş ile modifiye edilmiş ZnO nanoçiçek yapıda adsorban kullanılmıştır. Analizler ise alevli AAS ile yapılmıştır. Bisküvi, baharat, bebek maması, sarımsak gibi gıda örnekleri ve atık sularda kurşun analizi yapılmıştır (Özalp vd., 2023).

Aydın ve diğerleri, evsel atık su örneklerinde manganın ayrılması/zenginleştirilmesi için nikel temelli nanoçiçek yapıdaki adsorban sentezlemişlerdir. 95 ve 102 % aralığında geri kazanımlar elde edilmiştir (Aydın vd., 2023).

Zhang ve ekibi ZnO ve grafitik karbon materyali ile nanoçiçek sentezlemiş ve bu adsorbanı çeşitli gıda ve su örneklerindeki pestisitlerin GC-MS ile analizinde kullanmışlardır (Zhang vd., 2016).

Başka bir çalışmada ise Yılmaz ve diğerleri, bazı gıda, su, sa ve sigara örneklerindeki kadmiyum ve kurşunun zenginleştirilmesi için albümin ve bakırdan oluşan nanoçiçek materyal kullanmışlardır (Yılmaz vd., 2016).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar ve hazırlanışları

Gerçek örneklerden Zn'nin ayırma zenginleştirilmesi için geliştirilen KFME yönteminin deneysel çalışmaları boyunca tüm kimyasallar analitik saflıkta kullanılmıştır.

pH 6 fosfat tamponu: 100 mL pH 6 tamponu 2,109 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,761g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak hazırlanmıştır.

pH 7 tamponu: 100 mL pH 7 tamponu 1,244 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1,067g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri ile hazırlanmıştır.

pH 8 tamponu: 100 mL pH 8 tamponu 1,07 g NH_4Cl ve 78 μL derişik NH_3 kullanılmıştır.

Zn stok çözeltisi: 25 ppm çinko stok çözeltisi hazırlanmıştır.

0,5 M HNO_3 elüsyon çözeltisi: 5M HNO_3 çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.1.2. Kullanılan araç gereçler

FT-IR spektrometre

KFME yönteminde adsorban olarak kullanılan ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen NiO nanoçiçek malzemenin karakterizasyonunda Perkin-Elmer marka 400 model FT-IR spektrometresi kullanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

NiO nanoçiçek malzemenin yapısının görüntüleri LEO 440 marka SEM cihazı ile alınmıştır.

Yüzey alanı ve porozite (gözeneklilik) analiz (BET)

NiO nanoçiçek malzemenin yüzey alan bilgileri, Yüzey alanı ve porozite(gözeneklilik) analiz (BET) cihazı olan Micromeritics marka Gemini VII Surface Area and Porosity Micromeritics marka Gemini VII surface area and porosity modeli ile hesaplanmıştır. Cihaz, toz maddelerin oldukça hızlı, doğru ve hassas olarak yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı verilerini elde etmemizi sağlar.

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

Gıda, çevresel ve atık su örneklerindeki çinkonun analizi için İndüktif Eşleşmiş Plazma

- Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)' nin Perkin Elmer optima 8000 modeli cihaz kullanılmıştır.

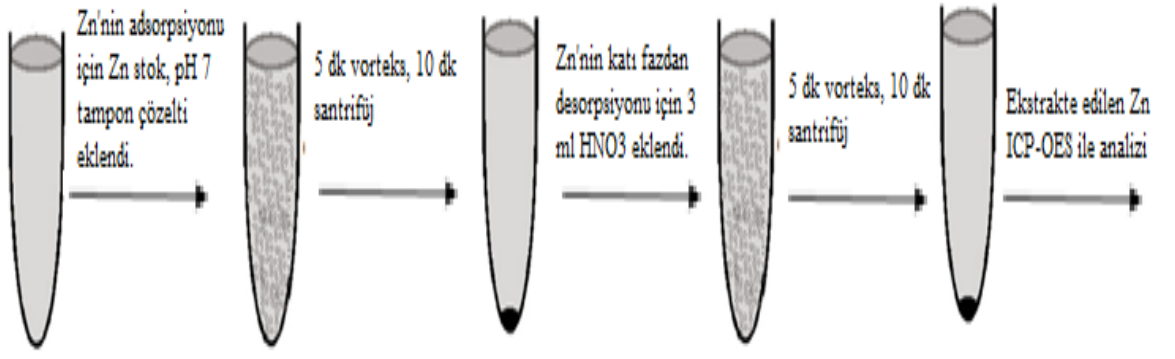
Diğer cihazlar: Çözeltilerin karıştırılmasında MIO101002 Thermomac model vortex karıştırıcı kullanılmıştır. Malzemelerin hazırlanması aşamasında XB 220A Precisa model hassas terazi, Ultra Saf su üretimi için MP minipure saf su cihazı Dest Up model ve saf su üretimi için P Selecta model ultrasons H-D ND4 Nüve marka cihazları kullanılmıştır. Analiz öncesi adsorban sentezi ve optimizasyon çalışmalarında faz ayrımı için NF 400 nuve marka santrifüj cihazı kullanılmıştır. Çalışma boyunca Brand marka elektronik pipetlerden; 10, 100, 200, 1000 µL'lik pipetler ile 5-10 ml'lik pipetler kullanıldı. Katı maddelerin çözünürleştirme işlemi için, Hanon Instrument marka Tank Basic modeli mikrodalga kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Katı faz mikroekstraksiyon prosedürü

Bazı gıda, su ve atık su örneklerinden bazı elementlerin ayrılması/zenginleştirilmesi için ilk olarak KFME yönteminin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunun için, 50 mL deney tüplerine 20 mg NiO nanoçiçek malzemedan tartılmıştır. Daha sonra bunların üzerine hazırlanan 0,25 ppm Zn stok çözeltisi ilave edilmiştir. Son olarak, 1 ml tampon çözelti eklenip model çözelti hacmi 10 mL' ye tamamlanmıştır. Zn' nin NiO nanomalzeme yüzeyine adsorpsiyonu için 5 dk boyunca vorteks yardımıyla model çözeltiler karıştırılmıştır.

Sıvı fazı, Zn içeren katı fazdan ayırmak için 10 dk santrifüjleme işlemi yapılmış ve sıvı faz atılmıştır. Zn' nun katı fazdan desorpsiyonu için 3 ml 0,5 M HNO₃ elüent çözeltisinden ilave edilmiştir. Yine 5 dk karıştırma işleminden sonra 10 dk santrifüj yapılmıştır. Son olarak, ekstrakte edilen çinko ICP-OES ile tayin edilmiştir. Yöntemin şematik gösterimi aşağıda verilmiştir.



