Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, 26(7), 1319-1327, 2020

Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi

Pamukkale University Journal of Engineering Sciences

# Grafen/Grafen oksit temelli adsorbanların katı faz özütleme tekniğinde kullanılabilirliği hakkında literatür araştırması

# A review on the usability of graphene/graphene oxide based sorbents in solid phase extraction technique

*Rukiye SAYGILI CANLIDİNÇ*[1*]

[1]Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye.
rukiye.saygili@dpu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 27.03.2019 Düzeltme Tarihi/Revision: 20.11.2019 doi: 10.5505/pajes.2020.27475
Kabul Tarihi/Accepted: 17.03.2020 Derleme Makalesi/Review Article

**Öz**

*Bazı metallere canlı organizmaların düzenli fonksiyonlarında çok az miktarda da olsa ihtiyaç duyulmakta bu nedenle bu metallerin varlığı önem kazanmaktadır (bakır, çinko, demir, vb. gibi). Fakat bazıları zehirli olup bu zehirli metaller insanların yaşadığı çevre ve yiyecekler için tehlikeli eser metaller olarak kabul edilmektedir. Bu metaller (kurşun, cıva, kadmiyum, arsenik, çinko, demir, bakır, mangan, krom) yüksek derişimlerde zehirli bileşenlerine dönüşmesi nedeniyle zararlı olabilmektedir. Bu nedenle modern analitik kimyada, eser metallerin tayini için basit, çevre için güvenli, duyarlı ve seçici yöntemlerin geliştirilmesine doğru bir eğilim vardır. Eser metallerin düşük derişimleri nedeniyle genellikle bir ayırma ve zenginleştirme tekniği gerekmektedir. Bu tekniklerden en yaygın olarak kullanılanlardan birisi de katı faz özütleme (SPE) tekniğidir. Katı faz özütleme alanındaki yeni çalışmalar, asit ve bazlara dayanıklılık, analite seçicilik, geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi iyi performanslı yeni katı fazların sentezlenmesiyle ilgilidir. Grafen (G) ve grafen oksit (GO)'in maksimum adsorpsiyon kapasiteleri şimdiye kadar rapor edilenlere göre çok daha yüksek olması nedeni ile G ve GO nanotabakaları hem organik bileşikler hem de metal türler için klasik SPE'de başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir.*

**Anahtar kelimeler:** Grafen, Grafen oksit, Katı faz özütleme, Eser element.

**Abstract**

*Some metals are needed in the regular functions of living organisms, albeit in very small amounts, so the presence of these metals becomes important (such as copper, zinc, iron, etc.). However, some of them are toxic and these toxic metals are accepted as dangerous trace metals for the environment and food in which people live. These metals (lead, mercury, cadmium, arsenic, zinc, iron, copper, manganese, chromium) can be harmful due to their conversion to toxic components at high concentrations. Therefore, in modern analytical chemistry there is a tendency to develop simple, environmentally safe, sensitive and selective methods for the determination of trace metals. Due to the low concentration of trace metals, a separation and preconcentration technique is often required. One of the most commonly used techniques is the solid phase extraction (SPE) technique. Recent tendency in the field of solid phase extraction is related to synthesis of the new sorbent materials with good performance, such as high resistance to acids and bases, selective for analytes, large surface area and high adsorption capacity. Because of the maximum adsorption capacities of graphene (G) and graphene oxide (GO) are much higher than those of the recently reported sorbents, G and GO nanosheets can be used in classical SPE of both organic compounds and metal species, with successfully.*

**Keywords:** Graphene, Graphene oxide, Solid-phase extraction, Trace element.

## 1 Giriş

Metal iyon kirleticileri, belirlenen sınır limitleri aştığında insanlar için potansiyel tehlike olabilmektedir. Bu nedenle içme suyu, yiyecek, oyuncak gibi gıda ve materyallerin kalitesi hakkındaki direktifler ve standartlar gibi ulusal ve uluslararası düzenlemeler bu materyallerdeki maksimum izin verilen zehirli metal seviyesini sınırlamaktadır [1]-[5] (Tablo 1). Bu düzenlemeler için, çok düşük seviyelerdeki eser metallerin kantitatif tayini gereklidir. Bu nedenle, çevresel örneklerdeki eser metallerin analizi için hızlı, kesin, doğru, duyarlı ve seçici analitik yöntemlerin gelişimine ihtiyaç duyulmaktadır. Düşük derişim seviyelerindeki (<1µg/L) metal miktarının tayini analitik kimyacıların en önemli görevlerinden birisidir. Modern analitik kimyada, eser bileşenlerin tayini için basit, çevre için güvenli, duyarlı ve seçici yöntemlerin geliştirilmesine doğru bir eğilim vardır. Bu amaçları başarabilmek için ayırma ve/veya zenginleştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [4].

Genelde ayırma teknikleri, maddelerin saflığını artırmak için karışımlardaki bileşenleri ayırma ile ilgilenir. En yaygın olarak kullanılan ayırma tekniklerinden katı faz özütleme (SPE), numunelerden bazı belirli bileşenleri genellikle zararlı organik bileşenleri ve/veya zehirli metal iyonlarını gidermek üzerine dayanan bir yöntemdir [6]. Üstelik ayırma işlemleri, analitlerin tayininden önce girişim yapanları yok etmek için seçimli olarak katı fazda numune bileşenlerinden birinin alıkonmasına dayanır. Katı faz özütleme alanındaki yeni çalışmalar, asit ve bazlara dayanıklılık, analite seçicilik, geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi iyi performanslı yeni adsorban materyallerin sentezlenmesiyle ilgilidir. Bu amaçla sayısız çoklukta madde, ticari olarak satın alınabilir, sentezlenebilir ve katı faz özütleyici olarak kullanılabilir. Literatürlerde yaygın olarak kullanılan adsorbanlar, aktif karbon, selüloz, silika jel, fullorenler (C60, C70), amberlite-XAD, ambersorb reçineler, mikroorganizmalar, biyokütleler, nano boyut adsorbanlar (karbon nano tüpler, modifiye edilmiş karbon nano tüpler, nano boyutta metal oksitler) ve G-temelli adsorbanlar CNT'ler, Grafen (G) ve Grafen Oksit (GO) nanotabakalar olarak sınıflandırılabilir [7].

*Yazışılan yazar/Corresponding author

Tablo 1. Suyun kimyasal özellikleri [5].
*Table 1. Chemical properties of water [5].*

| Özellik | Değer, en çok İşlem görmüş kaynak (memba) suları | İçme ve kullanma suları | Birim |
|---|---|---|---|
| Antimon | 5.0 | 5.0 | µg/L |
| Arsenik | 10 | 10 | µg/L |
| Benzen | 1.0 | 1.0 | µg/L |
| Bor | 1.0 | 1.0 | mg/L |
| Bromat | 10 | 10 | µg/L |
| Kadmiyum | 5.0 | 5.0 | µg/L |
| Krom | 50 | 50 | µg/L |
| Bakır | 100 | 2000 | µg/L |
| Siyanür | 50 | 50 | µg/L |
| Florür | 1.0 | 1.5 | mg/L |
| Kurşun | 10 | 10 | µg/L |
| Cıva | 1.0 | 1.0 | µg/L |
| Nikel | 20 | 20 | µg/L |
| Nitrat | 25 | 50 | mg/L |
| Nitrit | 0.10 | 5.0 | mg/L |

Geniş yüzey alanı, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri, geniş delokalize olmuş π-elektron sistemi ve geniş yüzey alanı nedeni ile, G ve GO analitik kimyada dahil olmak üzere birçok alanda yoğun bir ilgi görmektedir [8]. Sensörler, şeffaf iletken elektrotlar, kompozit malzemeler, hidrojen depolama, yakıt hücreleri, katalizörler, bataryalar, kapasitörler, ısı transfer malzemelerde kullanımının yanı sıra, özellikle analitik kimyada, geniş yüzey alanı ve yüksek adsorplama kapasitesi gibi üstün özellikleri nedeniyle adsorban olarak kullanılmaktadır [9],[10]. Bu nedenle, SPE'de adsorban olarak G ve GO nano tabakaları hem organik bileşikler [11]-[13] hem de metal türler [14]-[16] için ilgi görmektedir. Fakat bununla birlikte, SPE'de sürekli sistemde çalışıldığında, G ve GO nano tabakaları kolonda yüksek basınca neden olmakta ve kolondan kaçabilmektedir. Bu nedenle, G ve GO nano tabakalarını uygun bir desteğe (silika, reçine gibi) kovalent olarak bağlayarak birçok yeni katı fazın sentezi de mümkündür. Üstelik kovalent bağlama adsorbana, uzun kullanım ömrü ve organik çözücülere, asidik ve bazik çözücülere ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılık ve iyi bir kararlılık sağlamaktadır [6],[8]-[10].

