



T.C.

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**YENİ BİR MANYETİK POLİLİNOLEİK ASİT-POLİSTİREN-
PDMS BLOK KOPOLİMERİ KULLANILARAK YÖRÜNGE
ÇALKALAYICI DESTEKLİ MANYETİK KATI FAZ
EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE ÇEŞİTLİ SU VE GIDA
ÖRNEKLERİNDE KURŞUNUN EKSTRAKSİYONU, ÖN-
DERİŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sefa YILMAZ

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TÜZEN

TOKAT- 2024



Bu tez çalışması Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 2023/42 nolu proje ile desteklenmiştir.

ETİK SÖZLEŞME

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Mustafa TÜZEN danışmanlığında hazırlamış olduğum “**Yeni Bir Manyetik Polilinoleik Asit-Polistiren-PDMS Blok Kopolimeri Kullanılarak Yörünge Çalkalayıcı Destekli Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemiyle Çeşitli Su ve Gıda Örneklerinde Kurşunun Ekstraksiyonu, Ön-Deriştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini**” adlı Yüksek Lisans tezinin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

01/07/2024

Sefa YILMAZ

JÜRİ KABUL VE ONAY

Sefa YILMAZ tarafından hazırlanan “**Yeni Bir Manyetik Polilinoleik Asit-Polistiren-PDMS Blok Kopolimeri Kullanılarak Yörünge Çalkalayıcı Destekli Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemiyle Çeşitli Su ve Gıda Örneklerinde Kurşunun Ekstraksiyonu, Ön-Deriştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 01.07.2024 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı ’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmzası

Üye (Başkan): Prof. Dr. Mustafa TÜZEN

Üye : Prof. Dr. Demirhan ÇITAK

Üye : Prof. Dr. Nail ALTUNAY

ONAY

...../...../.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim sırasında rehber olan Sayın Prof. Dr. Mustafa TÜZEN 'e, bilgi ve deneyim paylaşımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Demirhan ÇITAK 'a, Polilinoleik Asit-Polistiren-PDMS Blok Kopolimerini sentezleyen Sayın Prof. Dr. Baki HAZER 'e, 2023/42 nolu proje ile bu tez çalışmasını destekleyen Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna, maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.



ÖZET

YENİ BİR MANYETİK POLİLİNOLEİK ASİT-POLİSTİREN-PDMS BLOK KOPOLİMERİ KULLANILARAK YÖRÜNGE ÇALKALAYICI DESTEKLİ MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE ÇEŞİTLİ SU VE GIDA ÖRNEKLERİNDE KURŞUNUN EKSTRAKSİYONU, ÖN-DERİŞTİRİLMESİ VE ALEVİLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

Sefa YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa TÜZEN

Temmuz 2024, xiii + 57 sayfa

Bu çalışmanın amacı, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile kurşun tayini için pratik bir yörünge çalkalayıcı destekli manyetik katı faz ekstraksiyon (YÇD-MKFE) yöntemi geliştirmektir. Yeni bir manyetik PSt-PLina-PDMS hidrofobik aşırı kopolimeri sentezlendi, NMR, FT-IR, SEM-EDX, DSC, TGA, BET analizleri ile karakterize edildi ve Pb (II) 'nin ekstraksiyonu için demir oksit nanopartikülleri ile kaplanarak manyetik nanokompozit adsorbent üretildi. pH, adsorbent miktarı, numune hacmi, çalkalama süresi vb. gibi çeşitli analitik parametreler optimize edildi. Farklı parametrelerin incelenmesi için deney tasarımı yöntemleri kullanıldı. Optimum çalışma koşulunda doğrusal aralık $1.7-84 \mu\text{g L}^{-1}$ bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırı (TS) sırasıyla $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, $1.7 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Gün içi ve günler arası bağıl standart sapma (%BSS), geliştirme faktörü (GF) ve adsorbent kapasitesi sırasıyla %1.9, %3.3, 166.7, 50 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. YÇD-MKFE yöntemi, doğruluk açısından kereviz (NCS ZC73032), mantar tozu (CS-M-3) ve LGC-6010 (Hard drinking water) sertifikalı referans malzemeleriyle test edilmiştir. Geliştirilen yöntem çeşitli sıvı ve katı gıda numunelerine başarıyla uygulandı. Geliştirilen YÇD-MKFE yönteminin seçici, duyarlı, düşük GS, TS ve BSS, yüksek ön deriştirme faktörü (ÖDF) ve geliştirme faktörü (GF) gibi bazı önemli özelliklere sahip olduğu kanaatine varıldı.

Anahtar Kelimeler: Kurşun, Yörünge Çalkalayıcı Destekli Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, Manyetik Nanokompozit, Deney Tasarımı

ABSTRACT

EXTRACTION, PRE-CONCENTRATION OF LEAD IN VARIOUS WATER AND FOOD SAMPLES BY ORBIT SHAKER-ASSISTED MAGNETIC SOLID PHASE EXTRACTION METHOD USING A NEW MAGNETIC POLYLINOLEIC ACID-POLYSTYRENE-PDMS BLOCK COPOLYMER WITH FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETTER DETERMINATION

Sefa YILMAZ

MASTER'S THESIS

TOKAT GAZİOSMANPAŞA UNIVERSITY GRADUATE EDUCATION
INSTITUTE

Advisor: Prof. Dr. Mustafa TÜZEN

July 2024, xiii + 57 pages

The aim of this study is to develop a practical orbital shaker-assisted dispersive magnetic solid phase extraction (OSA-MSPE) method for the determination of lead by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). A new magnetic PSt-PLina-PDMS hydrophobic graft copolymer was synthesized, characterized by NMR, FT-IR, SEM-EDX, DSC, TGA, BET analyses, and magnetic nanocomposite adsorbent was produced by coating with iron oxide nanoparticles for the extraction of Pb (II). Various analytical parameters such as pH, amount of adsorbent, sample volume, shaking time, etc. were optimized. Design of experiment was used to examine different parameters. The linear range at the optimum operating condition was 1.7–84 $\mu\text{g L}^{-1}$. The detection limit (LOD) and limit of quantification (LOQ) were 0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1.7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. Intraday and interday relative standard deviation (RSD%), enhancement factor (EF) and adsorbent capacity were found to be 1.9%, 3.3%, 166.7, 50 mg g^{-1} , respectively. The OSA-MSPE method was tested for accuracy with certified reference materials celery (NCS ZC73032), mushroom powder (CS-M-3) and LGC-6010 (Hard drinking water). The developed method was successfully applied to various liquid and solid food samples. It was concluded that the developed OSA-MSPE method has some important features such as selective, sensitive, low LOD, LOQ and RSD, high preconcentration factor (PF) and enhancement factor (EF).

Keywords: Lead, Orbital Shaker-Assisted Magnetic Solid Phase Extraction, Flame Atomic Absorption Spectrometry, Magnetic Nanocomposite, Design of Experiment

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ETİK SÖZLEŞME SAYFASI.....	i
JÜRİ KABUL VE ONAY	ii
ÖNSÖZ/TEŞEKKÜR	iii
ÖZET (TÜRKÇE).....	iv
ABSTRACT (İNGİLİZCE).....	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. Eser Elementler	6
2.2. Kurşun (Pb)	6
2.2.1. Kurşunun toksisitesi	7
2.2.2. Kurşunun tayini için yapılan bazı çalışmalar	8
2.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon	11
2.4. Deney Tasarımı	12
2.4.1. Faktöriyel tasarım	13
2.4.2. Yanıt yüzeyi tasarımı	13
2.4.2.1. Merkezi kompozit tasarım.....	14
2.5. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	14
2.5.1. Dış standart kalibrasyonu	15
2.5.2. İç standart yöntemi.....	15
2.5.3. Standart ilave yöntemi.....	16
2.6. Analitik Performans Ölçütleri	16
2.6.1. Doğruluk	16
2.6.2. Kesinlik	17
2.6.3. Duyarlık	17
2.6.4. Gözlenebilme sınırı	18
2.6.5. Tayin sınırı	18
2.6.6. Çalışma aralığı (doğrusallık).....	19
2.6.7. Seçicilik.....	19
2.6.8. Sağlamlık	19

2.6.9. Validasyon	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM	20
3.1. Kullanılan Cihazlar	20
3.1.1. Saf su cihazı	20
3.1.2. Analitik terazi.....	20
3.1.3. pH metre.....	20
3.1.4. Yörünge çalkalayıcı	20
3.1.5. Isıticılı manyetik karıştırıcı	20
3.1.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	20
3.1.7. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS).....	21
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
3.3. Adsorbentin Hazırlanması.....	21
3.3.1. PoliLinoleik asit-polistiren aşı kopolimerinin (PSt-PLina) sentezi.....	21
3.3.2. PoliLinoleik asit-polistiren-polidimetilsiloksan (PSt-PLina-PDMS) aşı kopolimerinin hazırlanması	22
3.3.3. Manyetik PSt-PLina-PDMS kompozit adsorbentinin hazırlanması.....	23
3.4. Adsorbent Karakterizasyonu	24
3.5. Adsorbent Kapasitesi	27
3.6. Desorpsiyon Çözeltisi ve Zamanının Optimizasyonu.....	27
3.7. YÇD-MKFE Yönteminin Çoklu Faktörlerinin Deney Tasarımı ile Planlanması ve Optimizasyonu	28
3.8. YÇD-MKFE Yönteminin Uygulanması	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1. YÇD-MKFE Yönteminin Optimizasyonu İçin Deney Tasarımı Kullanımı	30
4.2. Yanıt Yüzey Tasarımı ile Üretilen Merkezi Kompozit Tasarım Çıktısının Optimizasyonda Kullanılması	33
4.3. Seçicilik.....	37
4.4. Analitik Verimlilik.....	38
4.5. Sıvı ve Katı Gıda Numunelerine Uygulama	39
4.6. Yöntemin Literatürdeki Çalışmalarla Karşılaştırılması	43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	45
6. KAYNAKÇA	46
7. EKLER.....	51
Ek 1. Çalışma Esnasında Sık Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı.....	56
Ek 2. Yazarın Özgeçmişi.....	57

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo No	Sayfa
Tablo 4.1. PBD verileri	30
Tablo 4.2. ANOVA verileri.....	35
Tablo 4.3. Matris iyonlarının tolerans limitlerinde kurşun geri kazanım yüzdeleri....	37
Tablo 4.4. Pb (II) için YÇD-MKFE yönteminin analitik verimlilik verileri	39
Tablo 4.5. Sertifikalı referans maddelerine ilişkin sonuçlar.....	40
Tablo 4.6. YÇD-MKFE yönteminin katı gıda numunelerine uygulanma çıktıları.....	41
Tablo 4.7. YÇD-MKFE yönteminin sıvı gıda numunelerine uygulanma bulguları.....	42
Tablo 4.8. YÇD-MKFE yönteminin daha önce bildirilen çalışmalarla karşılaştırılması..	44

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil No	Sayfa
Şekil 3.1. PSt-PLina-PDMS aşı kopolimerinin yapısı	23
Şekil 3.2. PSt-Plina-PDMS blok kopolimerinin FTIR spektrumu.....	24
Şekil 3.3. PSt-Plina-PDMS blok kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu	24
Şekil 3.4. PSt-Plina-PDMS blok kopolimerinin DSC eğrisi	25
Şekil 3.5. PSt-Plina-PDMS blok kopolimerinin TGA/DTG eğrileri.....	25
Şekil 3.6. Manyetik PSt-PLina-PDMS SEM-EDX analizi: (a) PSt-PLina-PDMS SEM resmi, (b) manyetik PSt-PLina-PDMS'nin SEM resmi, (c) manyetik PSt-PLina-PDMS EDX grafiği	26
Şekil 3.7. YÇD-MKFE yönteminin uygulaması	29
Şekil 4.1. a) Standartlaştırılmış etkilerin Pareto grafiği, b) Geri kazanım yüzdesi için artık grafikleri, c) Geri kazanım yüzdesi için ana etki grafiği	31
Şekil 4.2. Pb'nin geri kazanım yüzdesi için etkileşim grafiği	33
Şekil 4.3. Yanıt grafikleri (3D) - a) pH ve adsorbent miktarı, b) pH ve çalkalama süresi, c) pH ve numune hacmi, d) adsorbent miktarı ve çalkalama süresi	36
Şekil 4.4. Pb için % Geri kazanımın kontur grafiği (a, b, c, d).....	36

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

Kısaltmalar	Açıklama
^1H NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
Adj MS	Düzeltilmiş Ortalama Kare
Adj SS	Düzeltilmiş Kareler Toplamı
ANOVA	Varyans Analizi
BBD	Box Behnken Tasarım
BET	Brunauer-Emmett-Teller Analizi
CCD	Merkezi Kompozit Tasarım
CP	Bulutlanma Noktası
DF	Serbestlik Derecesi
DM	Doehlert Matriksi
DONP	Demir Oksit Nanopartikülleri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
dSP μ E	Dağılımlı Katı Faz Mikro Ekstraksiyon
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
EDX	Enerji Dağılım Xışını Spektrometresi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GF	Geliştirme Faktörü
GF-AAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GS	Gözlenebilme Sınırı

ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP-OES	Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LOF	Lack of fit
LPE	Sıvı Faz Ekstraksiyon
LPME	Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyonu
MNK	Manyetik Nanokompozit
MNP	Manyetik Nanopartikül
MSPE	Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon
ÖDF	Ön Deriştirme Faktörü
PBD	Plackett-Burman Tasarımı
PMNK	Polimerik Manyetik Nanokompozit
PSt-PLina-PDMS	Polilinoleik Asit – Polistiren - Poldimetilsiloksan
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPE	Katı Faz Ekstraksiyonu
SPME	Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu
SQT-FAAS	Oluklu Kuvars Tüp-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
Td	Ayrışma Sıcaklığı
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
TS	Tayin Sınırı
YÇD-MKFE	Yörünge Çalkalayıcı Destekli Dağılımlı Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu
ZF	Zenginleştirme Faktörü

Simgeler

Açıklama

μg	Mikrogram
$\text{\AA}$	Ångström
Al	Alüminyum
As	Arsenik
Ca	Kalsiyum
cc	Santimetreküp
Cd	Kadmiyum
Cl	Klor
Co	Kobalt
CO_3	Karbonat
Cr	Krom
Cu	Bakır
F	Flor
Fe	Demir
g	Gram
I	İyot
K	Potasyum
kg	Kilogram
m	Metre
M	Molarite
Mg	Magnezyum
mg	Miligram
mL	Mililitre

Mn	Mangan
Na	Sodyum
ng	Nanogram
NH ₄	Amonyum
Ni	Nikel
NO ₃	Nitrat
O	Oksijen
°C	Santigrat Derece
P	Basınç
Pb	Kurşun
PO ₄	Fosfat
ppb	Milyarda Bir Kısım
ppm	Milyonda Bir Kısım
ppt	Trilyonda Bir Kısım
SO ₄	Sülfat
Zn	Çinko

1. GİRİŞ

Ağır metaller başta insanlar olmak üzere tüm canlıların yaşam alanlarında değişken miktarlarda bulunmaktadır ve canlılar için toksik etkileri olabilmektedir (Rehman ve ark., 2018, Duruibe ve ark., 2007). Ağır metaller çoğunlukla 5 g cm^{-3} ten daha büyük yoğunluğa sahip metaller olarak tanımlanır (Barakat, 2011). Günümüzde antropojenik faaliyetlerin artmasıyla ağır metallerin hava, toprak ve sudaki konsantrasyonu artmaktadır. Toprakta biriken ağır metaller bitkilere geçebilir ve besin olarak tüketildiklerinde insan ve hayvanlara da geçmesi mümkündür. Atmosfere salınan ağır metaller solunum yolu ile alınabilir. Su kaynaklarındaki ağır metaller doğrudan tüketim ile veya tarımsal sulama sonucu bitkilere nüfuz etmesiyle yine canlılara nüfuz edebilmektedir (Timothy & Williams, 2019).

Mn, Zn, Co, Ni ve Cu gibi bazı ağır metaller, canlı organizmaların daha düşük konsantrasyonlarda ihtiyaç duyduğu ve daha yüksek miktarlarda bulunması durumunda ise toksik etkilere neden olduğu bilinmektedir (Valko ve ark., 2005). Hg, Cr, Cd, Pb, Sn ve As gibi oldukça toksik ağır metaller (As, metaloit olmasına rağmen genel olarak ağır metal olarak sınıflandırılır), daha düşük konsantrasyonlarda bile insan sağlığını tehdit etmektedir (Bagal-Kestwal ve ark., 2008).

Ağır metal düzeyi sınırı aştığında mide, bağırsak, hematopoietik, böbrek ve sinir sistemi ile ilgili sağlık sorunlarına neden olabilir (Sayin, 2022). Ağır metaller canlı organizmasının işleyişinde aksaklıklara sebep olabilmektedir. Örneğin Cd, DNA, RNA ve proteinlerin biyosentezini inhibe ederek normal epitel hücrelerini kötü huylu hücrelere dönüştürüp kanserojen hale getirir. İnsanlarda Cd 'ye uzun süreli maruz kalma akciğer kanserine neden olur ve böbrekleri olumsuz etkiler (Mala ve ark., 2006). İnorganik arsenik kanserojen olarak bilinir. Düşük ila orta düzeyde As maruziyeti diyabete, karaciğer ve böbrek fonksiyon bozukluğuna ve nörolojik komplikasyonlara neden olur. Derinin As ye daha duyarlı olduğu kabul edilir ve kadınlarda dermatite neden olur; As 'nin cilt bozukluklarına neden olmasına erkeklerden daha yatkındırlar (Vahidnia ve ark., 2007). Deri lezyonları – keratoz, melanoz ve pigmentasyon As maruziyetinin karakteristik özelliğidir. Beyin aynı zamanda arsenik toksisitesinin hedef organlarından

biridir. Arsenik nörolojik komplikasyonlara neden olur. Uzun aksonlara ve duyu sinirlerine sahip nöronlar, kısa aksonlara ve motor sinirlere sahip nöronlara göre daha fazla etkilenir. Nöronların reaktif oksijen türlerini detoksifiye etme yetenekleri ve glutasyon üretimi azalır, buna bağlı olarak ağrı, ayak tabanlarında uyuşukluk ve parestezi meydana gelir (Mundey ve ark., 2013). Kurşuna yüksek miktarda maruz kalma insanlarda hipertansiyona ve kardiyovasküler hastalığa neden olur. Periferik damar, serebrovasküler ve iskemik koroner kalp hastalıkları gibi önemli rahatsızlıklara neden olur. Pb ayrıca insanların böbreklerine de zarar verir. İnsanlarda kurşun iki tür anemiye neden olur; kurşuna yüksek seviyede maruz kalma hemolitik anemiye neden olur ve kandaki kurşun seviyesi uzun süre yükseldiğinde Frank anemisine neden olur. Kurşun erkek ve kadınlarda üreme sistemini etkiler. Erkeklerde libidoyu azaltır, kromozomal hasara, testosteronda değişikliğe, spermatogenezde anormalliğe, kısırlığa, kadınlarda ise düşük, erken membran yırtılması, erken doğum ve kısırlığa neden olur (Vij & Dhundasi, 2009).

Ağır metallerin toksisitesi yalnızca elementlerin toplam miktarına değil çoğunlukla kimyasal türlerine de bağlıdır (Mester ve ark., 2001). Örnek olarak arseniği ele alırsak As (III) oldukça zehirlidir, arsin kolin ve arsin betain ise toksik değildir (Werner ve ark., 2018). Türleme analizi, kimyasal türlerin ayrımı ve tayinini içerir ve bir numunedeki bir veya daha fazla kimyasal türün miktarlarının tanımlanmasına ve/veya ölçülmesine yönelik analitik faaliyetleri ifade eder (Fytianos, 2001).