Şekil 2. Katı faz mikroekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi

5. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

5.1. NiO Nanoçiçek Malzeme Sentezi

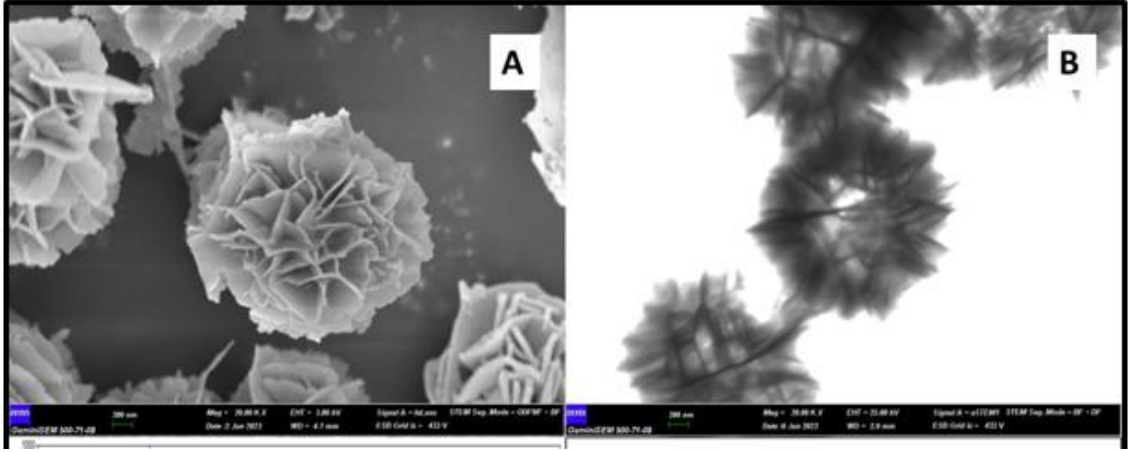
NiO nanoçiçek malzemenin sentezi için, analitik saflıktaki 0,1 mmol Ni(NO₃).6H₂O ve 0,3 mmol NH₄F, 40 mL deiyonize su ve 40 mL etilen glikol oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 100 mL teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı. Elde edilen karışım, 160 C° de 10 saat boyunca etüvde ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra otoklav oda sıcaklığında soğutuldu. Oluşan çökelti santrifüjleme ile toplanıp karışımdan ayrılmıştır. Daha sonra, etanol ve damıtılmış su ile tekrarlı şekilde yıkanarak safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Son olarak, 6 saat boyunca 80 C° de vakumlu etüvde bekletilerek yeşil çökteller kurutulmuştur. Sentezlenen nihai ürün hem Zn'nin ekstraksiyonu için geliştirilen KFME yönteminin optimizasyonu hem de nanomalzemenin karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

5.2. NiO Nanoçiçek Malzemenin Karakterizasyonu

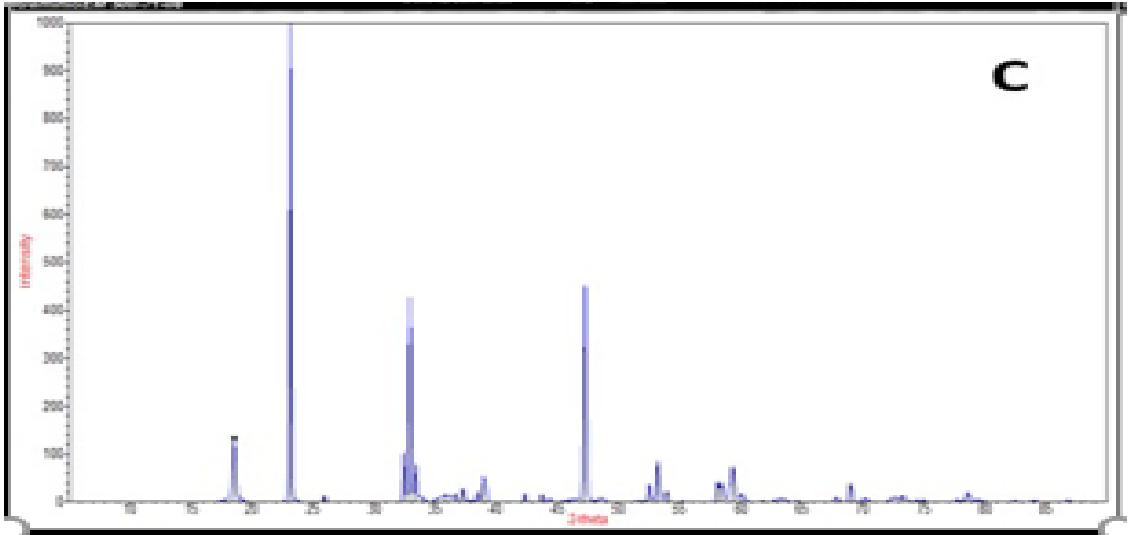
SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), STEM (Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu), XRD (X-Işını Kırınım yöntemi) ve FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) gibi analitik yöntemler, sentezlenen NiO nanoçiçek kompozit malzemeyi karakterize etmek için kullanılmıştır. Nanoyapıların boyutları ve şekli üretim tekniği ile yakından ilişkilidir. NiO nanoçiçek kompozit malzemelerin şeklini ve yapısını belirlemek için SEM ve STEM tekniklerinden faydalanılmıştır.

200 nm boyutunda ve 20.000 kat küçültülerek elde edilen NiO nanoçiçek kompozit malzemelerin SEM ve STEM görüntüleri Şekil (3a) ve Şekil (3b)'de gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde nano boyutta ve çiçeğe benzer yapıların varlığı doğrulanmaktadır.

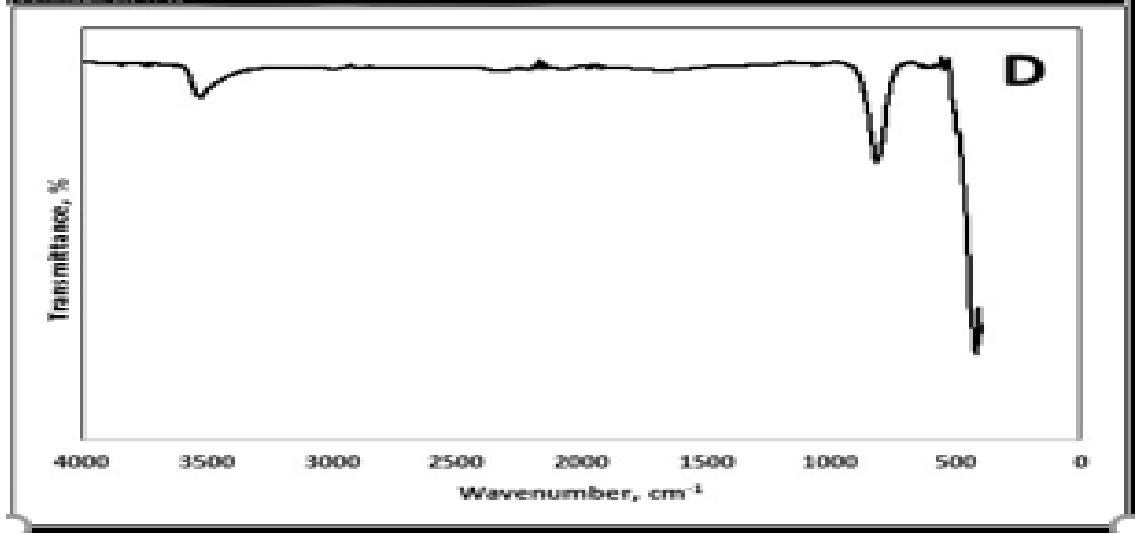
XRD, Şekil 4'de gösterilen NiO nanoçiçek kompozit malzemelerin kristal bileşimini, gerinimini ve tanelerinin boyutunu belirlemek için kullanılmıştır. Kırınımdaki pikler 18.6°, 32.6°, 39.0° ve 60.1°'de görülmektedir. Bu pikler Ni(OH)₂'nin Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi' nin JCPDS No. 14-0117 numaralı verileri ile ilişkilendirilebilir. Son olarak, nanomalzemenin FT-IR spektroskopisi kullanılarak karakterizasyonu tamamlanmıştır. NiO nanoçiçek kompozit malzemelerin O-H titreşiminin yaklaşık 3500 cm⁻¹'deki pikten sorumlu olduğu düşünülmektedir. 800 cm⁻¹ civarındaki pik muhtemelen sentez sırasında absorbe edilen CO₂ den kaynaklanmaktadır.



