

T. C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



**ERİOKROM SİYAHİ-T İLE MODİFİYE Fe₃O₄ PARÇACIKLARI
KULLANILARAK BAZI NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN
AYRILMASI VE ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

REFİYE GÜNAYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Feyzullah TOKAY (Tez Danışmanı)**
 Prof. Dr. Sema BAĞDAT
 Prof. Dr. Selehattin YILMAZ

BALIKESİR, ARALIK – 2024

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Eriokrom Siyahı-T ile Modifiye Fe₃O₄ Parçacıkları Kullanılarak Bazı Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılması ve Önderiştirilmesi**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Refiye GÜNAYDIN

ÖZET

**ERİOKROM SİYAHİ-T İLE MODİFİYE Fe_3O_4 PARÇACIKLARI
KULLANILARAK BAZI NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN
AYRILMASI VE ÖNDERİŞTİRİLMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
REFİYE GÜNAYDIN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. FEYZULLAH TOKAY)
BALIKESİR, ARALIK - 2024**

Tez kapsamında, Eriokrom Siyahı-T ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 manyetik parçacıklar ($Fe_3O_4@EBT$) ile Sm(III), Tb(III), Eu(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi için hızlı, ekonomik, çevre dostu, yeni bir analitik yöntemin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Analitlerin tayini ICP OES kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sorbent karakterizasyonu FT-IR spektrometresi ve SEM görüntüleme tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde, analit iyonlarının sorpsiyonunda etkili olan sorbent kütlesi, sorpsiyon süresi ve analit başlangıç derişimi parametreleri ile elüsyonunda etkili olan elüsyon süresi, elüent derişimi ve elüent hacmi parametreleri Box-Behnken Dizayn yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Analitlerin eş zamanlı olarak ayrılması ve önderiştirilmesi için optimum deneysel koşullar; sorbent kütlesi=15 mg, sorpsiyon süresi=50 s, analit başlangıç derişimi=15 ppb, elüsyon süresi=74,1 s, elüent derişimi=1,2 mol/L ve elüent hacmi=5,4 mL olarak belirlenmiştir.

Yöntemin validasyonu, standart referans madde kullanılarak gerçekleştirilmiş ve geri kazanım yüzdelerinin %95,51-99,95 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntemin hedef analitler için gözlenebilme sınırları ve tayin sınırları sırasıyla, 0,05-1,83 $\mu\text{g/L}$ ve 0,16-6,10 $\mu\text{g/L}$ aralığında tespit edilmiştir. Önderiştirme katsayıları Sm(III) ve Tb(III) için 46,30, Eu(III) için 4,63 ve Ho(III), Yb(III), Lu(III) için 1,85 olarak hesaplanmıştır. Yöntem, bilinen miktarda analit eklenmiş ve eklenmemiş toprak ve su örneklerinde başarı ile uygulanmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Nadir toprak elementleri, katı faz ekstraksiyonu, ICP OES, eriokrom siyahı-T, box-behnken dizayn, manyetik parçacıklar

ABSTRACT

SEPARATION AND PRECONCENTRATION OF SOME RARE EARTH ELEMENTS USING ERIOCHROME BLACK-T MODIFIED Fe_3O_4 PARTICLES

MSC THESIS

REFİYE GÜNAYDIN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. FEYZULLAH TOKAY)

BALIKESİR, DECEMBER – 2024

Within the scope of the thesis study, it was aimed to develop a new fast, economical, environmentally friendly analytical method for the separation and preconcentration of Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) and Lu(III) ions Fe_3O_4 (Fe_3O_4 @EBT) magnetic particles modified with Eriochrome Black T (EBT). Inductively coupled plasma optical emission spectrometry was used to determine the analytes.

Characterization of the synthesized Fe_3O_4 @EBT sorbent was achieved using FT-IR spectrometry and SEM imaging technique. In the developed method, the sorbent mass, sorption time and initial concentration of analyte solution parameters that effective on the sorption and elution time, eluent concentration and eluent volume parameters effective in elution were optimized using the Box-Behnken Design optimization procedure. The optimum experimental conditions for the simultaneous separation and preconcentration of metal ions were determined as follows; sorbent mass=15 mg, sorption time=50 s, analyte initial concentration=15 ppb, elution time=74.1 s, eluent concentration=1.2 mol/L and eluent volume=5.4 mL.

Validation of the developed method was carried out by the analysis of a multi element standard reference material and as a result of the analysis, recovery values were obtained between 95.51-99.95%. The limits of detection and limits of quantification of the developed method were determined between 0.05-1.83 $\mu\text{g/L}$ and 0.16-6.10 $\mu\text{g/L}$ for target analytes. Preconcentration factors of the analytes were calculated as 46.30 for Sm(III) and Tb(III), 4.63 for Eu(III) and 1.85 for Ho(III), Yb(III) and Lu(III). The developed method was successfully applied on analyte spiked and unspiked soil and water samples.

KEYWORDS: Rare earth elements, solid phase extraction, ICP OES, eriochrome black t, box-behnken design, magnetic particles

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Nadir toprak elementleri	1
1.1.1 Evropiyum (Eu)	5
1.1.2 İterbiyum (Yb).....	5
1.1.3 Lutesyum (Lu)	6
1.2 Manyetik Parçacıklar	6
1.3 Ayırma ve Önderiştirme Yöntemleri	7
1.3.1 Yüzdürme (Flotasyon).....	7
1.3.2 Çöktürme ve Birlikte Çöktürme	8
1.3.3 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (Liquid-liquid extraction)	8
1.3.4 Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)	9
1.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP OES)	13
1.5 Kemometri ve Deneysel Dizayn	15
1.5.1 Deneysel Dizayn	16
1.5.2 Box-Behnken Dizayn (BBD).....	16
1.6 Analitik Ölçümlerin Değerlendirilmesi	18
1.6.1 Doğruluk.....	18
1.6.2 Kesinlik.....	19
1.6.3 Analitik Duyarlık.....	19
1.6.4 Seçicilik	19
1.7 Eriokrom Siyahı-T (EBT).....	20
1.8 Çalışmanın İçeriği	21
2. MATERYAL METOT	22
2.1 Deneyde Kullanılan Cihazlar	22
2.2 Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	23
2.3 Modifiye Edilmiş Manyetik Parçacık Sentezi	26
2.3.1 Fe ₃ O ₄ @Glikoz@EBT Sentezi	26
2.3.2 Fe ₃ O ₄ @EBT Sentezi.....	28
2.4 Manyetik Sorbentin Karakterizasyonu	32
2.5 Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılması ve Önderiştirilmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler	32
2.5.1 Çalışılacak Nadir Toprak Elementlerinin Belirlenmesi.....	32
2.5.2 Batch (Kesikli Yöntem) Çalışmaları	33
2.5.2.1 Sorpsiyon Süre Çalışması.....	34
2.5.2.2 Sorbent Kütle Çalışması	34
2.5.2.3 pH Çalışması	34
2.5.2.4 Elüsyon Çözeltisi Seçimi.....	35
2.5.2.5 Elüsyon Süre Çalışması	36
2.5.3 Box-Behnken Dizayn Kullanılarak Sorpsiyon ve Elüsyon Parametrelerinin Optimizasyonu	36

2.5.4 Örnek Hacim Çalışması.....	40
2.5.5 Yabancı İyon Etkisi Çalışması	41
2.5.6 Sorbent Kapasite Çalışması	41
2.5.7 Tekrar Kullanılabilirlik Çalışması	42
2.5.8 Geliştirilen Yöntemin Validasyonu	42
2.5.8.1 Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırı (LOQ) Belirlenmesi.....	42
2.5.8.2 Doğruluk ve Kesinlik Çalışması.....	43
2.5.9 Gerçek Örnek Çalışması.....	43
3. BULGULAR	46
3.1 Manyetik Sorbentin Karakterizasyonu	46
3.1.1 FT-IR Spektrumlarının İncelenmesi.....	46
3.1.2 SEM Görüntülerinin İncelenmesi	47
3.2 Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılması ve Önderiştirilmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler.....	49
3.2.1 Çalışılacak Nadir Toprak Elementlerinin Belirlenmesi.....	49
3.2.2 Kalibrasyon Grafikleri.....	49
3.2.3 Batch (Kesikli Yöntem) Çalışmaları	51
3.2.3.1 Sorpsiyon Süre Çalışması.....	51
3.2.3.2 Sorbent Kütle Çalışması	52
3.2.3.3 pH Çalışması	54
3.2.3.4 Elüsyon Çözültüsü Seçimi.....	55
3.2.3.5 Elüsyon Süre Çalışması	58
3.2.4 Box-Behnken Dizayn Kullanılarak Sorpsiyon ve Elüsyon Parametrelerinin Optimizasyonu	60
3.2.5 Örnek Hacim Çalışması.....	66
3.2.6 Yabancı İyon Etkisi Çalışması	68
3.2.7 Sorbent Kapasite Çalışması	69
3.2.8 Tekrar Kullanılabilirlik Çalışması	69
3.2.9 Geliştirilen Yöntemin Validasyonu	71
3.2.9.1 Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırı (LOQ) Belirlenmesi.....	71
3.2.9.2 Doğruluk ve Kesinlik Çalışması.....	71
3.2.10 Gerçek Örnek Çalışması.....	73
4. TARTIŞMA SONUÇ.....	77
5. KAYNAKLAR (IEEE).....	94
ÖZGEÇMİŞ	102

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1 : Nadir toprak elementlerinin periyodik tablodaki yerleşimi	2
Şekil 1. 2 : Nadir toprak elementlerinin insan sağlığı üzerindeki etkileri.....	4
Şekil 1. 3 : SPE şematik gösterimi	10
Şekil 1. 4 : MSPE şematik gösterimi	11
Şekil 1. 5 : ICP OES cihazının şematik gösterimi	14
Şekil 1. 6 : ICP OES cihazı	14
Şekil 1. 7 : Kemometrinin kullanıldığı disiplinler	15
Şekil 1. 8 : BBD için üç değişkenli BBD tasarımı.....	17
Şekil 1. 9 : EBT yapısal gösterimi	20
Şekil 1. 10: Eriokrom Siyahı-T (EBT).....	20
Şekil 2. 1 : Sorbentlerin sentez aşamaları	31
Şekil 2. 2 : Fe ₃ O ₄ @Glikoz@EBT ve Fe ₃ O ₄ @EBT sorbentlerinin görselleri	32
Şekil 2. 3 : Örneklerin alındığı çeşmelerin harita üzerinde gösterimi.....	44
Şekil 2. 4 : Toprak örneklerinin görselleri	45
Şekil 3. 1 : FT-IR spektrumları.....	46
Şekil 3. 2 : Yalın Fe ₃ O ₄ SEM görüntüleri	47
Şekil 3. 3 : Fe ₃ O ₄ @Glikoz@EBT SEM görüntüleri	47
Şekil 3. 4 : Fe ₃ O ₄ @EBT SEM görüntüleri.....	48
Şekil 3. 5 : Metal iyonlarının belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafikleri	50
Şekil 3. 6 : Metal iyonlarının sorpsiyonu üzerinde süre etkisi.....	51
Şekil 3. 7 : Sorbent kütlesine karşı % sorpsiyon veriminin grafiği.....	53
Şekil 3. 8 : Sorpsiyon verimi üzerine pH etkisi	54
Şekil 3. 9 : Fe ₃ O ₄ @Glikoz@EBT üzerinde elüsyon çözeltilerinin % elüsyon verimleri ..	56
Şekil 3. 10: Fe ₃ O ₄ @EBT üzerinde elüsyon çözeltilerinin % elüsyon değişimleri.....	57
Şekil 3. 11: Elüsyon süresinin elüsyon verimi üzerine etkisi	59
Şekil 3. 12: Örnek hacminin elüsyon verimi üzerine etkisi	67
Şekil 3. 13: Tekrar kullanım sayısına karşı % geri kazanım değerleri grafiği.....	70
Şekil 4. 1 : Sm(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.....	79
Şekil 4. 2 : Eu(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.....	80
Şekil 4. 3 : Tb(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.....	81
Şekil 4. 4 : Ho(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi	82
Şekil 4. 5 : Yb(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi	83
Şekil 4. 6 : Lu(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.....	84
Şekil 4. 7 : Sm(III) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.....	85
Şekil 4. 8 : Eu(III) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.....	86
Şekil 4. 9 : Tb(III) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.....	87
Şekil 4. 10: Ho(III) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi	88
Şekil 4. 11: Yb(III) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi	89
Şekil 4. 12: Lu(III) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi.....	90
Şekil 4. 13: Geliştirilen yöntemin şematik olarak gösterimi.....	91

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1. 1 : NTE'nin oksidasyon basamağı ve elektron konfigürasyonun gösterimi	3
Tablo 1. 2 : Üç faktörlü box-behnken dizayn tablosu	18
Tablo 2. 1 : Deneyleerde kullanılan cihazlar.....	22
Tablo 2. 2 : ICP OES cihazının çalışma koşulları	23
Tablo 2. 3 : Deneysel hazırlık aşamalarında kullanılan kimyasal malzemeler.....	24
Tablo 2. 4 : Deneyleerde kullanılan NTE tuzları	25
Tablo 2. 5 : Yabancı iyon etkisi çalışmasında kullanılan tuzlar	26
Tablo 2. 6 : Fe ₃ O ₄ @Glikoz@EBT sentezinde elde edilen görseller	28
Tablo 2. 7 : Fe ₃ O ₄ @EBT sentezinde elde edilen görseller.....	29
Tablo 2. 8 : Deneylede kullanılan elüsyon çözeltileri	35
Tablo 2. 9 : Metal iyonunun sorpsiyonu için parametreler ve çalışma aralıkları	37
Tablo 2. 10 : Metal iyonlarının elüsyonu için parametreler ve çalışma aralıkları.....	37
Tablo 2. 11 : Sorpsiyon parametrelerine ait seviye ve kod değerleri	38
Tablo 2.12 : BBD kapsamında gerçekleştirilen sorpsiyon deneyleleri	38
Tablo 2.13 : Elüsyon parametrelerine ait seviye ve kod değerleri	39
Tablo 2.14 : BBD kapsamında gerçekleştirilen elüsyon denemeleri.....	39
Tablo 3. 1 : Sorbentlere ait çalışılan analitlerin % sorpsiyon değerleri.....	49
Tablo 3. 2 : Fe ₃ O ₄ @Glikoz@EBT üzerinde elüsyon çözeltilerinin % elüsyon değerleri .	55
Tablo 3. 3 : Fe ₃ O ₄ @EBT üzerinde elüsyon çözeltilerinin % elüsyon değerleri.....	57
Tablo 3. 4 : Sorpsiyon BBD deney sonuçları ve yanıt değerleri	61
Tablo 3. 5 : Sorpsiyon parametrelerine ait y denklemleri ve türevleri	62
Tablo 3. 6 : Sorpsiyon parametrelerine ait optimum deneyleysel koşullar	63
Tablo 3. 7 : Elüsyon BBD ait deney sonuçları ve yanıt değerleri	64
Tablo 3. 8 : Elüsyon parametrelerine ait y denklemleri ve türevleri	65
Tablo 3. 9 : Elüsyon parametrelerine ait optimum deneyleysel koşullar	66
Tablo 3. 10 : Sorpsiyon ve elüsyon BBD ile belirlenen optimum deneyleysel koşullar.....	66
Tablo 3. 11 : Örnek hacim çalışmasına ait % geri kazanım değerleri	67
Tablo 3. 12 : Analitler için belirlenen örnek hacimleri ve önderiştirme katsayıları.....	68
Tablo 3. 13 : Analitler için belirlenen tolerans limitleri	68
Tablo 3. 14 : Çalışılan analitlerin sorbent kapasite değerleri	69
Tablo 3. 15 : Geliştirilen yöntemin LOD ve LOQ değerleri	71
Tablo 3. 16 : Doğruluk denemelerinin sonuçları	71
Tablo 3. 17 : Standart referans madde analizine ait sonuçlar	72
Tablo 3. 18 : Gerçek örneklere ait sonuçlar.....	74

SEMBOL LİSTESİ

BBD	: Box-behnken dizayn
CRM	: Standart referans madde
DMSPE	: Dispersif manyetik katı faz ekstraksiyonu
EBT	: Eriokrom siyahı-T (Color Index: 14645)
Fe₃O₄@EBT	: EBT ile modifiye edilmiş manyetit sorbent
Fe₃O₄@Glikoz@EBT	: EBT ile modifiye edilmiş glikozlu manyetit sorbent
FT-IR	: Fourier transform infrared spektrometresi
ICP MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
ICP OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
IUPAC	: Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
MP	: Manyetik parçacık
MSPE	: Manyetik katı faz ekstraksiyonu
NTE	: Nadir toprak elementleri
RSD	: Bağlı standart sapma
RSM	: Yüzey yanıt diyagramı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sürecinde sadece bir akademik danışman değil, her zaman arkamda bir abim var diyebileceğim, hayat tecrübeleriyle bana rehberlik eden, çalışma düzenini tüm titizliğiyle bana aşıl原因an “tam hocanın öğrencisisin” dedirten yol göstericim, lisans ve yüksek lisans sürecinde tez danışmanım ve her zaman yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Feyzullah TOKAY’a ihtiyacım olduğunda tereddütsüz yanımda olduğuy için sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında ve hayatımda, her koşulda doğru yolu bulmamı sağlayan, şunda olduğum karakteri var eden, benimle birlikte gülüp, ağlayan, en önemlisi beni bu ailenin bir parçası yapan, hayat tecrübelerine ve her alandaki bilgisine güvendiğim ablam, manevi annem, canım hocam Prof. Dr. Sema BAĞDAT’a teşekkürü borç bilirim.

Laboratuvarın kapısını kapattığımız andan itibaren her duyguyu paylaştığım, D-104 laboratuvar ailesinin diğer parçaları olan, birlikte çalışmaktan zevk aldığım, yeri geldiğinde oynayarak deney yaptığımız, değerli abilerim, ablalarım ve arkadaşlarıma beni bu ailenin bir parçası olarak gördükleri ve yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Tez deneylerim sürecinde ziyaretlerimde, gülyüzlü ve sıcakkanlı davranışlarıyla her zaman yardımcı olmaya çalışan değerli hocalarıma ve Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi personellerine ve fakültemizin değerli abisi, Mevlüt ALNIAÇIK’a teşekkür ederim.

Her koşulda yılmadan mücadele etmeyi ve dimdik ayakta durmayı öğreten, her kararında tereddütsüz bana güvenen, inanan ve yanımda olan hayattaki en büyük şansım olan aileme; annem Sevil GÜNAYDIN, ilk öğretmenim babam Recep GÜNAYDIN ve diğer yarım, kardeşim Şeydanur GÜNAYDIN’a ve bu süreçte bana destek olan, başta halam Hasibe AKMAN ve eniştem Ömer AKMAN olmak üzere bütün sevdiklerime her zaman yanımda oldukları için minnettarlığımı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir, 2025

Refiye GÜNAYDIN

1. GİRİŞ

Elementler, evrenin temel yapı taşları olarak bilinmektedir ve yaşamın sürdürülebilmesi için hayati öneme sahiptir. Eser elementler, düşük derişimlerde bulunan (sıvı numunelerde mg/L - µg/mL, katı numunelerde mg/kg - µg/g) elementleri ifade etmektedir. Eser elementler, biyolojik sistemlerde ve metabolik süreçte birçok reaksiyonda rol oynamaktadır. Demirin bazı proteinlere katılarak oksijen metabolizmasındaki işlevi ve çinkonun birçok biyolojik fonksiyonlarda görev yapması bunlara örnek olarak verilebilir. Eser elementlerin birikimi ve eksikliğinin görülmesinde çeşitli hastalıklar meydana gelebilmektedir. Buna örnek olarak, depresyon, anksiyete, şizofreni, otizm gibi psikolojik hastalıklar ve patolojik rahatsızlıklar verilebilir [1-3].

Ağır metallerin, çeşitli endüstrilerde artan kullanımı ve insan faaliyetlerinin artışı ile oluşan atıklar, çevre kirliliğine ve insan sağlığında zararlara neden olmaktadır. Ağır metallerin deriye teması, besin zinciri aracılığıyla kirlenmiş yiyecek ve bu metallerin içme suyuna karışması, insanların tüketiminin yanı sıra çeşitli kirli sulara maruz kalması ile vücuda girişi mümkündür. Ağır metaller, insan vücudunda çeşitli metabolik fonksiyonlara katılarak vücutta birikime neden olabilmektedir [4-6].