## 2 Katı faz özütleme yöntemi

Zenginleştirme ve/veya ayırma tekniklerinden biri olan katı faz özütlemede, kolon (sürekli sistem) veya kesikli sistem (çalkalama) tekniklerini kullanılarak elementler, bileşenler veya element türleri farklı katı fazlara tutturularak ayrılmakta ve asitlerle veya yaygın olarak kullanılan diğer reaktiflerle geri alınmaktadır [7],[17]-[19]. Zenginleştirmede katı faz özütlemeyi uygulamak için, analitler katı bir materyal üzerinde kolaylıkla tutturulabilmekte, kantitatif ve tekrarlanabilir olarak inorganik asitler ve organik çözücüler gibi bilinen saf çözücülerle kolaylıkla geri alınabilmektedir.

Zenginleştirme amaçlarından biri olan yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için, geri alma çözeltisi hacmi mümkün olduğu kadar küçük ve numune çözeltisi hacmi olabildiğince fazla olmalıdır. SPE diğer ayırma tekniklerine göre;

i. Çözücü kullanımını azaltması,
ii. Kısa ekstraksiyon süresi,
iii. Yüksek verim,
iv. Çevre için güvenli olması,
v. Bazı cam malzemelerin kullanımını ortadan kaldırması,
vi. Analitleri büyük numune hacimlerinden izole etmesi sonucu daha az ya da minimum buharlaşma kayıpları,
vii. Analizcinin organik çözücülere maruz kalmasını azaltması,
viii. Daha tekrarlanabilir sonuçlar vermesi gibi birçok avantaja sahiptir [4].

Son zamanlarda katı faz özütleme, genellikle çevreden eser metal analizlerinde ayırma ve zenginleştirme amaçları için en çok kullanılan yöntem olmaktadır. Kolaylıkla otomatikleştirilebilen katı faz özütleme kolon teknikleri için çok fazla çeşitlilikte katı fazlar mevcuttur.

Katı fazlarda analitlerin tutunma mekanizması, katı faza ve tutunan türlerin yapısına bağlıdır. Tutunma işlemi genellikle çeşitli fonksiyonel grupların etkileşimleri vasıtasıyla metal iyonlarının adsorban yüzeyine adsorpsiyonu, iyon değişimi, şelatlaşma ve iyon-çifti yapısı ile ilgilidir. Bunlar pH, sıcaklık ve metal iyon derişimleri gibi deneysel şartlara bağlıdır. Tutunma işlemi boyunca, adsorban yüzeyine adsorplanan tür ile çözeltide kalan türler arasında denge kurulur. Çözeltideki türlerin derişimi arttıkça, adsorban üzerinde toplanan türlerin kütlesi, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi değerine doğru artar ve kararlı bir seviyeye ulaşır. Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan türlerin miktarı olarak tanımlanmaktadır.

Literatür incelendiğinde eser metallerin katı faz özütlemesinde, Co(II)'nin zenginleştirilmesi için zeolit [20] ağır metallerin adsorpsiyonu için sepiolit [21], IB grubu elementlerinin zenginleştirilmesi için silika [22], Ni(II)'nin zenginleştirilmesi için selüloz [23], Cu(II)'nin zenginleştirilmesi için pamuk [24], şaraptan Cd(II)'nin zenginleştirilmesi için yün [25], Cr(VI)'ün giderilmesi için tarımsal atıklar [26], Pb(II) ve Cd(II)'nin zenginleştirilmesi için saç [27], Pb(II) ve Ni(II)'in zenginleştirilmesi için ambersorb reçineler [28], nadir toprak elementlerinin zenginleştirilmesi için aktif karbon [29], U(VI)'ün zenginleştirilmesi ve ayrılması için metal oksitler [30], Co(II), Cd(II) ve Ni(II)'in zenginleştirilmesi ve ayrılması için Amberlit XAD reçineler [31],[32], Pb(II) ve Cd(II)'un zenginleştirilmesi ve ayrılması için poliüretan köpük [33], Fe(III)'in zenginleştirilmesi için amberlit reçineler [34], ağır metallerin zenginleştirilmesi için şelatlayıcı reaktiflerle fonksiyonlanmış reçineler [35], Cd(II) ve Mn(II)'nın zenginleştirilmesi için mikroorganizmalarla fonksiyonlanmış inorganik ve organik materyaller [36] ve Cd(II)'un zenginleştirilmesi için geniş yüzey alanına sahip nano metal oksitler [37] gibi çeşitli sentetik malzemeler katı faz malzemeleri olarak kullanılmaktadır.

Kolonda, katı faz maddesi olarak genelde adsorpsiyon ile tutma kuvvetlerine sahip, çesitli polimerik maddeler, inorganik ve organik katı maddeler kullanılır. Adsorbanların çoğu polimerik maddelerdir. Adsorbanlar; eser elementleri, şelat veya inorganik kompleksleri şeklinde tutabilmektedir.

Görüldüğü gibi sayısız çoklukta madde sentezlenebilir ve katı faz özütleyici olarak kullanılabilir [38]. Son yıllarda katı faz özütleyici olarak nano boyuttaki katı malzemeler iyi tanecik boyutu ve kimyasal aktiviteleri gibi gelişmiş kendine özgü özellikleri nedeniyle giderek artan bir önem kazanmaktadır. Özellikle grafen, grafen oksit temelli katı fazlar yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle yoğun ilgi görmektedir [2],[8]-1[0].

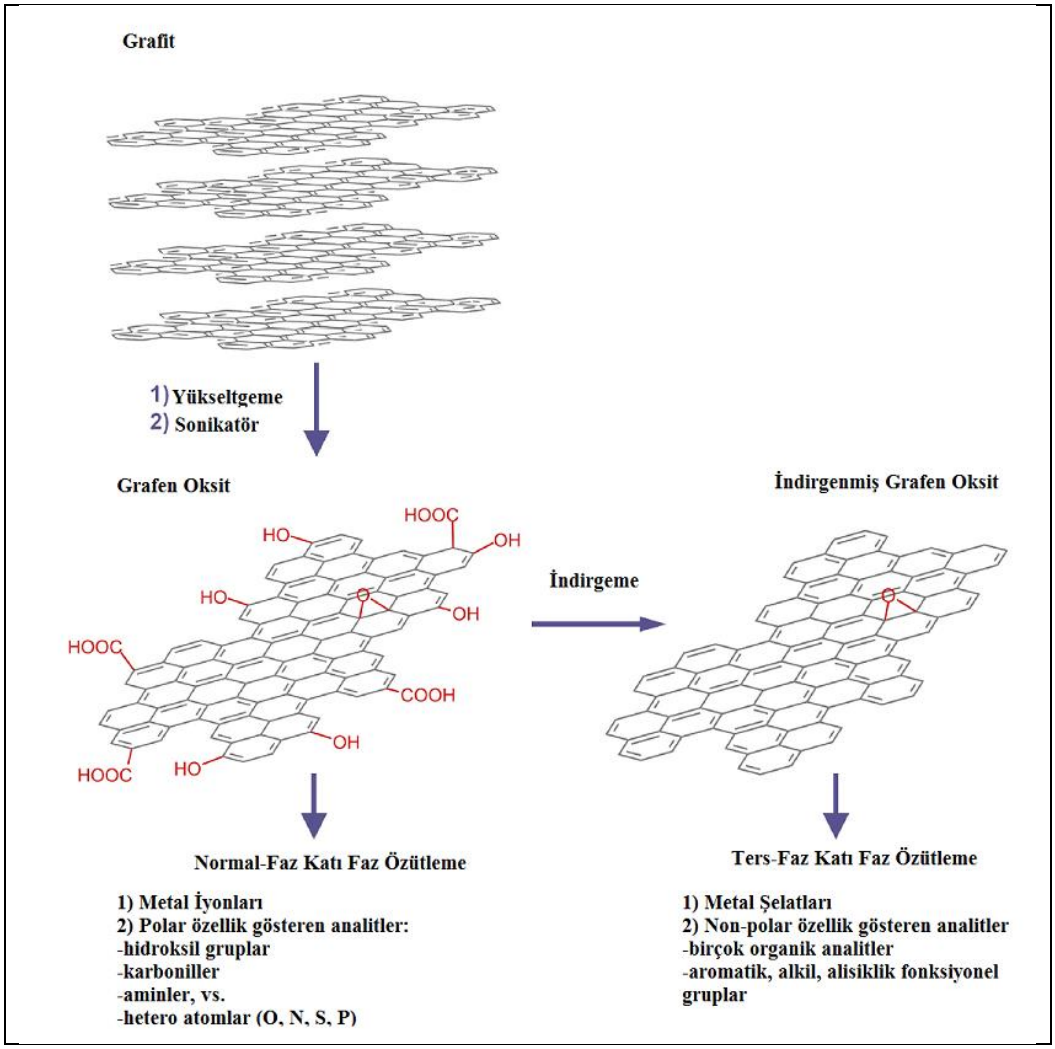
## 3 Grafen (G) ve grafen oksit (GO)