Son yıllarda, ağır metallerin tespiti ve türlendirilmesi için çeşitli yöntemler oluşturulmuştur; bunlar arasında endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) (Smirnova ve ark., 2021), endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) (Filipiak-Szok ve ark., 2015), alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) (Radulescu ve ark., 2010), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GF-AAS) (Nowka ve ark., 1999), vb. yer almaktadır. Bununla birlikte, gerçek numunelerdeki ağır metal konsantrasyonlarının düşük olması ve numune matrikslerinin karmaşıklığı göz önüne alındığında, analitleri ön-deriştirmek ve bunları numune matrikslerinden ayırmak için ölçümden önce uygun ön işlem adımı gerçekleştirilmelidir.

Sıvı faz ekstraksiyon (LPE) ve katı faz ekstraksiyonu (SPE), ağır metallerin ve türlerinin ekstraksiyonunda genel olarak kullanılan yöntemleridir (Roundhill ve ark., 2009, Tuzen ve ark., 2005). Bununla birlikte, LPE büyük miktarda organik çözücü tüketerek çevreye ve deneycilere zarar verirken, SPE zaman alıcı ve çoklu prosedürlere ihtiyaç duymaktadır (Sarafraz-Yazdi & Amiri, 2010).

Yukarıda belirtilen dezavantajların önüne geçebilmek amacıyla mikro ekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiştir. Mikro ekstraksiyon yöntemlerinin çevre dostu, ekonomik, hızlı, seçici, yüksek ön-deriştirme faktörüne sahip olması, otomasyona uygun olması gibi önemli avantajları vardır (Song & Huang, 2022). Tipik olarak mikro ekstraksiyon teknikleri, solvent bazlı sıvı faz mikro ekstraksiyonu (LPME) ve adsorbent bazlı katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME) içerir.

Yörünge çalkalayıcı destekli dağılımlı manyetik katı faz ekstraksiyonu (YÇD-MKFE), SPE 'nin geliştirilmiş halidir. YÇD-MKFE 'nin SPE 'ye göre bazı avantajları vardır. Adsorbent çalkalayıcı yardımıyla hızlıca numune ortamında dağılabilir ve kolayca bir neodimyum mıknatıs ile ayrılabilir. Ekstraksiyon süresi kısalmışken yöntemin tekrarlanabilirliği artmaktadır (Altunay ve ark., 2022).

Demir oksit nanopartikülleri ile oluşturulmuş manyetik nanokompozit adsorbent, hedef analitin adsorplanması için uygun yüzey biçimine sahiptir. Manyetik nanomalzemelerin adsorbent kapasitesi, içlerindeki yüksek yüzey/hacim oranı nedeniyle çok yüksektir (Zhang ve ark., 2013). Neodimyum mıknatıs ile numune çözeltisinden manyetik nanokompozit adsorbentin ayrımı oldukça hızlı ve kolaydır. Santrifüjleme, filtreleme ve filtratın süzülmesi gibi işlemlere gerek kalmamaktadır (Ghorbani ve ark., 2019, Yılmaz ve ark., 2023).

Fe_3O_4 ile bir kopolimerin birleştirilmesiyle oluşturulan manyetik nanokompozit adsorbent, farklı numunelerden farklı iyonların ekstraksiyonu için dikkat çeken bir adsorbent sınıfıdır. Geçmiş yıllarda, geleneksel adsorbentlerin yerine kullanılabilir bir alternatif olarak polimerik manyetik nanokompozit (PMNK' ler) malzemeler geliştirildi (Kalia ve ark., 2014, Feizbakhsh & Ehteshami, 2017, Saleh ve ark., 2019, Tuzen ve ark.,

2020). Çünkü geniş yüzey alanları, ayarlanabilir yüzey kimyası, aşırı fonksiyonel grupları, kimyasal ve termal stabiliteleri, düzgün gözenek boyutu dağılımı, granülometrik özellikleri, mükemmel seçicilikleri ve harici bir manyetik alan uygulayarak sulu çözeltilerden ayrılma yetenekleri gibi önemli özellikleri bulunmaktadır (Qu ve ark., 2021). PMNK 'lerin adsorpsiyon verimliliği, çoklu fonksiyonel kısımlara (amino, imin ve karboksilik gruplar) sahip farklı türde monomerler kullanılarak oldukça arttırılabilir. PMNK 'ler, adsorpsiyon bölgelerinin bolluğu, mükemmel pH stabilitesi ve modifikasyondaki çok yönlülük nedeniyle kirleticileri çevreden uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Üretim kolaylığı, ekonomik ve çevresel stabilite ve polimer zinciri boyunca etkili bağlanma bölgeleri dahil olmak üzere çeşitli ayırt edici özelliklere sahiptirler.

Ağır metallerin tayini için geliştirilen mikro ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen verilerin analiz edilmesi, değerlendirilmesi ve sunulması için deney tasarımı yöntemleri sağladıkları avantajlardan dolayı tercih edilmektedir. Deney tasarımı süreçleri optimize etmek, ürün kalitesini iyileştirmek ve maliyetleri azaltmak amacıyla deneyleri sistematik olarak planlamak ve yürütmek için kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Deney tasarımı, gerekli deney sayısını en aza indirirken deneyden elde edilen bilgiyi en üst düzeye çıkaracak şekilde veri toplamak ve analiz etmek için bir plan oluşturmayı içerir. Deney tasarımı, maliyetleri ve kaynakları en aza indirirken süreçleri optimize etmeye ve yöntem kalitesini iyileştirmeye yardımcı olabilecek güçlü bir araçtır. Ayrıca deney tasarımı, tarama ve optimizasyon tasarımlarına da ayrılabilir. Tarama tasarımı adımı, en önemli etkiye sahip olanları belirlemek için birçok faktör taranır; analitik uygulamalarda kullanılan ana tasarımlar tam faktöriyel, kesirli faktöriyel ve Plackett-Burman'dır. Optimizasyon sırasında, en önemli faktörler için en uygun koşulları bulmak amacıyla yanıt yüzeyi tasarımları kullanılır. En çok kullanılan tasarımlar arasında merkezi kompozit, Box-Behnken ve Doehlert bulunmaktadır. (Müller ve ark., 2020).

Bu tez çalışmasında, kurşunun çözelti biçimindeki gıda örneklerinden ekstraksiyonu, önderleştirilmesi ve tayini için YÇD-MKFE yönteminin geliştirilmesi amaçlandı. Bunun için polistiren, poli linoleik asit ve polidimetil siloksanın çoklu aşılı kopolimeri üzerine inşa edilmiş yeni geliştirilmiş bir adsorbent sentezlendi. Sentezlenen PSt-PLina-PDMS aş

kopolimeri karakterize edildi, ardından demir oksit nanopartikülleri (DONP 'ler) ile birleştirilerek manyetik bir nanokompozit oluşturuldu ve karakterize edildi. Daha sonra standart model çözeltiler üzerinde testler yapıldı ve gerçek sıvı ve katı gıda numunelerinde FAAS ile kurşun tayininin hassas ve seçici olduğu sonucuna varıldı. YÇD-MKFE yöntemi deney tasarımı yöntemleriyle geliştirildi. Örnek hacmi, pH, çalkalama zamanı ve adsorbent miktarı gibi önemli etken faktörlerin etki derecelerinin belirlenmesi için Plackett-Burman tarama tasarımı kullanıldı. Ardından YÇD-MKFE yönteminin optimizasyonu için bir yüzey yanıt tasarım yöntemi olan merkezi kompozit tasarım yöntemi kullanıldı. Optimize edilmiş YÇD-MKFE yöntemi, doğruluk açısından kereviz (NCS ZC73032), mantar tozu (CS-M-3) ve LGC-6010 (Sert İçme Suyu) sertifikalı referans maddeleriyle test edildi. Yöntem kurşunun katı ve sıvı gıda örneklerinden ekstraksiyonu, ön-deriştirilmesi ve FAAS ile tayini için uygulandı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Elementler

Farklı matrikslerde düşük derişim seviyelerinde bulunan bileşen ve/veya bileşenlerin birçoğu uzun süre analitik yöntemlerle tespit edilemedi. Bunların varlığına dair bilgi, analitik teknolojinin gelişmesiyle ortaya çıkmış ve “eser elementler” teriminin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından tanımlanan eser element, ortalama konsantrasyonu milyon atom başına yaklaşık 100 parçadan az veya 100 mg/kg ’dan az olan herhangi bir elementtir. 20. yüzyılın ikinci yarısında analitik tekniklerin tespit kabiliyetlerinin hızla artmasıyla birlikte yeni bir terim olan ultra eser element terimi ortaya çıktı. Terim mevcut olmasına ve yaygın olarak kullanılmasına rağmen kesin bir tanımı yoktur. Kütledeki kısmı 1 ppm ’nin altında olan elementler ultra eser element olarak adlandırılabilir (Morrison ve ark., 1979).

Eser ve ultra eser elementlerin tayini bilimin, endüstrinin ve teknolojinin çeşitli alanlarında çok önemlidir. Elementlerin çok düşük konsantrasyonları organizmalar için tehlikeli doz olabilir. Bu nedenle düşük miktardaki içeriklerde doğru ölçüm yapılması gerekli ve çok önemlidir (Zhang ve ark, 2024).

2.2. Kurşun (Pb)

Kurşun (Pb) atom numarası 82, atom kütlesi 207.19 g mol⁻¹ olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. Kurşun 327.5 °C de erir ve 1740 °C de kaynar. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 kararlı izotopu vardır. Korozyona karşı oldukça dirençlidir ancak nitrik ve sıcak sülfürik asitlerde çözünür. İnorganik kurşun bileşiklerinde olağan değerlik durumu +2 dir. Sudaki çözünürlükler değişiklik gösterir; kurşun sülfid ve kurşun oksitler zayıf çözünürlüğe sahiptir ve nitrat, klorat ve klorür tuzları soğuk suda makul ölçüde çözünür. Kurşun ayrıca laktik ve asetik asitler gibi organik

asitlerle tetraetil kurşun ve tetrametil kurşun gibi stabil organik bileşiklerle de tuzlar oluşturur.

Yer kabuğundaki kurşun miktarı yaklaşık 20 mg/kg dır. Çevredeki kurşun doğal veya antropojenik kaynaklardan elde edilebilir. Doğal atmosferik kurşun kaynakları, jeolojik hava koşulları ve volkanik emisyonları içerir ve bu kaynaklardan salınımın 19.000 ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir. Madencilik, eritme ve yıllık 3 milyon tonun üzerindeki kurşun tüketiminden havaya yayılan kurşun miktarı ise 126.000 ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir. Uzak bölgelerde 50 pg/m³ lük atmosferik kurşun konsantrasyonları bulunmuştur. Topraktaki kurşunun arka plan seviyeleri 10 ila 70 mg/kg arasında değişmektedir ve karayollarının yakınında ortalama 138 mg/kg seviye rapor edilmiştir. Sudaki mevcut kurşun seviyeleri nadiren birkaç mikrogram/litreyi aşmaktadır. Yüzey suyundaki doğal kurşun konsantrasyonunun 0.02 µg/litre olduğu tahmin edilmektedir (WHO, 1995).

Kurşun esas olarak madencilikten, cevher işlemeden ve kurşun-asit akülerin geri dönüşümünden salınır. Kurşunun büyük bir kısmı akü üretim tesislerinde kullanılmaktadır. Kurşun ayrıca kurşun bazlı boya, sıhhi tesisat boruları, otomobil egzozu ve endüstriyel atıklardan da salınır. Deniz tuzu spreyi, volkanik patlamalar gibi doğal kaynaklar da çevredeki kurşun miktarını artırmaktadır (Bharti ve ark., 2022).

2.2.1. Kurşunun toksisitesi

Kurşun çevre üzerinde toksik etkilere neden olur, eğer az miktarda Pb bitki hücrelerinin içine girerse fizyolojik süreç üzerinde olumsuz etkiler yaratır. Bitkilerde su potansiyelini azaltır, membran geçirgenliğinde değişikliğe neden olur, enzimlerin aktivitesini inhibe eder veya arttırır. Pb çoğunlukla nitrat gibi anyonların ve K, Ca, Mg, Cu ve Fe gibi katyonların girişini engeller. Kurşun mitokondri, kloroplast ve çekirdek gibi çeşitli organeller üzerinde toksik etkiler gösterir. Pb kök/sürgün uzunluğunu, çimlenme indeksini, çimlenme yüzdesini ve köklerin ve sürgünlerin kuru kütlesini azaltır (Amoroso ve ark., 2001). Kurşun kanda yüksek derişimlerde bulunduğu hamile kadınların düşük

yapmasına sebep olmaktadır. Daha düşük derişimlerde ise bebeğin normal ağırlığından daha hafif doğmasına sebebiyet vermektedir (Nordström ve ark., 1979). Düşük dozda kurşunun farelerin epididimis içindeki sperm sayısını önemli ölçüde azalttığı, yüksek dozların ise hem sperm sayısını hem de hareketli sperm yüzdesini azalttığı ve epididimal anormal sperm yüzdesinin artmasına yol açtığı bulundu. Kurşun doğrudan testis spermatogenezini ve ayrıca epididimdeki spermleri hedef alarak üreme toksisitesine neden olur (Wadi & Ahmad, 1999).

Kurşunun ürettiği biyolojik anormalliklerin çoğu, bu ağır metalin kalsiyumun etkisini engelleme veya taklit etme yeteneğiyle ilişkili görünmektedir. Sinir sisteminde kalsiyum iyonları, presinaptik sinir uçlarından nörotransmittlerin salınmasında özel bir rol oynar. Birçok araştırmacı kurşunun nörotoksik etkilerini tanımlarken fonksiyonun bu yönüne odaklanmıştır (Bressler & Goldstein, 1991).

2.2.2. Kurşunun tayini için yapılan bazı çalışmalar

Kurşunun çevre ve biyolojik örneklerdeki miktar tayini için bazı analitik yöntemler geliştirilmiş ve geliştirilmeye devam edilmektedir. Geliştirilen yöntemlerden bazıları bu bölümde gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, doğrusal aralık (çalışma aralığı), ön deriştirme faktörü gibi analitik performans ölçütleri ile beraber verilmiştir.

Şaylan ve arkadaşları (2024), alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile çevresel su örneklerinden kurşun iyonları için $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ nanoküpleri kullanılarak dağıtıcı katı faz ekstraksiyonuna dayalı basit/etkili bir analitik strateji geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri yöntemin optimum koşullarında tayin sınırı, gözlenebilme sınırı, doğrusal aralık sırasıyla $37.6 \mu\text{g L}^{-1}$, $11.3 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $40\text{--}600 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak kaydedilmiştir.

Ghorbani ve arkadaşları (2018), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tespit edilmeden önce çeşitli gerçek numunelerdeki kadmiyum ve kurşun iyonlarının zenginleştirilmesi için yeni bir yeşil solvent bazlı ultrasonik destekli dağıtıcı sıvı1-sıvı1 mikro ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Optimum koşullar altında kalibrasyon

grafikleri, kadmiyum ve kurşun iyonlarının ölçümü için sırasıyla 0,9967 den yüksek bir korelasyon katsayısı (R^2) ile 0.8–180 ve 2.5–190 ng L⁻¹ aralığında, önerilen yöntem için Cd(II) ve Pb(II) nin belirlenmesine yönelik gözlenebilme sınırları sırasıyla 0.2 ve 0.7 ng L⁻¹ bulunmuştur.

Liang ve Sang (2008), kurşunun dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonla zenginleştirilmesi ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini üzerine analitik yöntem geliştirmiştir. Optimum koşullar altında bu yöntemin kurşun için zenginleştirme faktörü 78 bulunmuştur. Kurşun için gözlenebilme sınırı 39 ng L⁻¹ bulunmuştur. 0.9996 belirleme katsayısı (R^2) ile 0.1–20 ng mL⁻¹ aralığında doğrusallık raporlanmıştır.

Lemos ve arkadaşları (2002), şarap numunelerindeki serbest Pb (II) ve toplam Pb içeriğinin doğrudan belirlenmesi için akış enjeksiyon yöntemi geliştirmiştir. 1 µg L⁻¹ kurşun gözlenebilme sınırı, 10 ve 500 µg L⁻¹ kurşun konsantrasyonu için %6 ile %0.7 arasında değişen bağıl standart sapma değerleri elde edilmiştir.

Altunay ve arkadaşları (2018), alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak belirlenmeden önce su, sebze ve barbekü örneklerinde Pb (II) ve Cd (II)'nin dağıtıcı katı faz mikroekstraksiyonuyla eş zamanlı zenginleştirme ve ayrılması için yeşil ve verimli analitik yaklaşımı rapor etmişlerdir. Pb (II) ve Cd (II) için tespit limitleri ve çalışma aralıkları sırasıyla 0.03 µg L⁻¹, 0.15 µg L⁻¹, 0.1–250 µg L⁻¹ ve 0.5–375 µg L⁻¹ bulunmuştur. Pb (II) ve Cd (II) için geliştirme faktörü 114 ve 98 bulunmuştur. Çalışmada kullanılan adsorbentin (PHBvbNCl) Pb (II) ve Cd (II) için adsorpsiyon kapasitesi 175.2 mg g⁻¹ ve 152.9 mg g⁻¹ bulunmuştur.

Naeemullah ve Tuzen (2019), yeni ve basit taşınabilir yerinde derin ötektik bazlı yüzen organik damlacıklar dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile doğrudan eşleşen taşınabilir bir mikro örnekleme şırınga sistemi ile gerçek gıda ve su numunelerindeki kurşun için geliştirmişlerdir. Optimum şartlarda doğrusal aralık 2.5–100 µg L⁻¹ bulunmuştur. Bağıl standart sapma ve iyileştirme faktörü sırasıyla %4.2 ve 150 olarak bulunmuştur. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0.086 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur.

Zounr ve arkadaşları (2018), kurşunun ayrılması, zenginleştirilmesi ve belirlenmesi için derin ötektik solvent yöntemine dayalı hava destekli sıvı faz mikro ekstraksiyonu ve ardından grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi geliştirmişlerdir. Optimize edilen yöntem ile gözlenebilme sınırı, tayin sınırı sırasıyla 0.60 ng L^{-1} ve 1.98 ng L^{-1} olarak bulunmuştur. Ön konsantrasyon faktörü ve bağıl standart sapma sırasıyla 60 ve %2.9 idi.

Citak ve Tuzen (2010), çeşitli su ve gıda örneklerinde kurşun (II), kobalt (II) ve bakır (II) 'ın ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bulutlanma noktası ekstraksiyonu prosedürü geliştirmişlerdir. Optimum koşullarda ön deriştirme faktörü 25 ve kurşun (II), kobalt (II) ve bakır(II) için elde edilen gözlenebilme sınırları sırasıyla 3.42 , 1.00 , ve $0.67 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ bulunmuştur.

Altunay ve arkadaşları (2022), su ve gıda örneklerinde Pb (II) ve Cd (II) 'nin seçici ve eş zamanlı ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için hidrofilik derin ötektik çözücüler kullanan yeşil ve yenilikçi ultrasonik destekli dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Bağıl standart sapma ve ön deriştirme faktörü %4.0 ve 80 bulunmuştur. Düşük gözlenebilme sınırları Pb (II) için 1.3 ng mL^{-1} ve Cd (II) için 0.33 ng mL^{-1} ve tayin sınırları Pb (II) için 4.0 ng mL^{-1} ve Cd (II) için 1.0 ng mL^{-1} bulunmuştur.