Günümüzde akıllı telefonlardan elektrikli araçlara, savunma sistemlerinden yenilenebilir enerji teknolojilerine kadar geniş bir kullanım alanına sahip, modern dünyanın vazgeçilmez bileşenleri olan nadir toprak elementleri , “modern endüstrinin vitaminleri” olarak adlandırılmaktadır [7, 8].

1.1 Nadir toprak elementleri

Nadir toprak elementleri (NTE), Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından yapılan sınıflandırmaya göre lantanit grubunun on beş elementini; Lantanyum (La), Seryum (Ce), Praseodimyum (Pr), Neodimyum (Nd), Prometyum (Pm), Samaryum (Sm), Evropiyum (Eu), Gadolinyum (Gd), Terbiyum (Tb), Disprosyum (Dy), Holmiyum (Ho), Erbiyum (Er), Tulyum (Tm), İterbiyum (Yb), Lutesyum (Lu) ve bunlara ek olarak İtriyum (Y) ve Skandiyum (Sc) elementlerini içeren toplam 17 elementten oluşmaktadır [7-10]. Nadir toprak elementlerinin periyodik tablodaki yerleşimi Şekil 1.1’ de verilmiştir.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Ca	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Ta	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh		

Lantanitler	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Aktinitler	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Şekil 1. 1: Nadir toprak elementlerinin periyodik tablodaki yerleşimi [10].

NTE yer kabuğunda yaygın olarak bulunmakla birlikte “nadir” olarak adlandırılmalarının nedeni, cevherlerinin yer kabuğunda az miktarda bulunması değildir. “Nadir” terimi bu elementlerin cevher yataklarından ayrı ayrı çıkarılması, saflaştırılması ve işlenmesinin zor olması sebebiyle kullanılmaktadır. Bu sebeplerle nadir toprak elementlerini ekonomik olarak elde etmek oldukça maliyetlidir [11, 12].

NTE’ nin 4f elektron konfigürasyon yapısının tam dolu olmamasından kaynaklanan eşsiz kimyasal, manyetik ve ışımaya özellikleri mevcuttur. NTE’nin, düşük çözünürlüğe sahip olup aynı zamanda benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip oldukları belirtilmektedir. NTE, farklı oksidasyon basamaklarında bulunabilmektedir. Bununla birlikte lantanitlerin karakteristik özelliği ise ortak oksidasyon basamaklarının +3 olmasıdır. Elementlerin oksidasyon basamakları ve elektron konfigürasyonları Tablo 1.1’ de yer almaktadır.

Tablo 1. 1: NTE'nin oksidasyon basamağı ve elektron konfigürasyonunun gösterimi [12].

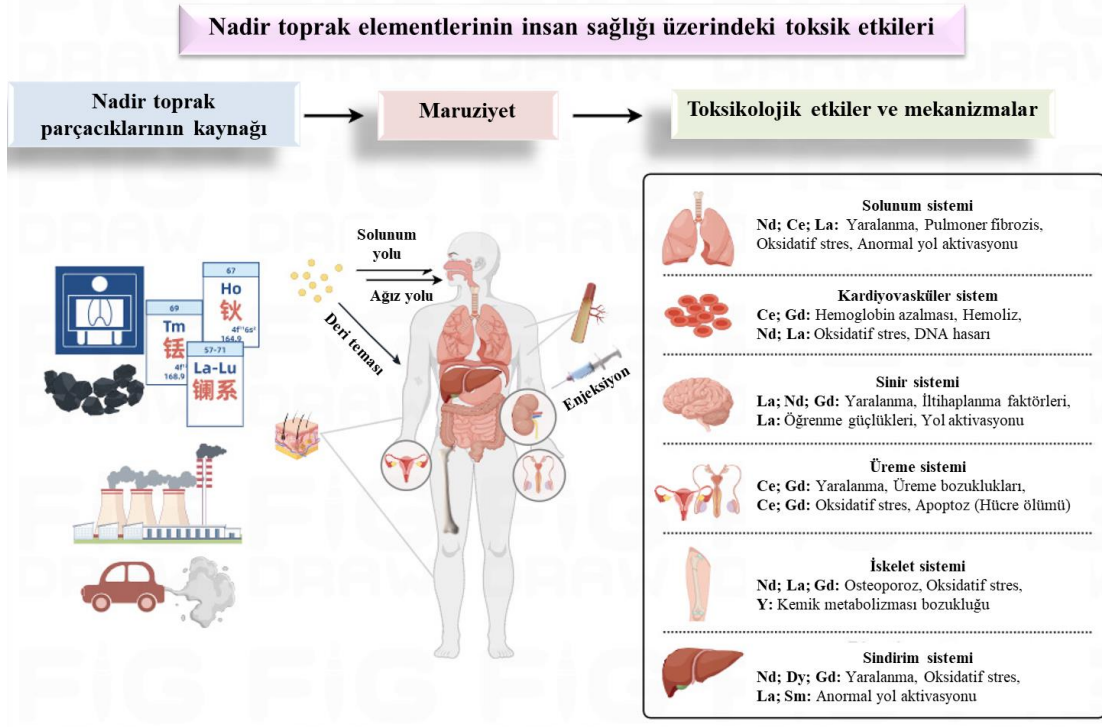
Element	Atom numarası	Elektron konfigürasyonu	Oksidasyon basamağı	Element	Atom numarası	Elektron konfigürasyonu	Oksidasyon basamağı
Sc	21	$3d^14s^2$	+3	Gd	64	$4f^75d^16s^2$	+3
Y	39	$4d^15s^2$	+3	Tb	65	$4f^96s^2$	+3 +4
La	57	$5d^16s^2$	+3	Dy	66	$4f^{10}6s^2$	+3 +4
Ce	58	$4f^15d^16s^2$	+3 +4	Ho	67	$4f^{11}6s^2$	+3
Pr	59	$4f^36s^2$	+3 +4	Er	68	$4f^{12}6s^2$	+3
Nd	60	$4f^46s^2$	+2 +3 +4	Tm	69	$4f^{13}6s^2$	+2 +3
Pm	61	$4f^56s^2$	+3	Yb	70	$4f^{14}6s^2$	+2 +3
Sm	62	$4f^66s^2$	+2 +3	Lu	71	$4f^{14}5d^16s^2$	+3
Eu	63	$4f^76s^2$	+2 +3				

Gd, Dy, Er, Nd, Sm gibi bazı NTE mıknatıs üretiminde kullanılabildiği gibi sahip oldukları yüksek iletkenlik ve manyetik özellikleri sebebiyle, süper iletkenler, süper mıknatıslar, katot ışını tüpleri, katalizörler, tıbbi cihazların üretiminde ve lazerlerde kullanılmaktadır. Ayrıca, tarımsal faaliyetlerde gübre olarak kullanıldığı da raporlanmıştır [13]. Nadir toprak elementlerinin önemli kullanım alanlarından bir tanesi de ham petrolün parçalanması sırasında kullanılan katalizörlerin üretimidir [14].

Sahip oldukları yüksek iletkenlik ve manyetik özellikleri sebebiyle, elektronik eşya üretiminden tarımsal faaliyetlere kadar birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan bu elementler aynı zamanda su, toprak ve hava kirliliğine sebep olabilen çevre kirleticisi olarak karşımıza çıkmaktadır [15,16]. Kirlilik sebebiyle besin zincirine dahil olan bu elementler insan sağlığı için de bir tehdit haline gelmektedir.

NTE'nin insan sağlığı üzerindeki etkilerinin araştırıldığı çalışmalar incelendiğinde, düşük derişimlerde ve uzun süreli maruziyetlerin kemik ve genler üzerinde deformasyona sebep olduğu ve sonuç olarak hastaların sinir sistemlerinin hasar gördüğü bildirilmiştir. Uzun süreli NTE maruziyetinin kemik dokusunda birikimi tespit edilebilir, kemiklerde deformasyona, kemik eklem yaralanmalarına ve lösemi gibi hastalıklara yol açabileceği de

belirtilmektedir. Nadir toprak elementlerinin insan vücudunda ortaya çıkardığı rahatsızlıklar Şekil 1.2’ de verilmiştir.



Şekil 1. 2: Nadir toprak elementlerinin insan sağlığı üzerindeki etkileri [17].

Halk sağlığı ve çevre kirliliğinin izlenmesi için literatürde, çevresel numunelerde NTE'nin derişimlerinin belirlenmesinin oldukça önemli olduğu yer almaktadır [16]. Nadir toprak elementlerinin buldukları numunelerdeki düşük derişimleri, birbirinden ayrılmasının zor olması gibi sebeplerle tayinleri de büyük zorluklar içermektedir.

Günümüzde, karmaşık bir numune matrisinde eser düzeyde bulunan NTE'nin yüksek doğruluk ve kesinlikle tayinine yönelik yeni bir metodun geliştirilmesi oldukça önemlidir. Bu bağlamda, katı faz ekstraksiyonu (SPE), karmaşık numune matrislerinden NTE'nin ayrılmasında etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. SPE, hedef bileşenlerin yüksek saflıkla elde edilmesini sağlarken aynı zamanda hızlı ve ekonomik bir analiz süreci sağlamaktadır. Bu yöntem, çevresel numunelerdeki NTE analizi için giderek daha fazla kullanılmaktadır [15].

1.1.1 Evropiyum (Eu)

1901 yılında Fransız kimyager Eugène-Anatole Demarçay tarafından keşfedilmiştir [12]. Evropiyum elementinin atom numarası 63 ve atom ağırlığı 151,965 g/mol'dür. Bunun yanı sıra, lantanit serisinin diğer üyelerine göre az yoğun, yumuşak ve en uçucu üyesidir.

Saf metal, gümüş rengindedir ve havada kolayca oksitlenip $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşturularak matlaşır. En az bulunan nadir toprak elementlerinden birisidir. Monazit ve bastnasit gibi birçok nadir toprak mineralinde ve nükleer fisyon ürünlerinde çok küçük miktarda bulunur. Eu^{3+} iyonu eşleşmemiş elektronların varlığından dolayı paramanyetiktir. Evropiyum, NTE arasında en kolay ayrılabilen analittir. Eu, enerji tasarruflu ampul, LED ampüller, LCD ve plazma ekranların üretiminde, tıbbi görüntüleme cihazlarında, güneş enerji panellerinde kullanılmaktadır.

Eu^{3+} iyonu, ligandlarla kompleks oluşturduktan sonra lüminesans özellikler gösterdiği raporlanmıştır. Elementin gösterdiği lüminesans özellikleri sayesinde tıp alanında görüntüleme ve teşhis amacıyla kullanıldığı bilinmektedir [18]. Elementin lüminesans özelliğinden faydalanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada, Si-Jia Quin ve arkadaşları insan idrarındaki pestisit kalıntılarının tespiti için kullanılabilecek Eu-MOF sensörü geliştirmişlerdir. Eu-MOF, evropiyum elementi içeren metal-organik çerçevelerden oluşan bir yapıdır. Eu^{3+} , belirli dalga boylarında ışık yayarak, sensörün algılama yeteneğini arttırmaktadır. Bu özellik sensörün hedef pestisit kalıntılarıyla etkileşimi sonucunda daha belirgin bir şekilde ışık yaymasını sağlar. Sensör, basit, hassas ve geri dönüştürülebilir olup oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir [19].

1.1.2 İterbiyum (Yb)

İterbiyum (Yb) ilk olarak 1878 yılında Jean de Marignac tarafından keşfedilmiştir. Atom numarası 70, atom ağırlığı ise 173,054 g/mol'dür [20-22]. İterbiyumun +2 ve +3 olmak üzere iki yükseltgenme basamağı mevcuttur.

Yb, lazer üretiminde, fiber optik kabloların güçlendirilmesinde, indirgeme reaktifi olarak kimyasal tepkimelerde, paslanmaz çelik üretiminde ve kanser tedavisinde kullanılmaktadır [21].

1.1.3 Lutesyum (Lu)

Element, 1907 yılında Fransız kimyager George Urbain tarafından keşfedilmiştir. Atom numarası 71, molekül ağırlığı 174,97 g/mol 'dür [22]. Periyodik tabloda lantanit serisinin son üyesi olan en yüksek erime noktasına sahip nadir toprak metalidir. Lutesyum, endüstriyel olarak paslanmaz çelik üretiminde, şarj edilebilir pillerde, tıbbi görüntüleme cihazlarında ve petrol damıtılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, TV ekranı, süper iletken ve refraktif camların üretiminde kullanıldığı bildirilmiştir [10,21]. Tıp alanında raporlanmış çalışmalar incelendiğinde, kanser tedavisinde, beyin tümörlerinin tedavi edilmesinde lutesyumun öneminin araştırıldığı belirtilmektedir [23].

1.2 Manyetik Parçacıklar

Manyetik parçacıklar (MP'lar), harici manyetik alan etkisiyle belirgin manyetik özellikler sergileyen, genellikle mikro ve nano ölçeklerdeki önemli materyallerdir [24]. Günümüzde MP'lar, demir, nikel, kobalt gibi manyetik özellikleri bulunan elementler kullanılarak sentezlenmektedir. Yüksek yüzey alanı, sulu çözeltilerden veya karışımlardan ayrılmasının kolay olması, yüzey modifikasyonlarının kolay bir şekilde gerçekleştirilebilmesi bu parçacıkların çok yönlü kullanılmasına olanak sağlamaktadır [25, 26].

Li, Gong ve arkadaşları, diglikolamit (DGA) türevlerinin polidopamin (PDA) ile modifiye edilmiş manyetik nanomalzemelerini sentezlemişlerdir. Hazırlanan manyetik malzeme kullanılarak nadir toprak elementlerinin su örneklerinden manyetik katı faz ekstraksiyonu ayırma ve önderiştirme yöntemi uygulanmış ardından ICP OES ile tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen çalışmada, optimum deneysel koşullar altında La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y ve Sc analitleri için geri kazanım değerlerinin %95,8-105,8 aralığında olduğu ve yöntemin gözlenebilme sınırının (LOD) 0,039 µg/L ile 0,425 µg/L arasında ve tayin sınırlarının (LOQ) 0,131 µg/L ile 1,418 µg/L arasında olduğu raporlanmıştır [27].

Manousi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm ve Yb nadir toprak elementlerinin, dispersif katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle ayrılması ve önderiştirilmesi için oksitlenmiş grafen oksit (OGO) malzemesi kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemde analitlerin tayini ICP MS ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem, içme suyu örneklerinde (musluk suyu ve maden suyu) ve sert kabuklu kuruyemişlerde

(badem, ceviz, fıstık) uygulanmıştır. Sert kabuklu kuruyemişlerde elde edilen, analit iyonu katılmış numunelerdeki geri kazanım yüzdelерinin %74,1-%115,2 arasında olduğu ve yöntemin önderiştirme faktörünün 42,7 ile 46,2 arasında değiştirildiği belirtilmiştir [28].

Benzer bir başka çalışmada, Fe₃O₄@SiO₂@polianilin-grafen oksit kompozit sorbenti hazırlanarak çay yapraklarında ve çevresel su örneklerinde Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu analitlerinin tayini ICP MS ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem için, örnek hacminin 25 mL olduğu ve pH çalışmasında en yüksek verimin pH 4'de elde edildiği raporlanmıştır. Analit iyonlarının elüsyonu 0,5 mL 0,5 M HNO₃ çözeltisi ile gerçekleştirilmiş olup, yöntemin doğruluğu, GBW 07605 numaralı çay yaprakları sertifikalı referans maddesi ile test edilmiştir. Elde edilen geri kazanım sonuçları sertifikalı değerler ile uyumlu olup analit iyonu eklenen örnekler için %80 ile %121 arasında olduğu raporlanmıştır [29].

1.3 Ayırma ve Önderiştirme Yöntemleri

NTE'nin, gerçek örneklerde derişimlerinin düşük olması ve matriks etkisi sebebiyle miktarlarının belirlenmesinde sorunlar yaşanabilmektedir. Bu sebeple, NTE'nin tayinlerinin yüksek doğruluk ve kesinlikle gerçekleştirilebilmesi için matriks etkilerinin giderildiği ve elde edilen son çözeltide derişiminin arttırıldığı uygun bir ayırma ve önderiştirme yöntemi kullanılmaktadır. Bu süreç, yöntemin doğruluğunu arttırmak ve elde edilen verilerin güvenilirliğinin sağlanabilmesi için oldukça önemlidir.

Nadir toprak elementlerinin önderiştirilmesi için yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında katı faz ekstraksiyonu (solid phase extraction, SPE) ön plana çıkmaktadır. Bunun yanı sıra, literatürde sıvı-sıvı ekstraksiyonu (liquid-liquid extraction, LLE), çöktürme ve birlikte çöktürme, yüzdürme (flotasyon), membran ile ayırma (membrane separation) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (cloud point extraction) yöntemleri de kullanılan alternatif ayırma ve önderiştirme yöntemleri arasında yer almaktadır [30,31].

1.3.1 Yüzdürme (Flotasyon)

Flotasyon, çeşitli kimyasalların, fizikokimyasal yüzey özelliklerindeki farklılıklardan yararlanarak metal iyonlarının çok yönlü ve seçici olarak ayrılmasında kullanılan bir ayırma ve önderiştirme yöntemidir. Bu yöntemde, ilk olarak hedef analitler donör atom içeren bir reaktif ile kompleks haline getirilerek hidrofobik özellik kazandırılır. Daha

sonra, bu kompleksler yüzey aktif madde varlığında çözelti ortamından hava ile sürüklenerek ana çözeltinin yüzeyinde toplanır. Flotasyon ile ayırma ve önderiştirme uygulamaları madencilikte sıklıkla kullanılmaktadır [32-33].

Abdallah ve arkadaşları, Eriochrome Cyanine R (ECR) kullanarak jeolojik ve su bazlı örneklerde toryum(Th), lantanyum(La) ve itriyum(Y) elementlerinin ayrılması ve önderiştirilmesi için flotasyon yöntemini kullanmışlardır. Çalışmada, pH, yüzey aktif maddenin seçimi ve derişimi, ECR derişimi, analit derişimi, sıcaklık, örnek hacmi, yabancı iyon etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Th(IV), La(III) ve Y(III) iyonlarının tayini için ultraviyole görünür bölge spektrofotometresi (UV-GB) kullanmışlardır. Su örnekleri için elde edilen geri kazanım sonuçları % 99,5-100,5 arasında ve cevher örnekleri için elde edilen geri kazanım sonuçlarının % 99,2-100,2 arasında olduğunu raporlamışlardır [34].

1.3.2 Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Çöktürme yönteminde, çözelti ortamına eklenen reaktifler ile analit iyonlarının çözünmeyen türleri oluşturulur ve çöktürülerek çözelti ortamından ayrılması sağlanır. Birlikte çöktürme yöntemi, uygun bir reaktifin hedef analitler ile kompleksleştirilmesi ve ardından toplayıcı bir reaktif (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler) ile sürüklenmesi esasına dayanır. Bu yöntem, benzer özelliklere sahip metal iyonlarının ayrılmasında etkilidir [35-37].

Yanbei Zhu gerçekleştirdiği çalışmada, deniz suyunda La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu analitlerinin yüksek iyonik şiddete sahip matriksten ayrılması ve önderiştirilmesi için magnezyum hidroksit kullanarak birlikte çöktürme yöntemini uyguladığını belirtmektedir. Ayrılan analitler, ICP MS/MS ile tayin edilmiş ve % 98,5–%102,4 arasında geri kazanım sonuçlarının elde edildiği raporlanmıştır [38].

1.3.3 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (Liquid-liquid extraction)

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya çözücü ekstraksiyonu, ayrılacak bileşenlerin birbiri ile karışmayan iki sıvı faz arasında dağılımına dayanan en eski ayırma ve önderiştirme yöntemlerinden birisidir. Ayırma ve önderiştirme işleminde, çözücülerden biri genellikle su olurken diğeri ise organik bir çözücüdür [39]. Bu yöntem, yüksek örnek hacmi ile çalışmaya olanak vermesi, tekrarlanabilirliğinin genellikle iyi olması, basitliği ve hızlı olması gibi avantajlara sahiptir. Ancak, kullanılan yüksek çözücü hacmi ve buna bağlı

olarak oluşan atık miktarı, iş yükü, emülsiyon oluşturma eğilimi, otomasyon için düşük potansiyele sahip olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır [40,41]. Literatürde, söz konusu dezavantajların giderilmesine yönelik kullanılan organik çözücü miktarının azaltıldığı sıvı- sıvı ekstraksiyon yöntemlerine de rastlanılmaktadır.