Grafen; grafen oksitin levhalar halinde açılmış 2 boyutlu halidir. Son yıllarda analitik kimyada yeni adsorbanlar olarak grafen ve grafen oksit yoğun bir ilgi görmektedir. Literatürlerde grafen ve grafen oksitin adsorplama özellikleri ve spektroskopik ve

kromatografik teknikler kullanılarak su, gıda, biyolojik ve çevresel numunelerdeki eser analizler de dahil olmak üzere, bunların organik bileşikler ve eser metal iyonları uygulamaları tartışılmaktadır. G ve GO için bazı modifikasyon veya kimyasal olarak fonksiyonel grup katma gibi bazı metotlar da tartışılmakta, G, GO ve bunların türevleri ve bileşiklerinin, şimdiye kadar rapor edilen adsorbanlardan daha yüksek adsorplama kapasiteleri nedeniyle çok ilgi çekici olduklarını göstermektedir [2],[8]-[10]. Fakat bununla birlikte, çok düşük derişimlerdeki analitlerin direkt tayini matriks girişimleri ve birçok analitik tekniğin yetersiz duyarlılığı nedeniyle zor olmaktadır. Bu nedenle, eser analitlere matriks ortamından bir ön ayırma ve zenginleştirme işlemleri genellikle gereklidir. Numuneye uygulanan en yaygın teknikler genellikle, katı-faz özütleme ve sıvı-sıvı özütleme (LLE)'dir. SPE, katı-faz mikro özütleme (SPME) de dahil olmak üzere, elde edilen yüksek geri kazanımlar ve zenginleştirme faktörü, düşük maliyeti ve organik çözücü kullanımını azaltması ve kromatografi ve spektroskopi teknikleri ile birleştirilebilmesi nedeniyle eser analizde [39] giderek önem kazanmaktadır. Fakat bununla birlikte, sadece uygun bir katı adsorban varsa yüksek geri kazanım ve zenginleştirme faktörü elde edilebilmektedir.

Son yıllarda, yeni analitik tekniklerin gelişmesi için nano materyaller kullanılmaktadır [40]-[42]. Geniş yüzey alanı, kimyasal kararlılığı ve dayanıklılığı ve korozyona dayanıklı olmaları nedeniyle, nano materyaller klasik materyallere göre daha fazla ilgi görmektedir. Genelde, nano materyaller kimyasal doğalarına göre karbon-temelli, inorganik ve karışım olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Karbon-temelli NP'ler, fullerenler ve karbon nanotüpler (CNTs), SPE'de organik bileşikler ve metal iyonları için çok yaygındır [18],[43]. Son yıllarda grafen, elektriksel, elektrokimyasal, optik ve mekanik gibi eşsiz özelliklerinden dolayı yoğun bir ilgi görmektedir. G, bal peteği şeklinde düzenlenmiş $sp^2$ hibritleşmesi yapmış karbon atomlarının tek tabaka veya birkaç tabakaya sahip yeni bir karbon formlu materyaldir. G'nin sentezlenmesine yönelik çok fazla metot önerilmiştir [44], fakat en yaygın metot grafenin grafen oksite yükseltgenmesine ve sonrasında uygun bir indirgeyici reaktif kullanarak (hidrazin gibi) GO'nun indirgenmiş grafen oksit (RGO)'ya indirgenmesine dayanan kimyasal metottur (Şekil 1). Yükseltgeme yaklaşımının [45], [46] ucuz olması ve büyük ölçekte GO üretimi ile en etkili metotlardan birisi olduğu düşünülmektedir.

G ve GO geniş yüzey alanları (G için teorik değer: 2630 $m^2/g$) ve diğer moleküllerle güçlü etkileşimler için ideal olan G tabakalarındaki karbon atomlarının hekzagonal dizilişleri nedeniyle ideal bir adsorban olarak gözükmektedir [10],[12].




Şekil 1. G/GO sentezi ve katı faz özütlemede uygulamaları [9].
*Figure 1. Synthesis of G/GO and their applications in solid phase extraction [9].*

Fakat bununla birlikte, G, çözünmez ve güçlü vanderwalls etkileşimleri nedeniyle tüm çözücülerde dağılmaları zordur ki bu onun organik bileşiklere ve metal iyonlarına karşı tutunmalarını güçleştirir. Bunun aksine, GO, epoksi, hidroksil ve karboksil grupları [47],[48] gibi, yüzeyinde fazla miktarda oksijen atomlarına sahiptir, böylelikle GO, G'den daha hidrofiliktir ve kolloidal süspansiyonlarda daha kararlı haldedir. GO, organik bileşikler ve metal iyonları ile elektrostatik etkileşim veya hidrojen bağı yapıcı zengin fonksiyonel gruplara sahiptir. Genelde, G, ters faz SPE'de uygulanabilen, polar olmayan, karbon temelli halkalı yapılara güçlü bir affinite gösteren hidrofobik adsorban olarak düşünülmektedir. GO daha çok polar kısımlar içerir, dolayısıyla, G'den daha polar karaktere sahiptir ve bu yüzden metal türlerin ve oksijen- azot- fonksiyonel gruplarını içeren organik bileşiklerin zenginleştirilmesinde normal faz SPE'de adsorban olarak uygulanabilmektedir.

CNT'ler ve G benzer kimyasal bileşimlere sahip olmalarına rağmen, adsorplama özelliklerinde bazı farklılıklar gözlenmektedir CNT'lerin aksine, G'deki düzlemsel tabakaların her iki yüzeyi de analitlerin adsorpsiyonu için uygundur. CNT'lerdeki durum, iç duvarlar sterik engel nedeniyle adsorpsiyondan sorumlu değildir. G nano tabakaları esnektir ve kolaylıkla SPME fiberleri hazırlamada güçlü bir avantaj sağlayan bir destek eklenebilir. Fakat bununla birlikte, belli özellikleri, yumuşak ve esnek olması gibi, klasik SPE'yi, SPE kolonunda yüksek basınç nedeniyle, güçleştirebilir. G nano tabakaları SPE kolonlarından da kaçabilir [49].

Pratik açıdan, G birçok kimya laboratuvarlarında basit kimyasal metotlarla sentezlenebilir. CNT'lerin aksine, G bir metal katalizör kullanmadan, grafitten hazırlanabilir, bu nedenle, (CNT'lerdeki pratik olarak önlemeyen bu durum) metalik safsızlıklar içermez.