Şekil 3. NiO nanoçiçeklerin FE-SEM görüntüsü (A), STEM görüntüsü (B)



Şekil 4. NiO nanoçiçeklerin XRD spektrumu



Şekil 5. NiO nanoçiçeklerin FT-IR spektrumları

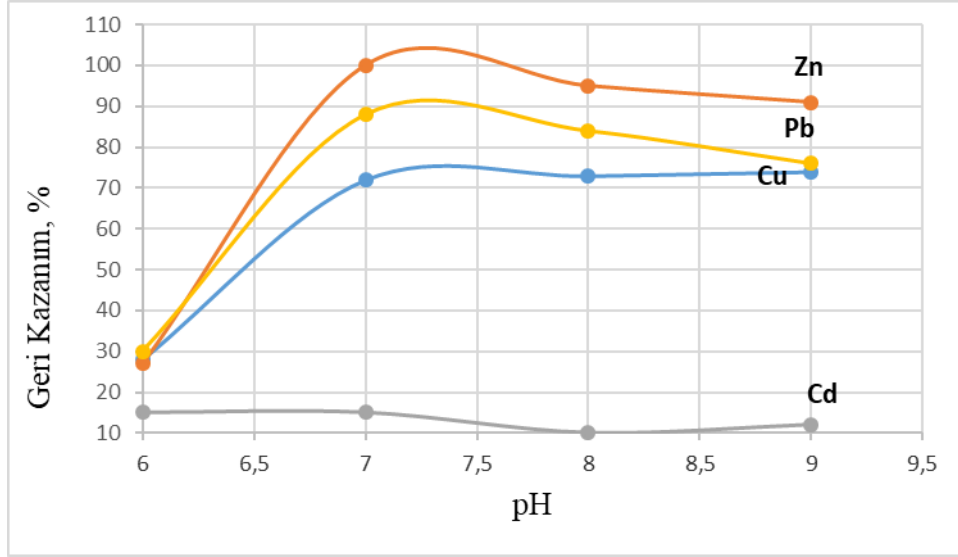
Ayrıca, BET analizine göre nano malzemenin yüzey alanı 50,3608 m²/g olarak ölçülmüştür.

5.3. Optimizasyon Çalışması Sonuçları

5.3.1. pH'ın etkisi

Zn, Pb, Cd, ve Cu içeren model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanmış ve pH 3, 5, 7, 8 ve 9 tampon çözeltiler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Şekil 6 da ki sonuçlar incelendiğinde KFME yönteminin sadece Zn için kantitatif olduğu görülmektedir.

Zn, model çözeltilerin pH' ı 7 olarak ayarlandığında ve 20 mg adsorban kullanıldığında geri kazanımların % 95'in üzerinde olduğu sonucuna varılmıştır. Böylece, diğer optimizasyon çalışmalarına pH 7 çözelti ortamında gerçekleştirilerek yapılmıştır.

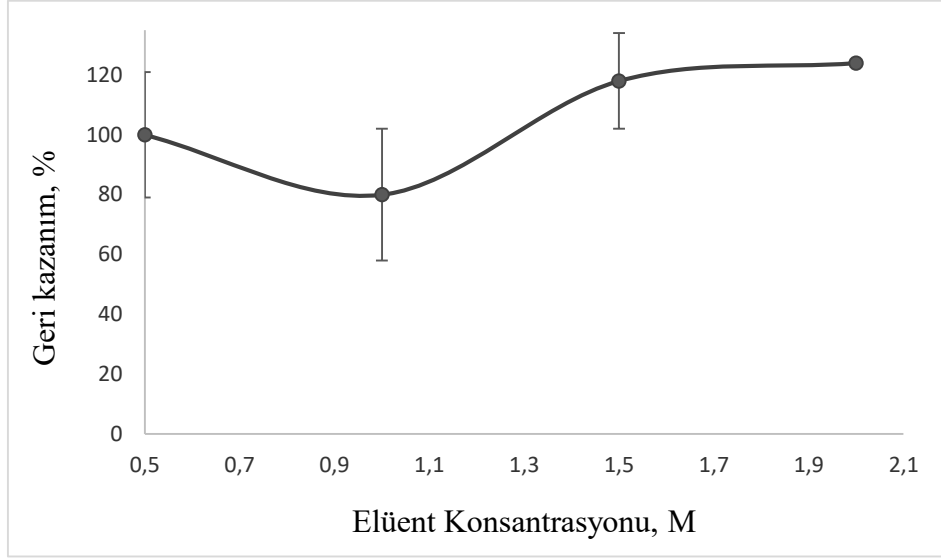


Şekil 6. Geri kazanıma pH etkisi

Nanoteknoloji diğer alanlarda olduğu gibi inşaat ve yapı malzemeleri alanında da birçok avantaj sağlamıştır. Örneğin, nanofiber yapıya sahip olan malzemelerin yapılarının güçlendirilerek aşınma ve dayanıklılığına katkı sağlaması, oksitlenmeye bağlı olarak aşınan çeliğin yerine daha ucuz yöntemler kullanılarak aşınmaya karşı dayanıklı olan çeliğin üretilmesi, ısı yalıtım malzemelerinde verimi artırarak yüksek performans sağlayan malzemenin üretilmesi gibi birçok avantaj sağlamaktadır (Menon S. vd. 2017).

5.3.2. Elüent çözeltisi (HNO₃) konsantrasyonu

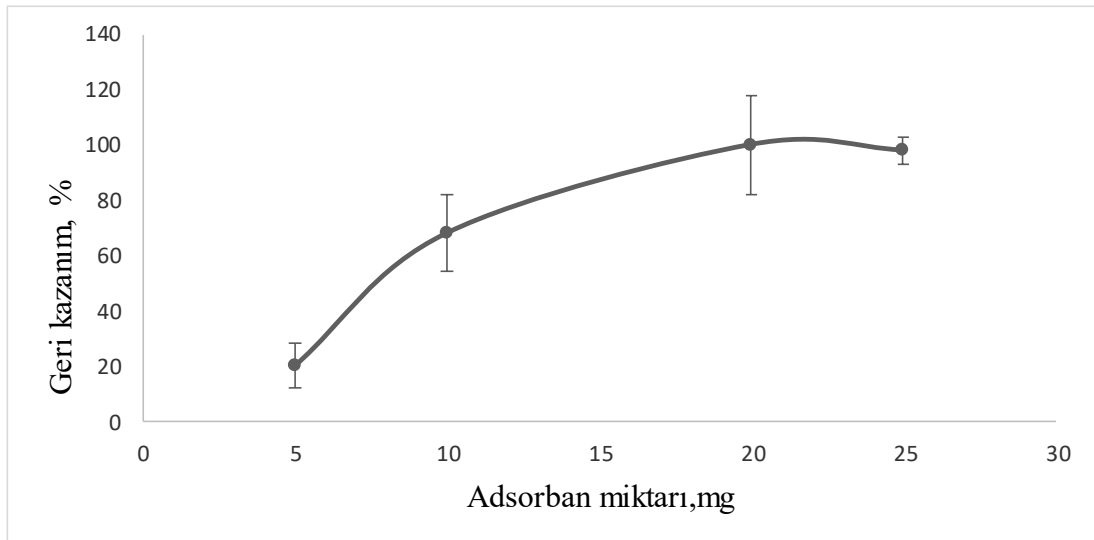
NiO nanoçiçek malzemeye adsorbe olan Zn' nin desorpsiyonu için HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Bu aşamada HNO₃' ün konsantrasyon taraması için, 0,5- 2 M arasında HNO₃ elüsyon çözeltileri hazırlanmıştır. 3 mL, 0,5 M HNO₃ ile yapılan çalışmalarda en yüksek geri kazanımlar elde edildiğinden optimum konsantrasyon 0,5 M olarak belirlenmiştir. Bu konsantrasyonun üzerinde malzemenin çözünmüş olabilmesinden kaynaklı girişim etkisi görüldüğü düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7' de gösterilmektedir.