Li ve grubu gerçekleştirdiği çalışmada, N,N,N',N'-tetraoktil diglikolamit (TODGA) ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemini kullanarak Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu analitlerinin eş zamanlı tayinini ICP OES ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, organik faz olarak 8 mL petrol eteri kullanılmışlardır. Hedef analitlerin sulu çözeltiye geri ekstraksiyonunu ise 0,035 mol/L EDTA kullanarak gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir. Çalışma kapsamında elma, muz, limon, portakal, mango, çilek, kivi, armut, pitaya ve ananas örnekleri için elde edilen % geri kazanım sonuçlarının % 91,7 ile %104 arasında olduğu raporlanmıştır [42].

1.3.4 Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

Katı faz ekstraksiyonu (Solid phase extraction, SPE), genellikle sıvı örneklerden hedef bileşenlerin (analit), bir katı faz (sorbent) kullanılarak ayrılmasını sağlayan bir ayırma ve önderiştirme yöntemidir. Bu işlem, matriks içindeki istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması, analitlerin ayrılması, saflaştırılması ya da derişiminin artırılması amacıyla kullanılır. Yöntem, kolon veya kartuşa doldurulmuş, tüp içerisine alınmış ya da disk haline getirilmiş katı faz malzemesi ve numunenin uygun şekilde muamele edilmesi, ardından katı faz yüzeyine tutturulan analitlerin uygun bir elüsyon çözeltisi ile yüzeyden sıyrılarak yeni bir matriksin içerisine alınması üzerine kuruludur [43, 44].

SPE yöntemi dört temel adımdan oluşmaktadır.

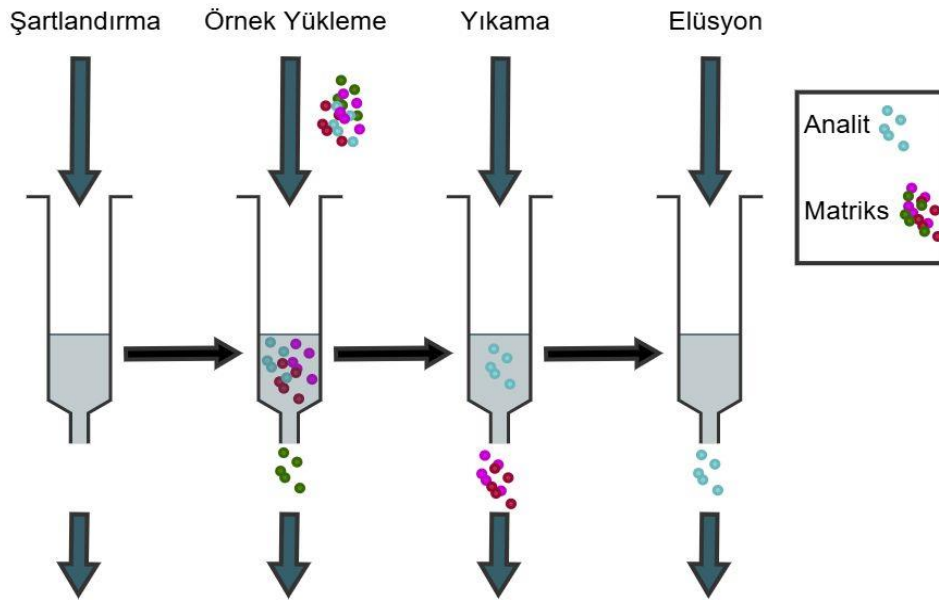
1. Şartlandırma: Sorbent yüzeyindeki aktif uçların analitin tutunması için uygun bir hale getirilmesi işlemidir. Şartlandırma işlemi ile sorbent uygun bir çözücü veya çözelti ile yıkanır. Bu işlem ile sorbent yüzeyi analitlerin sorpsiyonu ve önderiştirilmesi için uygun hale gelirken, yüzeydeki istenmeyen yabancı maddeler uzaklaştırılır.

2. Örnek Yükleme: Örnek içeren çözelti, katı faz üzerinden uygun hızda geçirilerek, numune içerisinde bulunan analitin katı faz yüzeyindeki aktif gruplar üzerine sorpsiyonu sağlanır. Bu aşamada, örneğin akış hızı, çalkalama süresi, örnek miktarı, pH ve ortam

sıcaklığı gibi parametrelerin etkisi oldukça fazladır. Her bir parametrenin optimize edilmesi, ekstraksiyon verimliliği için oldukça önemlidir.

3. Yıkama: Ayırma ve önderiştirme işlemi sırasında, istenmeyen matriks bileşenleri analitle birlikte sorbent yüzeyine tutunabilir. İstenmeyen bu türlerin uzaklaştırılması amacıyla, uygun bir çözücü ile yıkama yapılarak uzaklaştırılmaları sağlanır.

4. Elüsyon: Sorbent yüzeyinin, daha küçük hacimli uygun bir çözücü ile yıkanarak (elüsyon) analitlerin yeni bir matriks içerisine alınması işlemidir [43]. Elüsyon adımı, analitlerin geri kazanılması, saflaştırılması ve derişiminin artırılması sağlanır. SPE yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.3 ' de verilmiştir.



Şekil 1. 3: SPE şematik gösterimi.

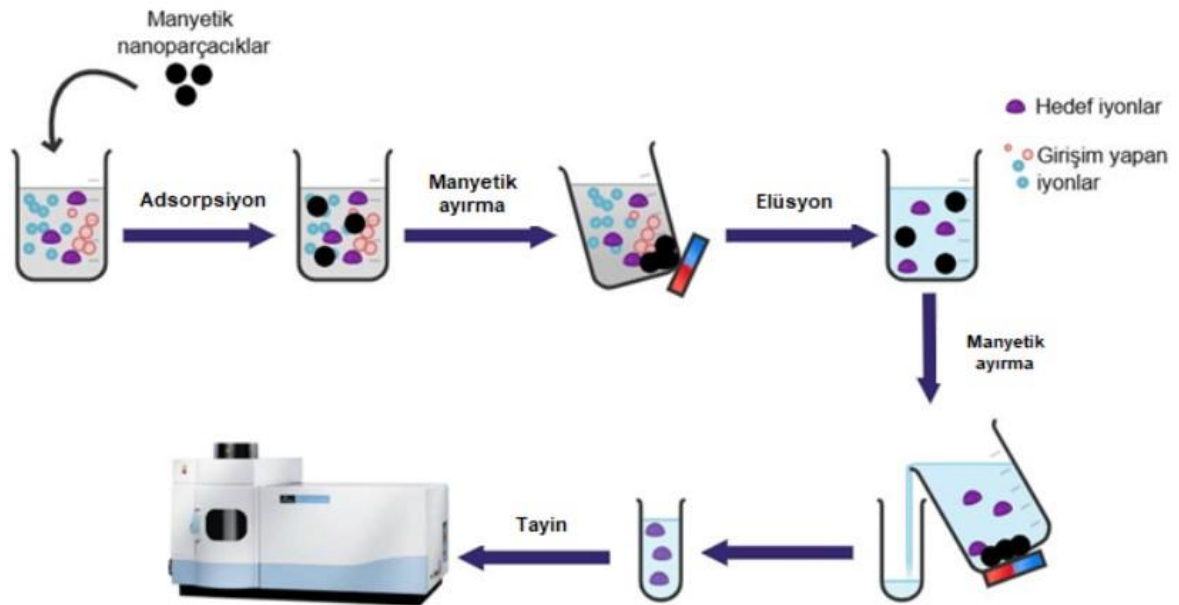
Literatürde sıklıkla kullanılan diğer ayırma ve önderiştirme yöntemlerine göre katı faz ekstraksiyonunun (SPE) çeşitli avantajları vardır [9, 10, 43].

- i) Uygulaması basittir.
- ii) Yüksek önderiştirme faktörü sunar.
- iii) Hızlı faz ayrımı sağlar.
- iv) Çözücü tüketimi düşüktür.
- v) Seçiliği yüksektir.
- vi) Geniş kullanım alanına sahiptir.
- vii) Otomasyona uygundur.

Katı faz ekstraksiyonu uygulamalarında görülen, uzun ekstraksiyon süresi, kartuş veya kolon tıkanması gibi bazı dezavantajları ortadan kaldırmak için dispersif mikro SPE (d- μ SPE) geliştirilmiştir [45]. Bu yöntemde, mg seviyesindeki sorbent yüksek karıştırma hızı ile numune çözeltisine dağıtılır. Ardından, santrifüjleme ile sorbent ve numune birbirinden ayrılır ve elüsyon gerçekleştirilir. Uygulamada, hedef analitler ve sorbent arasındaki temas alanının, geleneksel SPE'ye göre daha geniş olması, dağılım dengesini arttırmakta ve böylece daha yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmesini sağlamaktadır.

d- μ SPE uygulamalarında sorbent ve örnek çözeltisinin ayrılmasının kolay olması sebebiyle manyetik özelliğe sahip katı fazların kullanıldığı çalışmaların da olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, manyetik özelliğe sahip sorbentlerin kullanıldığı bir diğer ayırma ve önderiştirme yöntemi de manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE)'dir. Bu yöntem, harici bir mıknatıs ile sorbent ve örnek çözeltisinin enerji kullanmadan hızlı bir şekilde birbirinden ayrılmasını mümkün kılar.

MSPE, analitlerin etkili bir şekilde ayrılması için önemli bir alternatif sunmaktadır. Bu yöntem, santrifüjleme veya filtreleme gibi zaman alıcı, karmaşık adımlara olan ihtiyacı da ortadan kaldırmaktadır [46].



Şekil 1. 4: MSPE şematik gösterimi.

Yan ve grubu gerçekleştirdikleri çalışmada, manyetik $Fe_3O_4@TiO_2@P204$ sorbentini sentezlediklerini belirtmişlerdir. Sentezlenen sorbent ile MSPE önderiştirme yöntemini kullanarak çevresel örneklerde Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu analitleri için MSPE ayırma ve önderiştirme işlemi sonrasında ICP MS ile tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Çalışma kapsamında pH, sorbent kütlesi, örnek hacim, yabancı iyon etkisi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Geliştirilen yöntem ile deniz suyu, göl suyu, nehir suyu ve sediment örneklerinin analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda, nehir ve göl suyu örneklerinden elde edilen geri kazanım değerleri %80,6 ile %108 arasında olduğu, deniz suyunda %80,7 ile %104 arasında olduğu sediment örnekleri için ise %76,8 ile %104 arasında olduğu raporlanmıştır [16].

Tajabadi ve ekibi, karbon bazlı 4-(2-piridilazo) rezorsinol ile modifiye edilmiş manyetik nanokompozit malzeme sentezlemişlerdir. İncelenen çalışma kapsamında, La(III), Sm(III), Nd(III) ve Pr(III) iyonları manyetik katı faz ekstraksiyonu ayırma ve önderiştirme yöntemi kullanılmış, analitlerin tayinleri ICP OES ile gerçekleştirilmiştir. Hedef analit iyonları için belirtilen gözlenebilme sınırları (LOD) 0,5 ile 10 $\mu\text{g/L}$ arasında olup önderiştirme katsayılarının 141-246 arasında olduğu belirtilmiştir. La(III) iyonu için IAEA-soil-7 standart referans maddesi (CRM) ile yapılan testte, La(III) iyonu için bulunan inorganik lantanyum değeri $30,8 \pm 0,5 \mu\text{g/g}$ iken sertifika değeri olan $28 \pm 0,4 \mu\text{g/g}$ değeri ile uyumlu olduğu rapor edilmiştir [47].

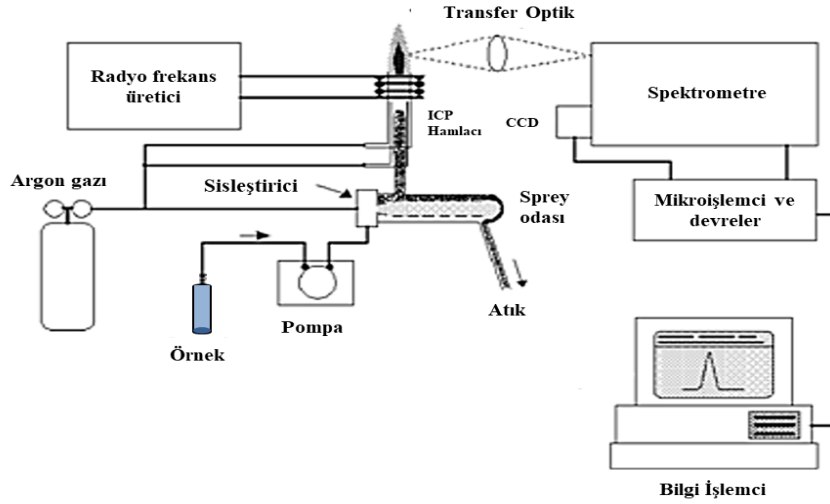
Chen, Yan ve ekibi manyetik $ZnFe_2O_4$ nanotüpleri (ZFONTs) sentezlediklerini ve dispersif mikro katı faz ekstraksiyonu ayırma ve önderiştirme yöntemini kullandıklarını belirtmişlerdir. İlgili çalışmada, biyolojik ve çevresel örneklerde La, Pr, Eu, Gd, Ho ve Yb analitlerinin tayinini ICP MS ile gerçekleştirmişlerdir. İlgili çalışmada, ZFONTs'nin, sorbent ile elüent arasında yakın temasa izin vermesi sebebiyle herhangi bir bulaşma olmadan tamamen elüsyon işleminin gerçekleştiği belirtilmektedir. Raporlanan çalışmada, uygun örnek hacminin belirlenmesi için 10 mL ve 150 mL arasında denemeler gerçekleştirilmiş ve yöntem için en uygun örnek hacminin 120 mL olduğu, yöntemin önderiştirme faktörünün 120 olduğu bildirilmektedir. Biyolojik ve çevresel örneklerde, girişim yapan iyonların belirlenmesi amacıyla; Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} ve Fe^{3+} ile çalışıldığı raporlanmıştır. Geliştirilen yöntemin, 0,01-1,20 pg/mL arasında değişen gözlenebilme sınırına sahip olduğu raporlanmıştır [45].

Waqar ve grubu, deniz suyundan La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb ve Lu analitleri için katı faz ekstraksiyonu ayırma ve önderiştirme yöntemi uygulamış ardından ICP OES ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Sorbent olarak, stiren divinil benzen üzerine immobilize edilen florlu β -diketon şelatlayıcı reçine kullanmışlardır. Yöntemin optimizasyonu için, pH etkisi, akış hızı, örnek hacmi, matriks etkisi ve elüent derişimi gibi parametreler çalışılmıştır. Geliştirilen yöntem kullanılarak, pH'sı 8'e ayarlanmış 1000 mL hacimde üç farklı deniz suyu örneklerine uygulanmıştır. Örneklerin % geri kazanım değerleri, La için %97,6 ile %99,7 arasında, Ce için %93,9 ile %99,3 arasında, Nd için %94,1 ile %98,3 arasında, Sm için, %97,9 ile %98,6 arasında, Eu için %96,8 ile 98,2 arasında, Gd için %98,7 ile %100,8 arasında, Dy için, %97,0 ile %98,9 arasında, Er için %99,1 ile %100,0 arasında olduğu, Yb için %96,7 ile %101,1 aralığında ve Lu için %94,7 ile %100,0 aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Geliştirilen yöntemin önderiştirme faktörünü ise 200 olarak raporlamışlardır [48].

Tu ve ekibi raporladıkları çalışmada, Sc(III) iyonunun katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirilmesinde 1-(2-aminoetil)-3-fenilüre ile modifiye edilmiş silika jel kullanmışlardır. Çalışmada, pH, karıştırma süresi, akış hızı, örnek hacmi, elüent derişimi, elüent hacmi, adsorpsiyon kapasitesi, stabilite ve girişimci iyon etkileri gibi parametreler incelenmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, GBW08302 tıbet toprağı ve GBW07602 çalı yaprağı sertifikalı referans maddelerle test edilmiştir. Balık, portakal yaprağı ve toprak gibi çevresel örneklerde, Sc(III) iyonunun tayini için, ICP AES ile gerçekleştirilen çalışmada, önderiştirme faktörü 150, gözlenebilme sınırı 0,091 $\mu\text{g/g}$ ve adsorpsiyon kapasitesinin 32,5 mg/g olduğu raporlanmıştır [49].

1.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP OES)

ICP OES sayısız örnek türünde, eser elementlerin belirlenmesi için en popüler tayin tekniklerinden biridir [50]. ICP OES, farklı numune matrikslerindeki eser elementlerin derişimlerinin belirlenmesinde doğruluğu ve kesinliği yüksek sonuçlar sunmaktadır. Teknik, diğer atomik spektroskopi teknikleri ile karşılaştırıldığında, yüksek atomlaşma verimi, düşük gözlenebilme sınırı, geniş çalışma aralığı ve 70'e kadar elementin eş zamanlı tayinini gerçekleştirebilme yeteneğı gibi özellikleri ile öne çıkmaktadır [51]. ICP OES cihazının şematik olarak gösterimi Şekil 1.5' de gösterilmektedir.



Şekil 1. 5: ICP OES cihazının şematik gösterimi [52].

ICP OES, özellikle çevresel izleme, biyomoleküler araştırmalar ve yüksek saflıkta malzeme karakterizasyonu gibi alanlarda, eser elementlerin doğru ve hassas tayininde önemli bir rol oynamaktadır. Bu özellikleri, ICP OES'i analitik kimya alanında tercih edilen bir tayin yöntemi olarak konumlandırmaktadır. Tez kapsamında kullanılan ICP OES cihazı Şekil 1.6' da yer almaktadır.



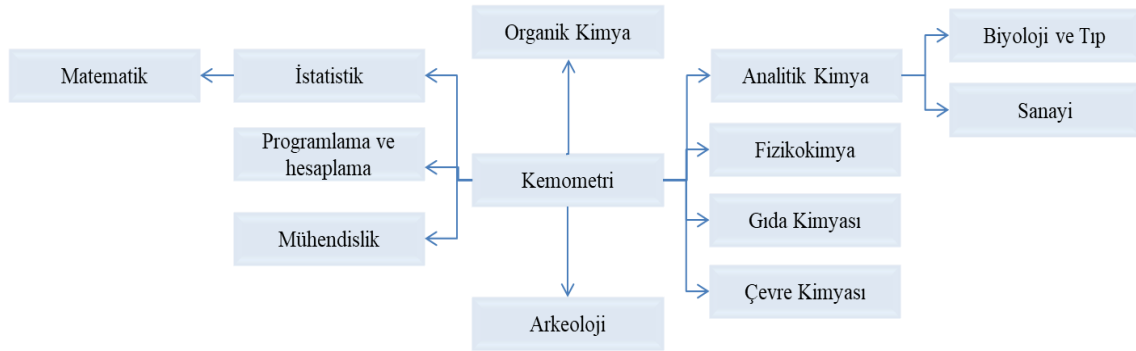
Şekil 1. 6: ICP OES cihazı.

ICP OES, çeşitli matrikslerde eser düzeyde bulunan NTE'nin tayini için yaygın olarak tercih edilen bir analitik tekniktir. Literatürde, jeolojik örneklerde [53], su örneklerinde [54], toprak örneklerinde [47], tarımsal örneklerde [55], meyvelerde [42], biyolojik örneklerde [56] ve fosil örneklerinde [57], Sc(III), Y(III), La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) gibi analitlerin tayini ICP OES ile gerçekleştirilmiştir.

1.5 Kemometri ve Deneysel Dizayn

Kemometri, 1970'li yıllarda istatistik ve matematiksel yöntemlerin yanı sıra bilgisayar ve yazılımların kimyasal uygulamalarıyla ilgili kullanıma girmeye başlamıştır. İngilizcede “kimya” ve “ölçme” kelimelerinin birleşimi olan bu terim, gelişen bilgisayar teknolojisi ile ortaya çıkmıştır. Kemometri, istatistik ve matematik yöntemlerinin bir araya gelmesiyle, bilgisayar desteğiyle kimyasal verilerin işlenmesini ve analizini sağlayan bir disiplindir. Bu alandaki gelişmeler, analitik verilerin daha etkili bir şekilde değerlendirilmesini ve karmaşık kimyasal sistemlerin daha iyi anlaşılmasını mümkün kılmaktadır.