### 3.1 Grafen ve grafen oksitin metal türlerini adsorpsiyonu

Çok geniş delokalize olmuş π-elektron sistemi nedeniyle, G organik bileşikler için ideal bir adsorban olarak gözükmektedir. Fakat maalesef, metal iyonları, G tabakalarına tutunamayan hidratlaşmış yapıda veya basit anyonlarla kompleksleşmiş olarak bulunmaktadır. Bu nedenle metal iyonlarının adsorpsiyonu için hidrofobik kompleks yapıları gerektirir. GO da tamamiyle farklı bir durum söz konusudur. Oksijen atomları içeren fonksiyonel gruplar yalnız bir elektron çiftine sahiptir ve elektron çiftini paylaşarak, metal iyonunu bir metal kompleks yapısına bağlayabilir. Tablo 2. göstermektedir ki, GO, bakır, çinko, krom, altın, paladyum, kadmiyum, uranyum, kurşun, kobalt, ve europyum iyonlarına [50]-[62] karşı güçlü bir adsorplama kapasitesine sahiptir. Birçok durumda, GO'nun adsorplama kapasitesi, modifiye edilmiş CNT'ler [63] gibi nano materyaller de dahil olmak üzere şimdiye kadar rapor edilen adsorbanlara göre daha yüksektir.

Bu sadece GO'nun geniş yüzey alanına sahip olmasından değil, yüksek oksijen içeriğinden (küt. %30) de kaynaklanmaktadır. Yükseltgenmiş CNT'lerin oksijen içeriği, GO'dan çok daha düşüktür (genellikle küt. %5'ten daha az). Fonksiyonel gruplar sulu çözeltilerden metal iyonlarının etkili bir biçimde adsorpsiyonunda önemli bir rol oynar, bu nedenle indirgenmiş GO'nun (RGO) maksimum adsorplama kapasitesi GO'nunkinden daha düşüktür [56] GO üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonun kimyasal doğası, EXAFS [60] veya XPS [61] ile açıklanabilir.

Tablo 2. RGO, GO ve türevlerinin organik bileşiklere ve metal iyonlara karşı maksimum adsorpsiyon kapasiteleri.
*Table 2. Maximum adsorption capacities of RGO, GO and their derivatives toward organic compounds and metal ions.*

| Analit | Adsorban | pH | MAC[a],mg $g^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| Tetrasiklin | Grafen Oksit | 3.6 | 313 |
| Oksitetrasiklin | Grafen Oksit | 3.6 | 212 |
| Dioksisiklin | Grafen Oksit | 3.6 | 398 |
| 1-Naftilamin | RGO/$Fe_3O_4$ | 7 | 408 |
| 1-Naftol | RGO/$Fe_3O_4$ | 7 | 389 |
| Naftalen | RGO/$Fe_3O_4$ | 7 | 337 |
| MB | Grafen Oksit | 6 | 714 |
| | Grafen Oksit | 6 | 244 |
| | Grafen Oksit /kitosan/ $Fe_3O_4$ | 10 | 181 |
| Fuksi | RGO/$Fe_3O_4$ | 6.6 | 89 |
| Metil oranj | Grafen/$CoFe_2O_4$ | 8 | 72 |
| Kobalt(II) | Grafen Oksit | 6 | 68 |
| | Grafen Oksit /$Fe_3O_4$ | 6.8 | 13 |
| Nikel(II) | RGO | 7 | 3.0 |
| | RGO/$MnO_2$ | 7 | 47 |
| Bakır(II) | Grafen Oksit | 5 | 47 |
| | Grafen Oksit | 5 | 294 |
| | Grafen Oksit | 5.3 | 118 |
| | Grafen Oksit | 5.3 | 22 |
| | Grafen Oksit /$Fe_3O_4$ | 5.3 | 18 |
| | RGO/$MnO_2$ | 6 | 103 |
| | Grafen Oksit @Exp. Perlite | 4 | 140.8 |
| Çinko(II) | Grafen Oksit | 5 | 345 |
| Krom(VI) | Grafen Oksit | 3 | 65 |
| | Grafen Oksit /$Fe_3O_4$/β-CD | 3 | 120 |
| Arsenik(III) | RGO/$Fe_3O_4$ | 7 | 10-13 |
| | RGO/$Fe_3O_4$/ $MnO_2$ | 7 | 14 |
| Arsenik(V) | RGO/$Fe_3O_4$ | 7 | 5.3-5.8 |
| | RGO/$Fe_3O_4$/ $MnO_2$ | 7 | 12 |
| Kadmiyum (II) | Grafen Oksit | 6 | 106 |
| Kurşun(II) | Grafen Oksit | 5 | 345 |
| | Grafen Oksit | 6 | 842 |
| | Grafen Oksit | 5 | 1119 |
| | Grafen Oksit | 6.8 | 328 |
| | EDTA-Grafen Oksit | 6.8 | 479 |
| | RGO/$MnO_2$ | 6 | 180 |
| | Grafen Oksit/ $Fe_3O_4$/kitosan/ | 5 | 77 |
| | Grafen Oksit @Exp. Perlite | 4 | 357.1 |
| Altın(III) | Grafen Oksit | 4 | 146 |
| Paladyum (II) | Grafen Oksit /kitosan | 5 | 1077 |
| | Grafen Oksit | 4 | 98 |
| | Grafen Oksit /kitosan | 3 | 217 |
| Uranyum (VI) | Grafen Oksit | 5 | 98 |
| | Grafen Oksit | 4 | 299 |
| | RGO | 4 | 47 |
| Europyum (III) | Grafen Oksit | 6 | 175 |

([a]MAC: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi).

Çünkü adsorpsiyon geniş ölçüde metal-iyonlarının özelliklerine bağlıdır, GO'ya karşı metal iyonlarının farklı affiniteleri gözlenebilmektedir. Yarışmalı adsorpsiyon deneyleri affinitelerin Pb(II)>Cu(II)>>Cd(II)>Zn(II) sırasında olduğunu göstermiştir. Bu sıra metallerin elektronegativiteleri ile ve hem

de metal hidroksitlerinin ve metal asetatlarının ilk kararlılık sabiti ile çok iyi uymaktadır. Metal iyonlarının kararlılık sabitleri korelasyon parametresi ile ilgilidir çünkü yüzeydeki fonksiyonel gruplarla (-OH ve -COOH gibi) metal türlerinin kompleksleşmesi, adsorpsiyonda önemli bir rol oynar.

Metal iyonlarının GO'ya tutunması genellikle iyonik şiddetten bağımsız, fakat büyük ölçüde çözelti pH'ına bağlıdır. Bir diğer yandan, yüksek pH, GO yüzeyindeki oksijen-içeren fonksiyonel grupların iyonlaşması için yararlıdır. GO için pHpzc (sıfır yük noktası) değeri, ~3.9, bu nedenle, pH>3.9'da (pH>pHpzc) GO'nun yüzey yükü negatifdir ve metal iyonları ve GO nano tabakaları arasındaki elektrostatik etkileşimler daha kuvvetli hale gelir [50],[51],[56],[60]. Bir diğer yandan, yüksek pH değerlerinde, metal hidroksitleri çökebilir veya anyonik türler baskın olabilir. Anyonların GO'ya adsorpsiyonu GO'nun negatif yüzey yükü nedeniyle zor olabilir, bu nedenle, yüksek geri kazanım elde edebilmek için pH dikkatli seçilmelidir. Metal iyonlarının GO'ya tutunması sadece pH veya beraberindeki metal iyonlarına değil, aynı zamanda organik bileşiklerin varlığına da bağlıdır. Zhao, ve diğ. çevrede yaygın olarak bulunan hümik asitin etkilerini çalışmışlar, ve oksijen-içeren fonksiyonel gruplarının fazlalığı nedeniyle, metal iyonlarına karşı güçlü bir kompleksleşme yakınlığı gösterdiği tespit edilmiştir [50].

Madadrang ve diğ. yaptıkları bir çalışmalarında, GO tabakalarına, GO yüzeyindeki hidroksil grupları ve N-(trimetoksipropil) etilen-diamin triasetik asid (EDTA-silan) arasında silanlama reaktifi vasıtasıyla şelatlayıcı gruplar bağlamıştır. GO yüzeyine EDTA gruplarının girişi Pb(II) iyonları için GO'nun adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırmıştır [64].