Şekil 7. Çinkonun geri kazanımına elüent konsantrasyonunun etkisi (M)

5.3.3. Adsorban miktarı

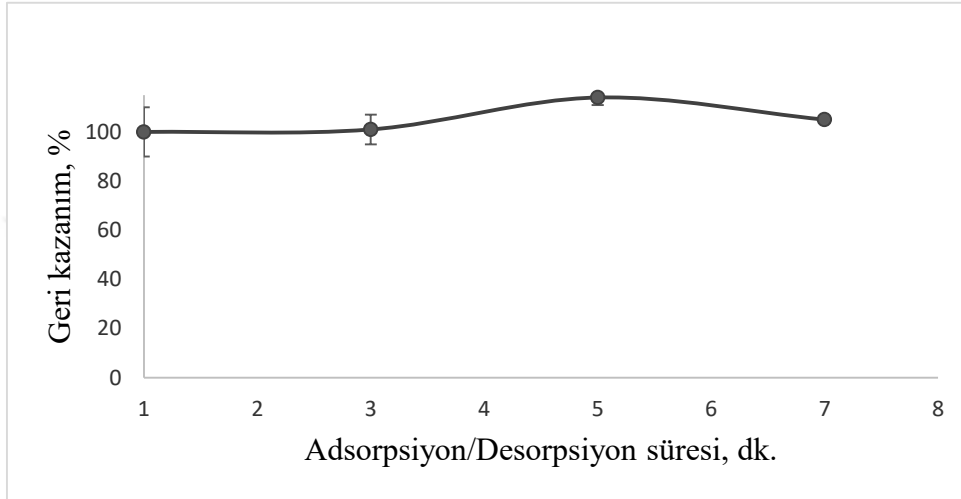
Bu parametrede, 5-25 mg arasında adsorban malzemeden alınarak Zn geri kazanım oranına etkisine incelenmiştir. Zn' nin ekstraksiyonunda optimum geri kazanımlar 20 mg adsorban değerinde hesaplanmıştır. 20 mg adsorbandan fazlasında geri kazanımlar düşmeye başladığından 20 mg adsorban malzeme ile çalışmaya devam edilmiştir. Sonuçlar Şekil 8' de gösterilmiştir.



Şekil 8. Çinko geri kazanımına adsorban miktarının etkisi (mg)

5.3.3. Adsorpsiyon-Desorpsiyon Süresi

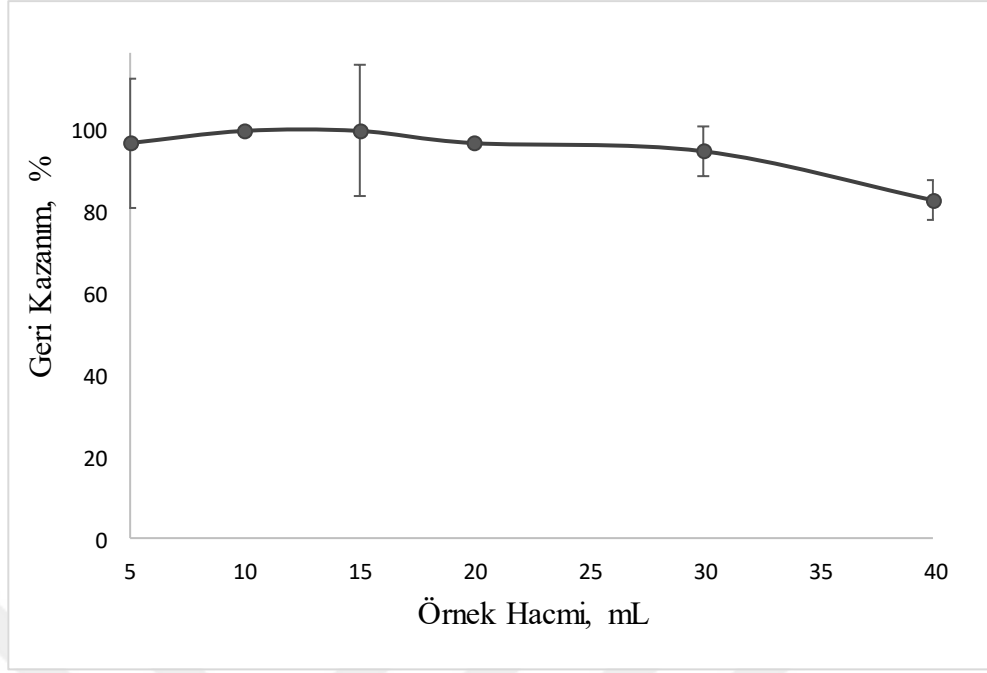
KFME yönteminin en önemli parametrelerinden biri, Zn' nin ekstraksiyon verimine adsorpsiyon/desorpsiyon süresinin incelenmesidir. Bu sebeple, KFME göre hazırlanan model çözeltiler, 1-7 dk arasında karıştırılarak bu sürelerin adsorpsiyona ve desorpsiyona etkisi incelenmiştir. 5 dk karışma süresi Zn kantitatif geri kazanımı için yeterli olmuştur. Şekil 9' da gösterilen sonuçlara göre, 5 dk. dan sonra geri kazanım oranının düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 9. Zn geri kazanımında adsorpsiyon/desorpsiyon süresinin etkisi (mg)

5.3.4. Örnek hacminin etkisi

KFME yönteminin uygulanabileceği en yüksek örnek hacminin belirlenmesi zenginleştirme faktörünün hesaplanabilmesi için çok önemlidir. Bu amaçla, geliştirilen yöntemde 5-40 mL arasında örnek hacminin geri kazanım değerine etkisi incelenmiş olup 30 mL den sonra geri kazanımlar düşmeye başladığı gözlemlenmiştir. Şekil 10' da gösterilen sonuçlar dikkate alındığında maksimum örnek hacmi 30 mL olarak belirlenmiştir. Son hacim ise 3 mL olduğundan zenginleştirme faktörü 10 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 10. Zn geri kazanımında örnek hacmin etkisi (mL)

5.3.5. Matriks etkisi

Eser elementlerin ayırma/zenginleştirme işlemlerinde önemli diğer parametre matriks etkisinin incelenmesidir. Bunun için, Na^+ ve Al^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} gibi bazı inorganik bileşenlerin etkisi incelenmiş olup tolerans konsantrasyon değerleri tabloda verilmiştir. Tablo 1' deki sonuçlara göre, %90' ın üzerinde hesaplanan geri kazanım değerleri yöntemin bu iyonların varlığında başarı ile uygulandığını göstermiştir.

Tablo 1. Çinkonun geri kazanımına yabancı iyon etkisi (0,5 M HNO₃, 20 mg adsorban, pH:7, n:3)

Matriks Bileşenleri	Konsantrasyon, µg L⁻¹	Geri Kazanım, %
Al ³⁺	100	90±2
Na ⁺	5000	100±8
Mn ²⁺	5000	98 ±1
Mg ²⁺	3000	94 ±1
Pb ²⁺	1000	93 ±4
Ni ²⁺	4000	90 ±8
Ag ⁺	2500	94±1
Co ²⁺	10000	94 ±12
Cd ²⁺	100	91±5

5.3.6. Geliştirilen yöntemin gerçek örneklere uygulanması ve ekleme geri kazanım çalışmaları

KFME yönteminin doğruluğunu ispatlamak için bazı çevresel su ve atık su örneklerine artan konsantrasyonlarda Zn stok çözeltisinden ilave edilerek ekleme/ geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Bunun için, analizi yapılacak su örnekleri ilk önce 0,45 µm' lik selüloz membran ile filtre edilmiştir. Daha sonra pH 7 de hazırlanan örneklere geliştirilen KFME yöntemi uygulanmıştır. Nihai çözeltilerin Zn içeriği ICP-OES ile tayin edilmiştir. Tablo 2' de verilen sonuçlara göre elde edilen %90-102 aralığında geri kazanımlar, yöntemin gerçek örneklere başarı ile uygulandığını göstermiştir.