Kemometrik yöntemler, en fazla analitik kimyacılar tarafından kullanılmakla birlikte, diğer disiplinlerde de yaygın olarak kullanıldığına dair literatür bilgilerine rastlanmaktadır. Bu yöntemlerin kimya ve analitik kimyada yoğun bir şekilde tercih edilmesi, karmaşık numunelerin analizinde hızlı, doğru, kesin ve güvenilir sonuçlara ulaşmayı sağlayan esnek ve çok yönlü çözümler sunmasıyla ilişkilendirilebilir. Kemometrik yöntemler, çok değişkenli verilerin işlenmesine olanak tanıyarak, analitik süreçlerin etkinliğini arttırmakta ve bilimsel araştırmalarda önemli bir rol oynamaktadır. Kemometrinin farklı disiplinlerde kullanıldığı Şekil 1.7’ de gözlemlenmektedir.



Şekil 1. 7: Kemometrinin kullanıldığı disiplinler.

Son yıllarda kemometrik araçlar, deney sayısındaki azalma bunun sonucunda daha düşük reaktif tüketimi ve daha az laboratuvar çalışması gibi avantajları göz önüne alındığında, analitik yöntemlerin optimizasyonunda sıklıkla uygulandığı belirtilmektedir [58-61].

1.5.1 Deneysel Dizayn

Kemometrik yöntemler, deneysel sonuçlar için farklı amaçlarla uygulanabilmektedir. Gözleme (screening), optimizasyon (optimization), zaman kazanma (saving time) ve kantitatif modelleme (quantitative modelling) ihtiyaçları için deneysel dizayn yöntemleri kullanılmaktadır [44]. Geliştirilmesi planlanan yöntemde hangi değişkenlerin etkili olduğunun, bu deneysel değişkenlerin birbirleri üzerindeki etkisinin, küçük ölçekteki verilerin büyük hacimli üretimlerde kullanılabilirliğinin aydınlatılması sözü edilen matematiksel modellemelerle gerçekleştirilebilir.

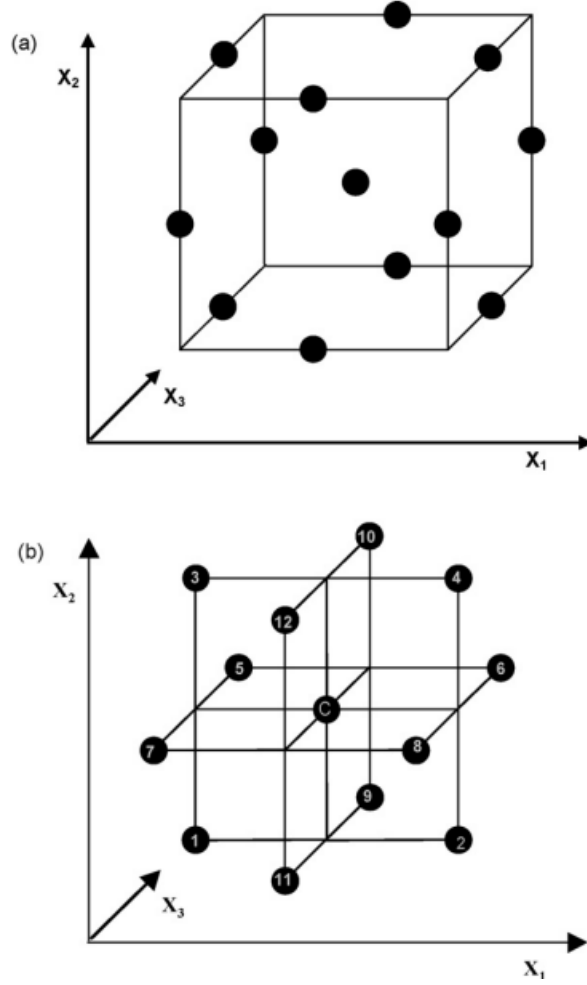
Deneysel bir dizaynda optimum çalışma koşullarının belirlenmesi amacıyla farklı deneysel dizayn uygulamalarının kullanıldığı bilinmektedir. Plackett-burman, doehlert matrisi (DM), d-optimal dizayn, merkezi kompozit dizayn (CCD) ve box-behnken dizayn (BBD), deneysel değişkenlerin optimizasyonunda sıklıkla kullanılan matematiksel modellemelerin başında gelmektedir [58,62].

1.5.2 Box-Behnken Dizayn (BBD)

Box-Behnken dizayn, yüzey yanıt yöntemleri arasından merkezi kompozit dizayn ile birlikte en fazla tercih edilen tasarımlar arasındadır. Box-Behnken deney dizayn yöntemi, ikinci dereceden yüzey modellemede de yaygın olarak kullanılmaktadır [63].

Box-Behnken dizaynın avantajları, hepsinin küresel tasarımlar olması ve tüm faktörlerin aynı anda en yüksek ve en düşük seviyede olduğu kombinasyonları içermemesidir. Deney tasarımında değişkenlerin seviye değerlerinin belirlenmesinde bu hususa dikkat edilmesi gerekir. Yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM), deneyler tasarlamak, modeller oluşturmak, faktörlerin optimum durumunu aramak için matematiksel ve istatistiksel tekniklerdir [64].

BBD, üç seviyeli, döndürülebilir veya neredeyse döndürülebilir ikinci dereceden tasarımların bir sınıfıdır [58]. Üç faktöriyel için grafiksel gösterimi Şekil 1.8' de yer alan iki biçimde görülebilir.



Şekil 1. 8: BBD için üç değişkenli BBD tasarımı [58] a) merkez noktası ve kenarların orta noktalarından oluşan küp b) birbirine bağlı 2^2 tasarımdan oluşan şekil ve merkez noktası

BBD, dezavantajlarından biri, Şekil 1.8 (a)'da gözlemlendiği gibi küpün köşe noktalarının ölçülmemesidir. Bunun sonucunda her bir değişken için en düşük ve en yüksek değerlerin doğrudan ölçülememektedir. Ancak, yanıt yüzeyi hesaplaması ile bu eksiklik giderilebilir [65].

Box-Behnken dizayn için deney sayısı (N), Eşitlik 1.1 ile hesaplanmaktadır [58].

$$N=2k(k-1)+C_0 \quad (1.1)$$

Formülde yer alan k , faktör sayısını C_0 ise merkez noktalarının sayısını ifade etmektedir. Yanıt düzeyini oluşturabilmek için BBD “-1, 0 ve +1” olmak üzere üç seviyeye ihtiyaç duyar. Tablo 1.2’de üç faktörlü box-behnken dizaynının tablosu verilmektedir.

Tablo 1. 2: Üç faktörlü box-behnken dizayn tablosu

Deney	x ₁	x ₂	x ₃
Seviye değerleri			
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Üç seviyeli 15 deney içeren BBD yönteminde yanıt değeri (y) Eşitlik 1.2 ile hesaplanmaktadır [66].

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (1.2)$$

1.6 Analitik Ölçümlerin Değerlendirilmesi

1.6.1 Doğruluk

Doğruluk, ölçülen bir değer gerçeğe veya kabul edilen değere yakınlığını ifade etmek için kullanılır. Doğruluk matematiksel olarak, mutlak hata (E), Eşitlik 1.3, bağıl hata (E_r) Eşitlik 1.4 ve % bağıl hata (%BH) Eşitlik 1.5 terimleri ile ifade edilir.

$$E = X_i - X_t \quad (1.3)$$

$$E_r = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \quad (1.4)$$

$$E_r = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \times 100 \quad (1.5)$$

Eşitliklerde belirtilen X_i değeri deneysel olarak ölçülen değeri ifade ederken X_t değeri ise teorik değeri ifade etmektedir [67].

1.6.2 Kesinlik

Kesinlik, tamamen aynı yolla elde edilen ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığını ifade etmek için kullanılır. Kesinlik teriminin detaylı ifadesinde tekrarlanabilirlik (repeatability) ve uyarlık (reproducibility) kullanılmaktadır. Tekrarlanabilirlik, aynı kişi tarafından aynı şartlarda belirli bir zamanda aralığında ve aynı teknik kullanılarak elde edilen analiz sonuçlarının birbiriyle uyumu olarak tanımlanır. Uyarlık ise söz edilen koşullardan en az birinde meydana gelecek değişiklik sonucunda elde edilen sonuçların birbiri ile uyumunu ifade etmektedir [68]. Tekrarlanan verilerden oluşan bir takımın kesinliğinin ifade edilmesinde standart sapma (s) Eşitlik 1.6, varyans (V, Eşitlik 1.7) ve % bağıl standart sapma (%BSS, Eşitlik 1.8) kullanılır.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (1.6)$$

$$\text{Varyans (V)} = (s)^2 \quad (1.7)$$

$$\% \text{ Bağıl Standart Sapma (\% BSS)} = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (1.8)$$

1.6.3 Analitik Duyarlık

Yöntem duyarlığı, kalibrasyon grafiğinin eğimini ifade etmektedir. Analitin derişimindeki veya miktarındaki küçük bir değişiklik, ölçülen sinyalde büyük bir değişikliğe sebep oluyorsa, yöntem duyarlı olarak belirtilir [69]. Kalibrasyon duyarlığı, analit derişimindeki birim derişime karşılık gelen cevap sinyalindeki derişimdir [68]. Analitik duyarlık ise, kalibrasyon eğrisinin eğiminin, belirli bir analit derişimindeki sinyal şiddetlerinin standart sapmasına oranı olarak tanımlanmaktadır [70].

1.6.4 Seçicilik

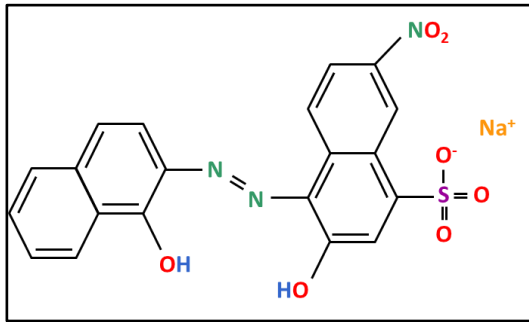
Analitik bir yöntem için seçicilik, analitin matriks bileşenlerinden etkilenmeden tayin edilebilme yeteneği olarak ifade edilmektedir. Geliştirilen yeni yöntemlerde validasyon parametreleri arasında yer alan seçicilik terimi nitel değerlendirmeleri kapsamaktadır.

Ancak, yöntem seçiciliği için nicel değerlendirilmelerin yapıldığı uygulamalar mevcuttur. Ayırma ve önderiştirme çalışmalarında, geliştirilen yöntemlerin seçiciliğinin ifadesinde örnek matriksinde bulunabilecek potansiyel girişimciler varlığında analizler gerçekleştirilerek belirlenen tolerans sınırları bu uygulama için verilebilecek örneklerdendir. [68,71].

1.7 Eriokrom Siyahı-T (EBT)

Eriokrom Siyahı-T (EBT) (C.I. 14645), su sertliğinin belirlenmesinde ve titrimetrik metal tayinlerinde belirteç (indikatör) olarak kullanılan, yapısında N (azot), O (oksijen) ve S (kükürt) donör atomlarını içeren anyonik bir boyar maddedir. Kimyasal adı, 2-hidroksi-1-(1-hidroksi-2- naftil azo)-6 nitronaftalen-4-sülfonik asit sodyum tuzu, (M_A : 461,38 g/mol) olan EBT'nin kimyasal formülü $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$ olup molekül yapısı Şekil 1.9' da verilmiştir [72-74].

Sulu çözeltide, kalsiyum, magnezyum veya diğer metal iyonları ile oluşturduğu kompleksi kırmızı renge sahip azo anyonik bir boyar maddedir. EBT' nin toksik ve kanserojen özelliklerinin olduğu ve tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde yaygın olarak kullanıldığı literatürde yer almaktadır [73]. Şekil 1.10' da EBT boyar maddesi gösterilmiştir.



Şekil 1. 9: EBT yapısal gösterimi.



Şekil 1. 10: Eriokrom Siyahı-T (EBT).

Djomgoue ve grubu, sulu çözeltiden Ni(II) iyonlarının ayrılması için, manyetit bakımından zengin olarak belirtilen Kamerun kilinin yüzeyini EBT ile modifiye ettiklerini raporlamışlardır [75]. Srivastava ve arkadaşları tarafından literatüre sunulan farklı bir çalışmada, fonksiyonelleştirilmiş silika jel ile EBT'nin immobilizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen FSG-EBT ile katı faz ekstraksiyonu ayırma ve önderiştirme işlemini uygulayarak Th(IV), U(VI), Zr(IV), Ce(IV) ve Cr(III) iyonlarının

tainini gerçekleştirmişlerdir [76]. Sarzanini ve ekibinin gerçekleştirdiği çalışmada, Mg(II) iyonları, EBT ile kompleksleştirildikten sonra, komplekslerinin AG MP-1 anyon değiştirici reçine üzerinde tutulduğu ve ardından HCl ile elüe edildiği, geliştirilen yöntemin deniz suyu örneklerinde uygulandığı belirtilmiştir [77]. Literatüre sunulan farklı bir çalışmada Amador-Hernández ve ekibi, Pb(II) iyonlarının ayırma ve önderiştirme işlemini bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Triton X-100 ve EBT ile geliştirilen yöntemin su örneklerine uygulandığı raporlanmıştır [78].

1.8 Çalışmanın İeriği

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmada, Fe₃O₄ (manyetit) sentezlenmiş ve bu manyetit kullanılarak iki farklı sorbent elde edilmiştir. Manyetit, oksidasyona karşı dirençli olması sebebiyle glikoz ile kaplanmış ardından EBT ile modifiye edilerek Fe₃O₄@Glikoz@EBT sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra manyetit ayrıca EBT ile modifiye edilerek Fe₃O₄@EBT sorbenti elde edilmiştir. Bu amaçla, manyetitlerin modifikasyon işlemi için EBT kullanılacaktır. EBT' nin anyonik boyar madde olması katyonlar için ayırma ve önderiştirme işlemlerinde üstünlük göstermekte ve yüzeyindeki aktif gruplar ile etkileşime girerek metallerin daha iyi tutunmasını sağlamaktadır. Sentezlenen manyetik malzemelerin modifikasyon işlemlerinin gerçekleştiğini doğrulamak amacıyla FT-IR spektrumları alınmış ve SEM ile çeşitli görüntüleri çekilmiştir.

Çalışma kapsamında, sulu çözeltiden NTE' nin ayrılması ve önderiştirilmesi için sorpsiyon süre, pH, elüsyon çözelti seçimi ve elüsyon süresi gibi ön deneme işlemleri gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar ile BBD'da orta değer olarak kullanımları sağlanmıştır. Bunun yanı sıra BBD ile sorpsiyon için sorbent kütlesi, sorbent süre ve analit başlangıç derişimi gibi parametreler çalışılmış olup elüsyon işlemi için, elüsyon süresi, elüent derişimi ve elüent hacmi parametreleri çalışılmıştır. Geliştirilen yöntemin validasyonu yapılmış ardından su ve toprak örneklerinde uygulaması gerçekleştirilmiştir.

2. MATERYAL METOT

2.1 Deneyde Kullanılan Cihazlar

Deneyleerde, sorbentin hazırlanması ve karakterizasyonu, hedef analitlerin ayrılması, önderiştirilmesi ve tayinleri sırasında kullanılan cihazlar, kullanım amaçlarına göre Tablo 2.1' de belirtilmektedir.

Tablo 2. 1: Deneyleerde kullanılan cihazlar.

Kullanılan Cihaz Adı	Marka/Model	Kullanım Amacı
İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP OES)	Perkin Elmer / 7300 DV	Metal tayinleri için kullanılmaktadır.
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	JEOL Neoscope / JCM-5000	Hazırlanan sorbentin karakterizasyonu amacıyla kullanılmaktadır.
Kızılötesi (IR) Spektroskopisi	Perkin Elmer / Spectrum 65	
Karıştırıcı (Vortex)	XH-C Vortex	Sorpsiyon ve elüsyon işlemlerinde kullanılmaktadır.
Orbital Karıştırıcı (Shaker)	Biosan Orbital Shaker / ES-20	
Analitik Hassas Terazi	Sartorius/ TE 214 S	Tartım işlemlerinde kullanılmaktadır.
pH Metre	Hanna / HI2002-02 Edge	Çözeltilerin pH ölçümleri için kullanılmaktadır
Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı	Heidolph / MR 3001 K	Isıtma ve karıştırma amacıyla kullanılmaktadır.
Etüv	Nüve / FN 400	Sorbentin ve deneyde kullanılan bazı malzemelerin kurutulması amacıyla kullanılmaktadır.
10-100 µL mikropipet	Isolab	Çözeltilerin belirli hacimlerde transferi için kullanılmaktadır.
50-200 µL mikropipet	Biohit Proline	
100-1000 µL mikropipet	Eppendorf Research	
500-5000 µL mikropipet	Vitlab	
Otoklav	Hirayama / Hiclave HG-80	Sorbent sentezinde kullanılmaktadır.

Gerçekleştirilen deneyleerde kullanılan ICP OES cihazının çalışma koşulları Tablo 2.2' de yer almaktadır.

Tablo 2. 2: ICP OES cihazının çalışma koşulları.

Torch pozisyonu	Aksiyal
Kalibrasyon sistemi	Hg lambası
RF jeneratör	1300 Watt
Plazma gaz akışı	15 L/dk
Auxiliary gaz akışı	0,2 L/dk
Sisleştirici gaz akışı	0,8 L/dk
Örnek akış hızı	1,5 mL/dk
Okuma süresi	60 s
Yıkama hızı	1,5 mL/dk
Yıkama süresi	30 s
Tekrar sayısı	3
Dalga boyları (nm)	(Sc) 361.383; (Y) 371.029; (La) 379.478, (Ce) 401.289; (Nd) 401.225; (Sm) 359.260; (Eu) 381.967; (Gd) 342.247; (Tb) 350.917; (Dy) 353.170; (Ho) 345.600; (Er) 337.271; (Tm) 346.220; (Yb) 328.937, (Lu) 261.542.

2.2 Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Gerçekleştirilen deneylerde, çözeltilerin hazırlanması, seyreltme işlemleri ve kullanılan ekipmanların temizliğinde kullanılan saf su ters osmoz yöntemiyle elde edilmiştir. Sorbent sentezinde, manyetik malzemenin oksitlenmesinin önüne geçmek amacıyla kaynatılıp soğutulmuş saf su ve inert ortamın temini için %99,999 analitik saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Hazırlanan oksijeni uzaklaştırılmış saf su, kullanıma kadar hava almayan şişelerde saklanmıştır. Manyetit sorbent sentezi, elüsyon çözeltilerinin hazırlanması ve pH ayarlamalarında kullanılan kimyasal malzemeler Tablo 2.3’ de verilmiştir.

Tablo 2. 3: Deneysel hazırlık aşamalarında kullanılan kimyasal malzemeler.

Kimyasal Formülü	Marka	Katalog No
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	103883
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	103792
NH_3	Merck	105422
Glikoz	Emboy	-
Eriochrome Black T	Merck	103170
CH_3OH	Merck	106009
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Sigma-Aldrich	32221
HCl	Merck	100314
NaOH	Merck	106462
H_2NCSNH_2	Merck	107979
HNO_3	Merck	100456
CH_3COOH	Merck	100063
H_2SO_4	Merck	100731
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	819040

Tez kapsamında, ayırma ve önderiştirme işlemlerinde kullanılan nadir toprak elementlerine ait 1000 ppm derişimli standart çözeltilerin hazırlanmasında Tablo 2.4'de belirtilen tuzlar kullanılmıştır.

Tablo 2. 4: Deneyleerde kullanılan NTE tuzları.

Kimyasal Adı	Marka	Katalog No
Tb(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich	217212
Yb(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Sigma-Aldrich	209147
Dy(NO ₃) ₃ .xH ₂ O	Sigma-Aldrich	298158
La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich	203548
CeCl ₃ .7H ₂ O	Sigma-Aldrich	228931
Pr(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich	205133
Nd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich	289175
Sm(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich	298123
Eu(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Sigma-Aldrich	254061
Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich	211591
Ho(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich	325732
Er(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Sigma-Aldrich	298166
Tm(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Sigma-Aldrich	325996
Lu(NO ₃) ₃ .xH ₂ O	Sigma-Aldrich	436429

Nadir toprak elementlerinin tayininde kalibrasyon standartlarının hazırlanmasında ve validasyon işlemlerinde High Purity Standards (lot no: 1327605) 100 ppm çoklu karışık standart çözeltisi kullanılmıştır.