G-temelli bileşimler, (metal oksit ve polimer gibi) misafir bileşenlerin özellikleri ile, RGO veya GO'nun özelliklerinin kombine edilebildiği yeni sorbentlerdir. Son zamanlarda, magnetik bileşimler de dahil olmak üzere metal oksit bileşimlerle ilgili makaleler yayınlanmıştır [55],[65]-[69]. Metal oksit metal iyonlarına etkin bir biçimde bağlanabilir, böylece RGO ile kıyaslandığında bir metal oksit/RGO bileşiminin adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. Fakat bununla birlikte, bir metal oksit/GO bileşiminin adsorpsiyon kapasitesi GO'dan daha düşüktür, çünkü GO nano tabakalarındaki yüzey boşluklarına metal oksitler yerleşebilir ve GO'nun mevcut bağlama bölgelerini azaltır. Yüksek adsorpsiyon kapasiteli bileşimler yalnız bir elektron çiftine sahip atomlar içeren moleküller ve bir metal kompleks yapabilecek (kitosan [57],[70] veya β-siklodekstrin gibi [59] gibi) moleküller kullanılarak elde edilebilir.

### 3.2 Katı faz özütlemede grafen ve grafen oksit

SPE analit/matriks ayırma ve zenginleştirme için iyi bilinen bir yaklaşımdır. Analitlerin tutunduğu bir adsorban içeren kolondan sıvı numunenin geçişi söz konusudur. Diğer adımda tutunan analitler uygun bir çözücü ile geri kazanılır. Düzgün bir uygulama ile uygun bir çözücü seçilmişse yüksek geri kazanımlar elde edilebilir. Bu alanda G yeni bir adsorbandır. G, GO ve onun türevleri, bileşiklerinin uygulamalarını içeren son zamanlarda yapılan bazı çalışmaların sonuçları Tablo 3'te gösterilmiştir.

Huang ve diğ. SPE'de, biyolojik numunelerdeki GSH ve NAAs (gamma-aminobutirat, glisin ve taurin) ve Chen ve diğ. sulu ürünlerdeki CAP'ın zenginleştirilmesi ve ayrılmasında G'yi, katı adsorban olarak kullanmıştır [71],[72].

Liu ve diğ. G-doldurulmuş kartuş kullanarak su numunelerindeki CP'leri tayin etmiştir. Mükemmel adsorpsiyon özellikleri nedeniyle, G bir adsorban olarak çok küçük miktarlarda (20.0-30.0 mg) kullanılmış ve çok küçük eluent hacimlerinde kantitatif geri kazanımlar (0.3-0.5 mL MeOH gibi) elde edilebilmiştir. Klasik adsorbanlarla (C18 silika gibi), makul sonuçlar elde edebilmek, adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için daha fazla adsorban (200-500 mg gibi) [73],[74] kullanmak gerekir.

Tablo 3. SPE'de G, GO ve türevlerinin organik analitlere ve metal iyonlarına uygulamaları.

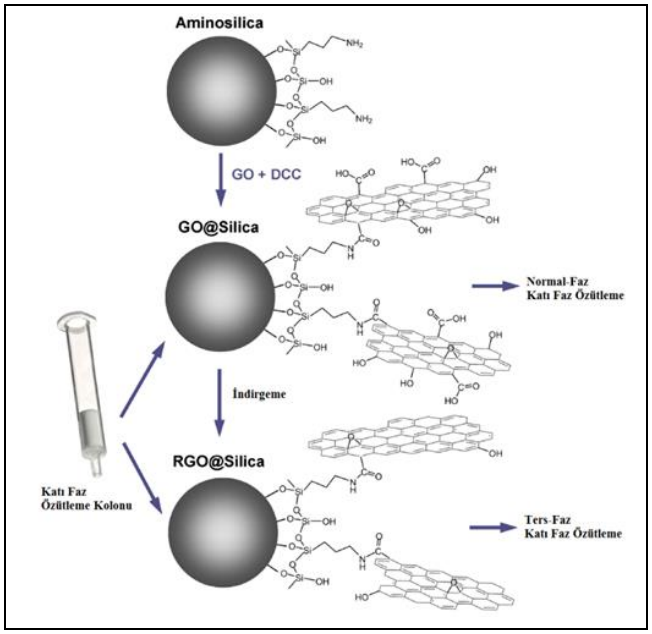
*Table 3. Applications of G, GO and their derivatives to organic analytes and metal ions in SPE.*

| Analit | Matriks | Adsorban | ZF[a] | Geri alma | RSD[b] | DL[c], ng mL$^{-1}$ | Tayin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| GSH | İnsan Plazma | Grafen, 20.0 mg | 140 | Metanol | 5.0 | 0.01 nM | Spektroflorimetri |
| NAAs | Rat beyni | Grafen, 30.0 mg | 267 | Metanol | 6.0 | 23-68 ng g$^{-1}$ | HPLC |
| CAP | Su ürünleri | Grafen, 20.0 mg | 6 | Metanol | 1.5-4.3 | 0.04 | HPLC/MS |
| CPs | Musluk, nehir suyu | Grafen, 20.0 mg | 50 | Metanol /Sodyum hidroksit | 2.2-7.7 | 0.1-0.4 | HPLC |
| CPs | Su | Grafen@silika, 20.0 mg | 10 | Metanol/ Sodyum hidroksit | 6.7-8.5 | | HPLC |
| OH-PBDEs | Hekzan | Grafen@silika, 20.0 mg | 10 | Metanol | 3.4-6.5 | | HPLC/MS |
| PAHs | Nehir Suyu | Sülfonlanmış Grafen, 1.0 mg | | Toluen | 1.0-9.0 | 0.8-4 ng L$^{-1}$ | GC-MS |
| PAEs | Deniz ve Nehir Suyu | Grafen, 4.5 mg | | Etil Asetat | 1.0-10 | 2-7 | GC-MS |
| Pb(II) | Su ve bitkisel Numuneler | 30.0 mg Grafen (şelatlayıcı olarak ditizon) | 125 | Nitrik Asit | 3.5 | 0.61 | F-AAS |
| Cr(III) | Musluk, Nehir ve Deniz Suyu | 30.0 mg Grafen (şelatlayıcı olarak 8-HQ) | 125 | Nitrik Asit | 4.3 | 0.5 | F-AAS |
| Co(II), Ni(II) | Musluk, Nehir ve Deniz Suyu, Bitkiler | 60.0 mg Grafen (şelatlayıcı olarak APDC) | 200 | Nitrik Asit /Aseton | 3.2-3.6 | 0.36; 0.51 | F-AAS |
| REEs | REE oksitleri | Grafen/$TiO_2$ | 10-17 | Nitrik Asit | 1.3-3.6 | 1.6-2.8 | MPT-AES |

[a]ZF: Zenginleştirme faktörü. [b]RSD: Bağıl standart sapma; [c]: Tayin limiti.

G'nin çeşitli organik bileşiklere kuvvetli affinitesi SPE'de ciddi avantajlar sağlar. Fakat bununla birlikte, analitlerin elüsyonu, analitlerle güçlü π-π yığın etkileşimleri nedeniyle tamamlanamayabilir, bu nedenle, yüksek geri kazanımlar ve önemli zenginleştirme faktörü elde edebilmek için, geri alma çözücüsü dikkatli seçilmelidir. Dahası, elüent normal-faz veya ters-faz kromatografi (LC) kolonu için uygun olmalıdır.