Duran ve arkadaşları (2009), ağır metal iyonlarının, Cu (II), Co (II), Ni (II) ve Pb (II) 'nin çok duvarlı karbon nanotüpleri ve kompleks reaktifi o-kresoltalein kompleksi kullanılarak katı faz ekstraksiyonunun ardından zenginleştirmesini araştırmışlardır. Ön deriştirme faktörü 40, optimum şartlarda elde edilen doğrusal aralık $1.64\text{--}5.68 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Mehdi ve Alshamkhawy (2024), kurşunun zenginleştirilmesi için dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonuna ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile çevresel bir matrikste miktar tayinine dayanan bir prosedür uygulamışlardır. Optimum yöntem

şartlarında gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 2.85 ve 9.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü 60.6 olarak bulunmuştur.

Amran ve arkadaşları (2024), adsorbent olarak iyon baskılı polimerler kullanılarak havadaki partikül madde numunelerindeki (PM2.5) kurşun (II) iyonlarının sürekli akış üzerinde zenginleştirilmesi için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile birleştirilmiş basit ve hassas bir akış enjeksiyon analiz tekniği geliştirmişlerdir. Yöntemin doğrusallığı 50–1000 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyon aralığında, korelasyon katsayısı 0.9925, gözlenebilme sınırı 5.11 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur.

Nijar ve arkadaşları (2024), alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmeden önce bakır ferrit nanopartikülleri (CuFe_2O_4 NP'ler) kullanılarak eser miktarda Pb (II) nin ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesi için bir manyetik katı faz ekstraksiyonu prosedürü geliştirmişlerdir. Doğrusal aralık 0.025-10 mg L^{-1} , gözlenebilme sınırı 0.007 mg L^{-1} , ön deriştirme faktörü 20 olarak bulunmuştur.

2.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon

Manyetik nanopartiküllerin (MNP'lerin) katı faz ekstraksiyona uygulanması, birçok benzersiz özelliğinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Ekstraksiyon prosesinde MNP lerin uygulanması, az miktarda sorbent ile kısa sürede analitin katı faza ulaşılmasını sağlayarak toplam ekstraksiyon süresini ciddi bir şekilde azaltabilir. Günümüzde katı faz ekstraksiyonun bir alt grubu olan manyetik katı faz ekstraksiyon, basitliği, çevre dostu prosesi, düşük maliyeti, solvent tüketiminin azalması ve kısa süresi nedeniyle araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir.

MNP'ler yüksek manyetik duyarlık ve özellikle süper paramanyetizma gibi gelişmiş manyetik ve elektriksel özellikler sergilerler. Tüm bu benzersiz özellikler, MNP'lerin çeşitli uygulama alanlarına yönelik avantajlarını sağlar. Süperparamanyetizma, parçacık boyutunun bir çap aralığına indirgenmesi durumunda tek bir manyetik alan şeklinde ortaya çıkan bir olgudur. Paramanyetik benzerlerinin aksine, süperparamanyetik malzemeler, dış manyetik alan kaldırıldığında kalıcı mıknatıslanma göstermezler.

Süperparamanyetik demir oksit nanopartikülleri arasında maghemit-Fe₂O₃ ve manyetit-Fe₃O₄, manyetik, katalitik ve biyomedikal alanlar da dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için onları faydalı kılan özelliklerinden dolayı en yoğun şekilde çalışılanlardır (Serna & Morales, 2004, Blaney, 2007).

Parçacık topaklaşmasını önlemeye yönelik etkili yaklaşımlardan biri, MNP'lerin yüzeyini, biyouyumluluklarını, biyolojik olarak parçalanabilirliklerini ve düşük toksisitelerini dikkate alarak polimerler veya diğer hedefleme ajanları ile işlevselleştirmektir. İşlevselleştirilme sonucu oluşan adsorbent manyetik nanokompozit (MNK) olarak adlandırılabilir. Yüzey işlevselleştirilmiş süper paramanyetik demir oksit nanopartikülleri, biyoteknoloji ve biyo bilimde yaygın olarak kullanılan bir grup yeni fonksiyonel malzemelerdir (Tuzen ve ark., 2016, Altunay ve ark., 2023).

Manyetik nanokompozitlerin (MNK'lerin) yüzey alanı ilgili analitin matriks ortamından seçici olarak ayrılması için uygundur (El-Deen & Hussain, 2023). MNK'ler numune içerisinde vorteks veya çalkalama desteği ile dağıldıkları ve neodimyum mıknatıs ile kolayca ayrıldıkları için ekstraksiyon aşaması çok kısa sürede ve etkili bir şekilde gerçekleştirilir.

Genellikle analit veya analitlerin MNP yüzeyine adsorpsiyonunu sağlamak amacıyla ilk olarak MNP'ler numuneye ilave edilir ve karışımı sağlanır. Daha sonra harici bir manyetik alanla (bir mıknatıs kullanılarak) test tüpünün bir tarafında biriken MNP'ler ve örnek çözeltisi kolayca ayrılır. Daha sonra MNP'ler uygun desorpsiyon çözücüsü ile yıkanır ve desorbe edilir. Desorpsiyon çözeltisi doğrudan aletli analiz yöntemleriyle analizlenebilir. Numune ortamının pH'ı, karıştırma süresi (MNP ve etkileşim süresi) ve miktarı, MNP'lerin türü, desorpsiyon çözeltisinin hacmi ve yıkama süresi, her manyetik katı faz çalışması için optimize edilen parametrelerdir.

2.4. Deney Tasarımı

Deney tasarımı, birden fazla faktörün etkilerini aynı anda incelemek ve yöntemi daha az deneysel çalışmayla optimize etmek için kullanılır. Faktörlerin birbirini nasıl etkilediğini

ve her faktörün yöntemdeki önemini ifade eder. Araştırmacılara faydalı veriler sağlar. Faktöriyel tasarım yöntemlerinden Plackett-Burman Tasarımı (PBD) ve yanıt yüzeyi tasarımı yönteminden merkezi kompozit tasarımı bu çalışmada uygulanan deney tasarım yöntemleridir.

2.4.1. Faktöriyel tasarım

Faktör taraması için kullanılan ana teknik, matriks tarafından oluşturulan deney sayısı (k) araştırılan faktör sayısı olan (2^k) ifadesiyle belirlenen iki seviyeli tam faktöriyel tasarımıdır. Faktörlerin etkilerinin, önemlerinin ve süreçlerdeki etkileşimlerinin belirlenmesine olanak sağlar. Ancak faktör sayısı fazla olduğunda iki düzeyli tam faktöriyel tasarımın kullanılması kabul edilemez hale gelmektedir. Dolayısıyla bu durumda, (x) deney sayısının azaltılması olan kesirli faktöriyel tasarımlar (2^{k-x}) en çok tavsiye edilen tasarım olarak kabul edilmektedir. Bu tasarımların dezavantajı, ana faktörlerin etkilerinin, diğer faktörlerin etkileşimlerinin etkileriyle karıştırılmasıdır. Yorumlamayı iyileştirmeye ve hata riskini azaltmaya yönelik bir strateji, ana etkileri yüksek dereceli faktör etkileşimlerinin etkileriyle karıştırılan tasarımlar oluşturmaktır. Bu yaklaşım, Romen rakamlarıyla temsil edilen tasarım çözünürlüğü ile tanımlanır. Bu nedenle, çözümleme III ün kesirli faktöriyelinde, ana etkiler diğer ana etkilerle karıştırılmaz, ancak iki faktörlü etkileşimlerle karıştırılır. Çözünürlüğün kesirli faktöriyelinde IV, ana etkiler üç faktörlü etkileşimlerle karıştırılır ve ayrıca iki faktörlü etkileşimler diğer iki faktörlü etkileşimlerle karıştırılır. PBD olarak bilinen, iki seviyeli, matematiksel olarak türetilmiş dörtlü tarama tasarımı bu tez çalışmasında önemli etken faktörlerin tespiti ve optimizasyonu için kullanılmıştır (Plackett, & Burman, 1946).

2.4.2. Yanıt yüzeyi tasarımı

Yanıt yüzeyi tasarımları, ikinci dereceden modeller oluşturur ve faktörlerin kritik koşullarının (maksimum veya minimum) elde edilmesine olanak tanır. Analitik kimya tarafından daha çok kullanılan yanıt yüzeyi tasarımları, merkezi kompozit tasarım (CCD), Doehlert matriksi (DM), üç seviyeli faktöriyel (3^K) ve Box Behnken tasarımlarıdır (BBD). Tüm bu araçların avantajları ve dezavantajları vardır. Yanıt yüzeyi tasarımları

kullanılarak deneysel faktörlerin optimizasyonu sırasında ikinci dereceden modelin doğrulama çalışması zorunludur çünkü bu durumda yöntemin kritik koşulları bu adımda belirlenmektedir. Dolayısıyla varyans analizi (ANOVA) bu değerlendirme için en iyi seçeneklerden biri olmuştur. Ayrıca optimizasyonun etkinliğini sağlamak için elde edilen modelin uyum eksikliğinin olmaması gerekir. Öte yandan, doğrusal modeller için bu gereksinim daha düşüktür, çünkü faktörlerin ön değerlendirmesi için tam veya kesirli iki seviyeli faktöriyel tasarımlar kullanılır (Dean ve ark., 2017).

2.4.2.1. Merkezi kompozit tasarımı

Bu metodoloji iki seviyeli faktöriyel tasarım, yıldız tasarımı ve merkezi noktadan oluşur. İki ve üç faktör için sırasıyla dokuz ve on beş deney gerektiren bu tasarımda faktörler 3 ve 5 düzeyli olarak incelenmiştir. İki faktörlü merkezi kompozit tasarımlarında genel olarak değişkenler 5 düzeyde incelenir: $-\sqrt{2}$, -1 , 0 , $+1$, $+\sqrt{2}$. Ancak $\alpha=1$ olduğunda faktörler 3 düzeyde (-1 , 0 , $+1$) incelenmektedir. Bu aracın avantajlarından biri, faktörlerin değerlendirilmesinde bir ön adım olarak gerçekleştirilebilen iki seviyeli tam faktöriyel tasarımıdır. Diğer yandan, bu tasarım tüm faktörlerin negatif veya pozitif seviyede olduğu deneyleri tasarlar; bu bir dezavantajdır çünkü ekstrem koşullar altında gerçekleştirilen çalışmalar tatmin edici olmayan sonuçlara neden olabilir. Bu tasarımın gerektirdiği deney sayısı $N=2^k+2k+Co$ ifadesiyle tanımlanır; k , faktörlerin sayısı ve Co , merkezi noktaların sayısıdır (Bhattacharya, 2021).

2.5. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, yaklaşık 60 ila 70 elementin belirlenmesi için hassas bir yöntemdir. Yöntem nispeten deneyimsiz operatörler tarafından yapılan rutin ölçümler için çok uygundur. Her element için farklı bir oyuk katot lambası veya elektrotsuz boşalım lambası gerektiğinden, aynı anda yalnızca tek bir element belirlenebilir ve bu, atomik absorpsiyon spektrometresinin en büyük dezavantajıdır (Skoog ve ark., 1996).

Bir ışın kaynağından gelen belirli bir dalga boyundaki ışın, bir alev atomizördeki atomik buhara odaklanır. Zayıflatılmış kaynak radyasyonu daha sonra ışın kaynağından gelen belirli bir dalga boyundaki ışını izole eden bir monokromatöre girer. Daha sonra, kaynaktan gelen ve absorpsiyonla zayıflatılan ışın gücü, fotoçoğaltıcı tüp tarafından bir elektrik sinyaline dönüştürülür. Sinyal daha sonra işlenir ve çıktı için bir bilgisayar sistemine yönlendirilir.

Kantitatif analizler sıklıkla harici standart kalibrasyona dayanır. Atomik absorpsiyonda doğrusallıktan sapmalar moleküler absorpsiyona göre daha sık meydana gelir. Bu nedenle analizler hiçbir zaman Beer yasasına uyulduğu varsayımıyla tek bir standardın ölçümüne dayanmamalıdır. Ek olarak, atomik buhar üretimi o kadar çok kontrol edilemeyen değişken içerir ki, her analiz yapıldığında en az bir standart çözeltinin absorbansının ölçülmesi gerekir.

Çoğu zaman, absorbansları bilinmeyen absorbans sinyalinin üstüne ve altına düşen minimum iki standart kullanılır. Standardın orijinal kalibrasyon değerinden herhangi bir sapması daha sonra düzeltme olarak uygulanabilir (Skoog ve ark., 1996).

2.5.1. Dış standart kalibrasyonu

Dış standart kalibrasyonunda numuneden ayrı olarak bir dizi standart çözelti hazırlanır. Standartlar, bilinen analit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak cihaz tepkisinin analizinden elde edilen cihaz kalibrasyon fonksiyonunu oluşturmak için kullanılır. İdeal olarak, kalibrasyon sürecinde üç veya daha fazla standart çözelti kullanılır, ancak bazı rutin belirlemelerde iki noktalı kalibrasyonlar güvenilir olabilir (Skoog ve ark., 1996).

2.5.2. İç standart yöntemi

Dahili standart yönteminde, tüm numunelere, standartlara ve hazırlanacak olan şahit çözeltilere bilinen miktarda referans türü eklenir. Bu durumda yanıt sinyali, analit sinyalinin kendisi değil, analit sinyalinin referans tür sinyaline oranıdır. Y ekseninin

yanıtların oranı, x ekseninin ise standartlardaki analit konsantrasyonu olduğu bir kalibrasyon eğrisi hazırlanır (Skoog ve ark., 1996).

2.5.3. Standart ilave yöntemi

Örnek matriksi oluşturmanın zor veya imkânsız olduğu durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılabilir. Genel olarak numuneye, bilinen konsantrasyonda veya bilinen miktarlarda (hacimlerde) analitin standart çözeltisi eklenir. Tek noktalı standart ekleme yönteminde numunenin iki kısmı alınır. Bir kısım her zamanki gibi ölçülür, ancak ikinci kısma bilinen miktarda standart analit çözeltisi eklenir. Daha sonra iki bölüme ilişkin yanıtlar, yanıt ile analit konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki olduğu varsayılarak bilinmeyen konsantrasyonu hesaplamak için kullanılır (Skoog ve ark., 1996).

Çoklu ekleme yönteminde, numunenin çeşitli kısımlarına bilinen miktarlarda standart analit çözeltisi ilavesi yapılır ve çoklu eklemeli bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Çoklu ekleme yöntemi, yanıt ile analit konsantrasyonu arasındaki doğrusal ilişkinin geçerli olduğunu bir dereceye kadar doğrular (Skoog ve ark., 1996).

2.6. Analitik Performans Ölçütleri

Geliştirilen bir yöntemin geçerliliği, analitik performans ölçütleri ile ifade edilir. Analitik performans ölçütleri doğruluk, kesinlik, duyarlık, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, çalışma aralığı (doğrusallık), seçicilik, sağlamlık ve validasyon olarak sıralanabilir (Skoog ve ark., 1996).

2.6.1. Doğruluk

Elde edilen deneysel verilerin popülasyon ortalamasına ($N > 50$) veya doğru kabul edilen değere olan yakınlığını ifade eder. Sistemik hataların nicel ölçütüdür ve sapma ile belirlenebilmektedir (Skoog ve ark., 1996).

$$\text{Sapma: } x_{ort} - x_d \quad (1)$$

x_{ort} : Deney sonucu elde edilen verilerin ortalaması

x_a : Doğruluğu kabul edilen değer

2.6.2. Kesinlik

Aynı analitik yöntemle elde edilen deneysel verilerin arasındaki uzaklık-yakınlık niceliğine analitik verilerin kesinliği denir. Belirsiz hataların nicel ifadesidir. Standart sapma, bağıl standart sapma, varyans, varyasyon katsayısı kesinlik ölçütleridir (Skoog ve ark., 1996).

$$\text{Standart sapma}(s): \sqrt{\frac{\sum (x - x_{ort})^2}{N-1}} \quad (2)$$

$$\text{Bağıl standart sapma}(BSS): \frac{s}{x_{ort}} \quad (3)$$

$$\text{Varyans: } s^2 \quad (4)$$

$$\text{Varyasyon katsayısı: } \frac{s}{x_{ort}} * 100 \quad (5)$$

x : Deney sonucu elde edilen veri

x_{ort} : Deney sonucu elde edilen verilerin ortalaması

N : Deney sayısı

2.6.3. Duyarlılık

Analit derişimindeki küçük değişimlerin belirlenebilirliği (cihaz sinyaldeki değişim) cihazın veya geliştirilen yöntemin duyarlılığını ifade eder (Skoog ve ark., 1996).

$$\text{Duyarlılık: } \frac{dS}{dC} \quad (6)$$

dS : Cihaz sinyalindeki değişim

dC: Konsantrasyondaki (derişimdeki) değişim

2.6.4. Gözlenebilme sınırı

Şahit çözeltilerin standart sapmasının üç katının kalibrasyon grafiğine oranı olarak ifade edilebilir. Belirli bir güven seviyesinde tespit edilebilen en düşük analit derişimidir (Skoog ve ark., 1996).

$$\textbf{Gözlenebilme Sınırı: } \frac{3s}{m} \quad (7)$$

s: Şahit çözeltilerin standart sapması

m: Kalibrasyon grafiğinin eğimi

Zenginleştirme (ön-derişirme) çalışmalarında gözlenebilme sınırı zenginleştirme faktörüne oranlanarak hesaplanabilir (Yılmaz ve ark., 2024)

$$\textbf{Gözlenebilme Sınırı: } \frac{\frac{3s}{m}}{ZF} \quad (8)$$

ZF: Zenginleştirme faktörü veya ön derişirme faktörü (ÖDF)

2.6.5. Tayin sınırı

Şahit çözeltilerin standart sapmasının on katının kalibrasyon grafiğine oranı olarak ifade edilebilir (Skoog ve ark., 1996).

$$\textbf{Tayin Sınırı: } \frac{10s}{m} \quad (9)$$

s: Şahit çözeltilerin standart sapması

m: Kalibrasyon grafiğinin eğimi

Zenginleştirme (ön-deriştirme) çalışmalarında tayin sınırı zenginleştirme faktörüne oranlanarak hesaplanabilir (Yılmaz ve ark., 2024)

$$\textbf{Tayin Sınırı: } \frac{\frac{10s}{m}}{ZF} \quad (10)$$

ZF: Zenginleştirme faktörü veya ÖDF

2.6.6. Çalışma Aralığı (doğrusallık)

Tayin sınırından kalibrasyon eğrisinin doğrusallıktan saptığı değere kadar olan derişim aralığı çalışma aralığı olarak adlandırılır (Skoog ve ark., 1996).

2.6.7. Seçicilik

Analitin tayininde engelleme yapabilecek analit dışı unsurların geliştirilen yöntem ile bertaraf edilebilirliği seçiciliği ifade eder (Skoog ve ark., 1996).

2.6.8. Sağlamlık

Geliştirilen yöntemin farklı bir analizci, laboratuvar, cihaz, ekipman ile uygulanmasıyla analiz sonuçlarındaki değişim sağlamlığı ifade eder (Skoog ve ark., 1996).