Diğer taraftan geliştirilen KFME yöntemi Zn' nin ayırma/zenginleştirme çalışmaları için ıspanak, fındık, kakao, çilek gibi örneklere de uygulanmıştır. Bunun için, 4 g öğütülmüş ıspanak ve çilek örneklerinden tartılarak üzerlerine % 65'lik 16

mL HNO₃ ve 1 mL H₂O₂ eklenip mikrodalga ile çözünürleştirme yöntemi uygulandı. Yine başka bir örnek olan öğütülmüş fındıktan 1g tartılıp üzerlerine % 65'lik 16 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ eklendikten sonra mikrodalga ile çözünürleştirme işlemi yapıldı. Kakodan da 1' er gram tartılarak örneklere %65'lik 16 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ eklendi. Daha sonra mikro dalga ile çözünürleştirilmesi sağlandı. Hazırlanan örnekler 20 mg NiO nanoçiçek malzeme ile KFME yönteminin uygulanması için örneklerin pH'sı 1 mL tampon çözelti ile 7' ye ayarlandı. Adsorpsiyon desorpsiyon işlemlerinden sonra örneklerden ekstrakte edilen çinko ICP-OES ile tayin edilmiştir. Benzer şekilde yöntemin doğruluğunu kanıtlamak için ekleme/geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar tablo 3' de gösterilmiştir.

Tablo 2. Ekleme geri kazanım çalışmaları (n: 3, pH: 7, elüent hacmi: 3.0 mL, adsorban miktarı: 20 mg, elüent konsantrasyonu 0,5M)

Örnek	Eklenen ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Geri kazanım, %
Çeşme suyu 1	0,00	1,66 \pm 0,22	-
	0,83	2,48 \pm 0,27	99
Çeşme suyu 2	0,00	1,45 \pm 0,11	-
	2,50	4,75 \pm 0,00	90
Atık su 1	0,00	GSA ^a	-
	0,83	0,82 \pm 0,06	99
	2,50	2,54 \pm 0,07	102

^aGözlelenebilir sınırnın altında

Tablo 3. Gerçek örnek analizi (n: 3, pH: 7, elüent hacmi: 3.0 mL, adsorban miktarı: 20 mg, elüent konsantrasyonu 0,5M)

Örnek	Eklenen ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Çilek	GSA ^a
Kakao	14,6 \pm 3,1
Ispanak	GSA
Fındık	21,3 \pm 4,2

^aGözlenebilme sınırının altında

5.3.7. Standart referans madde analizi

Zn' nin tayini için NiO nanoçiçek yapıdaki adsorban kullanılarak geliştirilen KFME yönteminin doğruluğunu kanıtlamak için kullanılan bir diğer yöntem ise standart referans madde (SRM) analizidir. Bu tez çalışmasında, katı gıda örneklerinden domates (SRM) standart referans maddeleri kullanılmıştır. SRM için önce örnek hazırlama prosedürü gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 1' er gram domates yaprakları SRM tartılıp üzerlerine 9 mL HNO₃ ve 1 mL H₂O₂ ilave edilerek örnekler mikrodalga ısıtma ile çözünürleştirilmiştir. Daha sonra, pH 7'ye ayarlanan çözeltilere KFME metodu uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4' te sunulmuştur.

Tablo 4. SRM analizi (n: 3, pH: 7, elüent hacmi: 3.0 mL, adsorban miktarı: 20 mg, elüent konsantrasyonu 0,5M)

SRM	Bulunan değer ($\mu\text{g}/\text{g}$)	Referans değeri ($\mu\text{g}/\text{g}$)	Geri kazanım, %
SRM	30,2 \pm 0,2	30,9 \pm 0,7	98

5.3.8. Analitik performans kriterleri

Zn'nin gerçek örneklerde ayırma/zenginleştirme çalışması için geliştirilen KFME yönteminin, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, bağıl standart sapma, zenginleştirme faktörü gibi analitik performans değerleri belirlenmiştir. KFME metodu uygulanarak hazırlanan 7 paralel kör çözeltileri ölçüm sonuçlarına göre ve zenginleştirme faktörü hesaba katılarak gözlenebilme sınırı (3 x standart sapma: kalibrasyon grafiğinin eğimi) ve tayin sınırı (10 x standart sapma: kalibrasyon grafiğinin

eğimi sırasıyla 0,77 $\mu\text{g/L}$ (LOD), 2,56 $\mu\text{g/L}$ (LOQ) olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, 2,5 μg Zn örneğinin tekrarlı beş (n=5) ölçümüne göre bağıl standart sapma % 3,9 olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon doğrusu grafiğinden elde edilen denklem, $A = 185961C + 26672$ (A: Işın şiddeti, C: konsantrasyon) ve korelasyon katsayısı (R^2) 0,9957' dir.



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Eser elementlerin, matriks olarak adlandırılan örneğin temel veya major bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde derişimi ölçüm için yeterli olmadığından bu elementlere zenginleştirme yöntemi uygulanır. Böylelikle analit, bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınır ve deriştirilir. Zenginleştirme yöntemi ile tayini yapılan eser elementin derişimi arttırıldığından tayin kapasitesi arttırılmış olur.

Zenginleştirme yöntemleri eser elementin tayininde kullanılan, düşük analit derişime sahip analitlerin tayin edilebilmesinde ve analit matriks bileşenlerinden ayrılırken etkin olmasını sağlayan sıklıkla kullanılan metodlardan biridir. Bu çalışmada, Zn(II) iyonlarının gıda, çevresel ve atık su örneklerinden İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile analizi için NiO nanoçiçekleri kullanılarak katı faz mikroekstraksiyonu (KFME) zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen bu zenginleştirme yönteminde, optimum şartlar altında maksimum ekstraksiyon verimi elde edebilmek için; pH, adsorpsiyon-desorpsiyon süresi, örnek hacmin etkisi, matriks etkisi, adsorban miktarı gibi analitik parametreler incelenmiştir. Analitlerin kantitatif geri kazanma kriteri %95 geri kazanma değeri olarak kullanıldı. Geri kazanma değeri yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesi için ölçü olarak kullanıldı.

Ekstraksiyon yöntemleri için en önemli adımlardan biri matriks ortamı pH'ıdır. Bu amaçla, Zn, Pb, Cd, ve Cu gibi birden fazla elementi içeren model çözeltilere pH 3, 5, 6, 7, 8 ve 9 geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Şekil 6' de verilen sonuçlara göre, pH 7 sadece Zn için kantitatifdir. Bu da Zn için % 95'in üzerinde geri kazanımlar elde edildiği anlamına gelmektedir. Bu tez çalışmasında optimize edilen KFME yöntemi Pb, Cd, ve Cu için uygulanabilir değildir. Bu sonuç, yöntemin dezavantajı olarak düşünülebilir.

HNO₃ konsantrasyonu 0,5-2 M arasında çalışılmış olup Zn'nin en yüksek geri kazanıldığı konsantrasyon 0,5 M olarak belirlenmiştir. Şekil 7'de verilen sonuçlara göre bu konsantrasyonun üzerinde girişim etkisi olduğu düşünülebilir.