Ortamdaki girişimcilerin analit üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla gerçekleştirilen yabancı iyon etkisi çalışmasında kullanılan tuzlar Tablo 2.5' de verilmiştir.

Tablo 2. 5: Yabancı iyon etkisi çalışmasında kullanılan tuzlar.

Yabancı İyon	Metal Tuzu	Marka	Katalog No
Na ⁺	NaNO ₃	Merck	106537
K ⁺	KCl	Merck	104936
Cl ⁻	KCl	Merck	104936
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	Merck	106537
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	Sigma-Aldrich	S6014
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	105853
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Merck	102121
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Sigma-Aldrich	642045
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sigma-Aldrich	228737
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Merck	103883
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	Merck	106648

2.3 Modifiye Edilmiş Manyetik Parçacık Sentezi

Nadir toprak elementlerinin ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla manyetit tabanlı glikoz-EBT (Fe₃O₄@Glikoz@EBT) ve yalnızca EBT (Fe₃O₄@ EBT) kullanılarak iki farklı sorbent hazırlanmıştır.

2.3.1 Fe₃O₄@Glikoz@EBT Sentezi

Tam tartımı alınan Fe(NO₃)₃.9H₂O (12,1273 g) ve (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O (5,8837 g) üç boyunlu balon içerisine alınmıştır. Üzerine 300 mL oksijeni uzaklaştırılmış saf su ilave edilerek ısıtıcıli karıştırıcı üzerinde spor yardımıyla sabitlenmiştir. Sentez süresince, üç boyunlu balon, azot gazı ile beslenerek inert ortam oluşturulmuş ve manyetit sorbentin oksitlenmesi engellenmiştir. Sentez ortamının sıcaklığı, balon içine sabitlenmiş bir termometre kullanılarak takip edilmiş ve 60°C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşan çözelti üzerine 30 mL derişik NH₃ eklenmiştir. NH₃ ilavesi sonrasında kahverengi çözelti rengi içinde siyah renkli çökelek (Fe₃O₄) oluşmuştur. Çökeltme sona erdikten sonra, ısıtma işlemi sonlandırılmış ve 30 dakika dinlendirilmiştir. Dinlendirme sırasında ortama azot gazı verilmeye devam edilmiştir. Daha sonra, harici bir miktatıs kullanılarak, hazırlanan manyetit nötralleşinceye kadar oksijensiz saf su ile yıkanmıştır. Nötralleşme kontrolü fenolftaleyn indikatörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yıkama

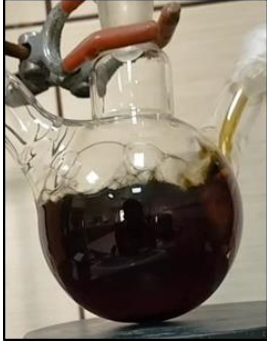

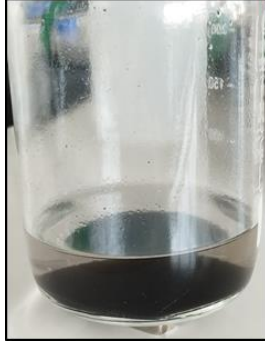

sonrasında, alınan süzüntü üzerine fenolftaleyn indikatörü eklendiğinde pembe renk görünmediğinde yıkama işlemine son verilmiştir.

Nötralleştirme sonrasında, manyetit malzemenin glikoz molekülleri ile sarılarak yüzeyinin oksijen ile temasının kesilmesi ve oksitlenmesinin önüne geçilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla 1,0 g manyetit üzerine 10,0 g glikoz ve 160 mL oksijensiz saf su ilave edilerek 120°C sıcaklıkta 90 dakika otoklavlanmıştır. İşlem sonunda, otoklavdan alınan sorbent az miktarda etanol ile berraklaşana kadar yıkanarak glikoz ile sarılmış manyetit sorbent ($Fe_3O_4@Glikoz$) elde edilmiştir.

$Fe_3O_4@Glikoz$ 'un Eriokrom Siyahı-T (EBT) boyar maddesi ile modifikasyonu için 0,0110 g EBT içeren 25 mL metanol çözeltisi hazırlanan manyetik sorbent üzerine eklenmiştir. Karışım, hava ve ışık almayacak şekilde 24 saat boyunca 200 rpm hızda çalkalanmıştır.

Süre sonunda, modifiye edilen manyetik parçacıklar ($Fe_3O_4@Glikoz@EBT$) harici bir mıknatıs yardımı ile çözülden ayrıldı ve EBT'nin fazlası yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ etüvde kurutulularak tanecik boyutunun küçültülmesi için öğütülmüş ve hava almayacak şekilde saklanmıştır. Şekil 2.1 (a)' da $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ sentezinin aşamaları şematik olarak gösterilmektedir. $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ sentezi sırasında elde edilen görseller Tablo 2.6' da yer almaktadır.

Tablo 2. 6: Fe₃O₄@Glikoz@EBT sentezinde elde edilen görseller.





			
Balon içerisinde gerçekleştirilen Fe ₃ O ₄ sentezinin düzeneği	Fe ₃ O ₄ manyetik sorbentin glikoz ile muamele edildikten sonra elde edilen görüntü	Karbon ve EBT ile kaplanmış kurumaya bırakılacak sorbent	Kuruyan ve tanecik boyutu küçültülen deneylerde kullanıma hazır hale gelen sorbent

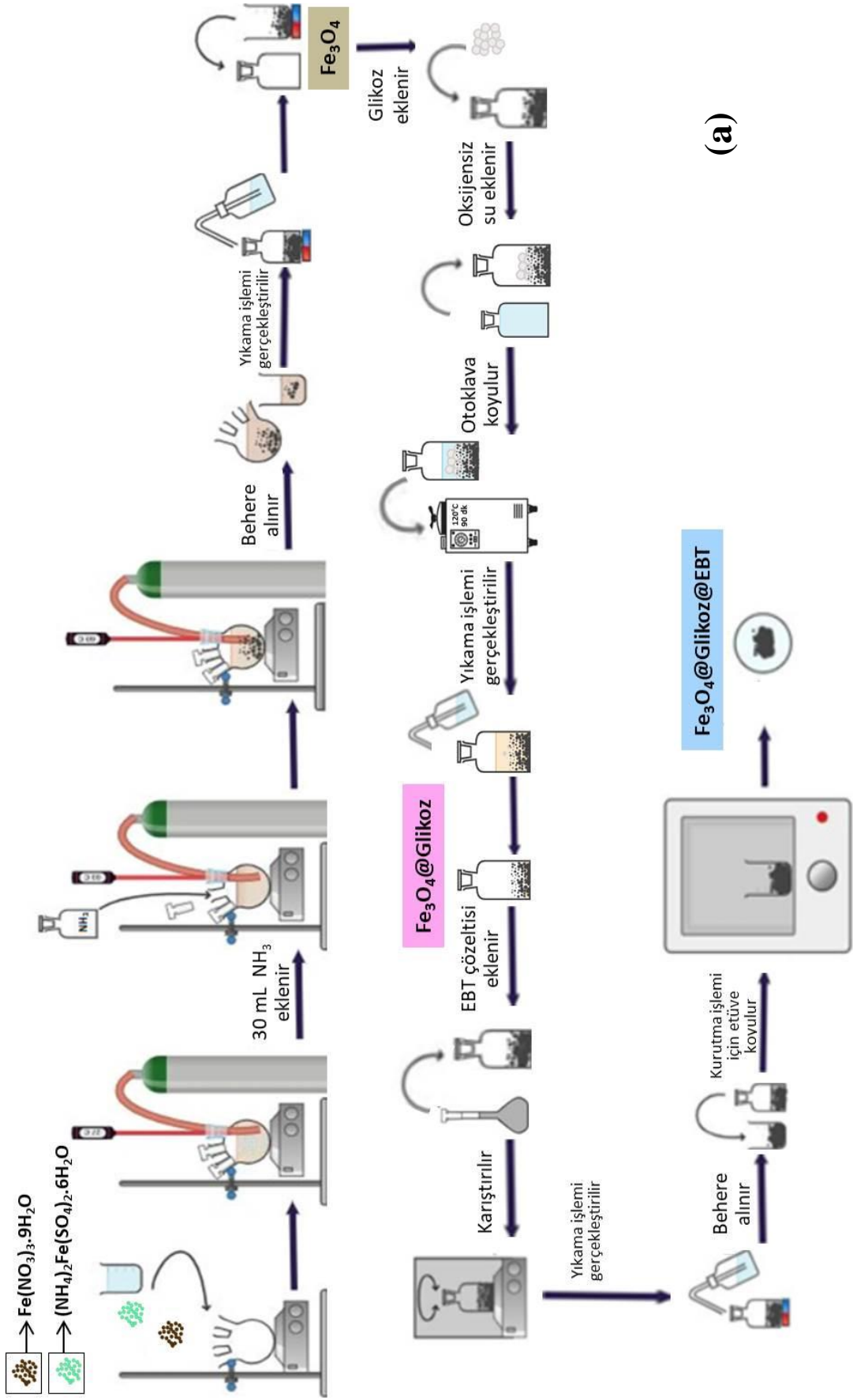
2.3.2 Fe₃O₄@EBT Sentezi

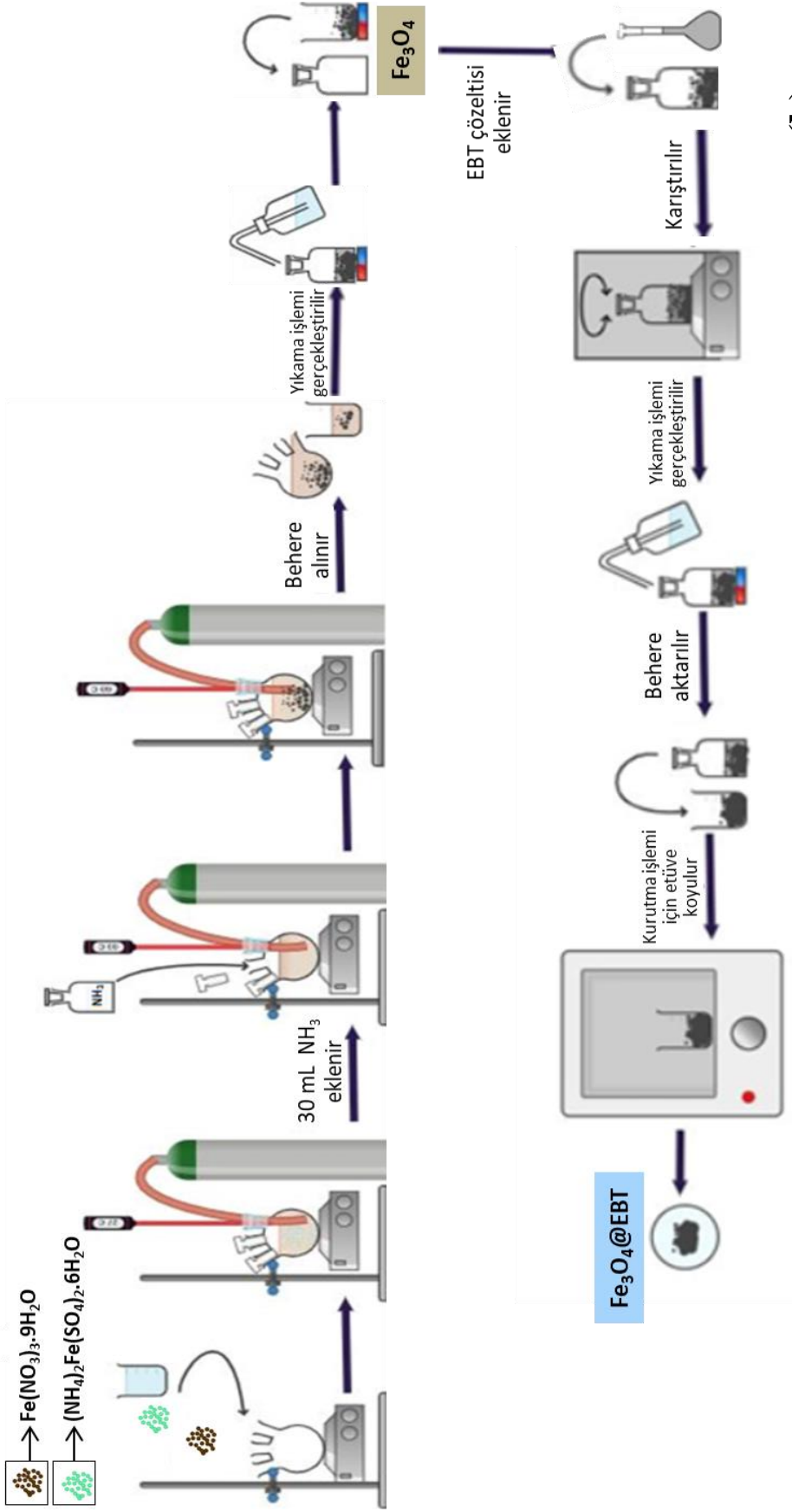
Fe₃O₄@EBT manyetik sorbentinin sentezi için 12,1273 g Fe(NO₃)₃.9H₂O ve 5,8837 g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O tartılarak üç boyunlu balon içerisine alınmıştır. Üzerine 300 mL oksijeni uzaklaştırılmış saf su ilave edilip Bölüm 2.3.1’de verilen adımlar takip edilerek Fe₃O₄ elde edilmiştir.

Fe₃O₄’ ün EBT ile modifikasyonu için 25 mL 0,0110 g EBT metanol çözeltisi hazırlanan manyetit üzerine eklenmiştir. Karışım, ısı ve ışık almayacak şekilde 24 saat boyunca 200 rpm hızda çalkalanmıştır. Süre sonunda, elde edilen modifiye manyetit (Fe₃O₄@EBT) boyar maddenin fazlasının uzaklaştırılması amacıyla saf su ile yıkanmıştır. Hazırlanan Fe₃O₄@EBT etüvde kurutularak tanecik boyutunun küçültülmesi için öğütülmüş ve hava almayacak şekilde saklanmıştır. Şekil 2.1 (b)’ de Fe₃O₄@EBT sentezinin aşamaları gösterilmektedir. Fe₃O₄@EBT sentezi sırasında elde edilen görseller Tablo 2.7’ de yer almaktadır.

Tablo 2. 7: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{EBT}$ sentezinde elde edilen görseller.

			
Balon içerisinde alınan Fe_3O_4 manyetik sorbent	EBT ile muamele edilip yıkaması gerçekleştirilen sorbent	EBT ile muamele edildikten sonra etüvde kurumaya bırakılan sorbent	Kuruyan ve tanecik boyutu küçültülen deneylerde kullanıma hazır hale gelen sorbent

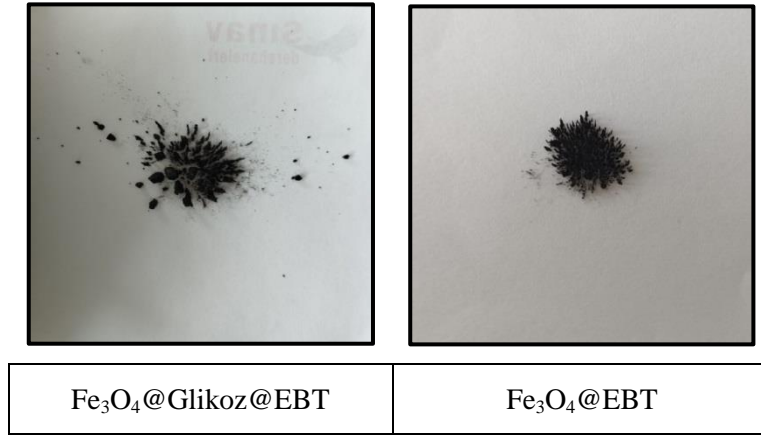




(b)

Şekil 2. 1: Sorbentlerin sentez aşamaları a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Glikoz@EBT$ sentez aşamaları b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@EBT$ sentez aşamaları

Sentezleri ve modifikasyon işlemleri gerçekleştirilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Glikoz}@EBT$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@EBT$ sorbentlerinin görselleri Şekil 2.2' de yer almaktadır.



Şekil 2. 2: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Glikoz}@EBT$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@EBT$ sorbentlerinin görselleri.

2.4 Manyetik Sorbentin Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Glikoz}@EBT$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@EBT$ sorbentlerinin karakterizasyonu için FT-IR spektroskopisi ve SEM kullanılmıştır. Manyetit sorbentlere ait FT-IR spektrumları $550-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında alınmıştır. Yalın manyetit ve modifiye manyetit spektrumları ayrı ayrı alınarak fonksiyonel gruplara bağlı değişimler değerlendirilmiştir.

Hazırlanan sorbentlerin morfolojik yapılarının değerlendirilmesi için çeşitli büyütme oranlarında elde edilmiş SEM görüntüleri ile yapılmıştır. FT-IR uygulamasına benzer olarak yalın manyetit ve modifiye manyetitelere ait SEM görüntüleri ayrı ayrı çekilerek değerlendirmeler yapılmıştır.

2.5 Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılması ve Önderiştirilmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler

2.5.1 Çalışılacak Nadir Toprak Elementlerinin Belirlenmesi

Çalışma kapsamında, sentezlenen modifiye manyetit sorbentler kullanılarak su bazlı örneklerden nadir toprak elementlerinin ayrılması ve önderiştirilmesi amaçlanmıştır. Geliştirilmesi düşünülen yöntemin hangi nadir toprak elementleri için uygun olduğunun belirlenebilmesi için 0,05 g tam tartımı alınmış $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Glikoz}@EBT$ ve 0,02 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@EBT$ sorbentlerinin üzerine Sc(III), Y(III), La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) ve Lu(III)

analitlerinin her birinden Fe₃O₄@Glikoz@EBT sorbenti için 20 ppb, Fe₃O₄@EBT için 15 ppb pH 5'e ayarlanan, standart çözeltilerden 5 mL ilave edilerek 60 saniye boyunca oda koşullarında karıştırılmıştır. Üç tekrarlı olarak gerçekleştirilen deneyde harici bir miknatıs kullanılarak sorbent sulu çözeltilerden ayrılmış ve süzüntüdeki analit iyonlarının tayini, ICP OES ile gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon yüzdesinin %85 ve üzerinde olduğu analitler, geliştirilmesi planlanan yöntemde ilgili manyetit sorbent ile hedef analit olarak seçilmiştir. Çalışılan NTE'nin % sorpsiyon sonuçları Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Sorpsiyon} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Eşitlikte, C₀ analitlerin başlangıç derişimini, C₁ sorpsiyon sonrasında süzüntüdeki analit derişimini ifade etmektedir.

Ayırma ve önderiştirme amaçlı seçilen analitlerin sorpsiyon ve elüsyonunda etkili olan sorbent kütlesi (mg), sorpsiyon süre (s), pH etkisi, analit çözeltilisinin derişimi (ppb), elüent seçimi, elüsyon süresi (dk), elüent hacmi (mL), elüent derişimi (mol/L) parametrelerinin optimizasyonu batch (kesikli) yöntemi kullanılarak aynı anda tek değişken (one variable at a time) ve çok değişkenli Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir.