G ve GO adsorplayıcı özellikleri nedeniyle SPE'de adsorban olarak birçok avantaja sahip olmasına rağmen, klasik SPE'de pratik kullanımı zor olabilir. G ve GO'nun çok küçük parçaları SPE kolonunda yüksek basınca sebep olabilir. Dahası, özellikle yüksek basınçta kolundan kaçabilir. Bu problemlerin üstesinden gelmek için, silikaya G ve GO tabakalarını kovalent olarak bağlayarak yeni bir adsorban geliştirilmiştir [75] (Şekil 2). GO'nun karboksil gruplarına aminle biten silika bir adsorban ile amino grupları bağlanmış. Bu yolla, normal-faz SPE'de kullanılabilecek yeni bir adsorban (GO@silika) kullanılmıştır. Ters-faz SPE'de kullanılmak üzere uygun bir adsorban hazırlamak için, hidrazin kullanılarak GO@silika, RGO@silika'ya indirgenir. Grubumuz tarafından yapılmış bir çalışmada, perlitin silika tabakalarına grafen oksit bağlanarak (Ex.Perlite@GO) hem adsorpsiyon kapasitesi hem asit ve bazlara dayanıklılığı yüksek yeni bir adsorban sentezlenmiş ve Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılmıştır [62].




Şekil 2. Silikaya G ve GO tabakaları kovalant bağlanarak hazırlanmış SPE adsorbanlar [9].

*Figure 2. SPE adsorbents prepared by covalently binding the G and GO layers to silica [9].*

C18 ve CNT'ler gibi diğer adsorbanlarla RGO@silika'yı kıyaslanırsa, (model analitler; CP'ler) G'nin geniş yüzey alanı ve hidrazin ile indirgendikten sonra hidrofilik grupların varlığı nedeniyle suyla ıslanabilirlik gibi üstün özellikler gösterir. Sonuç olarak, polar analitlerin adsorpsiyonu ve polar olmayan analitlerin desorpsiyonu geliştirilmiştir. Bu özellik G'yi, hidrofilik-lipofilik denge adsorbanı gibi davranmaya iter, bu nedenle, geniş polaritedeki analitlerin tayininde avantajlı hale gelir.

Hidratlaşmış yapıdaki veya basit anyonlarla kompleks yapmış olan metal iyonları, G tabakalarına adsorplanmazlar. Bu nedenle metal iyonlarının alıkonması için hidrofobik komplekslerin oluşması gerekir. Wang ve diğ. şelatlayıcı reaktif olarak ditizon ve adsorban olarak RGO kullanarak kurşun tayinin için bir metot önermiştir. Ditizon benzen-halkasına sahiptir, bu nedenle, Pb(II)-ditizon, SPE kolonundan numune çözeltisi geçerken G tabakaları ile güçlü π-yığın etkileşimleri yapar. SWCNT ve MWCNT'lerle kıyaslandığında, RGO tam elüsyon sağlar. Hidrazinle indirgendikten sonra kalan hidrofilik gruplar, adsorbanın su ile ıslanabilirliğini arttırır, hidrofobik komplekslerin desorpsiyonunu kolaylaştırır. RGO ve numune yüklemeden önce hidrofobik komplekslerin oluşumu, krom, kobalt ve nikel iyonlarının tayinlerinde kullanılabilir [76].

## 4 Sonuçlar

Çevresel ve biyolojik numunelerdeki eser metal konsantrasyonlarının tayini kirlilik izlenmesi çalışmalarında giderek önem kazanmaktadır. FAAS, ICP-MS, ICP-AES ve ETAAS gibi modern enstrümental analizlerde duyarlık ve seçiciliğin artmasına rağmen, hem numunelerdeki düşük seviyedeki miktarları hem de numune matrikslerinin çok kompleks olması nedeniyle eser ağır metallerin analizinde birçok zorluklar vardır. Bu nedenle, genellikle bir ön zenginleştirme/ayırma adımı gerekmektedir. Numune hazırlama adımının en önemli amacı ilgilenilen analiti ayırmak ve deriştirmek ve analiti son analitik ölçüm için cihaza uygun bir ortama dönüştürmektir. Bu amaçla basit, hızlı, kolay uygulanabilen bir yöntem olması katı faz özütleme yönteminin önemini artırmaktadır. Bu yöntemde en önemli adım katı fazın seçimidir.

G ve GO, son yıllarda analitik kimyada yeni katı fazlar olarak giderek artan yoğun bir ilgi görmektedir. Kimyasal özellikleri, geniş delokalize olmuş π-elektron sistemi ve geniş yüzey alanı ile geniş bir aralıkta polariteye sahip analit gruplarının analizi için önem taşımaktadır. G ve GO'nun maksimum adsorpsiyon kapasiteleri şimdiye kadar rapor edilenlere göre çok daha fazladır, bu nedenle, G ve GO nano tabakaları hem organik bileşikler hem de metal türler için klasik SPE'de başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Fakat bununla birlikte, G ve GO nano tabakaları SPE kolonlarında yüksek basınca neden olmakta ve kolondan kaçabilmektedir. Bu nedenle, G ve GO nano tabakalarının uygun bir desteğe (silika gibi) kovalent olarak bağlayarak yeni katı fazların sentezi de yapılabilmektedir. Kovalent bağlama, yüksek dayanıklılık, uzun kullanım ömrü ve organik çözücülere, asidik ve bazik çözücülere ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılık ve iyi bir kararlılık gibi birçok avantajlar sağlar. G ve GO tabakalarının yumuşaklık ve esneklik gibi özellikleri de bir desteğe tutturulmalarında kolaylık sağlar.

Bu amaçlar göz önüne alındığında, literatürden farklı olarak, adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek, zenginleştirme için herhangi bir kompleksleştiriciye gerek duymayan, inorganik ve organik asitlere dayanıklı, asidik ortamdan zenginleştirmeye uygun, (bazik ortamda birçok katyonun çökme olasılığı yüksek olduğundan) tekrar tekrar kullanılabilen, herhangi bir kompleksleştirici veya şelat oluşturucu madde kullanımını gerektirmeyen yeni katı fazlar elde etmek ve bunları eser metallerin zenginleştirme işlemlerinde başarıyla uygulamak mümkündür.

## 5 Conclusions

Determination of trace metal concentrations is increasingly important in pollution monitoring studies in environmental and biological samples. Despite the sensitivity and selectivity increase in modern instrumental analyzes such as FAAS, ICP-MS, ICP-AES and ETAAS, there are many difficulties in determination of trace heavy metals, both due to the low levels of the samples and the very complexity of the sample matrices. Therefore, a preconcentration/separation step is usually required. The most important purpose of the sample preparation step is to separate and concentrate the analyte and to convert the analyte into a suitable form for final analytical measurement. For this purpose, the fact that it is a simple, fast, and easily applicable method increases the importance of the solid phase extraction method. In this method, the most important step is the selection of the solid phase.

In recent years, G and GO has received intense interest in analytical chemistry as new solid phases. Their chemical properties, very large delocalized p-electron system and large surface area are important of the analysis of groups of analytes with a wide range of polarity. The maximum adsorption capacities of G and GO are much higher than the currently reported sorbents, therefore, G and GO nanosheets can be successfully applied in classical SPE for both organic compounds and metal species. However, G and GO nanosheets cause high pressure in SPE columns and can escape from the column. So, new solid phases can be synthesized by covalently bonding the G and GO nanosheets to a suitable support (such as silica). Covalent binding provides many advantages such as high rigidity, long service life and good stability toward organic solvent, acidic and alkali solutions, and high temperature. The properties of G and GO layers such as softness and flexibility also facilitate their attachment to a support.

Considering these purposes, unlike the literature it is possible to obtain new solid phases like very high adsorption capacity, no need for complexing, resistant to inorganic and organic acids, suitable for preconcentration from acidic environment (since many cations are likely to collapse in basic environment), reusable and does not require the use of any complexing or chelating agent and it is possible to apply them successfully in the preconcentration of trace metals.

## 6 Kaynaklar

[1] Wu Y, Pang H, Liu Y, Wang X, Yu S, Fu D, Wang X. "Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: a review". *Environmental Pollution,* 246, 608-620, 2019.

[2] Liu X, Ma R, Wang X, Ma Y, Yang Y, Zhuang L, Wang X. "Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review". *Environmental Pollution,* 252, 62-73, 2019.

[3] Ahmad H, Huang Z, Kanagaraj P, Liu C. "Separation and preconcentration of arsenite and other heavy metal ıons using graphene oxide laminated with protein molecules". *Journal of Hazardous Materials,* 384, 121479, 2020.