Adsorpsiyon- desorpsiyon etkisinin Zn geri kazanım etkisini incelemek için vortex ile model çözeltiler 1-7 dk arasında karıştırılmış ve adsorpsiyona ve desorpsiyona etkisi incelenmiştir. 5 dk karışma süresinde Zn kantitatif geri kazanımı için yeterli olmuştur.

Örnek hacminin geri kazanma üzerindeki etkisini incelemek için farklı hacimlerde 5-40 mL arasında örnek hacminin geri kazanım değerine etkisi incelenmiş olup 30 ml'den sonra geri kazanımlar düşmeye başlamıştır. En yüksek geri kazanım oranının 30 ml hacim değerinde gözlemlendiği Şekil 10'da gösterilmiştir. Ayrıca, girişim etkisi yapabilecek bazı inorganik türlerin yöntemin seçiciliği üzerinde etkisi incelenmiştir. Tablo 1' deki sonuçlara göre, %90' ın üzerinde hesaplanan geri kazanım değerleri yöntemin bu iyonların varlığında başarı ile uygulandığını göstermiştir.

Zn iyonunun gözlenebilme sınır tayinleri için 7 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 3 ml'ye tamamlandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını baz alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. LOD değeri 0,77 µg/L ve LOQ değeri 2,56 µg/L olarak hesaplanmıştır. Oldukça düşük gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerleri elde edilmiştir.

Yöntemin doğruluğunun kanıtı için atık suya, çeşme suyuna ekleme çalışmaları ve SRM analizleri yapıldı. Ayrıca, KFME yöntemi çilek, ıspanak, fındık ve kakao gibi gıdalarda Zn'nin ayırma/zenginleştirme çalışmalarında kullanıldı. Tablo 2 ve tablo 3 de verilen sonuçlara göre yöntemin gerçek örneklerle başarı ile uygulandığı anlaşılmaktadır. NiO nanomalzemenin karakterizasyonunun Bölüm 5.2. de sonuçları verilmiştir. Literatür ile uyumlu yapı aydınlatması gerçekleştirilmiş ve ayrıca 50,3608 m²/g olarak ölçülen değer literatürde yer alan diğer nanoçiçek yapılara göre oldukça geniş yüzey alana sahiptir (Zhang vd., 2023; Mohan vd., 2023; Chakraborty vd., 2023; Liv d., 2022; Çelik vd., 2020). Son olarak, geliştirilen KFME yöntemiyle çinkonun gıda ve su örneklerinden ayırma/zenginleştirme çalışması literatürde yer alan diğer ekstraksiyon yöntemleriyle karşılaştırılmıştır. Tablo 5' de verilen değerlere göre, bu tez çalışmasında hesaplanan LOD ve LOQ değeri literatürdeki diğer çalışmalara göre oldukça düşüktür. Ayrıca, %90- 102 arasında yüksek geri kazanımlar elde edilmiştir.

Tablo 5. Zn(II) ayırma/zenginleştirilmesi için literatürde yer alan diğer katı faz ekstraksiyon çalışmaları ile karşılaştırılması

Ekstraksiyon Metodu	Analitik yöntem	Adsorban miktarı	LOD ^a	ZFb	Geri kazanım	Örnek	Kaynak
Derin ötektik çözücü temelli sıvı faz mikroekstraksiyonu	FAAS	-	1.542 µg/Kg	20	92.49-98.93	Süt,yağ,balık	Elahi vd., 2022
Katı faz mikroekstraksiyonu	AAS	60 mg	-	-	97.7-98.6	Et, tavuk	Vojoudi vd., 2018
Hava destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi	FAAS	-	0.12 µg L ⁻¹	24,8	88-104	Yüzey suyu, çeşme suyu, meyve suyu	Goudo vd., 2019
Katı faz mikroekstraksiyonu	ETAAS	-	0.06 ng mL ⁻¹	325	90-98	Su örnekleri	Zawisza vd., 2016
Katı faz mikroekstraksiyonu	FAAS	30 mg	0.001 µg mL ⁻¹	100	97.1-105	Süt,patates, su örnekleri,pirin ç,çay	Roushani vd., 2015
Katı faz mikroekstraksiyonu	ICP-OES	20mg	0,77 µg.L ⁻¹	10	90-102	Çeşme suyu, atık su, çilek, kakao, ıspanak,	Bu çalışma

KAYNAKÇA

- Arce, S., Cerutti, S., Olsina, R., Gomez, M. R., & Martnez, L. D. (2008). *Trace element profile of a wild edible mushroom (Suillus granulatus)*. *Journal of AOAC International*, 91(4), 853-857.
- Arthur, C. L., Pawliszyn, J. (1990). *Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers*. *Analytical chemistry*, (62): 2145-2148.
- Asati A, Pichhode M, Nikhil K.(2006) *Effect of heavy metals on plants: an overview*. International J. of Application or Innovation in Engineering & Management. 2006;5:2319-4847.
- Asri FÖ, Sönmez F. (2006). *Ağır metal toksisitesinin bitki metabolizması üzerine etkileri*. *Derim*. 2006;23(2):36-45.
- Aydın, E. S., Zaman, B. T., Bozyiğit, G. D., Bakırdere, S. (2023). *Analytical application of flower-shaped nickel nanomaterial for the preconcentration of manganese in domestic wastewater samples*. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(11), 1358.
- Ayrancı, E., & Duman, O. (2004). *Binding of lead ion to bovine serum albumin studied by ion selective electrode*. *Protein and Peptide Letters*, 11(4), 331-337.
- Boss-Kenneth J., Charles B., Fredeen, perkin elmer. (1997). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*.
- Braz J. (2005). *Copper in plants* *Brazilian Journal of Plant Physiology*. 2005;17:145-146.
- Celep Ş. and Koç E. (2008). "Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları," Ç.Ü. Fen Bilim. Enstitüsü, vol. 17, no. 7, pp. 43–52.
- Celik, C., Ildiz, N., & Ocsoy, I. (2020). *Building block and rapid synthesis of catecholamines-inorganic nanoflowers with their peroxidase-mimicking and antimicrobial activities*. *Scientific reports*, 10(1), 2903.
- Chakraborty, B., & Bhattacharyya, P. (2023). *December. Ppb-level NH 3 Sensing Utilizing MoS 2 Nanoflowers Towards Developing Exhaled-Breath based Point-of-Care Diagnosis of Chronic Kidney Diseases*. In 2023 8th International Conference on Computers and Devices for Communication (CODEC) (pp. 1-2). IEEE.
- Çiçek, A., Koparal, A. S., Aslan, A., Yazici, K. E. N. A. N. (2007). *Accumulation of heavy metals from motor vehicles in transplanted lichens in an urban area*. *Communications in soil science and plant analysis*, (39): 168- 176.
- Dugheri S., Mucci N., Bonari A., Marrubini G., Cappelli G., Ubiali D., Campagna M., Montalti M., and Arcangeli G.,(2019). *Liquid Phase Microextraction Techniques Combined with Chromatography Analysis: A Review* Received: 03 April 2019; accepted: 19 April 2019