2.5.2 Batch (Kesikli Yöntem) Çalışmaları

Fe₃O₄@Glikoz@EBT ve Fe₃O₄@EBT sorbentleri kullanılarak geliştirilecek ayırma ve önderiştirme yönteminin sorpsiyon adımında, kullanılacak örneğin hacmi (mL), analitin kantitatif (\geq %95) olarak sorbent yüzeyine tutunması için gerekli süre (s), sorbent kütlesi (mg), kullanılacak analit çözeltilisinin pH değeri ve başlangıç derişimi (ppb); analit iyonlarının sorbent yüzeyinden elüsyonu için gerçekleştirilecek olan elüsyon adımında ise elüsyon çözeltilisinin cinsi, elüsyon süresi (dk), elüent derişimi (mol/L) ve elüsyon çözeltilisinin hacmi (mL) gibi parametrelerine ait deneyler batch (kesikli) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve % geri kazanım (recovery) değerleri Eşitlik 2.2'de belirtilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri Kazanım (Recovery)} = \frac{\text{Deneysel Değer}}{\text{Teorik Değer}} \times 100 \quad (2.2)$$

2.5.2.1 Sorpsiyon Süre Çalışması

Katı faz ekstraksiyonu ile ayırma ve önderiştirme çalışmalarında, sorbent ve analit içeren çözeltinin temas süresi ayırma verimini büyük ölçüde etkilemektedir. Hedef analit iyonlarının kantitatif olarak sorbent yüzeyine tutunması için gerekli sürenin belirlenebilmesi amacıyla, tartımı alınan $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ ve $Fe_3O_4@EBT$ kütleleri üzerine 15 ppb 5 mL hedef analitleri içeren çözeltilerden ilave edilmiştir. Analit çözeltisi ve sorbentleri içeren deney tüpleri, 30 s, 60 s, 5 dk, 10 dk, 30 dk, 60 dk ve 120 dk sürelerde oda koşullarında karıştırılmıştır (N=3). İşlem sonunda, sorbentler harici bir mıknatıs yardımıyla analit çözeltisinden ayrılmıştır. ICP OES kullanılarak, süzüntüdeki analit derişimleri tayin edilmiştir. Analiz sonucunda, her bir süre uygulaması için % sorpsiyon değerleri Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır. En yüksek sorpsiyon veriminin elde edildiği sorpsiyon süresi çalışmanın ilerleyen bölümlerinde kullanılmak üzere seçilmiş aynı zamanda yöntemin BBD optimizasyonunda orta değer olarak kabul edilmiştir.

2.5.2.2 Sorbent Kütle Çalışması

Geliştirilen yöntemde, NTE'nin $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ ve $Fe_3O_4@EBT$ sorbentlerinin yüzeyine sorpsiyonunda, manyetit sorbentlerin kütesinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla; 10 mg, 20 mg, 50 mg ve 100 mg tartılan manyetit sorbentler üzerine 5 mL 15 ppb hedef analit içeren standart çözelti eklenerek 60 s boyunca vortekslenmiştir (N=3). Süre sonunda, manyetit sorbentler harici bir mıknatıs kullanılarak çözeltilerden ayrılmış ve süzüntüdeki analit derişimleri ICP OES kullanılarak tayin edilmiştir. Test edilen her bir kütle için % sorpsiyon sonucu Eşitlik 2.1'e göre hesaplanmıştır. En yüksek sorpsiyon veriminin elde edildiği sorbent kütleleri sonraki denemelerde kullanılmak üzere seçilmiştir. Ayrıca, bu veri BBD optimizasyonunda orta değer olarak kabul edilmiştir.

2.5.2.3 pH Çalışması

Örnek pH'sı, metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile ayırma ve önderiştirilmesinde oldukça etkili bir role sahiptir. Geliştirilen bir katı faz ekstraksiyon yönteminin, yüksek sorpsiyon verimi ile çalışabilmesi için pH etkisinin incelenmesi ve optimize edilmesi son derece önem taşımaktadır. Geliştirilen yöntemde, çözeltinin pH değerinin analit iyonlarının sorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla pH 3-9 aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 15 ppb hedef analit içeren çözeltilerin pH ayarları seyreltik NaOH veya HCl kullanılarak gerçekleştirilmiştir. $Fe_3O_4@EBT$ sorbenti üzerine, pH ayarı yapılan analit çözeltilerinden 5 mL eklenerek 60 saniye vorteks ile karıştırılmıştır. Süre

sonunda, harici mıknatıs kullanılarak çözelti ve manyetik sorbentler ayrılmış ve süzüntü içinde sorbent üzerine tutunmadan kalan analit derişimi ICP OES ile tayin edilmiştir. Analiz sonucunda, % sorpsiyon verimi Eşitlik 2.1' e göre hesaplanmış ve en yüksek sorpsiyon veriminin elde edildiği çözelti pH'sı sonraki çalışmalar için uygun pH olarak seçilmiştir.

2.5.2.4 Elüsyon Çözeltisi Seçimi

Elüsyon işlemi, katı faz ekstraksiyonu uygulamalarında analitlerin sorbent yüzeyinden sıyrılarak tayinleri için uygun yeni bir çözeltiye alınmalarını ifade etmektedir. Elüsyon için seçilecek elüentin, hedef analit iyonlarını kantitatif olarak desorbe etmesi geliştirilen yöntemin doğruluğu açısından önemlidir.

Gerçekleştirilen çalışmada, Fe₃O₄@Glikoz@EBT ve Fe₃O₄@EBT sorbentleri üzerine tutturulmuş 75 ng hedef analit iyonlarının manyetit sorbentlerin yüzeyinden desorpsiyonunda etkili olabilecek çeşitli asit veya kompleks oluşturma yeteneğine sahip reaktif çözeltileri test edilmiştir. Desorpsiyon için kullanılan potansiyel elüent çözeltileri ve derişim bilgileri Tablo 2.8' de verilmiştir.

Tablo 2. 8: Deneyde kullanılan elüsyon çözeltileri.

Sorbent	Elüsyon çözeltisi	Derişim
Fe ₃ O ₄ @Glikoz@EBT Fe ₃ O ₄ @EBT	HCl	0,5 mol/L
	HNO ₃	
	CH ₃ COOH	
	H ₂ SO ₄	
	C ₁₀ H ₁₄ K ₂ N ₂ O ₈ (EDTA)	0,1 mol/L
	HCl+ Tiyöüre	% 1 tiyöüre içeren 0,5 mol/L HCl

Elüentin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmada, seçilen uygun çalışma koşullarında her bir hedef analit iyonundan 75 ng tutturulmuş sorbent Tablo 2.8'de verilen çözeltilerin 5 mL'si ile 60 s çalkalanmıştır. Harici bir mıknatıs yardımıyla ayrılan elüat içindeki analit derişimleri ICP OES ile belirlenmiştir. Ölçüm sonucundan elde edilen veriler kullanılarak, test edilen potansiyel elüentlerin her bir analit iyonu için elüsyon yüzdesi Eşitlik 2.3' e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Elüsyon} = \frac{C_1}{C_0} \times 100 \quad (2.3)$$

Denkleimde, C_0 analitlerin başlangıç derişimini, C_1 elüsyon sonrasında elüat için analit derişimini ifade etmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre hedef analitler için en yüksek elüsyon veriminin elde edildiği çözelti elüsyon çözeltisi olarak seçilmiştir.

2.5.2.5 Elüsyon Süre Çalışması

Elüsyon işleminin kantitatif olarak gerçekleşeceği en kısa sürenin belirlenebilmesi amacıyla, 75 ng hedef analit iyonları yüklenmiş $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ ve $Fe_3O_4@EBT$ sorbenti üzerine seçilen elüsyon çözeltisinden 5 mL ilave edilerek 30 s, 60 s, 5 dk, 10 dk, 60 dk ve 120 dk boyunca çalkalanmıştır (N=3). İşlem tamamlandığında, harici miknatis yardımı ile sorbentler ve elüatlar birbirinden ayrılmış, ardından çözeltilerin analit içeriği ICP OES ile tayin edilmiştir. Çalışmada, test edilen her bir süre için % elüsyon verimi, Eşitlik 2.3' e göre hesaplanmıştır. Hedef analitler için ortak olarak en yüksek elüsyon verimine ulaşılan süre, elüsyon süresi olarak seçilmiştir. Parametre için seçilen süre ve kullanılan derişim, BBD için orta nokta olarak belirlenmiştir.

2.5.3 Box-Behnken Dizayn Kullanılarak Sorpsiyon ve Elüsyon Parametrelerinin Optimizasyonu

Kemometri uygulamaları sayesinde geliştirilen yöntemlerde, analiz sürecinde etkili parametrelerin optimizasyonu daha az sayıda deney ile zaman ve maliyetten tasarruf edilerek gerçekleştirilebilmektedir.

Hedef nadir toprak elementlerinin $Fe_3O_4@EBT$ sorbenti üzerine sorpsiyonunda etkili olan sorbent kütlesi (mg), sorpsiyon süresi (s) ve analit çözeltisinin başlangıç derişimi (ppb) değişkenlerinin optimizasyonu BBD ile gerçekleştirilmiştir. Manyetit sorbentler için sorpsiyon basamağında optimizasyonu yapılan değişkenler ve bu değişkenler için çalışma aralıkları Tablo 2. 9' da verilmektedir.

Tablo 2. 9: Metal iyonunun sorpsiyonu için parametreler ve çalışma aralıkları.

Sorpsiyon Parametreleri			
Hedef Analit	X₁: Sorbent Kütlesi (mg)	X₂: Sorpsiyon Süresi (s)	X₃: Analit Başlangıç Derişimi (ppb)
Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III), Lu(III)	10-30	30-90	5-25

Sorpsiyon basamağına benzer olarak, analit iyonlarının sorbent yüzeyinden elüsyonunda etkili olan elüsyon süresi (s), elüent derişimi (mol/L) ve elüent hacmi (mL) parametreleri BBD ile optimize edilmiştir. Tablo 2.10' da elüsyon için incelenen parametreler ve çalışma aralıkları yer almaktadır.

Tablo 2. 10: Metal iyonlarının elüsyonu için parametreler ve çalışma aralıkları.

Elüsyon Parametreleri			
Hedef Analit	X₁: Elüsyon Süresi (s)	X₂: Elüent Derişimi (mol/L)	X₃: Elüent Hacmi (mL)
Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III), Lu(III)	30-90	0,5-1,5	3-7

Geliştirilen yöntemde, hedef analitler için sorpsiyon basamağında sorbent kütlesi, sorpsiyon süresi ve analit iyonları için başlangıç derişimi parametrelerinin optimizasyonu BBD yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimizasyonda, parametreler için -1, 0, +1 seviyelerinde deneyler gerçekleştirilmiş olup, incelenen parametreler için kod, gerçek değer ve seviyeleri içeren bilgiler Tablo 2.11'de verilmiştir.

Tablo 2. 11: Sorpsiyon parametrelerine ait seviye ve kod değerleri.

Metal İyonları	Kod değerleri	Seviye Değerleri		
		-1	0	+1
Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III), Lu(III)	X ₁ : Sorbent Kütlesi (mg)	10	20	30
	X ₂ : Sorpsiyon Süresi (s)	30	60	90
	X ₃ : Analit Başlangıç Derişimi (ppb)	5	15	25

Box-Behnken dizayn yöntemi ile optimizasyonda Eşitlik 1.1 kullanılarak 3 faktör için deney sayısı 15 olarak belirlenmiş ve BBD deney dizaynı Tablo 2.12' de verilmiştir.

Tablo 2.12: BBD kapsamında gerçekleştirilen sorpsiyon deneyleri.

Deney	Sorpsiyon BBD Deneme Düzeyi		
	X ₁ : Sorbent Kütlesi (mg)	X ₂ : Sorpsiyon Süresi (s)	X ₃ : Analit Başlangıç Derişimi (ppb)
1	10	30	15
2	30	30	15
3	10	90	15
4	30	90	15
5	10	60	5
6	30	60	5
7	10	60	25
8	30	60	25
9	20	30	5
10	20	90	5
11	20	30	25
12	20	90	25
13	20	60	15
14	20	60	15
15	20	60	15

Sorpsiyon basamağının optimizasyonuna benzer şekilde, analit iyonlarının manyetik sorbent yüzeyinden elüsyonunda da Box-Behnken dizayn optimizasyon yöntemi kullanılmış ve elüsyon süresi, elüsyon çözeltisinin derişimi ve elüent hacmi parametreleri için optimize edilmiştir. Optimizasyonu yapılan değişkenler, seviyeleri ve çalışma aralıkları Tablo 2.13'de verilmektedir.

Tablo 2.13: Elüsyon parametrelerine ait seviye ve kod değerleri.

Metal İyonları	Kod değerleri	Seviye Değerleri		
		-1	0	+1
Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III), Lu(III)	X ₁ : Elüsyon süresi (s)	30	60	90
	X ₂ : Elüent derişimi (mol/L)	0,5	1	1,5
	X ₃ : Elüent hacmi (mL)	3	5	7

Box-Behnken dizayn yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen elüsyon basamağında gerçekleştirilen 15 deney, ilgili elüsyon parametrelerine bağlı olarak Tablo 2.14'de sunulmuştur.

Tablo 2.14: BBD kapsamında gerçekleştirilen elüsyon denemeleri.

Deney	X ₁ : Elüsyon Süresi (s)	X ₂ : Elüent Derişimi (mol/L)	X ₃ : Elüent Hacmi (mL)
1	30	0,5	5
2	90	0,5	5
3	30	1,5	5
4	90	1,5	5
5	30	1	3
6	90	1	3
7	30	1	7
8	90	1	7
9	60	0,5	3
10	60	1,5	3
11	60	0,5	7
12	60	1,5	7
13	60	1	5
14	60	1	5
15	60	1	5

Sorpsiyon ve elüsyon basamaklarının optimizasyonu için standart BBD prosedürü uygulanarak, her bir hedef analit iyonu derişimi Eşitlik 2.2 ile % geri kazanım değerlerine dönüştürülür. Gerçekleştirilen deneylerin Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) metal iyonlarının her biri için bulunan geri kazanım değerleri Eşitlik 2.4' de belirtilen hesaplama ile yanıt değerlerine (y) dönüştürülür.

$$y = \left| \frac{1}{100 - \% \text{ Geri kazanım}} \right| \quad (2.4)$$

Sorpsiyon ve elüsyon verimlerinin artması ve bu değerlerin %100 değerini aştığında ölçüm hataları ve işlem sırasında kayıplar kaçınılmazdır. Bu sebeple sağlıklı bir gösterge olarak kabul edilemez. Hesaplanan y değerlerinin artması yada azalması birçok faktörün etkisi altında nasıl değiştiğini ifade eder. Yanıt değeri (y) artıyorsa, hedeflenen parametrenin arttığı belirtilmektedir ve sonuç olumlu yönde etkilenir. Bunun yanı sıra y değeri azalıyorsa hedeflenen parametrenin azaldığı belirtilir ve sonuç olumsuz yönde etkilenir [62].

Çalışma aralığındaki faktörlerin kod değerleri ve yanıt değerleri kullanılarak bir matris (D) oluşturulur. Box-Behnken dizayn yöntemine uygun olarak hesaplamalar gerçekleştirilip matematiksel denklemler elde edilmiştir. Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) için bu denklemlerin her bir deneysel parametreye bağlı olarak türev denklemlerini sıfıra eşitleyen değerleri olan değişken için maksimum değerler bulunmuştur. Denklemlerden elde edilen kod değerleri Eşitlik 2.5 ile gerçek değerlere dönüştürülmüş, sorpsiyon ve elüsyon için optimum çalışma koşulları belirlenmiştir [67].

$$X_{\text{kod}} = \frac{[X_{\text{gerçek}} - \text{orta değer}]}{\text{orta değer ile en yakın değer arasındaki fark}} \quad (2.5)$$

2.5.4 Örnek Hacim Çalışması

Sorbentin yüzey özelliklerini kaybetmeden analizini gerçekleştirebilecek en yüksek örnek hacminin belirlenmesi amacıyla belirlenen optimum sorpsiyon koşullarında sabit miktarda hedef analit iyonlarını içeren farklı hacimlerdeki (10, 25, 50, 100 ve 250 mL) standart çözeltilerle ayırma ve önderiştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Optimum sorpsiyon ve elüsyon koşullarında gerçekleştirilen deneyler sonunda ayrılan elüat içindeki analit derişimleri ICP-OES ile belirlenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak % geri kazanım sonuçları hesaplanmıştır. Bir analit için kantitatif % geri kazanım sonucunun elde edilebildiği en yüksek hacim, analizi gerçekleştirilebilecek en yüksek örnek hacmi olarak seçilmiştir. Eşitlik 2.6 kullanılarak her bir analit için önderiştirme faktörü hesaplanmıştır.

$$\text{Önderiştirme Faktörü} = \frac{V_{\text{örnek}}}{V_{\text{elüent}}} \quad (2.6)$$

Eşitlikte, $V_{\text{örnek}}$ analizi gerçekleştirilebilecek en yüksek örnek hacmini, $V_{\text{elüent}}$ optimum elüent hacmini belirtmektedir.

2.5.5 Yabancı İyon Etkisi Çalışması

Ayrırma ve önderiştirme çalışmalarında, hedef analitlerin matriks bileşenlerinden etkilenmeden etkin bir biçimde ayrılması ve önderiştirilmesi, yöntemin başarısının kriterlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Geliştirilen yöntemde, Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) hedef analitlerinin ayrılması ve önderiştirilmesinde etkili olabilecek potansiyel girişimci iyonlar Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} için tolerans limitleri belirlenmiştir. Bu amaçla, belirlenen optimum çalışma koşullarında, 15 ppb hedef analit iyonlarını içeren standart çözeltilerin üzerine değişen miktarlarda yabancı iyonlar ayrı ayrı ilave edilerek ayırma ve önderiştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmada, girişimci iyonlar eklenerek hazırlanmış çözeltiler ve bu çözeltilerin sorbent ile muamele edilmesinden sonra elde edilen süzütünün ICP OES sinyalleri karşılaştırılmıştır. Çalışılan girişimci iyonların her biri için tolerans limiti Eşitlik 2.7 ile belirlenmiş, analit geri kazanımını %10'dan daha fazla etkileyen girişimci derişimi olarak kabul edilmiştir.

$$\text{Tolerans limiti} = C_{\text{yabancı iyon}} / C_{\text{analit}} \quad (2.7)$$

2.5.6 Sorbent Kapasite Çalışması

Katı faz ekstraksiyonu ile gerçekleştirilen ayırma ve önderiştirme çalışmalarında, sorbent kapasitesi, belli miktardaki sorbent üzerine tutturulabilecek en yüksek analit miktarını belirtmesi açısından önem taşımaktadır. Bu bağlamda, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{EBT}$ 'nin sorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla 50 mg sorbentin üzerine, pH=5'e ayarlı hedef analit çözeltilerinin her birinden 5 mg/L içeren çözeltilerden 10 mL ilave edilmiştir (N=3). Karışım, orbital çalkalayıcı ile 250 rpm hızda 24 saat çalkalanmıştır. Süre sonunda süzüntü ve sorbent, harici bir mıknatıs ile ayrılarak, süzüntüde kalan analit miktarları ICP OES ile belirlenmiştir. Analit çözeltilerinin ilk ve son derişimleri arasındaki fark alınarak, her bir analit için Eşitlik 2.8 ile sorbent kapasitesi belirlenmiştir.

$$\text{Sorbent kapasitesi} = \frac{\text{Eklenen analit miktarı } (\mu\text{g}) - \text{Bulunan analit miktarı } (\mu\text{g})}{\text{Sorbent miktarı (g)}} \quad (2.8)$$

2.5.7 Tekrar Kullanılabilirlik Çalışması

Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında, sentezlenen sorbentin tekrar kullanılabilirliği, hem ekonomik açıdan verimliliği hem de çevresel sürdürülebilirliği desteklemesi bakımından büyük bir öneme sahiptir. Bu özellik, analitik süreçlerin, maliyetlerini düşürürken aynı zamanda kaynakların daha etkin kullanılmasını sağlamaktadır. Tez kapsamında hazırlanan Fe₃O₄@EBT sorbentinin tekrar kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla optimum çalışma koşullarında tekrarlı denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, tam tartımı alınan (15 mg) Fe₃O₄@EBT kullanılarak optimum çalışma koşullarında ardışık olarak 5 kez sorpsiyon-elüsyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Her bir sorpsiyon-elüsyon döngüsünün ardından, sorbent saf su ile nötralleşene kadar yıkanmış ve fenolftaleyn ile kontrolü gerçekleştirilmiştir. Her bir tekrardan elde edilen süzüntü, ICP OES ile analiz edilmiş ve her bir analit için % geri kazanım değerleri Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

2.5.8 Geliştirilen Yöntemin Validasyonu

Laboratuvar içi (in-house) geliştirilen yeni yöntemlerin karakterize edilmesi, kabul edilen güven sınırlarında sonuçlar alınabildiğinin kanıtlanması ve bu verilerin uluslararası olarak kabul edilmesi yöntem validasyonunun gereği olarak görülmektedir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından tek bir laboratuvar tarafından geliştirilen yöntemlerin validasyonuna ilişkin ilke kılavuzunda [68,79-81], yöntem performansının değerlendirilmesinde, seçicilik, doğruluk, kesinlik, kalibrasyon ve doğrusallık, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı ve geliştirilen yöntemin uygulamaları parametrelerinin kullanılması gerektiği belirtilmektedir. Bu doğrultuda, geliştirilen yöntemin validasyonuna ait veriler aşağıda sunulmuştur.