2.6.9. Validasyon

Geliştirilen yöntemin yetkili kurum veya kuruluşlar tarafından tarafsızca test edilip deliller ile ispatlanması durumudur (Skoog ve ark., 1996).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Saf su cihazı

Direct-Q 3UV marka saf su cihazı kullanılmıştır.

3.1.2. Analitik terazi

Precisa XB 220A marka model analitik terazi kullanılmıştır.

3.1.3. pH metre

pH değerleri OHAUS (ST2100-F) pH metre ile belirlendi.

3.1.4. Yörünge çalkalayıcı

Analitin ekstraksiyonu için Biosan, Multi Bio RS-24 marka model yörünge çalkalayıcı kullanıldı.

3.1.5. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

STIRRER "MULTIMATIC 5-N" 50/60HZ marka model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı.

3.1.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

400–4000 cm^{-1} aralığındaki kızılötesi spektrumlar Jasco FT/IR-4700 spektrofotometresi ile alınmıştır.

3.1.7. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS)

Kurşun tayinleri Perkin Elmer AAnalyst 700-AAS (940 Winter Street Waltham, MA 02451 USA) ile hava-asetilen alevi kullanılarak yapıldı. Kurşun absorbands sinyalinin elde etmek için dalga boyu 244.8 nm ve 0.2 nm spektral bant genişliğine sahip oyuk katot lambası seçildi. C₂H₂ akış hızı 1.9 L dk⁻¹ ve hava 17 L dk⁻¹ olarak belirlendi.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Mn 4400 g/mol ile amin sonlu poli (dimetil siloksanlar) (PDMS₂NH₂), Sigma-Aldrich'ten (CAS No: 63148-62-9, Burlington, Massachusetts, USA) satın alınmıştır. Linoleik asit Fluka (Steinheim, Almanya) tarafından sağlandı. Stiren (CAS No: 100-42-5, Burlington, Massachusetts, USA) Sigma Aldrich'ten satın alındı ve nötr Al₂O₃'ten geçirilerek saflaştırıldı. Susuz demir (III) klorür, Carlo Erba'dan (Parti Numarası: V7D589297E – Fransa) tedarik edildi. Ekstra saf demir (II) sülfat-7-hidrat, Riedel-de Haen'den (CAS No: 7720-78-7 – Seelze, Almanya) sağlandı. Chem-Lab NV'den (No: 19.3412610.50 - Zedelgem, Belçika) 1000 mg L⁻¹ Pb (II) elde edildi. Hidroklorik asit (%37) (1.00317.2500), hidrojen peroksit (%30) (1.07209.1000, 7732-18-5/7722-84-1) ve nitrik asit (%65) (1.00317.2500) Merck'ten alındı (64271 Darmstadt, Almanya). Yapay ve gerçek numune pH'ını ayarlamak için asetat ve fosfat tamponları tercih edildi (CH₃COOH: Carlo Erba – CAS No.: 64-19-7 İtalya, NaH₂PO₄: Merck 1.06346.1000 Almanya, Na₂HPO₄: Merck 1.06580.1000 Almanya, CH₃COONa: Merck 1.06268 .1000 Almanya).

3.3. Adsorbentin Hazırlanması

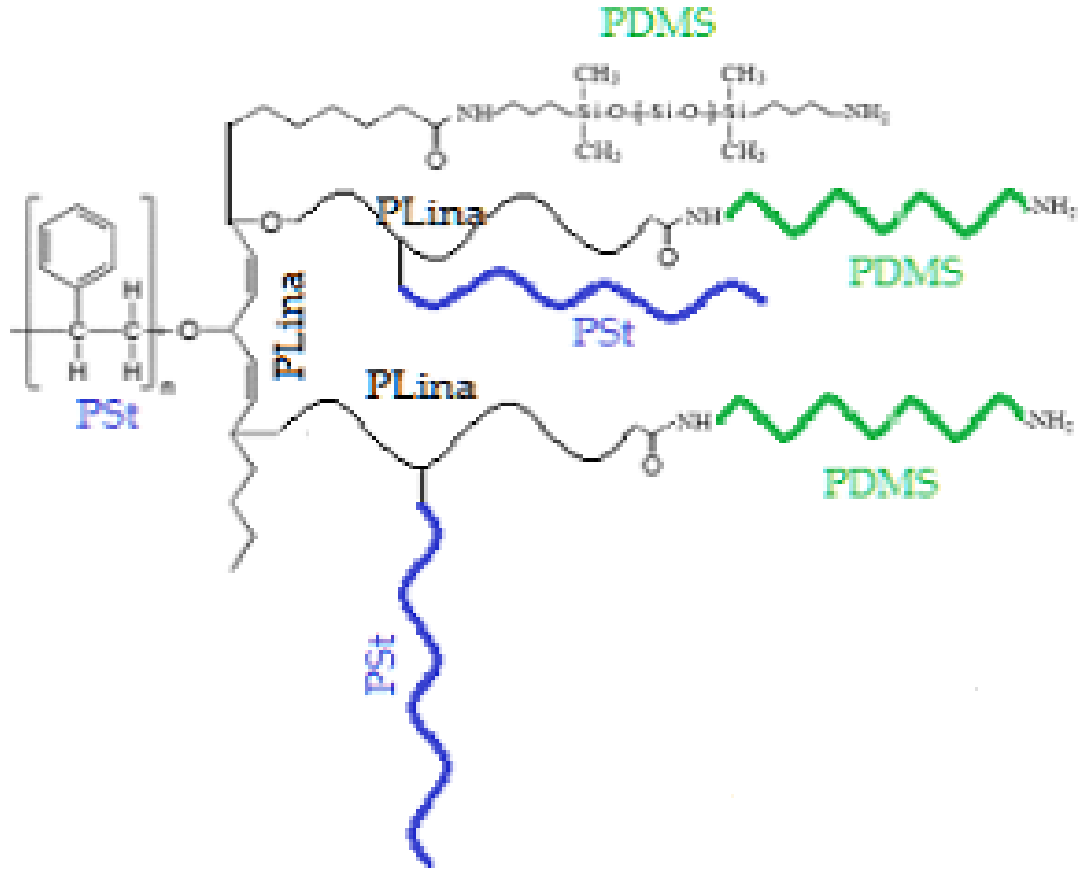
3.3.1. Polilinoaleik asit-polistiren aşırı kopolimerinin (PSt-PLina) sentezi

Linoleik asitin otoksidasyonu, PSt-PLina elde etmek amacıyla stirenin serbest radikal polimerizasyonunu başlatmak için kullanılan polimerik linoleik asit peroksitte elde edildi. 5 g linoleik asit bir petri kabına (Φ=11 cm) döküldü ve bir ay boyunca güneş ışığına maruz bırakılarak oligomerizasyon ve peroksitletme meydana geldi. Peroksitletme ve

oligomerize linoleik asit (5.0 g), stirenin (16.0 g) argon atmosferi altında 95 °C'de 6 saat boyunca serbest radikal polimerizasyonunu başlattı. Ham polimer CHCl_3 içerisinde çözündürüldü ve fazla metanol içerisinde çöktüldü. Vakum altında 50 °C 'de 24 saat kurutuldu. Saflaştırılmış PSt-PLina nın miktarı 8.6 g olarak tartıldı (İnce ve ark., 2016, Yılmaz ve ark., 2024).

3.3.2. Polilinoleik asit-polistiren-polidimetilsiloksan (PSt-PLina-PDMS) aşısı kopolimerinin hazırlanması

Çok bloklu kopolimer PSt-PLina-PDMS, genel prosedür kullanılarak hazırlandı. PSt-PLina aşısı kopolimerinin serbest karboksilik asitleri, fazla miktarda diamin sonlu polidimetil siloksan (PDMS, 4400 g/mol) ile 135 °C 'de 2 saat süreyle kapatıldı. Örneğin, PSt-PLina (1.54 g, 0.36 mmol) ve PDMS 2NH_2 (7.01 g, 1.59 mmol), 20 mL kloroform içerisinde çözündürüldü. Çözücü atmosferik koşullar altında bir petri kabı (çapı 7 cm) içinde buharlaştırılarak bir gün sonra polimer film bırakıldı. Polimer film, 10 mL CHCl_3 içerisinde yeniden çözündürüldü ve reaksiyona girmemiş monomer kalıntısını çıkarmak için 300 mL CH_3OH 'den çöktüldü. Saflaştırılmış PSt-PLina-PDMS, vakum ortamında 50 °C'de yirmi dört saat kurutuldu. Polimer 1.53 g olarak tartıldı. Molar kütle (M_n) 67000 g/mol, poli dağılım indeksi 1.76 olarak bulundu. Şekil 3.1 de PSt-PLina-PDMS aşısı kopolimerinin yapısı verilmiştir (Yılmaz ve ark., 2024).



PSt-PLina-PDMS graft copolymer

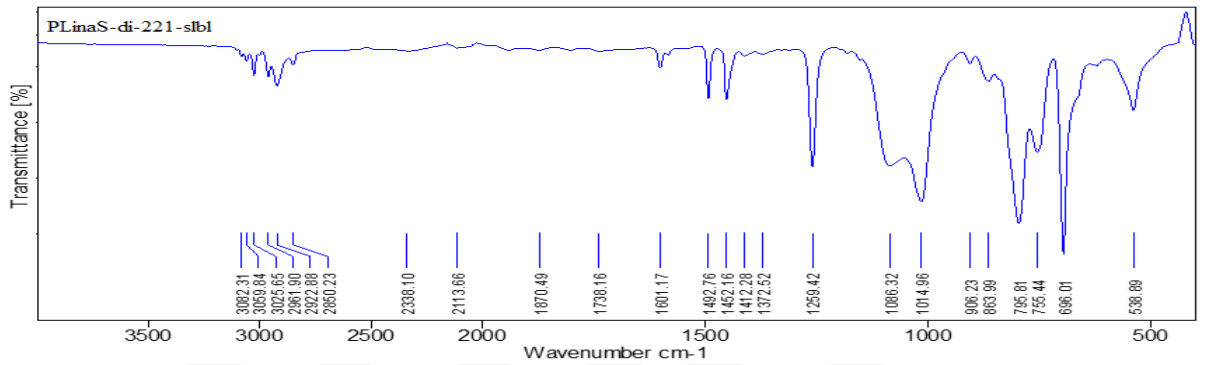
Şekil 3.1. PSt-PLina-PDMS aşı kopolimerinin yapısı

3.3.3. Manyetik PSt-PLina-PDMS kompozit adsorbentinin hazırlanması

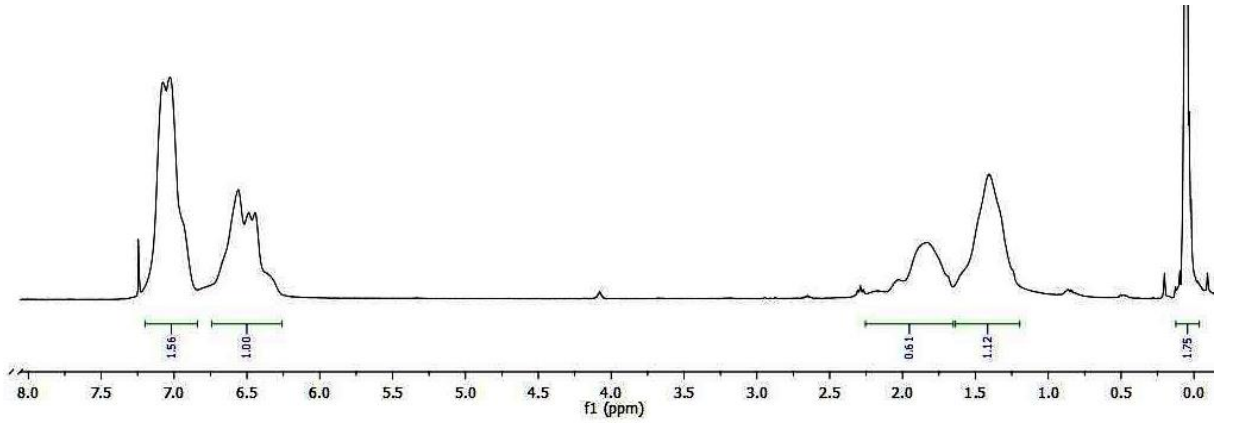
FeSO₄ (3 g) ve FeCl₃·7H₂O (6 g) bir behere tartıldı ve 250 mL saf su ilave edildi. Polilinoleik asit-polistiren-polidimetilsiloksan aşı kopolimeri (PSt-PLina-PDMS) (0.6 g) tartıldı ve elde edilen çözeltiye ilave edildi. Beher ısıtıcı tablanın üzerine yerleştirildi ve çözelti sıcaklığı cam termometrede 75 °C okunduğunda, katı adsorbent kompoziti oluşturmak için bu çözeltiye hızlı bir şekilde 70 mL 5 mol L⁻¹ NaOH eklendi. Manyetik PSt-PLina-PDMS, bir neodimyum mıknatısla toplandı, saf sudan geçirildi ve 100 °C'de 2 saat süreyle kurutuldu.

3.4. Adsorbent Karakterizasyonu

Elde edilen polimerin FTIR spektrumu ilgili bileşenlerin karakteristik bantlarını içermektedir. (Şekil 3.2). 3082 ve 1601 cm^{-1} 'de aromatik bantlar görüldü. Alifatik $-\text{CH}-$ bantları 2962, 2923 ve 2851 cm^{-1} 'de görüldü. Tipik belirgin siloksan bandı 1086 ve 1015 cm^{-1} 'de görüldü. ^1H NMR, kimyasal kaymalar (ppm): PS'nin fenil grupları (6.2-7.6, 5.2), linoleik asidin $-\text{CH}=\text{CH}-$ ve PDMS için $-\text{Si}-\text{CH}_3$ (0.1) (Şekil 3.3).



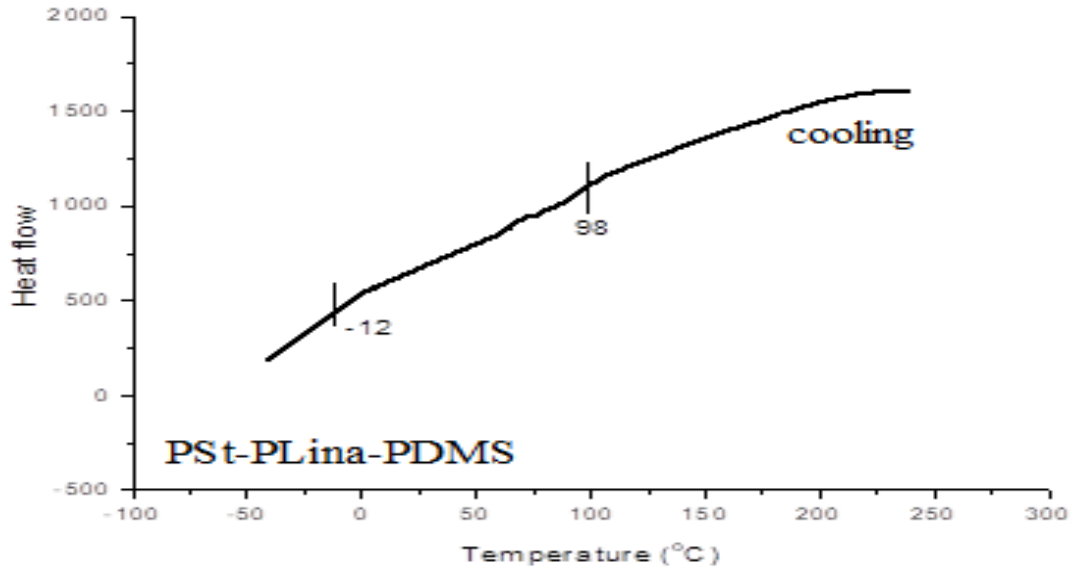
Şekil 3.2. PSt-Plina-PDMS blok kopolimerinin FTIR spektrumu



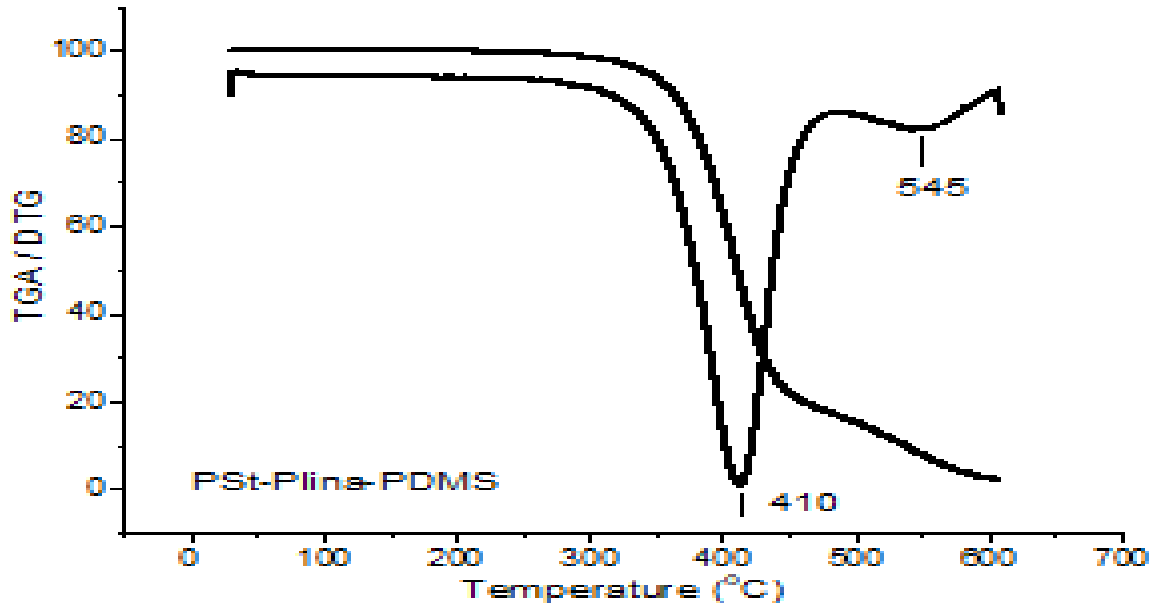
Şekil 3.3. PSt-Plina-PDMS blok kopolimerinin ^1H NMR spektrumu

Kopolimerin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile araştırıldı. DSC soğutma eğrisi iki camı geçiş sıcaklığını (T_g) gösterir. Kopolimerin DSC soğuma eğrisi, PSt bloklarına bağlı olarak 98 $^{\circ}\text{C}$ 'de T_g ve PDMS ve Polilinoileik asit bloklarına bağlı olarak -12 $^{\circ}\text{C}$ 'de T_g gösterdi. PSt bloğunun

hafif düşük Tg'si, PDMS ve Polilinoleik asidin plastikleştirici etkisinden kaynaklanabilirken, homo polistirenin Tg'si 100-107 °C civarındadır (Rieger, 1996). DSC eğrisi Şekil 3.4 'te gösterilmiştir. Ayrışma sıcaklıkları (Td), termogravimetrik/diferansiyel termogravimetrik analiz (TGA/DTG) ile ölçüldü. PSt ve PDMS blokları için sırasıyla 410 ve 545 °C'de iki Td gözlemlendi. TGA/DTG eğrileri Şekil 3.5 'te gösterilmektedir.