[4] Türker AR. "Separation, preconcentration and speciation of metal ions by solid phase extraction". *Separation & Purification Reviews*, 41, 169-206, 2012.

[5] Turkish Standard. "Water Intended for Human Consumption". Ankara, Turkey, 266, 2005.

[6] Wen Y. Recent advances in solid-phase extraction techniques with nanomaterials. Editor: Hussain CM. Handbook of nanomaterials in analytical chemistry. 57-73, Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2020.

[7] Türker AR. "New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment". *Clean-Soil, Air, Water*, 35, 548-557, 2007.

[8] Chen X, Hai X, Wang J. "Graphene/graphene oxide and their derivatives in the separation/isolation and preconcentration of protein species: a review". *Analytica Chimica Acta,* 922, 1-10, 2016.

[9] Sitko R, Zawisza B, Malicka E. "Graphene as a new sorbnet in analytical chemistry". *Trends in Analytical Chemistry,* 51, 33-43, 2013.

[10] Laskar MA, Siddiqui S. Nanomaterials-based on graphene oxide and its derivatives-for separation and preconcentration of metal ions. Editors: Jawaid M, Ahmad A, Lokhat D. Graphene-Based Nanotchnologies for Energy and Environment. 205-219, Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2019.

[11] Shamsipur M, Farzin L, Amouzadeh Tabrizi M, Sheibani S. "Functionalized Fe3O4/graphene oxide nanocomposites with hairpin aptamers for the separation and preconcentration of trace Pb 2+ from biological samples prior to determination by ICP MS." *Materials Science and Engineering: C,* 77, 459-469, 2017.

[12] Hou X, Tang S, Wang J. "Recent advances and applications of graphene-based extraction materials in food safety". *Trends in Analytical Chemistry,* 119, 1-15, 2019.

[13] Mehrani Z, Ebrahimzadeh H, Moradi E. "Poly m-aminophenol/ nylon 6/graphene oxide electrospun nanofiber as an efficient sorbent for thin film microextraction of phthalate esters in water and milk solutions preserved in baby bottle". *Journal of Chromatography A,* 1600, 87-94, 2019.

[14] Pourjavid MR, Akbari Sehat A, Haji Hosseini M, Rezaee M, Arabieh M, Yousefi SR, Jamali MR. "Use of 2-(tert-butoxy)-N-(3-carbamothioylphenyl)acetamide and graphene oxide for separation and preconcentration of Fe(III), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) ions in different samples". *Chinese Chemical Letters*, 25(5), 791-793, 2014.

[15] Ahmad H, Chaojie C, Liu C. "Separation and preconcentration of Pb(II) and Cd(II) from aqueous samples using hyperbranched polyethyleneimine-functionalized graphene oxide-immobilized polystyrene spherical adsorbents". *Microchemical Journal*, 145, 833-842, 2019.

[16] Amirifard P, Taher MA, Naghizadeh M. "Preconcentration of Pd ion in novel modified magnetic graphene oxide nanoparticles in different samples and its determination by ETAAS". *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management,* 10, 140-147, 2018.

[17] Harrington CF, Clough R, Hansen HR, Hill SJ, Spiros A, Pergantis SA, Tyson JF. "Atomic spectrometry update, Elemental speciation". *Journal of Anaytical. Atomic Spectrometry,* 24, 999-1025, 2009.

[18] Pyrzynska K. "Carbon nanostructures for separation, preconcentration and speciation of metal ions". *Trends in Analytical Chemistry*, 29, 718-727, 2010.

[19] Matsuoka S, Yoshimura K. "Recent trends in solid phase spectrometry: 2003-2009. A Review". *Anaytica Chimica Acta*, 664, 1-18, 2010.

[20] Shamspur T, Mostafavi A. "Flame atomic absorption spectrometry determination of trace amount of cobalt (II) after preconcentration using modified analcime zeolite loaded with bis-(2-hydroxy-1-naphthaldimine)-ndiethylene-triamine". *Journal of AOAC Intern*ational, 92(4), 1203-1207, 2009.
[21] Doğan M, Turhan Y, Alkan M, Namlı H, Turan P, Demirbaş O. "Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption". *Desalination,* 230, 248-268, 2008.
[22] Kim ML, Tudino MB. "Evaluation of performance of three different hybrid mesoporous solids based on silica for preconcentration purposes in analytical chemistry: From the study of sorption features to the determination of elements of group IB". *Talanta,* 82(3), 923-930, 2010.
[23] Soylak M, Ünsal YE, Aydın A, Kızıl N. "Membrane filtration of nickel(II) on cellulose acetate filters for its preconcentration, separation, and flame atomic absorption spectrometric determination". *Clean-Soil, Air, Water*, 38(1), 91-95, 2010.
[24] Faraji M, Yamini Y, Shariati S. "Application of cotton as a solid phase extraction sorbent for on-line preconcentration of copper in water samples prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination". *Journal of Hazardous Materials,* 166(2), 1383-1388, 2009.
[25] Monasterio RR, Willoud RG. "Trace level determination of cadmium in wine by on-line preconcentration in a 5-Br-PADAP functionalized wool-packed microcolumn coupled to flame atomic absorption spectrometry". *Talanta,* 79(5), 1484-1488, 2009.
[26] Memon JR, Memon SQ, Bhanger, MI, El-Turki A, Hallam KR, Allen GC. "Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial wastewater". *Colloids and Surface B Biointerfaces*, 70(2), 232-237, 2009.
[27] Sweileh JA. "Sorption of trace metals on human hair and application for cadmium and lead pre-concentration with flame atomic absorption determination". *Analytical and Bioanalaytical Chemistry,* 375(5), 450-455, 2003.
[28] Baytak S, Türker AR. "Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Ambersorb-572 with EDTA". *Journal of Hazardous Materials,* 129, 130-136, 2006.
[29] Mahanta PL, Chakrapani G, Radhamani R. "Determination of rare earth elements in uranite samples by ICP-OES after solid phase extraction on activated carbon". *Atomic Spectroscopy,* 31(1), 21-26, 2010.
[30] Farhadi K, Abdollahnezhad N, Maleki R. "Separation and preconcentration of uranium(VI) from aqueous samples using a surfactant-coated alumina modified with meloxicam". *International Journal of Enviromental. Analytical Chem*istry, 88(10), 725-735, 2008.
[31] Çiftçi H. "Separation and preconcentration of cobalt using a new Schiff base derivative on Amberlite XAD -7". *Clean-Soil, Air, Water*, 38(7), 657-662, 2010.
[32] Özdemir S, Gül Güven R, Kılınç E, Doğru M, Erdoğan S. "Preconcentration of cadmium and nickel using the bioadsorbent Geobacillus thermoleovorans subsp stromboliensis immobilized on Amberlite XAD-4". *Microchimica Acta*, 169, 79-85, 2010.
[33] Burham N. "Separation and preconcentration system for lead and cadmium determination in natural samples using 2-aminoacetylthiophenol modified polyurethane foam". *Desalination,* 249, 1199-1205, 2009.
[34] Yalçınkaya Ö, Kalfa OM, Türker AR. "Chelating agent free solid phase extraction (CAF-SPE) method for separation and/or preconcentration of iron(III) ions". *Turkish Journal of Chemistry,* 34, 207-217, 2010.
[35] Kara D, Fisher A, Hill SJ. "Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-4". *Journal of Hazardous Materials,* 165, 1165-1169, 2009.
[36] Baytak S, Türker AR. "Determination of chromium, cadmium and manganese in water and fish samples after preconcentration using Penicillium digitatu immobilized on pumice stone". *Clean-Soil, air, water*, 37(4-5), 314-318, 2009.
[37] Kalfa OM, Yalçınkaya O, Türker AR. "Synthesis of nano $B_2O_3/TiO_2$ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium". *Journal of Hazardous Materials,* 166, 455-461, 2009.
[38] Samuels WD, LaFemina NH, Sukwarotwat V, Yantasee W, Li XHS, Fryxell GE. "Chloromethylated Activated Carbon: A useful new synthon for making a novel class of sorbents for heavy metal separations". *Separation Sicence and Technology,* 45, 228-235, 2010.
[39] Picó Y, Fernández M, Ruiz MJ, Font G. "Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment". *Journal of Biochemical and Biophysical Method*, 70, 117-131, 2007.
[40] Jiang X, Huang K, Deng D, Xia H, Hou X, Zheng C. "Nanomaterials in analytical atomic spectrometry". *Trends in Analytical Chemistry,* 39, 38-59, 2012.
[41] Lemos V.A, Teixeira LSG, Bezerra MA, Spinola Costa AC, Castro JT, Cardoso LAM, Jesus DS, Santos ES, Baliza PX, Santos LN. "New materials for solid-phase extraction of trace elements". *Applied Spectroscopy,* 43, 303-334, 2008.
[42] Lucena R. Simonet, BM, Cárdenas S, Valcárcel M. "Potential of nanoparticles in sample preparation". *Journal of Chromatography* A, 1218, 620-637, 2011.
[43] Valcarcel M, Cardenas S, Simonet BM, Moliner-Martinez Y, Lucena R. "Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes". *Trends in Analytical Chemistry,* 27, 34-43, 2008.
[44] Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, Ruoff RS. "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications". *Advanced Materials,* 22, 3906-3924, 2010.
[45] Hummers WS, Offeman RE. "Preparation of graphitic oxide". *Journal of American Chemical Society,* 80(6), 1339-1339, 1958.
[46] Marcano D.C, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, Alemany LB, Lu W, Tour JM. "Improved synthesis of graphene oxide". *ACS Nano,* 4, 4806-4814, 2010.
[47] Stoller MD, Park SJ, Zhu YW, An JH, Ruoff RS. "Graphene-based ultracapacitors". *Nano Letters,* 8, 3498-3502, 2008.
[48] He H, Klinowski J, Forster M. "A new structural model for graphite oxide". *Chemical Physics Lett*ers, 287, 53-56, 1998.