- Dunand VF, Epron D, Sossé AB, Badot PM. (2002). *Effects of copper on growth and on photosynthesis of mature and expanding leaves in cucumber plants*. Plant Science. 2002;163:53-58.
- Duran, A., Tuzen, M., & Soylak, M. (2013). *Evaluation of metal concentrations in food packaging materials: relation to human health*. Atomic Spectroscopy, 34(3), 99-103.
- Dutra, R. L., Maltez, H. F., & Carasek, E. (2006). *Development of an on-line preconcentration system for zinc determination in biological samples*. Talanta, 69(2), 488-493.
- Escudero, L. A., Martinez, L. D., Salonia, J. A., & Gasquez, J. A. (2010). *Determination of Zn (II) in natural waters by ICP-OES with on-line preconcentration using a simple solid phase extraction system*. Microchemical Journal, 95(2), 164-168.
- G. Sharma, N. D. Jasuja, M. Kumar, and M. I. Ali, (2015). "Biological synthesis of silver nanoparticles by cell-free extract of spirulina platensis," J. Nanotechnol., vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/132675.
- Gokce, S., Hol, A., & Ersin, E. (2023). *Determination of cobalt (II), copper (II), lead (II), and zinc (II) with preconcentration by 8-hydroxyquinoline-coated magnetic nanoparticles (MNPs) and microinjection sampling-flame atomic absorption spectrometry (MIS-FAAS)*. Analytical Letters, 56(11), 1784-1802.
- Goldstain, A., (1997). *Handbook of Nanophase Materials*, Marcel Dekker Inc, New York.
- Golgoli, T., Ghanemi, K., & Buazar, F. (2024). *Cysteine-functionalized selenium nanoparticles for efficient extraction and preconcentration of cadmium, copper, lead, and zinc ions from environmental water samples*. Journal of Molecular Liquids, 393, 123680.
- Güven, O., (2022). *Bakır(Cu) Nanoçiçeklerinin Yeşil Sentez Yöntemi Kullanılarak Sentezlenmesi, Antimikrobiyal ve Antioksidan Aktivitesinin Belirlenmesi*, [Yüksek Lisans Tezi, Hacı Bektaş Veli Üniversitesi]
- Han, W., Shou, J., Zhu, S., Tu, X., Chen, Y., Sun, C., ... & Zheng, H. (2024). *Efficient electron transport between NiO/Fe₂O₃ by loading amorphous carbon improves photocatalytic degradation property*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 12(1), 111667.
- Haq, H. U., Elik, A., Isci, G., Ekici, M., Gürsoy, N., Boczkaj, G., & Altunay, N. (2024). *Development of a vortex-assisted switchable-hydrophilicity solvent-based liquid phase microextraction for fast and reliable extraction of Zn (II), Fe (II), Pb (II), and Cd (II) from various baby food products*. Food Chemistry, 139024.
- Hawkes, S. J. (1997). *What is a heavy metal*. Journal of chemical education, (74): 1374. 14.
- Hernberg, S. (2000). *Lead poisoning in a historical perspective*. American journal of industrial medicine, 38(3), 244-254.
- Hisaindee, S., Zahid, O., Meetani, M. A., & Graham, J. (2012). *Fluorescent studies of salicylaldehyde and other related carbonyl compounds for the selective and sensitive detection of zinc (II) ions in aqueous solution*. Journal of fluorescence, 22, 677-683.

- Iravani S. , Korbekandi H. , Mirmohammadi S. V, and Zolfaghari B. , “*Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods,*” Res. Pharm. Sci., vol. 9, no. 6, pp. 385–406, 2014.
- Kabala C. , Singh BR.(2001). *Fractionation and Mobility of Copper, Lead, and Zinc in Soil Profiles in the Vicinity of a Copper Smelter.* Journal of Environmental Quality. 2001;30:485-492.
- Kahvecioğlu Ö. , Kartal G. , Güven A. , Timur S. (2003). *Metallerin çevresel etkileri-I.* Metalurji Dergisi 2003;136:47-53.
- Karademir M, Toker MC. (1995).*Ankara'nın Bazı Kavşaklarında Yetişen Çim ve Bitkilerde Egzoz Gazlarından Gelen Kurşun Birikimi.* II. Ul. Ekoloji ve Çevre Kirliliği. Ank.: 1995. p. 699-711.
- Karatepe, A., (2006). *Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi,* [Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi] Yüksek Öğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No: 177689)
- Kargozar S. and Mozafari M. (2018). “*Nanotechnology and Nanomedicine: Start small, think big,*” Mater. Today Proc., vol. 5, no. 7, pp. 15492–15500, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.04.155.
- Karimi, H., & Ghaedi, M. (2008). *Investigation of seasonal physical and chemical fluctuations of the Bouyer Ahmad springs.*
- Kaur, S., Walia, T. P. S., & Mahajan, R. K. (2008). *Comparative studies of zinc, cadmium, lead and copper on economically viable adsorbents.* Journal of Environmental engineering and Science, 7(1), 83-90.
- Kazi, T. G., Jalbani, N., Kazi, N., Jamali, M. K., Arain, M. B., Afridi, H. I., ... & Pirzado, Z. (2008). *Evaluation of toxic metals in blood and urine samples of chronic renal failure patients, before and after dialysis.* Renal Failure, 30(7), 737-745.
- Kestane, F. (2020). *Katı faz Mikroekstraksiyonu ile Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Ayrılması-Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini,* [Yüksek lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi] Yüksek Öğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No: 624384)
- Li, C. Y., Lv, S. W., Yang, L., Wang, J., Liu, J. M., & Wang, S. (2022). *Facile preparation of uniform-sized covalent organic framework nanoflowers as versatile sample-pretreatment platforms for sensitive and specific determination of hazardous substances.* Journal of Hazardous Materials, 438, 129566.
- Li, Z., Xiang, Y., & Tong, A. (2008). Ratiometric chemosensor for fluorescent determination of Zn²⁺ in aqueous ethanol. *Analytica chimica acta*, 619(1), 75-80.
- Liveri, V. T.,(2006). *Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems,* Springer Science+Business Media, Inc., New York.
- Menon S., R. S., and V. K. S. (2017). “*A review on biogenic synthesis of gold nanoparticles, characterization, and its applications,*” Resour. Technol., vol. 3, no. 4, pp. 516–527, 2017, doi: 10.1016/j.refit.2017.08.002.
- Miller, J. C., Serrato, R., Represas- Cardenas, J. M. and Kundahl, G., 2004. The

- Mohan, V. V., Mohan, M., & Rakhi, R. B. (2023). *High performance supercapacitors based on WS₂ nanoflower electrodes with commercial-level mass-loading*. *Surfaces and Interfaces*, 42, 103496.
- Moore, M.N. (2006). *Do Nanoparticles Present Ecotoxicological Risks for the Health of the Aquatic Environment?*. *Environmental International*. 32:967–976.
- Naghizadeh, M., Taher, M. A., Behzadi, M., & Moghaddam, F. H. (2015). *Simultaneous preconcentration of bismuth and lead ions on modified magnetic core-shell nanoparticles and their determination by ETAAS*. *Chemical Engineering Journal*, 281, 444-452.
- Nouvelle Flore de (1963). *l'Algerie et des R6gions D6sertiques Meridionales, Tome I, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 282*
- Okcu M, Tozlu E, Kumlay AM, Pehlivan M. (2009). *Ağır Metallerin Bitkiler Üzerine Etkileri*. *Alnteri Zirai Bilimler Dergisi*. 2009; 17(2): 14-26.
- Ozalp, O., & Soylak, M. (2023). *Ag modified ZnO nanoflowers for the dispersive micro-solid-phase extraction of lead (II) from food and water samples prior to its detection with high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry*. *Talanta*, 253, 124082.
- Ozdemir, S., Kılınç, E., Şen, F., & Soylak, M. (2021). *Development of Armillae mellea immobilized nanodiamond for the preconcentrations of Cr (III), Hg (II) and Zn (II)*. *Analytical Biochemistry*, 617, 114122.
- Ozkutlu, F. (2008). *Determination of cadmium and trace elements in some spices cultivated in Turkey*. *Asian Journal of Chemistry*, 20(2), 1081.
- Panahi, H. A., Karimi, M., Moniri, E., & Soudi, H. (2008). *Development of a sensitive spectrophotometric method for determination of copper*. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2(10), 096-099.
- Peksen, A., Yakupoglu, G., & Kibar, B. (2008). *Some chemical components of Lactarius pyragalus from diverse locations*. *Asian Journal of Chemistry*, 20(4), 3109.
- Powell J.J., Burden T.J., Thompson R.P.H. (1998). *In vitro mineral availability from digested tea: a rich dietary source of manganese*. *Analyst* 1998;123:1721 – 4. Quezel, R.P., Santa, S.1963.
- Rao, C.N. R. Müller, A. Cheetham, A. K. (2005). *The Chemistry of Nanomaterials Volume 1*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- Roushani, M., Abbasi, S., Khani, H., & Sahraei, R. (2015). *Synthesis and application of ion-imprinted polymer nanoparticles for the extraction and preconcentration of zinc ions*. *Food Chemistry*, 173, 266-273.
- Saka E. and Gülel G. T. (2015). “*Gıda Endüstrisinde Nanoteknoloji Uygulamaları*,” *Etlik Vet. Mikrobiyoloji Derg.*, vol. 26, no. 2, pp. 52–57, doi: 10.35864/evmd.513387.
- Schrader, E. (2000). *Equivalence of St John’s wort extract (Ze 117) and fluoxetine: a randomized, controlled study in mild/moderate depression*. *International Clinical Psychopharmacology* 5, 61.
- Seiler, H., Sigel, A., Sigel, H. (1994). *In Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York.