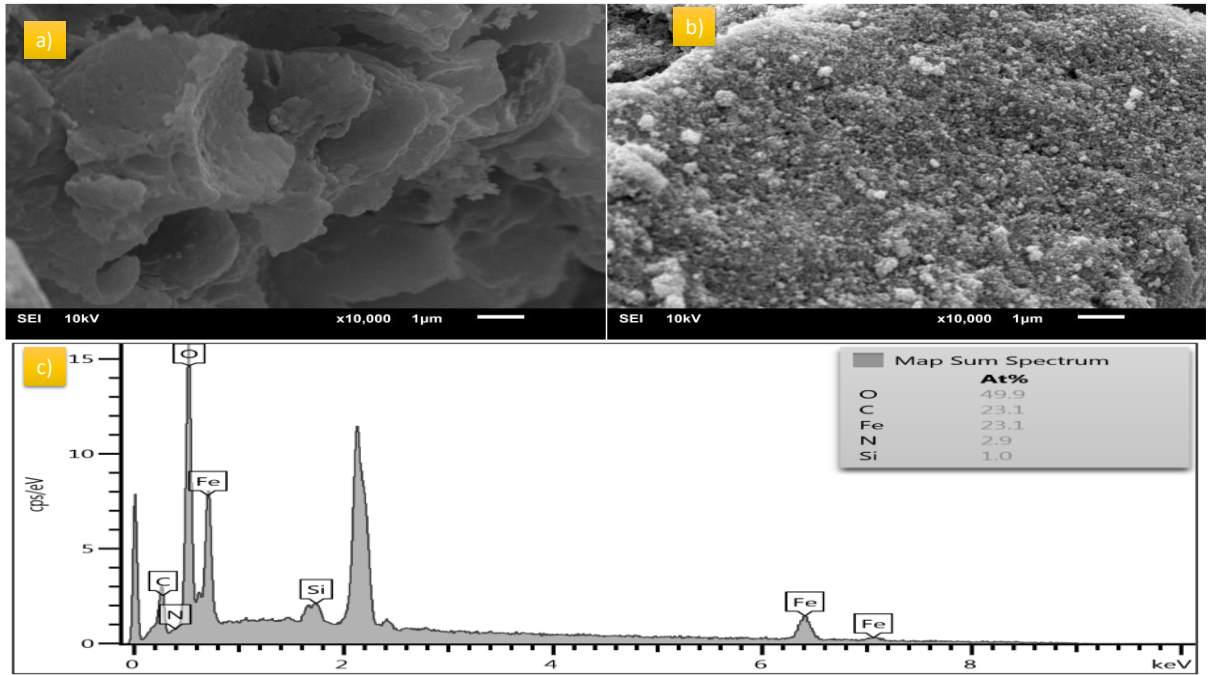


Şekil 3.4. PSt-Plina-PDMS blok kopolimerinin DSC eğrisi



Şekil 3.5. PSt-Plina-PDMS blok kopolimerinin TGA/DTG eğrileri

Sentezlenen kopolimer PSt-PLina-PDMS'nin SEM görüntüsü, homojen bir matriks ile Şekil 3.6 (a) 'da görülebilir. Şekil 4.5 (b), demir (II, III) oksit nanopartikülleri ile kaplanmış manyetik kompozit polimerin SEM mikrografını göstermektedir. Kurşunun adsorbe edilebilmesi için uygun yüzey alanının sağlandığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.5 (c) 'de EDX verileri sunulmakta olup manyetik kopolimerin yapısındaki demir miktarının %23.1 Si ile birlikte %1.0 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.6. Manyetik PSt-PLina-PDMS kompozit adsorbentinin SEM-EDX analizi: (a) PSt-PLina-PDMS'nin SEM resmi (ölçek çubuğu 1 μ m), (b) manyetik PSt-PLina-PDMS'nin SEM resmi (ölçek çubuğu 1 μ m) ve (c) manyetik PSt-PLina-PDMS'nin EDX grafiği (Fe 23.1, PDMS %1.0)

Manyetik kompozitin spesifik yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi ve nitrojen gazı absorpsiyon-desorbsiyonu ile 110.460 m²/g olarak belirlendi. Spesifik adsorbent yüzey alanını literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırdığımızda manyetik polilinoaleik asit-polistiren-PDMS blok kopolimerinin kurşun adsorpsiyonu için uygun olduğu sonucuna varılmıştır (Li ve ark., 2017, Oliveira ve ark., 2003, Sing, 2001).

Yüksek gözenek hacmi, gözenek boyutu ve yüzey alanı manyetik adsorbentin daha verimli çalışmasında önemli rol oynamaktadır (Soylak ve ark., 2021). P/Po (bağıl basınç) = 0.99501'de 1925.6 Å'den (yarıçap) daha küçük gözenekler için toplam gözenek hacmi

0.2287 cc/g (hacim) bulundu. Ortalama gözenek yarıçapı 41.4082 Å (gözenek boyutu verileri) olarak bulundu.

3.5. Adsorbent Kapasitesi

PbCl₂ (0.0268 g tartıldı) ile 20 mL 1000 mg L⁻¹ Pb²⁺ çözeltisi 50 mL 'lik santrifüj tüpünde tampon çözelti ilavesiyle pH 6 'ya ayarlanarak hazırlandı. Tüp içerisine 267 mg manyetik PSt-PLina-PDMS ilave edildi ve tüp 30 dakika yörünge çalkalayıcıda çalkalandı. Neodimyum mıknatıs ile adsorbent ayrıldı ve çözelti kısmından 1 mL farklı bir 50 mL lik santrifüj tüpüne alındı ve saf su ile 50 mL ye seyreltildi. Hazırlanan çözeltilerden 25 mL farklı bir 50 mL lik santrifüj tüpüne alındı ve saf su ile 50 mL ye seyreltildi. Elde edilen çözelti ile okuma yapıldı. Bu işlem üç kez tekrarlandı ve okunan absorpsiyon sinyalleri sırasıyla 0.0266, 0.0258 ve 0.0260 olarak kaydedildi. Kalibrasyon grafiği denklemi kullanılarak derişim hesaplandı ve bulunan derişimlerin ortalaması 3.61 mg L⁻¹ idi. 10 mg L⁻¹ standart çözelti hazırlandı ve okuma yapıldı. Okunan absorbans sinyali 0.0682 olarak kaydedildi. Kalibrasyon grafiği denklemi kullanılarak standart için derişim 10.29 mg L⁻¹ hesaplandı. Derişimlerin farkı alındı ve adsorbent tarafından adsorplanan derişim 6.68 mg L⁻¹ olarak bulundu. Adsorbent kapasitesi hesaplanırken kullanılan denklem;

$$\text{Adsorbent kapasitesi} = \frac{6.68 \text{ mg}}{L} \times \frac{0.02 L}{0.267 g} \times 2 \times 50 = 50 \text{ mg g}^{-1} \quad (11)$$

Adsorbent kapasitesi 50 mg g⁻¹ olarak bulundu.

3.6. Desorpsiyon Çözeltisi ve Zamanının Optimizasyonu

50 mL pH 'sı 6 'ya ayarlanmış 10 µg L⁻¹ Pb²⁺ içeren model çözelti içerisine 400 mg manyetik PSt-PLina-PDMS blok kopolimeri ilave edildi. 20 dk boyunca yörünge çalkalayıcıda ekstraksiyon gerçekleştirildi. Kurşun desorpsiyonu 1 mL 1 mol L⁻¹ HCl ve 1 mol L⁻¹ HNO₃ ile 10 dk boyunca yörünge çalkalayıcıda yapılırken desorpsiyon çözeltisinin (eluent) renginin sarıya döndüğü gözlemlendi. Adsorbentin çözündüğü sonucuna varıldı. 1 mL 0.5 mol L⁻¹ HCl ve 0.5 mol L⁻¹ HNO₃ ile bir deneme gerçekleştirildi ve üç paralel deney için ortalama geri kazanım sırasıyla %96 ve %77 idi. 1 mL 0.3 mol L⁻¹ HCl ve 0.3 mol L⁻¹ HNO₃ ile deney yapıldığında, üç paralel deney için

ortalama geri kazanımlar sırasıyla %89 ve %68 olarak hesaplandı. Daha sonra 0.5 mL, 0.3 mL ve 0.25 mL 0.5 mol L⁻¹ HCl ile deneyler yapıldı ve 0.5 mL 0.5 mol L⁻¹ HCl için ortalama geri kazanım %97 iken, 0.3 mL 0.5 mol L⁻¹ HCl için ortalama geri kazanım %95 bulundu. 0.25 mL ile yapılan deneyde tüpten toplanan miktar analiz için yeterli olmadı. 0.3 mL için mikro enjeksiyon sistemi kullanıldı.

Çalışma boyunca kurşun desorpsiyonu için kullanılmak üzere 0.3 mL 0.5 mol L⁻¹ HCl desorpsiyon çözeltisi seçildi. Seçilen optimum desorpsiyon çözeltisi hacmi ve derişiminde 5 dk ve 3 dk için desorpsiyon zamanı çalışıldı. Üç paralel deney sonucu ortalama geri kazanım 5 dk için %96 ve 3 dk için %92 olarak bulundu. Optimum desorpsiyon zamanı 5 dk olarak belirlendi. Önderiştirme faktörünü arttırdığı için daha az miktarda desorpsiyon çözeltisi tercih edildi. 50 mL numune çözeltisindeki adsorbent 'e tutunan kurşun, 0.3 mL 0.5 mol L⁻¹ HCl çözeltisine 5 dk boyunca yörünge çalkalayıcıda desorbe edildi. Numune çözeltisinin hacmini desorpsiyon çözeltisinin hacmine böldüğümüzde ön-deriştirme faktörü 166.7 olarak bulundu. Daha yüksek ön-deriştirme faktörü için yüksek numune hacmi ve düşük desorpsiyon çözeltisi hacmini seçmek önemlidir.

3.7. YÇD-MKFE Yönteminin Çoklu Faktörlerinin Deney Tasarımı ile Planlanması ve Optimizasyonu

Yöntemi optimize etmek, zamandan tasarruf etmek ve malzeme maliyetini azaltmak için deney tasarımı kullanıldı. Aynı zamanda, daha az deney sayısı ile yöntemin optimizasyonu hedeflendi. Deney tasarım yöntemlerinden PBD, pH (4–8), adsorbent miktarı (100–700 mg), çalkalama süresi (5–25 dk) ve numune hacmi (10-50 mL) gibi faktörler hakkında en yararlı verileri elde etmek için kullanıldı. Önerilen prosedürü kullanarak kurşun geri kazanımını etkileyen faktörleri belirlemek için MiniTab yazılımı aracılığıyla bir Pareto ve normalleştirilmiş grafik oluşturuldu. Daha sonra PBD kullanılarak işlemde rolü önemli olan faktörler belirlendi ve verileri basit bir şekilde ifade etmek için yanıt yüzeyi metodolojisi ve merkezi kompozit tasarım uygulandı. Elde edilen anlamlı veriler değerlendirilerek yöntem optimize edildi.

3.8. YÇD-MKFE Yönteminin Uygulanması

YÇD-MKFE yönteminin uygulaması Şekil 3.7 'de özetlenmiştir. Tampon çözelti ile pH'ın 6 'ya ayarlanmış $18 \mu\text{g L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ içeren 50 mL 'lik bir model çözelti hazırlandı. Hazırlanan yapay numune çözeltisine manyetik PSt-PLina-PDMS blok kopolimeri (400 mg) ilave edildi ve 15 dakika boyunca yörünge çalkalayıcıda ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyondan sonra, manyetik adsorbent bir neodimyum mıknatısla ayrıldı ve 0.3 mL 0.5 mol L^{-1} HCl ilave edildi ve eluent 'e desorpsiyon, 5 dakika boyunca bir yörünge çalkalayıcıda gerçekleştirildi.

Yaklaşık $3 \text{ mg L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ içeren 0.3 mL eluent, mikro örnekleme yöntemi kullanılarak FAAS ile tayin edildi. Kör çözelti hazırlamak için aynı prosedür analit içermeyen model çözeltiye de uygulandı.



Şekil 3.7. YÇD-MKFE yönteminin uygulaması

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. YÇD-MKFE Yönteminin Optimizasyonu İçin Deney Tasarımı Kullanımı

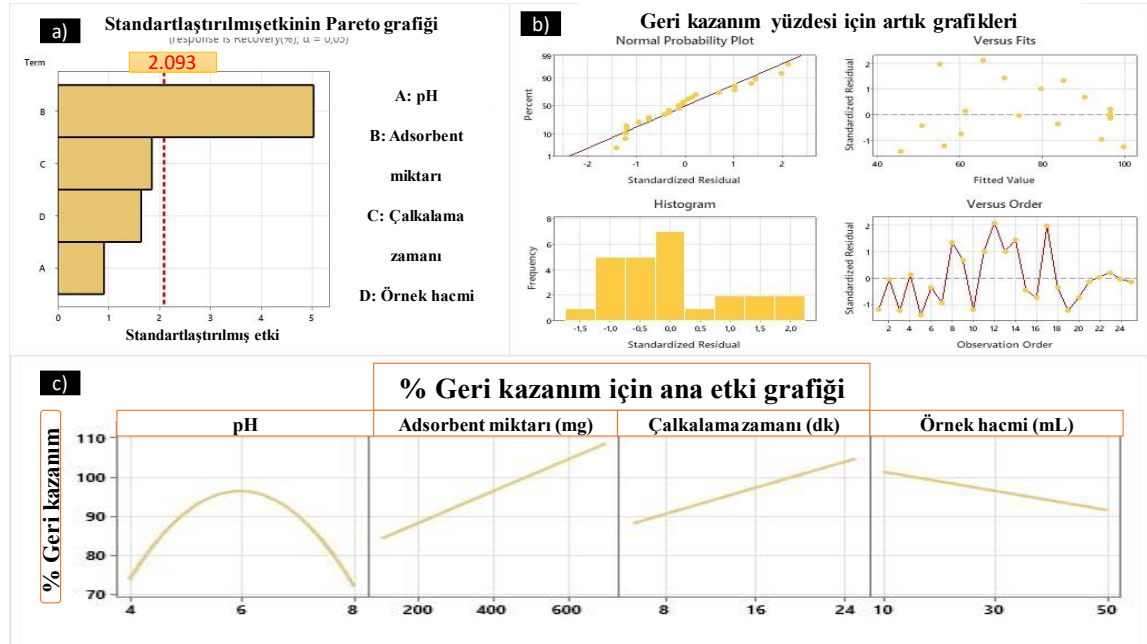
Deney tasarımı, birden fazla faktörün etkilerini aynı anda incelemek ve yöntemi daha az deneysel çalışmayla optimize etmek için kullanılır. Faktörlerin birbirini nasıl etkilediğini ve her faktörün yöntemdeki önemini ifade eder. Araştırmacılara faydalı veriler sağlar. PBD bu çalışmada uygulanan tasarımlardan biridir. PBD için faktör ve deneysel veri tablosu Tablo 4.1 'de verilmiştir. Bu faktörlerin karşılaştırmalı etkisi MiniTab yazılımı ile ANOVA testi ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 4.1. PBD verileri

Değişkenler		Düşük (-)	Orta (0)		Yüksek (+)	
pH		4	6		8	
Adsorbent miktarı (D) (mg)		100	400		700	
Çalkalama zamanı (T) (dk)		5	15		25	
Örnek hacmi (V) (mL)		10	30		50	
Deney	pH	D	T	V	Pb (II) Geri kazanımı (%)	Pb (II) Geri kazanımı (%) (Ortalama)
1	-	-	-	-	52.4 ± 10.7*	52
2	+	-	-	-	77.4 ± 3.0	77
3	-	+	-	-	68.3 ± 2.8	68
4	+	+	-	-	79.6 ± 2.6	80
5	-	-	+	-	86.9 ± 1.7	87
6	+	-	+	-	88.9 ± 1.3	89
7	-	+	+	-	85.5 ± 1.6	86
8	+	+	+	-	83.9 ± 0.5	84
9	-	-	-	+	46.3 ± 2.5	46
10	+	-	-	+	29.6 ± 3.7	30
11	-	+	-	+	91.1 ± 0.8	91
12	+	+	-	+	73.5 ± 1.3	74
13	-	-	+	+	63.4 ± 1.9	63
14	+	-	+	+	43.2 ± 1.2	43
15	-	+	+	+	97.8 ± 0.9	98
16	+	+	+	+	100.0 ± 2.4	100
17	0	0	0	0	95.1 ± 3.3	95
18	0	0	0	0	97.4 ± 0.6	97
19	0	0	0	0	99.0 ± 0.6	99
20	0	0	0	0	95.6 ± 1.7	96
21	0	0	0	0	94.7 ± 0.7	95

N: 3, *: Standart sapma

PBD birden fazla faktörü araştırmak için seçildi. Bu çalışmada PBD ile dört faktörün (pH, adsorbent miktarı, çalkalama süresi, numune hacmi) geri kazanım yüzdesine etkisi araştırıldı. Deneysel veriler Tablo 4.1 'de belirtilmektedir. Verilerin çıktısı Şekil 4.1 'da verilmiştir.



Şekil 4.1. a) Standartlaştırılmış etkilerin Pareto grafiği, b) Geri kazanım yüzdesi için artık grafikleri, c) Geri kazanım yüzdesi için ana etki grafiği

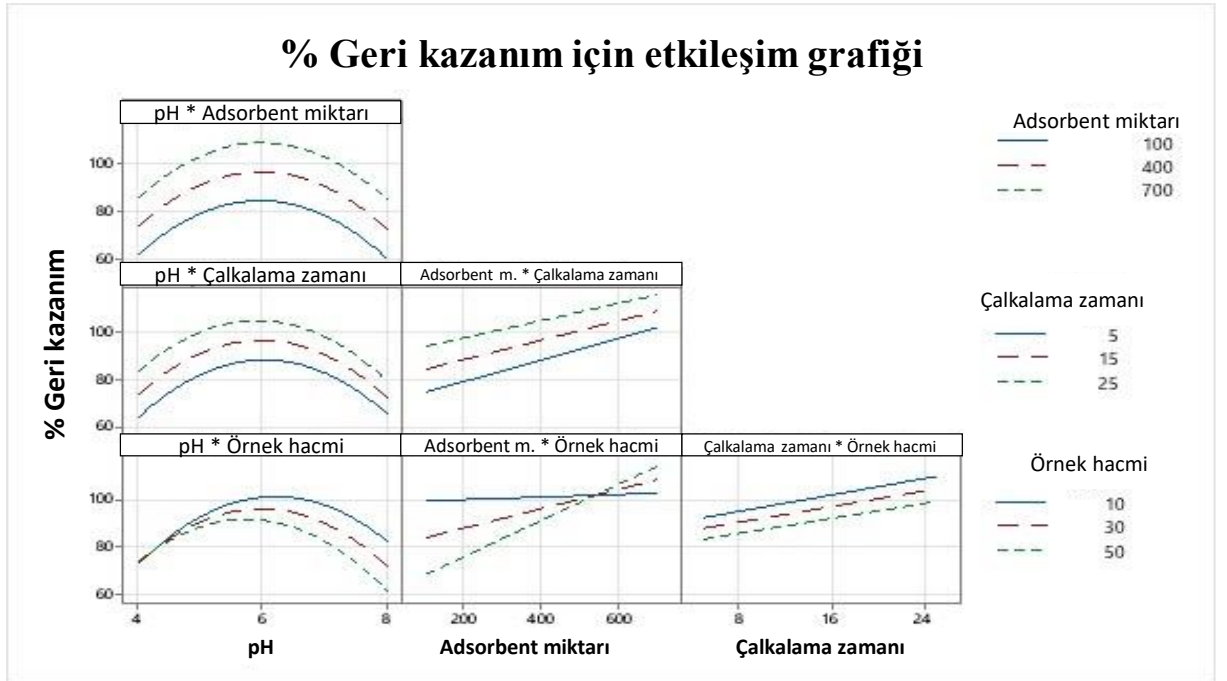
Standartlaştırılmış faktörlerin Pareto şeması, standartlaştırılmış etki önemlerini değerlendirerek faktörlerin deney aşamasındaki etkinliğini ifade etmek için seçilmiştir. Standartlaştırılmış etkinin büyüklüğü, nedensel faktörün yanıt değişkenini etkilediği miktarın standart sapma birimleri cinsinden ölçüsüdür ve tahmin edilen etkinin standart hataya oranı bu büyüklüğü niceliksel olarak ifade eder. Grafikte, etki büyüklüklerine göre sıralanan faktörler ve toplam etkinin yüzde satırı gösterilmektedir. Grafikte yer alan bu çizgi, faktörlerin etki önemini ayırt etmemizi sağlar, böylece etki önemi düşük olan faktörler göz ardı edilebilir, etki önemi yüksek olan faktörler ise yöntem optimize edilirken dikkate alınabilir (Deng ve ark., 2017).