2.5.8.1 Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırı (LOQ) Belirlenmesi

Gözlenebilme sınırı (LOD), IUPAC tarafından “*kör sinyalinden bağımsız ve kabul edilen bir kesinlikle elde edilebilen, en küçük sinyale karşılık gelen analit derişimi*” şeklinde ifade edilmektedir. Tayin sınırı (LOQ) ise “*belirli bir güven seviyesinde, kör sinyalinden bağımsız, belirli bir doğruluk ve kesinlikle elde edilebilen, en küçük sinyale karşılık gelen analit derişimi*” olarak tanımlanmaktadır. Geliştirilen yöntemde, hedef analitler için gözlenebilme ve tayin sınırlarının belirlenmesinde aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

$$\text{Gözlenebilme Sınırı (LOD)} = \frac{3s}{m} \quad (2.9)$$

$$\text{Tayin Sınırı (LOQ)} = \frac{10s}{m} \quad (2.10)$$

Eşitliklerde, s: kör çözeltilerinin analizinden elde edilen sinyallerin standart sapmasını, m: kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğrunun eğimini ifade etmektedir.

Hedef analitler için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırının belirlenmesi amacıyla, geliştirilen ayırma ve önderiştirme yöntemi uygulanarak optimum çalışma koşullarında 10 tekrarlı olarak kör çözeltilerin analizleri gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda, harici mıknatis ile sorbentten ayrılan elüentlerde hedef analitlere ait sinyaller ICP OES ile ölçülmüş, LOD ve LOQ hesaplamasında kullanılmıştır.

2.5.8.2 Doğruluk ve Kesinlik Çalışması

Geliştirilen yöntemin doğruluk ve kesinliğinin ifade edilmesi amacıyla standart referans madde (High Purity Standards, 100 ppm çoklu NTE çözeltisi) ve laboratuvar koşullarında hazırlanmış standart çözelti analizlerinin sonuçları kullanılmıştır. Bu kapsamda, CRM ve standart çözeltiler 15 ppb analit içerecek şekilde seyreltilmiş ve optimum çalışma koşullarında ayırma ve önderiştirme işlemine tabi tutulmuştur. Elüsyon işlemi sonrasında, harici mıknatis kullanılarak ayrılan elüatın analizi ICP OES ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak Eşitlik 2.2 ile % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar ve teorik değerler Eşitlik 2.11 'de verilen eşitlik kullanılarak Student t testi ile karşılaştırılmıştır [67].

$$\mu - x = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (2.11)$$

Eşitlikte, μ : CRM'nin gerçek derişimi, x : CRM'nin deneysel derişimi, s: deneylerin standart sapması, N= serbestlik derecesini ifade etmektedir.

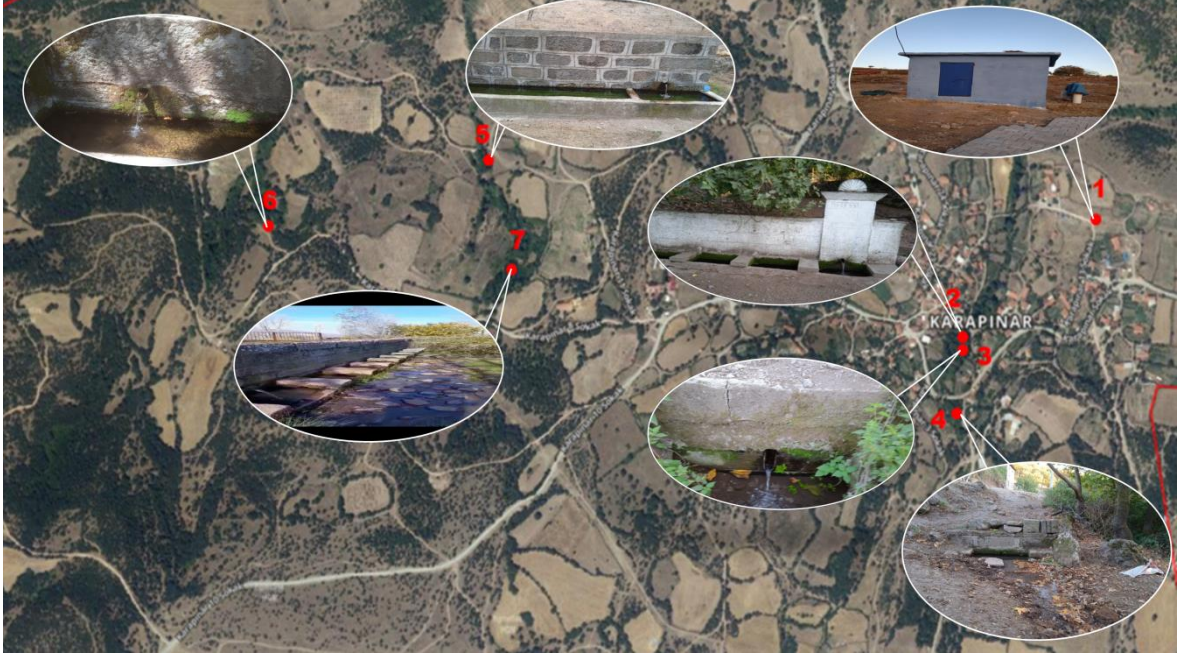
2.5.9 Gerçek Örnek Çalışması

Geliştirilen yöntemin, gerçek matrisler üzerinde uygulanabilirliğinin kanıtlanması amacıyla içerisine bilinen miktarda NTE eklenmiş (spiked) ve eklenmemiş (unspiked) toprak ve su örneklerinin analizi gerçekleştirilmiştir.

Optimum deney koşullarında 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilen analizlerde, spiked ve unspiked örneklerden elde edilen sonuçlardan hesaplanan %geri kazanım sonuçları, yöntemin uygulanabilirliğinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

Kullanılan Örneklerin Temini ve Analize Hazırlanması

Analizi gerçekleştirilen su örnekleri, Balıkesir ilinin Savaştepe ilçesine bağlı olan Karapınar mahallesinde farklı kaynaklara sahip çeşmelerden alınmıştır. Örneklerin alındığı bölgelerin harita üzerinde gösterimi Şekil 2.3' de yer almaktadır.



Şekil 2. 3: Örneklerin alındığı çeşmelerin harita üzerinde gösterimi.

Sürekli akan su kaynaklarından alınan örnekler laboratuvara ulaştırılana kadar polietilen kaplarda muhafaza edilmiştir. Laboratuvara ulaştırılan numuneler mavi bant süzgeç kağıdı ile filtrelenerek, polietilen şişelerde depolanmış ve analize kadar +4°C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir.

Yöntemin uygulanabilirliğinin gösterilmesi amacıyla, analizi gerçekleştirilen toprak örnekleri tarımsal amaçlı üretim yapılan tarlalardan alınmıştır. Toprak örnekleri 0-30 cm derinlikten, toprakta verimlilik analizleri için uygulanan numune alma prosedürüne uygun olarak alınmıştır. Laboratuvara ulaştırılan ham numuneler, kurutularak öğütülmüş ve ardından 2 mm gözenek büyüklüğüne sahip elekten geçirilerek, laboratuvar numunesine dönüştürülmüş ve analize kadar nemden uzak bir şekilde polietilen torbalarda saklanmıştır. Hazırlanan toprak numunelerine ait görseller Şekil 2.4 'de verilmiştir.



Şekil 2. 4: Toprak örneklerinin görselleri.

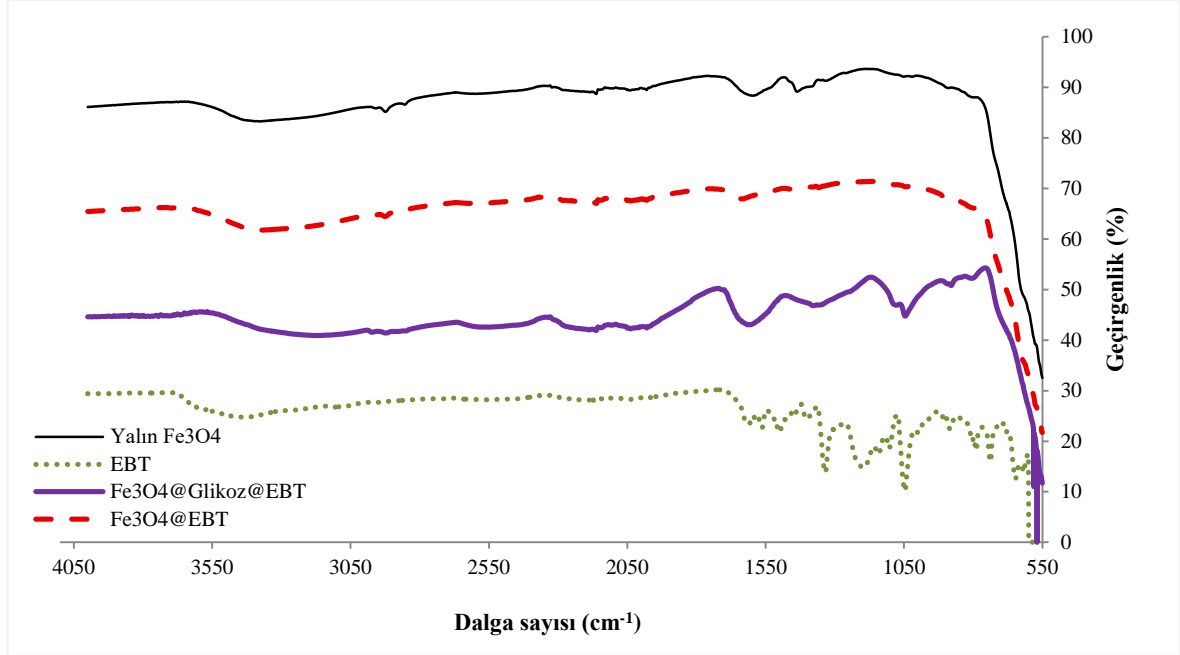
Geliştirilen yöntem, bu topraklardan elde edilen su ekstraktlarına uygulanmıştır. Bu amaçla, 1,0 g tam tartımı alınan toprak numunesi üzerine 25 mL saf su eklenmiştir. Karışım, 1 saat süre ile 250 rpm'de çalkalanmış ardından mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülmüştür. Süzüntü, 100 mL son hacime tamamlanarak analize kadar +4°C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir.

3. BULGULAR

3.1 Manyetik Sorbentin Karakterizasyonu

3.1.1 FT-IR Spektrumlarının İncelenmesi

Hazırlanan yalın Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$, $Fe_3O_4@EBT$ ve boyar madde EBT' ye ait FT-IR spektrumları $550-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Şekil 3.1' de verilmiştir.



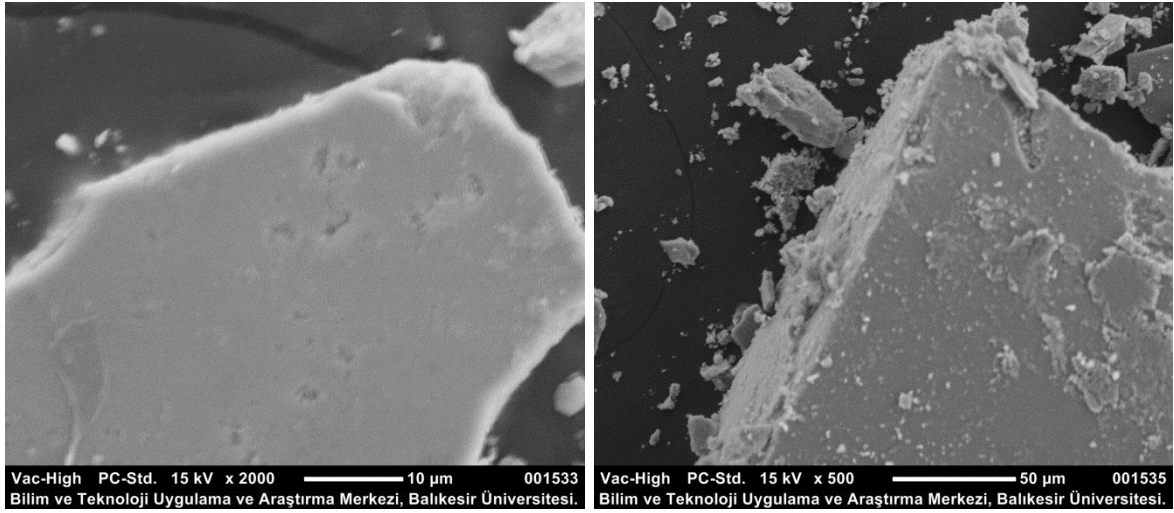
Şekil 3. 1: FT-IR spektrumları.

Spektrumlarla ilgili genel değerlendirilme yapıldığında, yalın Fe_3O_4 'e kıyasla $Fe_3O_4@EBT$ ve $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ geçirgenliklerinin azaldığı gözlenmektedir. Yalın Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@EBT$ ve $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ spektrumlarında ortak olarak 629 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim piklerinin Fe_3O_4 yapısındaki Fe-O bağ titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. EBT molekülüne ait spektrumda 1044 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen ve -C-N- gerilimine ait olduğu düşünülen esneme titreşimleri hem $Fe_3O_4@EBT$ hem de $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ spektrumlarında aynı dalga sayısında daha düşük şiddetli olarak görülmektedir. Benzer olarak, EBT spektrumunda 1602 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen aromatik halka yapısındaki C-C gerilimi, $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ spektrumunda aynı noktada, $Fe_3O_4@EBT$ yapısında ise pik kayması sebebiyle 1632 cm^{-1} dalga sayısında tespit edilmiştir. Yalın Fe_3O_4 ve modifiye sorbentlerin spektrumlarında 2926 ve 2858 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenen piklerin sentez sırasında kullanılan saf sudan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ yapısında, 3200 cm^{-1} dalga sayısında, diğer sorbentler ile kıyaslandığında daha geniş pik merkezine sahip bir bant görülmektedir. Bu

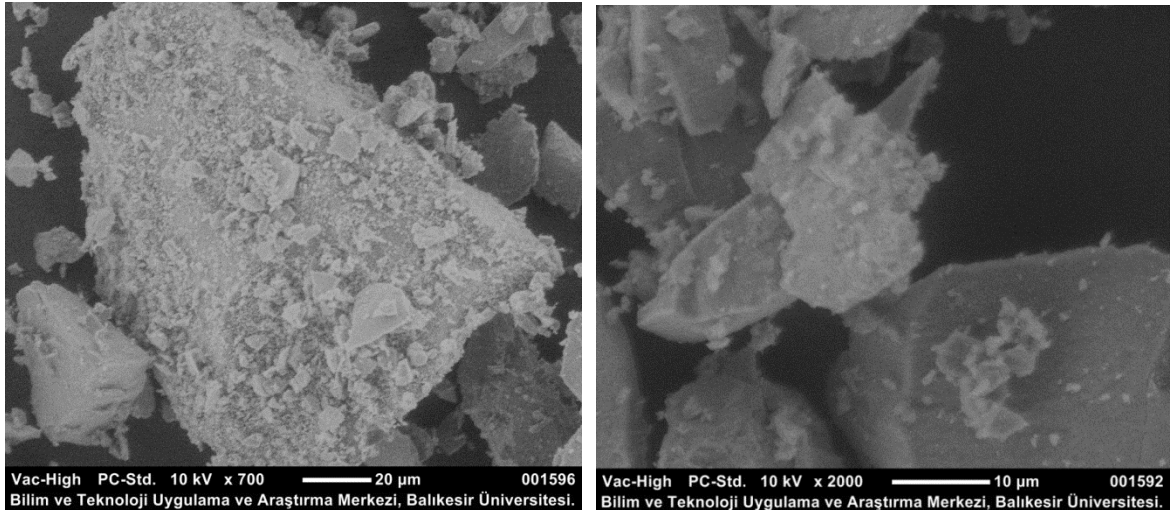
geniş pikin, glikoz yapısında da yer alan –OH grupları sebebiyle gözlemlendiği tahmin edilmektedir.

3.1.2 SEM Görüntülerinin İncelenmesi

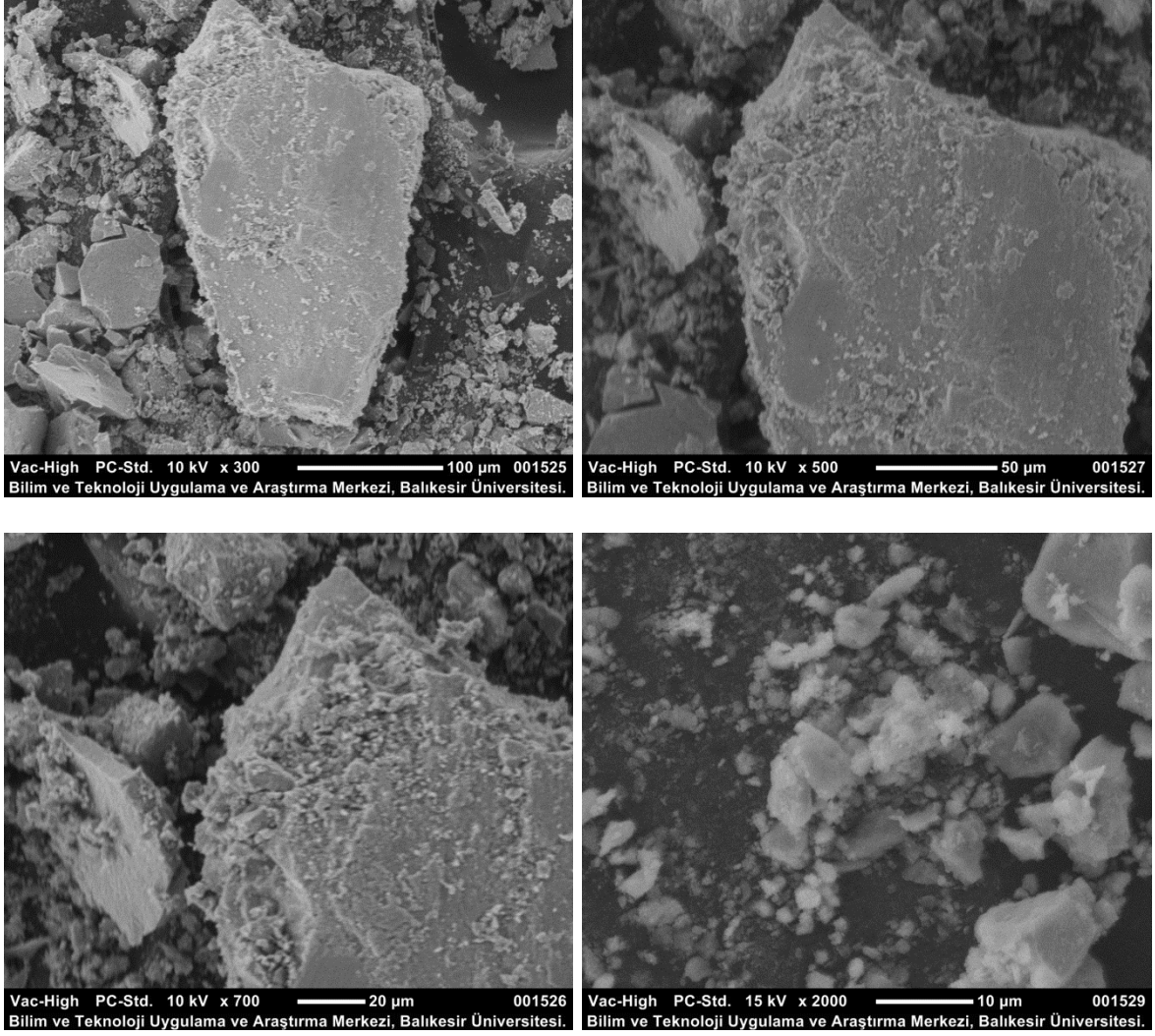
Yalın Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@EBT$, $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ sorbentlerinin yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3. 2: Yalın Fe_3O_4 SEM görüntüleri.



Şekil 3. 3: $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ SEM görüntüleri.



Şekil 3. 4: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{EBT}$ SEM görüntüleri.