[49] Liu Q, Shi J, Jiang G. "Application of graphene in analytical sample preparation". *Trends in Analytical Chemistry,* 37, 1-11, 2012.
[50] Zhao G, Li J, Ren X, Chen C, Wang X. "Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management". *Environmental Science and Technology,* 45, 10454-10462, 2011.
[51] Zhao G, Ren X, Gao X, Tan X, Li J, Chen C, Huang,Y, Wang X. "Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets". *Dalton Transactions,* 40, 10945-10952, 2011.
[52] Zhao G, Wen T, Yang X, Yang S, Liao J, Hu J, Shao D, Wang X. "Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions". *Dalton Transactions,* 41, 6182-6188, 2012.
[53] Yang ST, Chang Y, Wang H, Liu G, Chen S, Wang Y, Liu Y, Cao A. "Folding/ aggregation of graphene oxide and its application in $Cu^{2+}$ removal". *Journal of Colloid and Interface Science,* 351, 122-127, 2010.
[54] Wu W, Yang Y, Zhou H, Ye T, Huang Z, Liu R, Kuang Y. "Highly Efficient removal of Cu(II) from aqueous solution by using graphene oxide". *Water Air Soil Poll*ution, 224, 1372-1379, 2013.
[55] Li J, Zhang S, Chen C, Zhao G, Yang X, Li J, Wang X. "Removal of Cu(II) and fulvic acid by graphene oxide nanosheets decorated with $Fe_3O_4$ nanoparticles". *ACS Applied Material Interfaces,* 4, 4991-5000, 2012.
[56] Li Z, Chen F, Yuan L, Liu Y, Zhao Y, Chai Z, Shi W. "Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions". *Chemical Engineering Journal,* 210, 539-546, 2012.
[57] Liu L, Li C, Bao C, Jia Q, Xiao P, Liu X, Zhang Q. "Preparation and characterization of chitosan/graphene oxide composites for the adsorption of Au(III) and Pd(II)". *Talanta,* 93, 350-357, 2012.
[58] Fan L, Luo C, Sun M, Li X, Lu F, Qiu H. "Preparation of novel magnetic chitosan/graphene oxide composite as effective adsorbents toward methylene blue". *Bioresource Technology,* 114, 703-706, 2012.
[59] Fan L, Luo C, Sun M, Qiu H. "Synthesis of graphene oxide decorated with magnetic cyclodextrin for fast chromium removal". *Journal of Materials Chemistry,* 22, 24577-24583, 2012.
[60] Sun Y, Wang Q, Chen C, Tan X, Wang X. "Interaction between Eu(III) and graphene oxide nanosheets investigated by batch and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy and by modeling techniques". *Environmental Science Technology,* 46, 6020-6027, 2012.
[61] Sitko R, Turek E, Zawisza B, Malicka E, Talik E, Heimann J, Gagor A, Feist B, Wrzalik R. "Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide". *Dalton Transactions,* 42, 5682-5689, 2013.
[62] Canlıdinç SR, Kalfa OM, Üstündağ Z, Erdoğan Y. "Graphene oxide modified expanded perlite as a new sorbent for Cu(II) and Pb(II) prior to determination by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry". *Separation Science and Technology*, 52(13), 2069-2078, 2017.
[63] Sitko R, Zawisza B, Malicka E. "Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions". *Trends in Analytical Chemistry,* 37, 22-31, 2012.
[64] Madadrang CJ, Kim HY, Gao G, Wang N, Zhu J, Feng H, Gorring M, Kasner ML, Hou S. "Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb(II) removal". *ACS Applied Material Interfaces,* 4, 1186-1193, 2012.
[65] Ren Y, Yan N, Wen Q, Fan Z, Wei T, Zhang M, Ma J. "Graphene/d-$MnO_2$ composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater". *Chemical Engineering Journal,* 175, 1-7, 2011.
[66] Ren Y, Yan N, Feng J, Ma J, Wen Q, Li N, Dong Q. "Adsorption mechanism of copper and lead ions onto graphene nanosheet/d-$MnO_2$". *Materials Chemistry and Physics,* 136, 538-544, 2012.
[67] Liu M, Chen C, Hu J, Wu X, Wang X. "Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt(II) removal". *Journal of Physical Chemistry C,* 115, 25234-25240, 2011.
[68] Chandra V, Park J, Chun Y, Lee JW, Hwang IC, Kim KS. "Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal". *ACS Nano,* 4, 3979-3986, 2010.
[69] Luo X, Wang C, Luo S, Dong R, Tu X, Zeng G. "Adsorption of As(III) and As(V) from water using magnetite $Fe_3O_4$-reduced graphite oxide-$MnO_2$ nanocomposites". *Chemical Engineering Journal,* 187, 45-52, 2012.
[70] Fan L, Luo C, Sun M, Li X, Qiu H. "Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites". *Colloid and Surfaces B,* 103, 523-529, 2013.
[71] Huang KJ, Jing QS, Wei CY, Wu Y. "Spectrofluorimetric determination of glutathione in human plasma by solid-phase extraction using graphene as adsorbent". *Spectrochimica Acta Part A*, 79, 1860-1865, 2011.
[72] Huang KJ, Yu S, Li J, Wu ZW, Wei CY. "Extraction of neurotransmitters from rat brain using graphene as a solid-phase sorbent, and their fluorescent detection by HPLC". *Microchimica Acta,* 176, 327-335, 2012.
[73] Liu Q, Shi J, Zeng L, Wang T, Cai Y, Jiang G. "Evaluation of graphene as an advantageous adsorbent for solid-phase extraction with chlorophenols as model analytes". *Journal of Chromatography A,* 1218, 197-204, 2011.
[74] Wu J, Chen L, Mao P, Lu Y, Wang H. "Determination of chloramphenicol in aquatic products by graphene-based SPE coupled with HPLC-MS/MS". *Journal of Separation Science,* 35, 3586-3592, 2012.
[75] Liu Q, Shi J, Sun J, Wang T, Zeng L, Jiang G. "Graphene and graphene oxide sheets supported on silica as versatile and high-performance adsorbents for solid-phase extraction". *Angewandte Chemie International Edition,* 50, 5913-5917, 2011.
[76] Wang Y, Gao S, Zang X, Li J, Ma J. "Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples". *Analytica Chimica Acta,* 716, 112-118, 2012.