Pareto grafiğinde aralıklı çizgiyle gösterilen değer (2.093), %95 güven düzeyinde kabul edilebilir bir değeri temsil eder. Şekil 4.1 (a) 'da çubuğun üzerinde etkili faktörlerin ifade edildiği aralıklı bir çizginin olduğu görülmektedir. Çizgi B 'nin üzerinde olduğundan en

etkili faktörün olduğu anlaşılmaktadır (B: Adsorbent miktarı). Geri kazanım çalışmalarından elde edilen bulgular kullanılarak oluşturulan grafiklerde optimum şartları daha iyi betimlemek için tüm faktörlerin verileri ön plana çıkarıldı, değerlendirildi ve yöntemin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Bağımlı değişkenin beklenen değerleri ile gözlenen değerler arasındaki uyumluluk derecesi artık grafiğiyle ifade edilebilir. Regresyon modeli verilerinin iyi olduğu, artıkların sıfır etrafında rastgele dağıldığı ve net bir model olmadığı durumlarda anlaşılabilir. Aksine, kalıntı grafiğinde orantılı bir örüntü varsa regresyon modelinin iyi olmayabileceği anlaşılabilir (Elazazy ve ark., 2018)

Düz bir çizgi ve normal dağılım gördüğümüz için modelin doğruluğunun yüksek olduğunu anlayabiliriz. Geri kazanım yüzdesine ilişkin artık grafiği Şekil 4.1 (b) 'de verilmiştir. İlgili faktörlerin yüzde geri kazanım değerine etkisi ana etki grafiği ile daha net ifade edilebilir. Geri kazanım yüzdesine ilişkin ana etki grafiği Şekil 4.1 (c) 'de verilmiştir. Şekil 4.1 (c) 'de pH yaklaşık 6 seçilirse adsorbent miktarının 220 ile 600 mg arasında, çalkalama süresinin 8 ile 20 dakika arasında ve numune hacmi 10 ile 50 mL arasında ise geri kazanım değeri %90 ile %100 arasında olacaktır. Bu veriler yöntemin optimizasyon aşamasını kolaylaştırdı. Yüzde iyileşme için faktörlerin etkileşimlerini ifade etmek üzere bir etkileşim grafiği kullanmak, daha kolay optimizasyon için ilgili verileri sağlar. Etkileşim grafiğinde pH 6 sabit olarak seçildiğinde numune hacmi azaldıkça, adsorbent miktarı ve çalkalama süresi arttıkça geri kazanımın arttığı görülmektedir. Adsorbent miktarı yaklaşık 400 mg olarak sabitlendiğinde çalkalama süresi arttıkça ve numune hacmi azaldıkça geri kazanımın arttığı görülmektedir. Çalkalama süresi 15 dakika olarak sabitlendiğinde numune hacmi azaldıkça geri kazanımın arttığı görülmektedir. Geri kazanım yüzdesine ilişkin etkileşim grafiği Şekil 4.2 'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Pb'nin geri kazanım yüzdesi için etkileşim grafiği

4.2. Yanıt Yüzey Tasarımı ile Üretilen Merkezi Kompozit Tasarım Çıktısının Optimizasyonda Kullanılması

Yanıt yüzeyi tasarımı, değişkenlerin optimum düzeyini taramak için uygulanan istatistiksel bir yöntemdir. Yanıt yüzeyi grafikleri deneysel verileri tasvir etmektedir. Yüksek Pb geri kazanımı için optimum koşullar kolaylıkla belirlenebilir. Merkezi kompozit tasarım, faktörlerin yanıt değişkeni üzerindeki etkisini göstermek için istatistiksel deneysel tasarım yöntemi olarak kullanılabilir (Vasiee ve ark., 2016). Merkezi kompozit tasarım uygulaması ile daha az deneyle daha anlamlı veriler elde edilmiş ve kurşun geri kazanım yüzdesine etki eden faktörlerin değerlendirilmesi verimli bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan deneylerin uygulama verilerini değerlendirmek amacıyla Minitab yazılımı ile ANOVA testi yapılmıştır. ANOVA analizinde P değeri %95 güven düzeyinde pH, çalkalama zamanı ve örnek hacmi için 0.05 'ten büyük bulundu. Bir değişkenin model açısından anlamlı olabilmesi için P değerinin 0.05 'ten küçük olması gerekir (Altunay & Elik, 2021). Adsorbent miktarı için P değeri 0.05 'ten küçüktü. Model için F değeri 9.23 idi. Etken faktörlerden F değeri model F değerinden büyük olanlar en önemli etken faktör olarak değerlendirilir. F değeri 9.23 den

büyük olan tek etken faktör adsorbent miktarıydı. En önemli faktör adsorbent miktarı olmasına rağmen faktörlerin optimum değerlerini daha iyi ifade etmek için CCD çıktıları her faktör için karşılaştırmalı olarak sunuldu. Uyum eksikliği değeri literatürde lack of fit (LOF) olarak geçer ve modelin değişkenleri açıklayamamasının bir ölçüsü olarak kullanılır. Bu değer modelin geçerli olabilmesi için istatistiksel olarak anlamsız olmalıdır (Altunay ve ark., 2020). LOF için P değeri 0.05 'ten küçük olduğu için anlamlıydı. Model F değeri LOF için elde edilen F değerinden küçük olması LOF 'un anlamlı olduğunu gösterir (Veljković ve ark., 2019). Gerçek veriler ile istatistiksel olarak ön görülen veriler arasındaki fark büyük olduğunda LOF testi anlamlı çıkar. LOF değerinin anlamlı olması merkezi nokta değerlerinin optimum değerler olduğu, alt ve üst değerlerin optimizasyonda önem arz etmediği durumlarda ilgili modelin gereksiz olduğunu gösterir. Modelin uyumunu iyileştirmek için hiçbir şey yapılamıyorsa, modeli olduğu gibi kullanmak ve ardından deneysel sonuçları doğrulamak için doğrulama işlemlerine güvenmek gerekebilir (Smith & Rose, 1995). Merkezi nokta değerleri optimum değerler olmasına rağmen CCD çıktıları değerlendirilerek yüksek ön-deriştirme faktörü elde etmek amacıyla örnek hacmi faktörü için optimum değer, merkezi değer olan 30 mL yerine üst değer olan 50 mL seçildi. Ayrıca seçmiş olduğumuz optimum değerlere karşılık kurşun için maksimum yüzde geri kazanım değerini ifade etmek için CCD çıktıları iyi bir araç olacağından ilgili modeli kullanmak bizim için faydalıydı. Optimize edilmiş yöntem SRM örnekler üzerinde ayrıca test edilerek doğrulandı (bölüm 4.5). Tablo 4.2 'de ilgili model için ANOVA verileri verilmiştir.

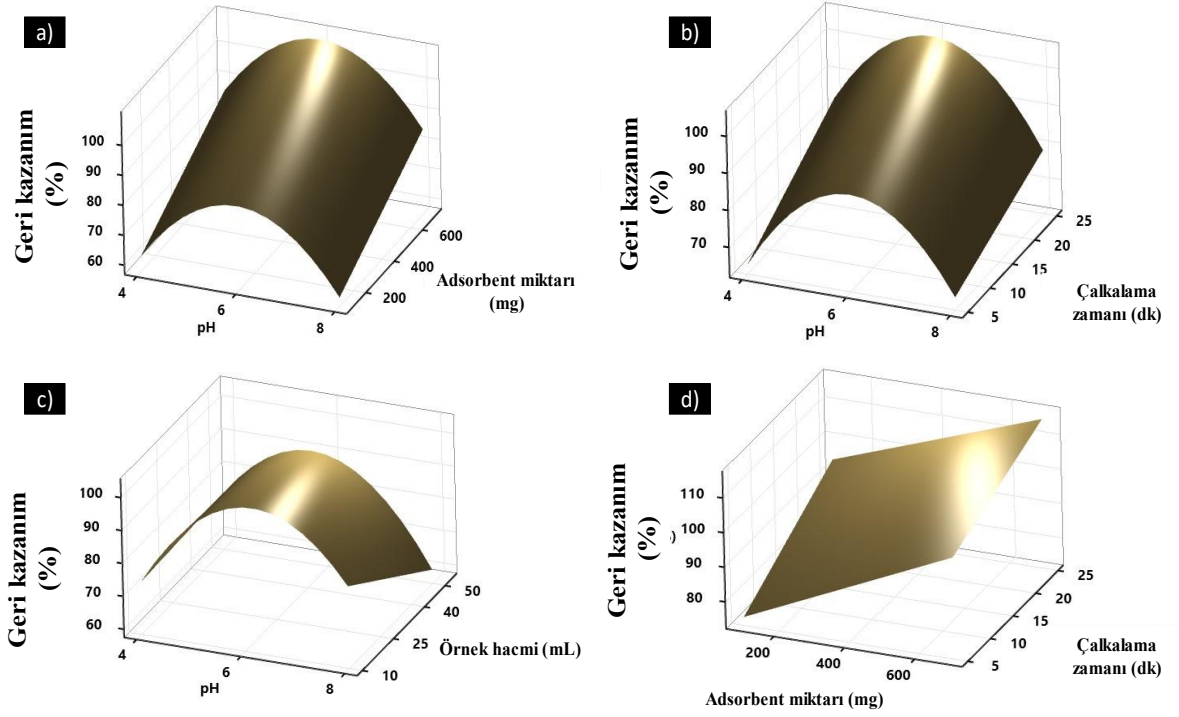
Şekil 4.3 'te tepki grafikleri üç boyutlu olarak verilmiştir: (a) pH ve adsorbent dozajı, (b) pH ve çalkalama süresi, (c) pH ve numune hacmi, (d) adsorbent miktarı ve çalkalama süresi. Faktörlerin kurşun geri kazanım yüzdesi üzerindeki etkisini ifade etmek için 3 boyutlu yanıt grafikleri verildi. Geri kazanım değerinin %100 'e yakın olmasını istediğimiz için Şekil 4.3 (a), (b), (c), (d) 'deki %100 geri kazanım değerine karşılık gelen pH, adsorbent miktarı, çalkalama süresi ve numune hacmi değerlerine dikkat etmekte fayda vardır. Yanıt grafiklerinden optimum pH, adsorbent miktarı, çalkalama süresi ve numune hacmi değerlerinin sırasıyla 6, 400 mg, 15 dk, 50 mL olduğu anlaşılmaktadır. Kontur grafiklerinde seçilen optimum değerlere karşılık gelen kurşunun geri kazanım yüzdesi daha kolay kontrol edilebilir. Seçilen optimum değerlere karşılık gelen geri

kazanım yüzdeleri %90 ile %100 arasında bulunmuştur. Kontur grafikleri Şekil 4.4 'te verilmiştir.

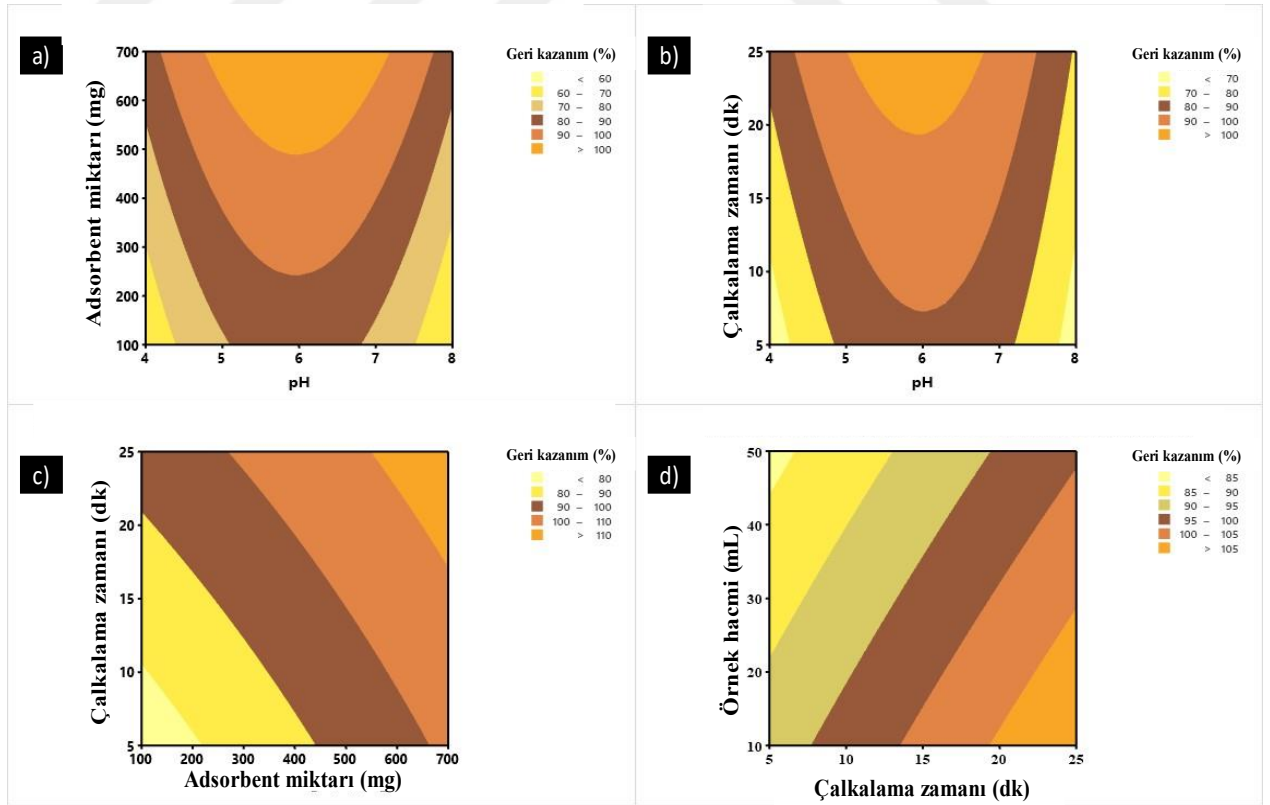
Tablo 4.2. ANOVA verileri

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Değeri	P-Değeri
Model	5	7551.8	1510.35	9.23	0.000
Doğrusal	4	5286.0	1321.50	8.07	0.001
pH	1	135.2	135.20	0.83	0.375
Adsorbent miktarı (mg)	1	4147.2	4147.20	25.34	0.000
Çalkalama zamanı (dk)	1	561.8	561.80	3.43	0.080
Örnek hacmi (mL)	1	441.8	441.80	2.70	0.117
Eğrilik	1	2265.8	2265.76	13.84	0.001
Hata	19	3110.0	163.68		
Uyum Eksikliği (LOF)	10	3098.8	309.88	249.01	0.000
Saf Hata	9	11.2	1.24		
Toplam	24	10661.8			

Adj SS – Düzeltilmiş Kareler Toplamı; **Adj MS** – Düzeltilmiş Ortalama Kare; **DF** – Serbestlik Derecesi; **LOF** – Lack of Fit.



Şekil 4.3. Yanıt grafikleri (3D) - a) pH ve adsorbent miktarı, b) pH ve çalkalama süresi, c) pH ve numune hacmi, d) Adsorbent miktarı ve çalkalama süresi



Şekil 4.4. Pb için % geri kazanımın kontur grafiği (a, b, c, d)

4.3. Seçicilik

Gıda ve çevre örneklerinde kurşunun belirlenmesi amacıyla, örnekteki diğer türlerin neden olabileceği olası girişimlerin tahmin edilmesi amacıyla geliştirilen YÇD-MKFE yöntemi ile seçicilik çalışması yapılmıştır. Analit geri kazanımı, pH'ı 6 'ya ayarlanan ve $18 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb^{2+} içeren model çözeltilerine çeşitli konsantrasyonlarda farklı iyonlar eklenerek değerlendirildi. Bu amaçla Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , As^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} iyonları model çözeltilere uygulanmıştır. Örnek içerisindeki matriks iyonların analit sinyalini engellemeyecek maksimum derişimi tolerans limiti olarak ifade edildi. Tolerans limitleri ve Pb^{2+} geri kazanım sonuçları Tablo 4.3 'de verilmiştir. Geliştirilen yöntemde gerçek örneklerdeki matriks iyonlarının kurşun sinyaller üzerindeki etkisinin ihmal edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.3. Matriks iyonlarının tolerans limitlerinde kurşun geri kazanım yüzdeleri

İyonlar	Tolerans limitleri (mg L^{-1})	Pb (II) Geri kazanımları (%)
Na^+	10000	$95^a \pm 4^s$
K^+	5000	94 ± 2
NH_4^+	1000	96 ± 1
Ca^{2+}	2500	98 ± 1
Mg^{2+}	2500	97 ± 2
Cd^{2+}	100	94 ± 2
Cu^{2+}	100	95 ± 4
Co^{2+}	100	98 ± 1
Mn^{2+}	100	96 ± 7
Zn^{2+}	50	96 ± 1
Ni^{2+}	50	97 ± 1
Al^{3+}	50	98 ± 1
As^{3+}	50	97 ± 2
Fe^{3+}	50	98 ± 2
Cr^{3+}	50	96 ± 2
F^-	1000	96 ± 1
Cl^-	15000	98 ± 1
I^-	1000	99 ± 0.4
NO_3^-	1000	97 ± 1
CO_3^{2-}	1000	98 ± 2
SO_4^{2-}	1000	100 ± 1
PO_4^{3-}	1000	95 ± 1

N: 3, a: ortalama değer, s: standart sapma

4.4. Analitik Verimlilik

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu, kesinliğini, duyarlılığını ve geçerliliğini test etmek için analitik verimlilik önemlidir. Doğrusallık TS ile doğrusallıktan sapan değere kadar olan aralık olarak ifade edilir. Belirleme katsayısı (R^2), okunan sinyallerin artan konsantrasyonlara uygunluğunu gösterir. Yüzde bağıl standart sapma, yöntemin tekrarlanabilirliği hakkında bilgi sağlar.