- Shamsipur, M., Zahedi, M. M., De Filippo, G., & Lippolis, V. (2011). *Development of a novel flow injection liquid–liquid microextraction method for the on-line separation and preconcentration for determination of zinc (II) using 5-(8-hydroxy-2-quinolinylmethyl)-2, 8-dithia-5-aza-2, 6-pyridinophane as a sensitive and selective fluorescent chemosensor*. *Talanta*, 85(1), 687-693.
- Sharifi V., Abbasi A., Nosrati A., (2015). *Application of hollow fiber liquid phase microextraction and dispersive liquid-liquid microextraction techniques in analytical toxicology*. Copyright © 2015, Food and Drug Administration, Taiwan. Published by Elsevier Taiwan LLC. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).
- Sharifi V., Abbasi A., Nosrati A., (2016). *Application of hollow fiber liquid phase microextraction and dispersive liquid-liquid microextraction techniques in analytical toxicology*. *Journal of Food and Drug Analysis* 24 (2016) 264 e276.
- Shende P. , Kasture P. and Gaud R. S. (2018). “*Nanoflowers: the future trend of nanotechnology for multi-applications,*” *Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol.*, vol. 46, no. S1, pp. S413–S422, doi: 10.1080/21691401.2018.1428812.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1999). ‘*Analitik kimya 2,cilt., Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H. Bilim Yayıncılık, Ankara.*
- Skoog, D., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1998). ‘*Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H. Bilim Yayıncılık,Ankara, 230-251.*
- Soylak, M., & Ercan, O. (2009). *Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes*. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1527-1531.
- Soylak, M., Unsal, Y.E., Yılmaz, E., Tuzen, M., 2011. *Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction*. *Food and Chemical Toxicology*, 49: 1796–1799.
- Stein, G, M., Pfuller, U., Schietzel, M.(1999). *Viscotoxin-Free Aqueous Extracts from European Mistletoe (Viscum album L.) Stimulate Activity of Human Granulocytes*, *Anticancer Research*, 19: 2925-2928.
- Şener, Ş., Davraz, A., Karagüzel, R., (2010). *Eğirdir Gölü Dip Sedimanlarında Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması*, 63, *Türkiye Jeoloji Kurultayı*, 5-9 Nisan 2010, 270-271.
- T. A. Saleh, (2020). *Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities*, *Environ. Technol. Innov.*, vol. 20, no. 101067, p. 16, Nov. doi: 10.1016/j.eti.2020.101067.
- Tuzen, M., Soyлак, M. (2009). *Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations*. *Journal of hazardous materials*, (162): 724-729. 15.
- Vaillant N, Monnet F, Hitmi A, Sallanon H, Coudret A. (2005). *Comparative study of responses in four Datura species to a zinc stress*. *Chemosphere*. 2005;59:1005-1013.

- Vaillant N, Monnet F, Hitmi A, Sallanon H, Coudret A. (2005). *Comparative study of responses in four Datura species to a zinc stress*. Chemosphere. 2005;59:1005-1013.
- Vojoudi, H., Badiei, A., Amiri, A., Banaei, A., Ziarani, G. M., & Schenk-Joß, K. (2018). *Pre-concentration of Zn (II) ions from aqueous solutions using mesoporous pyridine-enrobed magnetite nanostructures*. Food chemistry, 257, 189-195.
- Wei, Y., Yang, R., Yu, X. Y., Wang, L., Liu, J. H., & Huang, X. J. (2012). *Stripping voltammetry study of ultra-trace toxic metal ions on highly selectively adsorptive porous magnesium oxide nanoflowers*. Analyst, 137(9), 2183-2191.
- Yilmaz, E., Ocsoy, I., Ozdemir, N., & Soylak, M. (2016). *Bovine serum albumin-Cu (II) hybrid nanoflowers: An effective adsorbent for solid phase extraction and slurry sampling flame atomic absorption spectrometric analysis of cadmium and lead in water, hair, food and cigarette samples*. Analytica Chimica Acta, 906, 110-117.
- Zawisza, B., Baranik, A., Malicka, E., Talik, E., & Sitko, R. (2016). *Preconcentration of Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) and Pb (II) with ethylenediamine-modified graphene oxide*. Microchimica Acta, 183, 231-240.
- Zendehdel, A. A., Sorouraddin, S. M., & Farajzadeh, M. A. (2024). *Development of salt-induced homogeneous liquid-liquid extraction using a deep eutectic solvent performed in a narrow-bore tube for the extraction of Zn (ii), Cu (ii), and Cd (ii) ions from honey samples*. Analytical Methods, 16(11), 1593-1602.
- Zhang, N., Gao, J., Huang, C., Liu, W., Tong, P., & Zhang, L. (2016). *In situ hydrothermal growth of ZnO/g-C₃N₄ nanoflowers coated solid-phase microextraction fibers coupled with GC-MS for determination of pesticides residues*. Analytica Chimica Acta, 934, 122-131.
- Zhang, S., Li, J., Han, L., Zhang, B., Wang, Y., & Zhang, Z. (2023). *Preparation of porous NiO/In₂O₃ nanoflower-like composites and their dual selectivity for CO/CH₄*. Materials Research Bulletin, 165, 112332.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Dilek Topaloğlu
Uyruğu : T.C.

EĞİTİM

Derece	Adı	Bitirme Yılı
Üniversite	: Harran Üniversitesi	2016
Yüksek Lisans	: Hasan Kalyoncu Üniversitesi	2024
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2022 -	Gaziantep Organize Sanayi Bölge Müdürlüğü	Çevre Mühendisi

UZMANLIK ALANI: Yakma Tesisi Uzmanı

YABANCI DİLLER: Orta Seviye İngilizce

YAYINLAR: Topaloğlu D., Kızıllı N., Beydağı B., Erbilgin D., Başaran E., Yola M., Uzman F., Soylak M. (2024). *Çevresel Su ve Gıda Örneklerindeki Çinkonun Tayini için NiO Nanoçiçek Temelli Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi Geliştirilmesi*, 3. Uluslararası Malzeme Mühendisliği ve İleri İmalat Teknolojileri Kongresi (IMEAMTC'24) kongre kitabı” ISBN: 978-625-6471-21-4