ÖDF ve GF, analitin konsantrasyonunun kaç kat arttığını ifade eden katsayılardır. Adsorbent kapasitesi, 1 g adsorbent tarafından kaç mg analitin adsorbe edilebileceğini gösterir. GS ve TS sırasıyla 0.5 ve 1.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (N=12) olarak hesaplandı. Doğrusal aralık 1.7-84 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve belirleme katsayısı (r^2) 0.9993 bulundu. 0.1 mg L^{-1} Pb^{2+} içeren çözeltilerle gün içi ve günler arası bağıl standart sapma yüzdesi (%BSS) sırasıyla %1.9 ve %3.3 olarak belirlendi. Ön-deriştirme faktörü (ÖDF) ve geliştirme faktörü (GF) 166.7 olarak bulunmuştur. Manyetik PSt-PLina-PDMS 'nin adsorbent kapasitesi 50 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Analitik performans kriterleri Tablo 4.4 'te verilmiştir. ÖDF ve GF şu formüllerle hesaplandı;

$$\text{ÖDF} = \frac{\text{Örnek hacmi}}{\text{Desorpsiyon çözeltisinin hacmi}} \quad (12)$$

$$\text{GF} = \frac{\text{Ön deriştirme öncesi kalibrasyon grafiğinin eğimi}}{\text{Ön deriştirme sonrası kalibrasyon grafiğinin eğimi}} \quad (13)$$

Tablo 4.4. Pb (II) için YÇD-MKFE yönteminin analitik verimlilik verileri

Analitik verimlilik	Kurşun (II)
Doğrusallık	1.7-84 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ön deriştirme öncesi kalibrasyon grafiğinin eğimi(m)	1.0503
Ön deriştirme sonrası kalibrasyon grafiğinin eğimi(m)	0.0063
y eksen kesim noktası	0.0034
r^2	0.9993
GS	0.5 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
TS	1.7 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Gün içi BSS % (N= 6, aynı gün)	1.9
Günler arası BSS % (N= 12, üç art arda gün)	3.3
ÖDF	166.7
GF	166.7
Adsorbent kapasitesi	50 (mg g^{-1})

4.5. Sıvı ve Katı Gıda Numunelerine Uygulama

Standart referans materyali (100 mg) ve katı gıda numuneleri (1g) konik erlene tartılarak sıcak yüzeye konuldu ve 15 mL HNO_3 (%65) ilave edildi. Katı parçacık kalmayınca kadar beklendikten sonra 5 mL H_2O_2 (%30) ilave edildi. Numune çözeltiler kuruma noktasına ulaşmadan önce bir miktar saf su ilave edilerek sıcak zeminden alınarak soğumaya bırakıldı. Daha sonra HCl (%37) ve NH_4OH (%25) çözeltileri damla damla ilave edilerek pH değerleri 6 'ya ayarlandı. Son hacim deiyonize su ile 50 mL 'ye tamamlandı. Daha sonra Bölüm 3.8 'de açıklanan YÇD-MKFE yöntemi uygulandı. Numunelerdeki Pb^{2+} konsantrasyonu FAAS ile belirlendi. Sertifikalı referans malzemeleri (SRM), LGC-6010 (Sert İçme Suyu), NCS ZC73032 Kereviz ve CS-M-3 (Mantar Tozu (*Boletus edulis*) içindeki kontrol numune mikro elementleri) kullanıldı. SRM 'lere ilişkin bulgular Tablo 4.5 'te verilmiştir. Kullanılan katı gıda örnekleri arasında kültür mantarı, yeşil biber, tereyağı, yeşil soğan, patates, pırasa, sarımsak, domates, marul, salatalık, kabak, bulgur, pirinç, havuç ve ceviz yer almaktadır. Katı gıda örneklerine ilişkin bulgular Tablo 4.6 'te verilmiştir.

Sıvı örnekler standart ekleme yöntemi uygulandı. Sıvı numuneler; nar suyu, portakal suyu, elma suyu, soğuk çay, vişne suyu, mandalina suyu, ananas suyu, kola, enerji içeceği, içme suyu, musluk suyu ve maden suyudur. Sıvı numunelere ilişkin bulgular Tablo 4.7 'da verilmiştir. Katı ve sıvı gıda numunelerinin tamamı Tokat ilindeki çeşitli marketlerden temin edilmiştir. Musluk suyu uygulama yapılan laboratuvarın musluğundan alınmıştır.

Tablo 4.5. Sertifikalı referans maddelerine ilişkin sonuçlar

Sertifikalı referans maddeleri	Sertifikalı değer	Bulunan değer	Geri kazanım (%)	BH ^b (%)	BSS (%)	t – değeri ^c
LGC-6010	97 (µg L ⁻¹)	96 ± 1 ^a (µg L ⁻¹)	99 ± 1.3	-1	1	2.24
NCS ZC73032 Celery	2.7 ± 0.7 (µg g ⁻¹)	2.5 ± 0.2 (µg g ⁻¹)	94 ± 5.9	-8	8	2.45
CS-M-3	1.863 (µg g ⁻¹)	1.834 ± 0.024 (µg g ⁻¹)	98 ± 1.3	-2	1.3	3.02

^a: standart sapma, ^b: BH (Yüzde Bağlı Hata) = $\frac{\text{Bulunan değerlerin ortalaması} - \text{Sertifika değeri}}{\text{Bulunan değerlerin ortalaması}} \times 100$, ^c: $t = \frac{|\text{Bulunan değerlerin ortalaması} - \text{Sertifika değeri}|}{\left(\frac{\text{Ölçülen standart sapma değeri}}{\sqrt{N}}\right)}$, N: 6, %95 olasılık düzeyinde ve 5 serbestlik derecesinde kritik t değeri 2.57 'dir.

Tablo 4.6. YÇD-MKFE yönteminin katı gıda numunelerine uygulanma çıktıları

Katı gıda örnekleri	Eklenen ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	BSS (%)	Geri Kazanım (%)
Kültür mantarı	-	$30 \pm 2^*$	7	-
	50	79 ± 3	4	99 ± 5
	100	128 ± 3	2	98 ± 3
Yeşil sivri biber	-	80 ± 11	14	-
	50	129 ± 5	4	97 ± 9
	100	178 ± 4	2	98 ± 4
Tereyağı	-	GSA	-	-
	50	49 ± 2	4	99 ± 3
	100	97 ± 3	3	97 ± 3
Yeşil soğan	-	48 ± 7	15	-
	50	96 ± 3	3	95 ± 5
	100	145 ± 2	1	97 ± 2
Patates	-	116 ± 8	7	-
	50	163 ± 3	2	94 ± 6
	100	213 ± 4	2	97 ± 4
Pırasa	-	65 ± 8	12	-
	50	113 ± 5	4	96 ± 9
	100	165 ± 3	2	100 ± 3
Sarımsak	-	46 ± 3	7	-
	50	95 ± 3	3	98 ± 6
	100	142 ± 4	3	96 ± 4
Domates	-	17 ± 3	18	-
	50	64 ± 5	8	94 ± 10
	100	116 ± 4	3	99 ± 4
Marul	-	GSA	-	-
	50	49 ± 3	6	99 ± 5
	100	98 ± 3	3	98 ± 3
Salatalık	-	64 ± 7	11	-
	50	112 ± 4	4	95 ± 8
	100	163 ± 3	2	99 ± 3
Kabak	-	GSA	-	-
	50	49 ± 4	8	98 ± 7
	100	98 ± 3	3	98 ± 3
Bulgur	-	424 ± 4	1	-
	50	473 ± 4	1	97 ± 8
	100	519 ± 4	1	95 ± 4
Pirinç	-	GSA	-	-
	50	50 ± 3	6	99 ± 6
	100	97 ± 4	4	97 ± 4
Havuç	-	GSA	-	-
	50	47 ± 2	4	94 ± 3
	100	96 ± 3	3	96 ± 3
Ceviz	-	16 ± 2	13	-
	50	65 ± 2	3	98 ± 4
	100	113 ± 4	4	113 ± 4

N: 3, *: Standart sapma, GSA: Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 4.7. YÇD-MKFE yönteminin sıvı gıda numunelerine uygulanma bulguları

Sıvı gıda örnekleri	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BSS (%)	Geri Kazanım (%)
Nar suyu	-	$5.84 \pm 0.2^*$	2.9	-
	10	15.6 ± 0.2	1.3	97 ± 2
	20	25.0 ± 0.1	0.4	96 ± 1
Elma suyu	-	GSA	-	-
	10	9.8 ± 0.1	1.0	98 ± 1
	20	19.9 ± 0.1	0.5	99 ± 1
Portakal suyu	-	2.5 ± 0.1	4.0	-
	10	11.8 ± 0.2	1.7	93 ± 2
	20	21.6 ± 0.1	0.5	95 ± 1
Soğuk çay	-	1.7 ± 0.1	5.9	-
	10	11.3 ± 0.1	0.9	96 ± 1
	20	21.1 ± 0.2	0.9	97 ± 1
Ananas suyu	-	4.4 ± 0.3	6.8	-
	10	14.1 ± 0.1	0.7	97 ± 1
	20	23.8 ± 0.1	0.4	97 ± 1
Mandalina suyu	-	6.2 ± 0.1	1.6	-
	10	15.8 ± 0.1	0.6	96 ± 1
	20	25.3 ± 0.1	0.4	96 ± 1
Vişne suyu	-	GSA	-	-
	10	9.3 ± 0.1	1.1	93 ± 1
	20	18.8 ± 0.1	0.5	94 ± 1
Kola	-	4.1 ± 0.2	4.9	-
	10	13.6 ± 0.2	1.5	95 ± 2
	20	22.9 ± 0.2	0.9	94 ± 1
Enerji içeceği	-	GSA	-	-
	10	9.6 ± 0.3	3.1	96 ± 3
	20	19.5 ± 0.2	1.0	98 ± 1
İçme suyu	-	GSA	-	-
	10	9.6 ± 0.1	1.0	96 ± 1
	20	19.6 ± 0.2	1.0	98 ± 1
Musluk suyu	-	3.7 ± 0.1	2.7	-
	10	13.6 ± 0.1	0.7	99 ± 1
	20	23.3 ± 0.2	0.9	98 ± 1
Maden suyu	-	3.2 ± 0.1	3.1	-
	10	12.9 ± 0.1	0.8	97 ± 1
	20	22.7 ± 0.1	0.4	97 ± 1

*: standart sapma, GSA: Gözlenebilme sınırının altında, N:3

4.6. Yöntemin Literatürdeki Çalışmalarla Karşılaştırılması

Geliştirilen YÇD-MKFE yönteminin daha önce yayınlanan yöntemlere göre yüksek bir iyileştirme ve ön-deriştirme faktörüne sahip olduğu görülmektedir (Altunay ve ark., 2021, Fahimirad ve ark., 2017, Amiri-Yazani ve ark., 2019, Lamaiphan ve ark., 2021, Thuy ve ark., 2022, Jafari ve ark., 2020, Mousavi ve ark., 2009, Serbest, 2023, Tadese ve ark., 2023). Düşük GS ve %BSS, yöntemin yüksek duyarlılığını ve yüksek kesinliğini gösterir. Geliştirilen YÇD-MKFE yönteminin önceki çalışmalara göre düşük GS, TS ve %BSS değerlerine sahip olduğu Tablo 4.8 'de görülmektedir (Tadese ve ark., 2023, Serbest, 2023, Tokaloğlu ve ark., 2023, Mousavi ve ark., 2009, Lamaiphan ve ark., 2021, Kazantzi ve ark., 2019, Amiri-Yazani ve ark., 2019, Fahimirad ve ark., 2017). Bu yöntemler arasında d- μ SPE, dSPE, SQT-FAAS, dMSP μ E, SPE, UA-MSPE, MSPE yöntemleri yer almaktadır. Literatüre göre nispeten geniş doğrusal çalışma aralığı bulundu. Adsorbent kapasitesi, 1 g adsorbent üzerine adsorbe edilen mg Pb 'yi ifade etmektedir ve manyetik PSt-PLina-PDMS 'nin bu açıdan iyi bir adsorbent olduğu söylenebilir. Daha önceki çalışmaların çoğunda adsorbent kapasitesinin bildirilmediği görülmüştür. Adsorbent kapasitesini bildiren bazı çalışmalara karşılaştırdığımızda YÇD-MKFE yöntemini uygularken kullandığımız manyetik PSt-PLina-PDMS graft kopolimer adsorbentinin adsorbent kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür (Tokaloğlu ve ark., 2023, Mousavi ve ark., 2009). Adsorbent manyetik olduğundan sulu fazdan kolayca ayrılabilir ve hızlı kurumaktadır. Böylece adsorbent tekrar tekrar kullanılabilir ve bu da maddi fayda sağlamaktadır. Ayrıca manyetik adsorbent kullanıldığında santrifüj adımı ortadan kalkar. Bu ekstraksiyon süresini kısaltır. Tablo 4.8 'de karşılaştırılan yöntemlerin bazılarında manyetik adsorbent kullanıldığı görüldü. Ancak geliştirilen YÇD-MKFE yöntemiyle daha düşük GS, TS ve %BSS değerleri elde edildi. Bu, manyetik adsorbent kullanılan YÇD-MKFE yöntemini ön plana çıkarmaktadır. Tablo 4.8 'de daha önce bildirilen yöntemlerle geliştirilen YÇD-MKFE yöntemi karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.8. YÇD-MKFE yönteminin daha önce bildirilen çalışmalarla karşılaştırılması

Yöntem	Cihaz	Doğrusal aralık ($\mu\text{g L}^{-1}$)	GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	GF	ÖDF	BSS (%)	Adsorbent kapasitesi (mg g^{-1})	Referans
dSP μ E	FAAS	0.1-250	0.03	114	83.3	1.8	175.2	(Altunay et al., 2021)
dSPE	FAAS	2-600	0.6	-	-	3.6	-	(Fahimirad et al., 2017)
MSPE	FAAS	2-130	0.93	-	-	2.13	-	(Amiri-Yazani et al., 2019)
SPE with PP sorbent	FAAS	5-250	1.5	180	-	2.8	-	(Kazantzi et al., 2019)
SPE with HDPE sorbent	FAAS	8.8-300	2.6	107	-	5.7	-	(Kazantzi et al., 2019)
UA-MSPE	FAAS	200-10000	14.1	-	-	2.76	-	(Lamaiphan et al., 2021)
CP-SPE	ETAAS	0.5-80	0.27	-	-	5.61	-	(Thuy et al., 2022)
MSPE	FAAS	-	-	-	-	3.1	789.87	(Jafari et al., 2020)
SPE	FAAS	10-125	4.5	-	50	3.6	4.49	(Mousavi et al., 2009)
dMSP μ E	FAAS	15-300	2.8	-	167	2.2	31.3	(Tokaloğlu et al., 2023)
dSPE	SQT-FAAS	5-250	0.9	-	-	5.8	-	(Serbest, 2023)
d- μ SPE	FAAS	4.8-38	1.1	-	48.2	<10	-	(Tadesse et al., 2023)
YÇD-MKFE	FAAS	1.7-84	0.5	166.7	166.7	1.9	50	Geliştirilen yöntem

ÖDF: Ön deriştirme faktörü, **GF:** Geliştirme faktörü, **YÇD:** Yörünge çalkalayıcı destekli, **UA:** Ultrasonik destekli, **CP:** Bulut noktası, **dSP μ E:** Dağılımlı katı faz mikro ekstraksiyon, **MSPE (MKFE):** Manyetik katı faz ekstraksiyon, **FAAS:** Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, **SQT-FAAS:** Oluklu kuvars tüp-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, **ET-AAS:** Elektro termal atomik absorpsiyon spektrometresi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Katı ve sıvı gıda örneklerinde Pb (II) 'nin eser miktarlarının ekstraksiyonu ve belirlenmesi için basit, seçici ve ucuz bir yörünge çalkalayıcı destekli manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Yeni bir manyetik PSt-PLina-PDMS aşırı kopolimeri sentezlendi, karakterize edildi ve adsorbent olarak kullanıldı. Bu adsorbent, analit iyonlarının adsorpsiyonu ve desorpsiyonu için adsorpsiyon özelliklerinde herhangi bir azalma olmaksızın en az 50 kez kullanılabilir. Geliştirilen YÇD-MKFE, seçici ve duyarlı, düşük GS, TS ve BSS, yüksek ön-deriştirme faktörü (ÖDF) ve geliştirme faktörü (GF) gibi bazı özelliklere sahiptir. Üretilen adsorbentin kapasitesi de yüksek bulunmuştur. Mevcut YÇD-MKFE yöntemi, yapay numune ortamında bulunan farklı iyonlara karşı yüksek toleransa sahiptir. SRM maddeleri üzerinde yapılan uygulama sonucunda kabul edilebilir ve güvenilir niceliksel veriler elde edilmiştir. Bu nedenle geliştirilen YÇD-MKFE yönteminin katı ve sıvı gıda numunelerinde ve çevresel numunelerde FAAS kullanılarak Pb tayininde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Matris bileşenlerinin tolerans sınırının yüksek bulunması nedeniyle de mevcut yöntem çeşitli su ve gıda örneklerine başarıyla uygulanabilir düzeyde olduğu görülmüştür. Ayrıca geliştirilen YÇD-MKFE yönteminin Pb (II) tayininde duyarlı ve seçici olduğu görülmüştür.

6. KAYNAKÇA

- Altunay, N., & Elik, A. (2021). Ultrasound-assisted alkanol-based nanostructured supramolecular solvent for extraction and determination of cadmium in food and environmental samples: Experimental design methodology. *Microchemical Journal*, 164, 105958.
- Altunay, N., Hazer, B., Lanjwani, M. F., Tuzen, M., Haq, H. U., & Boczkaj, G. (2023). Ultrasound assisted dispersive solid phase microextraction using polystyrene-polyoleic acid graft copolymer for determination of Sb (III) in various bottled beverages by HGAAS. *Food chemistry*, 425, 136523.
- Altunay, N., Hazer, B., Tuzen, M., & Elik, A. (2021). A new analytical approach for preconcentration, separation and determination of Pb (II) and Cd (II) in real samples using a new adsorbent: Synthesis, characterization and application. *Food Chemistry*, 359, 129923.
- Altunay, N., Katin, K. P., Gürsoy, N., Elik, A., Şimşek, S., & Kaya, S. (2020). Spectrophotometric determination of aflatoxin B1 in food sample: Chemometric optimization and theoretical supports for reaction mechanisms and binding regions. *Journal of Food Composition and Analysis*, 94, 103646.
- Altunay, N., Tuzen, M., & Afshar Mogaddam, M. R. (2022). Ultrasonic-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on hydrophilic deep eutectic solvents: Application to lead and cadmium monitoring in water and food samples. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 39(12), 1963-1973.
- Altunay, N., Tuzen, M., Hazer, B., & Elik, A. (2022). Synthesized of a novel xanthate functionalized polypropylene as adsorbent for dispersive solid phase microextraction of caffeine using orbital shaker in mixed beverage matrices. *Food Chemistry*, 393, 133464.
- Amiri-Yazani, T., Zare-Dorabei, R., Rabbani, M., & Mollahosseini, A. (2019). Highly efficient ultrasonic-assisted pre-concentration and simultaneous determination of trace amounts of Pb (II) and Cd (II) ions using modified magnetic natural clinoptilolite zeolite: Response surface methodology. *Microchemical Journal*, 146, 498-508.

- Amoroso, M. J., Castro, G. R., Durán, A., Peraud, O., Oliver, G., & Hill, R. T. (2001). Chromium accumulation by two *Streptomyces* spp. isolated from riverine sediments. *Journal of industrial microbiology and Biotechnology*, 26, 210-215.
- Amran, M. B., Ambarsari, N., Zulfikar, M. A., Indrawati, A., Rusnadi, R., & Hamdi, S. (2024). Flow Injection Analysis Technique for Online Preconcentration of Lead Ions in Airborne Particulate Matter Using Imprinted Polymer as the Sorbent. *Journal of Analysis and Testing*, 1-11.
- Bagal-Kestwal, D., Karve, M. S., Kakade, B., & Pillai, V. K. (2008). Invertase inhibition based electrochemical sensor for the detection of heavy metal ions in aqueous system: Application of ultra-microelectrode to enhance sucrose biosensor's sensitivity. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(4), 657-664.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian journal of chemistry*, 4(4), 361-377.
- Bharti, R., & Sharma, R. (2022). Effect of heavy metals: An overview. *Materials Today: Proceedings*, 51, 880-885.
- Bhattacharya, S. (2021). Central composite design for response surface methodology and its application in pharmacy. In *Response surface methodology in engineering science*. IntechOpen.
- Blaney, L. (2007). Magnetite (Fe₃O₄): Properties, synthesis, and applications.
- Bressler, J. P., & Goldstein, G. W. (1991). Mechanisms of lead neurotoxicity. *Biochemical pharmacology*, 41(4), 479-484.
- Citak, D., & Tuzen, M. (2010). A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry. *Food and Chemical toxicology*, 48(5), 1399-1404.
- Dean, A., Voss, D., Draguljić, D., Dean, A., Voss, D., & Draguljić, D. (2017). Response surface methodology. *Design and analysis of experiments*, 565-614.
- Deng, X., Zhou, H., Qu, X. N., Long, J., Peng, P. Q., Hou, H. B., ... & Liao, B. H. (2017). Optimization of Cd (II) removal from aqueous solution with modified corn straw biochar using Plackett-Burman design and response surface methodology. *Desalination Water Treat*, 70, 210-219.

- Duran, A., Tuzen, M., & Soylak, M. (2009). Preconcentration of some trace elements via using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 466-471.
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., & Egwurugwu, J. N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of physical sciences*, 2(5), 112-118.
- Elazazy, M. S., El-Hamshary, M., Sakr, M., & Al-Easa, H. S. (2018). Plackett-Burman and Box-Behnken designs as chemometric tools for micro-determination of l-Ornithine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 193, 397-406.
- El-Deen, A. K., & Hussain, C. M. (2023). Magnetic Analytical Extractions of Forensic Samples: Latest Developments and Future Perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, e00209.
- 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.
- Feizbakhsh, A., & Ehteshami, S. (2017). Modified magnetic nanoparticles as a novel sorbent for dispersive magnetic solid-phase extraction of triazine herbicides in aqueous media. *Journal of AOAC International*, 100(1), 198-205.
- Filipiak-Szok, A., Kurzawa, M., & Szłyk, E. (2015). Determination of toxic metals by ICP-MS in Asiatic and European medicinal plants and dietary supplements. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 30, 54-58.
- Fytianos, K. (2001). Speciation analysis of heavy metals in natural waters: A review. *Journal of AOAC International*, 84(6), 1763-1769.
- G. H. Morrison, K. L. Cheng And M. Grasserbauer (1979). General Aspects of Trace Analytical Methods—IV. Recommendations for Nomenclature, Standard Procedures and Reporting of Experimental Data for Surface Analysis Techniques. *Pure and Applied Chemistry*, 51(11), on 2246. <https://doi.org/10.1351/pac197951112243>

- Ghorbani, M., Aghamohammadhassan, M., Chamsaz, M., Akhlaghi, H., & Pedramrad, T. (2019). Dispersive solid phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118, 793-809.
- Ghorbani, M., Akbarzade, S., Aghamohammadhasan, M., Seyedin, O., & Lahoori, N. A. (2018). Pre-concentration and determination of cadmium and lead ions in real water, soil and food samples using a simple and sensitive green solvent-based ultrasonic assisted dispersive liquid–liquid microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytical methods*, 10(17), 2041-2047.
- İnce, Ö., Akyol, E., Sulu, E., Şanal, T., & Hazer, B. (2016). Synthesis and characterization of novel rod-coil (tadpole) poly (linoleic acid) based graft copolymers. *Journal of polymer research*, 23, 1-10.
- Jafari, Z., Avargani, V. M., Rahimi, M. R., & Mosleh, S. (2020). Magnetic nanoparticles-embedded nitrogen-doped carbon nanotube/porous carbon hybrid derived from a metal-organic framework as a highly efficient adsorbent for selective removal of Pb (II) ions from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 318, 113987.
- Kalia, S., Kango, S., Kumar, A., Haldorai, Y., Kumari, B., & Kumar, R. (2014). Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications. *Colloid and Polymer Science*, 292, 2025-2052.
- Kazantzi, V., Drosaki, E., Skok, A., Vishnikin, A. B., & Anthemidis, A. (2019). Evaluation of polypropylene and polyethylene as sorbent packing materials in on-line preconcentration columns for trace Pb (II) and Cd (II) determination by FAAS. *Microchemical Journal*, 148, 514-520.
- Lamaiphan, N., Sakaew, C., Sricharoen, P., Nuengmatcha, P., Chanthai, S., & Limchoowong, N. (2021). Highly efficient ultrasonic-assisted preconcentration of trace amounts of Ag (I), Pb (II), and Cd (II) ions using 3-mercaptopropyl trimethoxysilane-functionalized graphene oxide–magnetic nanoparticles. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 58, 314-329.
- Lemos, V. A., de la Guardia, M., & Ferreira, S. L. (2002). An on-line system for preconcentration and determination of lead in wine samples by FAAS. *Talanta*, 58(3), 475-480.

- Li, J., Jiang, B., Liu, Y., Qiu, C., Hu, J., Qian, G., ... & Ngo, H. H. (2017). Preparation and adsorption properties of magnetic chitosan composite adsorbent for Cu²⁺ removal. *Journal of Cleaner Production*, 158, 51-58.
- Liang, P., & Sang, H. (2008). Determination of trace lead in biological and water samples with dispersive liquid-liquid microextraction preconcentration. *Analytical biochemistry*, 380(1), 21-25.
- Mala, J. G. S., Nair, B. U., & Puvanakrishnan, R. (2006). Bioaccumulation and biosorption of chromium by *Aspergillus niger* MTCC 2594. *The Journal of General and Applied Microbiology*, 52(3), 179-186.
- Mehdi, Z. S., & Alshamkhawy, S. A. A. (2024). Univariate optimization of dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration of lead from environmental matrices, Samawah region prior to quantification using flame atomic absorption spectroscopy. *Al-Bahir Journal for Engineering and Pure Sciences*, 4(2), 4.
- Mester, Z., Sturgeon, R., & Pawliszyn, J. (2001). Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(3), 233-260.
- Mousavi, H. Z., Aibaghi-Esfahani, B., & Arjmandi, A. (2009). Solid phase extraction of lead (II) by sorption on grinded eucalyptus stem and determination with flame atomic absorption spectrometry. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 56(5), 974-980.
- Müller, A. L., de Oliveira, J. A., Prestes, O. D., Adaime, M. B., & Zanella, R. (2020). Design of experiments and method development. In *Solid-Phase Extraction* (pp. 589-608). Elsevier.
- Mundey, M. K., Manju Roy, M. R., Sushovan Roy, S. R., Awasthi, M. K., & Richa Sharma, R. S. (2013). Antioxidant potential of *Ocimum sanctum* in arsenic induced nervous tissue damage.
- Nachana'a Timothy, E. T. W. (2019). Environmental pollution by heavy metal: an overview. *Chemistry*, 3(2), 72-82.
- Njjar, M., Başkurt, U., Ergün, M. A., Divrikli, Ü., & Akdogan, A. (2024). Preconcentration and Removal of Lead From Water Samples Using Magnetic Copper Ferrite Nanoparticles. *Analytical Letters*, 1-15.

- Nordström, S., Beckman, L., & Nordenson, I. (1979). Occupational and environmental risks in and around a smelter in northern Sweden: V. Spontaneous abortion among female employees and decreased birth weight in their offspring. *Hereditas*, 90(2), 291-296.
- Nowka, R., Marr, I. L., Ansari, T. M., & Müller, H. (1999). Direct analysis of solid samples by GFAAS—determination of trace heavy metals in barytes. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 364, 533-540.
- Oliveira, L. C., Rios, R. V., Fabris, J. D., Sapag, K., Garg, V. K., & Lago, R. M. (2003). Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science*, 22(4), 169-177.
- Plackett, R. L., & Burman, J. P. (1946). The design of optimum multifactorial experiments. *Biometrika*, 33(4), 305-325.
- Qu, H. J., Huang, L. J., Han, Z. Y., Wang, Y. X., Zhang, Z. J., Wang, Y., ... & Tang, J. G. (2021). A review of graphene-oxide/metal–organic framework composites materials: characteristics, preparation and applications. *Journal of Porous Materials*, 28, 1837-1865.
- Radulescu, C., Stihl, C., Popescu, I. V., Busuioc, G., Gheboianu, A. I., Cimpoca, V. G., ... & Diaconescu, M. (2010). Determination of heavy metals content in wild mushrooms and soil by EDXRF and FAAS techniques. *Ovidus Uni. Ann. Chem*, 21(1), 9-14.
- Rehman, K., Fatima, F., Waheed, I., & Akash, M. S. H. (2018). Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. *Journal of cellular biochemistry*, 119(1), 157-184.
- Roundhill, D. M., Solangi, I. B., Memon, S., Bhanger, M. I., & Yilmaz, M. (2009). The liquid-liquid extraction of toxic metals (Cd, Hg and Pb) by calixarenes. *Pak. J. Anal. Environ. Chem*, 10(1), 1-13.
- Saleh, T. A., Tuzen, M., & Sari, A. (2019). Magnetic vermiculite-modified by poly (trimesoyl chloride-melamine) as a sorbent for enhanced removal of bisphenol A. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103436.
- Sarafraz-Yazdi, A., & Amiri, A. (2010). Liquid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(1), 1-14.

- Sayin, S. (2022). Fabrication of efficient calix [4] arene-adorned magnetic nanoparticles for the removal of Cr (VI)/As (V) anions from aqueous solutions. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 42(4), 1023-1034.
- Şaylan, M., Ayyıldız, M. F., Zaman, B. T., Korkunç, Ü. P., Gürsoy, S., Çetin, G., & Bakırdere, S. (2024). Synthesis of Nanocube-Shaped Cobalt Tin Hydroxides for the Preconcentration of Lead in Environmental Seawater Collected from Antarctic Region. *ChemistrySelect*, 9(9), e202304110.
- Serbest, H. (2023). Development of an Analytical Method for the Determination of Trace Lead in Lake Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry after Vortex Assisted-Stearic Acid Coated Magnetic Nanoparticle Based Extraction. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 51(2), 2200229.
- Serna, C. J., & Morales, M. P. (2004). Maghemite (γ -Fe₂O₃): A Versatile Magnetic Colloidal Material. *Surface and Colloid Science*, (17), 27.
- Sing, K. (2001). The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187, 3-9.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (1996). *Fundamentals of analytical chemistry* (Vol. 33, pp. 53-55). Fort Worth: Saunders College Pub.
- Smirnova, S. V., Ilin, D. V., & Pletnev, I. V. (2021). Extraction and ICP-OES determination of heavy metals using tetrabutylammonium bromide aqueous biphasic system and oleophilic collector. *Talanta*, 221, 121485.
- Smith, E. P., & Rose, K. A. (1995). Model goodness-of-fit analysis using regression and related techniques. *Ecological modelling*, 77(1), 49-64.
- Song, X., & Huang, X. (2022). Recent developments in microextraction techniques for detection and speciation of heavy metals. *Advances in Sample Preparation*, 2, 100019.
- Soylak, M., Ozalp, O., & Uzcan, F. (2021). Magnetic nanomaterials for the removal, separation and preconcentration of organic and inorganic pollutants at trace levels and their practical applications: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 29, e00109.
- Tadese, M., Amde, M., Leta Danno, B., Benti, L., & Megersa, N. (2023). Magnetised and sulfide functionalised zinc oxide nanocomposite for dispersive micro-solid-phase

- extraction of lead (II) and cadmium (II) in water samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(5), 1203-1221.
- Thuy, T. T. T., Phong, H. T., Van Trong, N., & Van Dat, D. (2022). Preconcentration of lead in water samples using combined cloud point-solid phase extraction based on TiO₂/Mn₃O₄/Fe₃O₄ nanocomposite. *Vietnam Journal of Chemistry*, 60(4), 451-458.
- Tokalioglu, Ş., Shahir, S., Yilmaz, Y., & Patat, Ş. (2023). Selective and fast magnetic dispersive solid phase micro-extraction of copper and lead in water and vegetables after synthesis of magnetic mesoporous carbon. *Talanta*, 125002.
- Tuzen, M. (2019). A new robust, deep eutectic-based floating organic droplets microextraction method for determination of lead in a portable syringe system directly couple with FAAS. *Talanta*, 196, 71-77.
- Tuzen, M., Elik, A., Hazer, B., Şimşek, S., & Altunay, N. (2020). Poly (styrene)-co-2-vinylpyridine copolymer as a novel solid-phase adsorbent for determination of manganese and zinc in foods and vegetables by FAAS. *Food Chemistry*, 333, 127504.
- Tuzen, M., Sahiner, S., & Hazer, B. (2016). Solid phase extraction of lead, cadmium and zinc on biodegradable polyhydroxybutyrate diethanol amine (PHB-DEA) polymer and their determination in water and food samples. *Food chemistry*, 210, 115-120.
- Tuzen, M., Soylak, M., & Elci, L. (2005). Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108. *Analytica Chimica Acta*, 548(1-2), 101-108.
- Vahidnia, A., Van der Voet, G. B., & De Wolff, F. A. (2007). Arsenic neurotoxicity—a review. *Human & experimental toxicology*, 26(10), 823-832.
- Valko, M. M. H. C. M., Morris, H., & Cronin, M. T. D. (2005). Metals, toxicity and oxidative stress. *Current medicinal chemistry*, 12(10), 1161-1208.
- Vasiee, A., Behbahani, B. A., Yazdi, F. T., & Moradi, S. (2016). Optimization of the production conditions of the lipase produced by *Bacillus cereus* from rice flour through Plackett-Burman Design (PBD) and response surface methodology (RSM). *Microbial Pathogenesis*, 101, 36-43.

- Veljković, V. B., Veličković, A. V., Avramović, J. M., & Stamenković, O. S. (2019). Modeling of biodiesel production: Performance comparison of Box–Behnken, face central composite and full factorial design. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(7), 1690-1698.
- Vij, A. G., & Dhundasi, S. A. (2009). Hemopoietic, hemostatic and mutagenic effects of lead and possible prevention by zinc and vitamin C. *Al Ameen J Med Sci*, 2(2), 27-36.
- Wadi, S. A., & Ahmad, G. (1999). Effects of lead on the male reproductive system in mice. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 56(7), 513-521.
- Werner, J., Grześkowiak, T., Zgoła-Grześkowiak, A., & Stanisław, E. (2018). Recent trends in microextraction techniques used in determination of arsenic species. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 105, 121-136.
- World Health Organization. (1995). Inorganic lead. World Health Organization. Page 15.
- 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.
- Yılmaz, S., Ullah, N., Citak, D., Hazer, B., & Tuzen, M. (2023). Vortex-assisted dispersive solid-phase microextraction of cadmium and copper on magnetic polystyrene-b-poly dimethyl siloxane hydrophobic block copolymer for their atomic absorption spectrometric determination in water, soft drink and food samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, 123, 105487.
- Zhang, J., Li, M., Li, Y., Li, Z., Wang, F., Li, Q., ... & Gao, H. (2013). Application of ionic-liquid-supported magnetic dispersive solid-phase microextraction for the determination of acaricides in fruit juice samples. *Journal of separation science*, 36(19), 3249-3255.
- Zhang, L., Bai, J., Zhai, Y., Zhang, K., Wang, Y., Tang, R., ... & Jorquera, M. A. (2024). Multimedia distribution, partitioning, sources, comprehensive toxicity risk and co-occurrence network characteristics of trace elements in a typical Chinese shallow lake with high antibiotic risk. *Journal of Hazardous Materials*, 465, 133436.

Zounr, R. A., Tuzen, M., & Khuhawar, M. Y. (2018). A simple and green deep eutectic solvent based air assisted liquid phase microextraction for separation, preconcentration and determination of lead in water and food samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Molecular Liquids*, 259, 220-226.



7. EKLER

Ek 1

Çalışma Esnasında Sık Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı

1 mol L⁻¹ 500 mL pH 4 tampon çözeltisi hazırlamak için 5.947 g NaCH₃COO bir behere tartıldı ve saf su ile çözünmesi sağlandı. Beherdeki çözelti beherin duvarları saf su ile yıkanarak 500 mL 'lik balon joje 'ye aktarıldı. Üzerine %99.9 'luk CH₃COOH 'dan 24.450 mL ilave edilerek karışması sağlandı ve ardından son hacim saf su ile 500 mL 'ye tamamlanarak karışımı sağlandı.

1 mol L⁻¹ 500 mL pH 5.75 tampon çözeltisi hazırlamak için 37.283 g NaCH₃COO bir behere tartıldı ve saf su ile çözünmesi sağlandı. Beherdeki çözelti beherin duvarları saf su ile yıkanarak 500 mL 'lik balon joje 'ye aktarıldı. Üzerine %99.9 'luk CH₃COOH 'dan 2.604 mL ilave edilerek karışması sağlandı ve ardından son hacim saf su ile 500 mL 'ye tamamlanarak karışımı sağlandı.

1 mol L⁻¹ 500 mL pH 6 tampon çözeltisi hazırlamak için 64.890 g NaH₂PO₄ bir behere tartıldı ve saf su ile çözünmesi sağlandı. Beherdeki çözelti beherin duvarları saf su ile yıkanarak 500 mL 'lik balon joje 'ye aktarıldı. 5.293 g Na₂HPO₄ bir behere tartıldı ve saf su ile çözünmesi sağlandı. Beherdeki çözelti beherin duvarları saf su ile yıkanarak 500 mL 'lik balon joje 'ye aktarıldı. Karışım sağlandı ve ardından son hacim saf su ile 500 mL 'ye tamamlanarak tekrardan karışımı sağlandı.

1 mol L⁻¹ 500 mL pH 8 tampon çözeltisi hazırlamak için 9.452 g NaH₂PO₄ bir behere tartıldı ve saf su ile çözünmesi sağlandı. Beherdeki çözelti beherin duvarları saf su ile yıkanarak 500 mL 'lik balon joje 'ye aktarıldı. 76.803 g Na₂HPO₄ bir behere tartıldı ve saf su ile çözünmesi sağlandı. Beherdeki çözelti beherin duvarları saf su ile yıkanarak 500 mL 'lik balon joje 'ye aktarıldı. Karışım sağlandı ve ardından son hacim saf su ile 500 mL 'ye tamamlanarak tekrardan karışımı sağlandı.

250 mL 0.5 mol L⁻¹ HCl çözeltisi hazırlamak için balon joje 'ye bir miktar saf su ilave edildi ve üzerine %37 'lik HCl çözeltisinden 10.350 mL ilave edildi. Karışım sağlandı ve son hacim saf su ile 250 mL 'ye tamamlanarak karışım tekrardan sağlandı.

Ek 2
ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Sefa YILMAZ
Kişisel Bilgiler	Uyruğu: T.C. Doğum Tarihi ve Yeri: / /
İletişim Bilgileri	E-posta: @
Öğrenim Bilgileri	Lise: Tokat Merkez Anadolu İmam Hatip Lisesi Lisans: Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Yüksek Lisans: Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Kimya/Analitik Kimya)