Şekil 3.2' de yalın Fe_3O_4 için elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyin nispeten temiz ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Bunun yanında, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{EBT}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Glikoz}@\text{EBT}$ yüzeylerinin ise modifikasyon sebebiyle heterojen olarak küçük parçacıklarla pürüzlü hale geldiği izlenmektedir. Söz konusu pürüzlü yapı ile sorbent yüzey alanının genişlediği düşünülmektedir. SEM görüntülerindeki bu farklılıklar manyetik malzeme üzerindeki modifikasyonun başarılı bir şekilde yapıldığını kanıtlamaktadır.

3.2 Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılması ve Önderiştirilmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler

3.2.1 Çalışılacak Nadir Toprak Elementlerinin Belirlenmesi

Fe₃O₄@EBT ve Fe₃O₄@Glikoz@EBT kullanılarak ayırma ve önderiştirilmesi yapılacak NTE'nin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 3.1' de yer almaktadır.

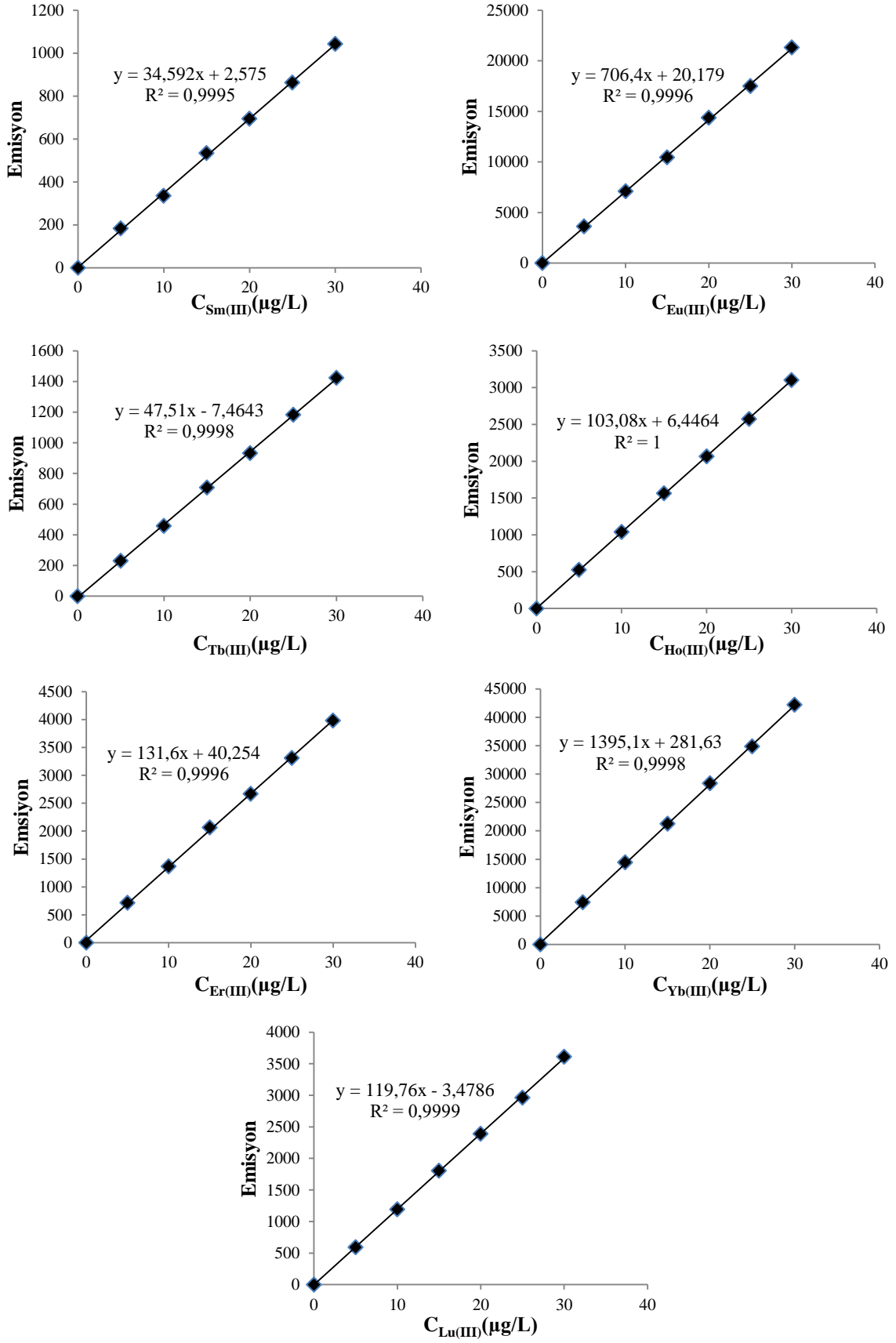
Tablo 3. 1: Sorbentlere ait çalışılan analitlerin % sorpsiyon değerleri.

	Fe ₃ O ₄ @Glikoz@EBT	Fe ₃ O ₄ @EBT
Analit	% Sorpsiyon	% Sorpsiyon
Sm(III)	92,33	97,00
Eu(III)	94,05	99,96
Tb(III)	100,00	86,32
Ho(III)	93,32	99,79
Er(III)	90,05	94,77
Yb(III)	87,83	99,81
Lu(III)	86,97	98,79

Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) ve Lu(III) ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda Fe₃O₄@Glikoz@EBT üzerinde sorpsiyon yüzdelerinin %86,97-100,00 aralığında, Fe₃O₄@EBT üzerinde ise %86,32-99,96 aralığında olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan sorbentlerin ön denemesi gerçekleştirilen tüm analitlerin ayrılması ve önderiştirilmesi için uygun olduğu düşünülmektedir.

3.2.2 Kalibrasyon Grafikleri

Geliştirilen yöntem kapsamında, gerçekleştirilen deneylerden elde edilen süzüntü, elüat ve içerisindeki analitlerin tayini ICP OES kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen ölçümlerde her bir analit için 5,00-10,00-15,00-20,00-25,00-30,00 µg/L derişimlerinde standart çözeltileri hazırlanarak elde edilen kalibrasyon grafiği, kalibrasyon grafiğinin denklemi, ve regrasyon katsayısı Şekil 3.5' de yer almaktadır.

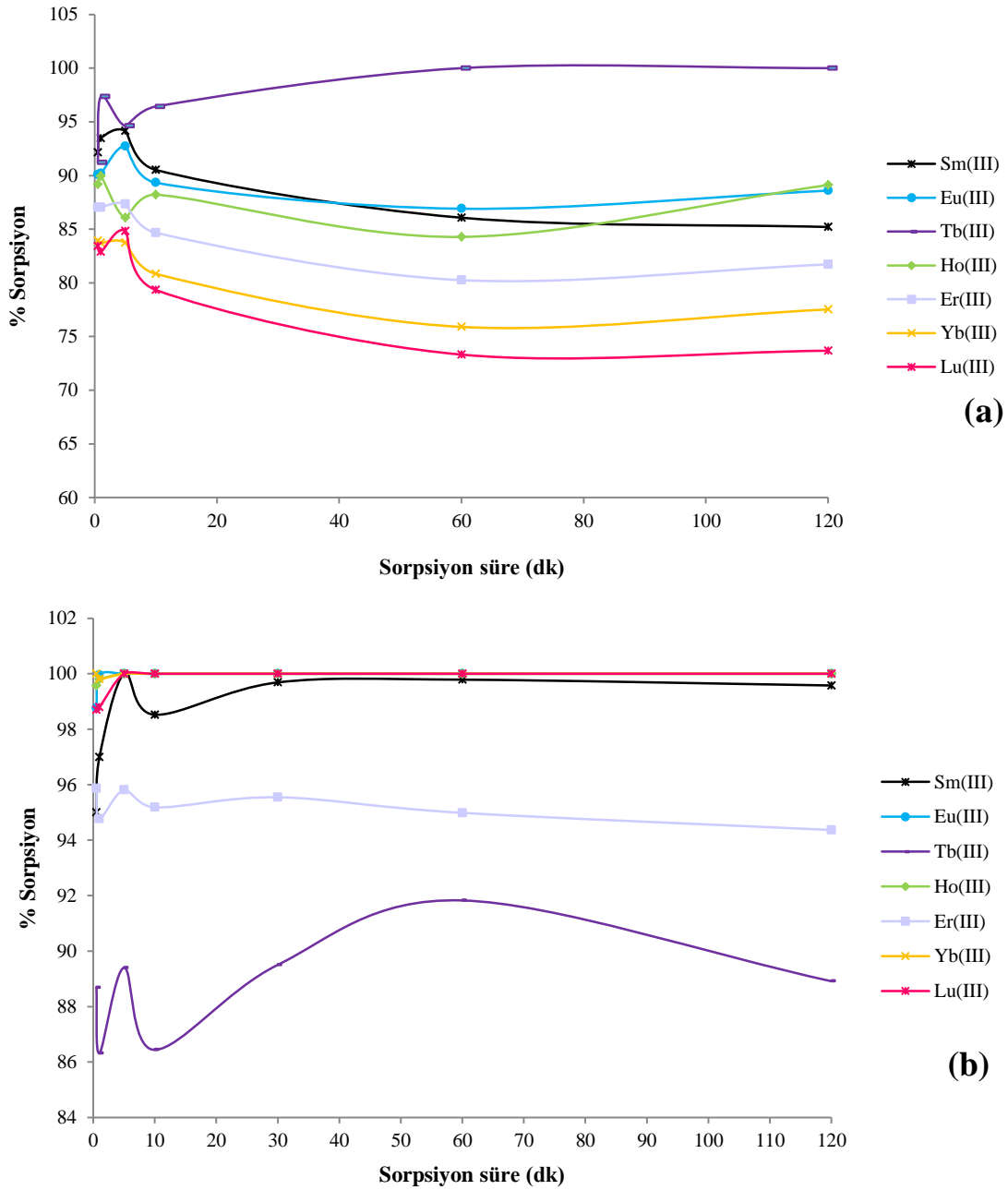


Şekil 3. 5: Metal iyonlarının belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafikleri.

3.2.3 Batch (Kesikli Yöntem) Çalışmaları

3.2.3.1 Sorpsiyon Süre Çalışması

Tayini gerçekleştirilen analitlerin sorbent yüzeyine tutunması için gerekli sürenin belirlenmesi amacıyla, çeşitli sürelerde denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak sorpsiyon yüzdeleri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 3.6' da verilmektedir.

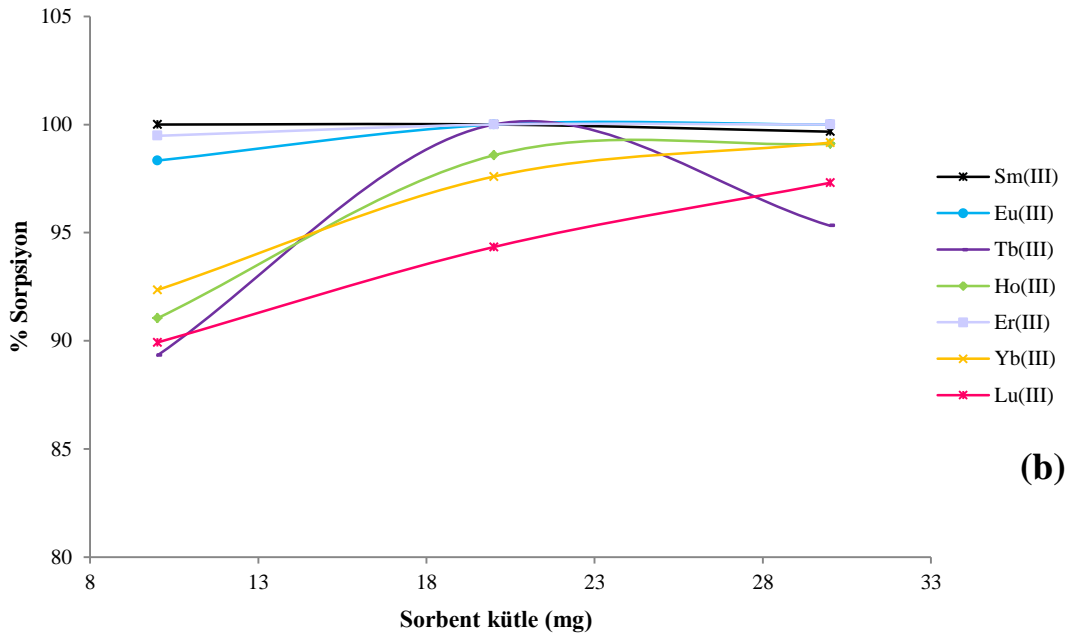
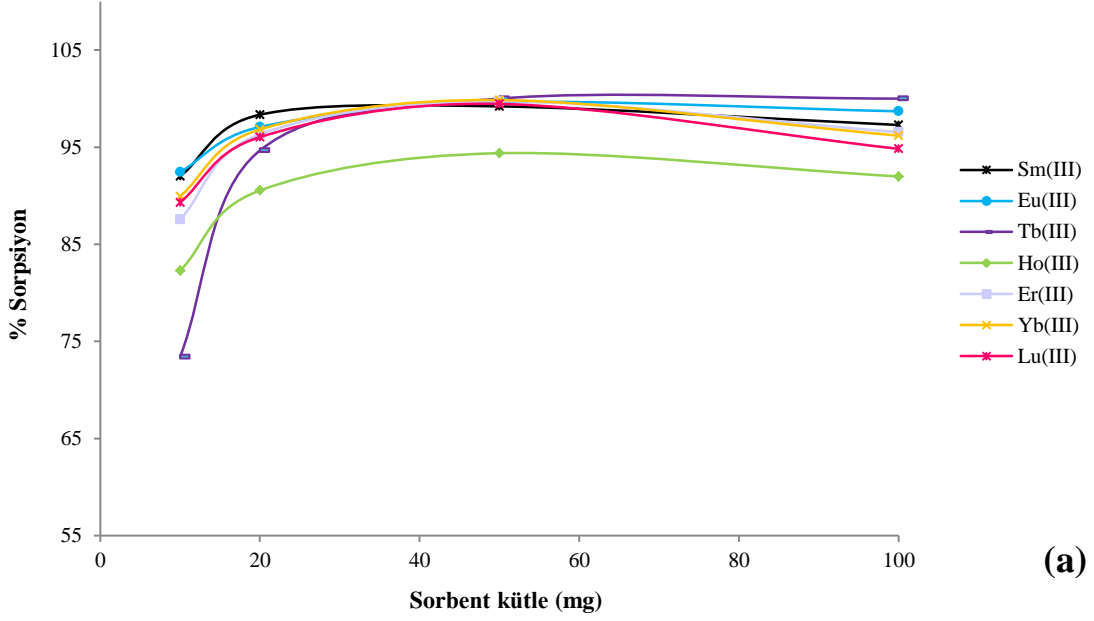


Şekil 3. 6: Metal iyonlarının sorpsiyonu üzerinde süre etkisi a) Fe₃O₄@Glikoz@EBT denemeleri b) Fe₃O₄@EBT denemeleri

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda, en kısa süre ve en yüksek sorpsiyon veriminin 1 ile 5 dakika arasında iyi olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple çalışılan analitlerin 1 dakika gibi kısa bir sürede $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ ve $Fe_3O_4@EBT$ yüzeyine tutunduğu görülmektedir. Bu bağlamda, analitlerin 1 dakikalık süre zarfında $Fe_3O_4@EBT$ yüzeyine etkili bir şekilde tutunduğu gözlemlenmiştir. BBD için çalışma aralığı, orta değerin tespiti ve ön denemelerde sorpsiyon aşaması için en uygun süre olarak 1 dakika süreli deneyler gerçekleştirilecektir.

3.2.3.2 Sorbent Kütle Çalışması

Ayrırma ve önderiştirme işlemlerinde kullanılacak en uygun sorbent kütlesi denemelerine ait çalışma sonuçları (N=3) $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ ve $Fe_3O_4@EBT$ için Şekil 3.7' de verilmiştir.



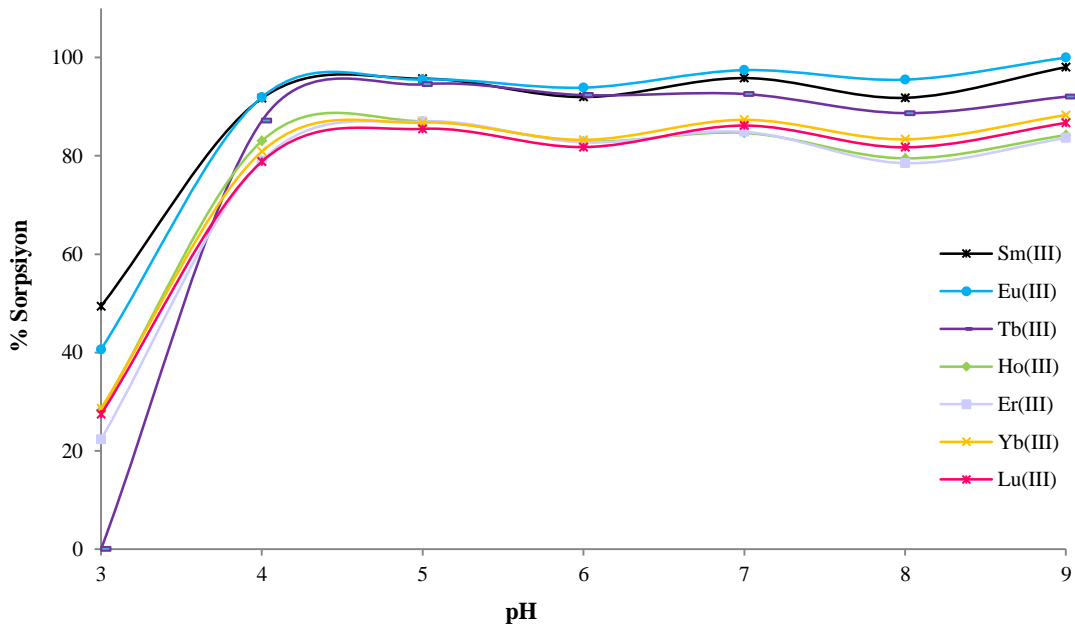
Şekil 3. 7: Sorbent kütlelerine karşı % sorpsiyon veriminin grafiği a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Glikoz}@\text{EBT}$ ile elde edilen sonuçlar b) $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{EBT}$ ile elde edilen sonuçlar

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Glikoz}@\text{EBT}$ ile gerçekleştirilmiş Şekil 3.7 (a)' da yer alan sonuçlar incelendiğinde 10 mg ve 25 mg kütleleri arasında sorpsiyon verimleri artmaktadır. 50 mg sonrasında ise bazı analitlerin sorpsiyon verimlerinde düşüşler olmuştur. Şekil 3.7 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{EBT}$ ile gerçekleştirilen deney sonuçlarında 10 ve 25 mg arasında sorpsiyon verimlerinin iyi olduğu arttığında ise $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Glikoz}@\text{EBT}$ ' de olduğu gibi düşüşlerin meydana geldiği ve Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) ve Lu(III) analitleri

için ortak olarak çalışmaya imkan verebilecek en düşük ve en yüksek verimli sorbent kütlesi 20 mg olarak seçilmiştir.

3.2.3.3 pH Çalışması

Analit iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi için kullanılan analit çözeltisinin pH değerinin belirlenebilmesi amacıyla pH 3-9 arasında ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında, EBT ile modifiye edilmiş sorbent kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda çözelti pH değerine karşılık elde edilen % sorpsiyon değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 3.8' de sunulmuştur.



Şekil 3. 8: Sorpsiyon verimi üzerine pH etkisi.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, hedef analitlerin pH 4-9 aralığında yaklaşık olarak aynı sorpsiyon verimi ile sorbent yüzeyine tutunduğu görülmektedir. pH<4 olduğunda ise ortamın kısmen daha asidik olması sebebiyle hedef analit iyonlarının sorpsiyon verimlerinin %50'nin altında olduğu belirlenmiştir. pH=3 ortamında çözeltide bulunan H_3O^+ iyonlarının derişiminin yüksek olması ve sorbent yüzeyine analit iyonları ile birlikte yarışmalı olarak tutunmaya çalışması sebebiyle sorpsiyon veriminin düşük olduğu değerlendirilmektedir. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, çözelti ortamının pH>6 olduğu durumlarda NTE'nin hidroksitleri halinde çökelme eğilimin olduğu raporlanmıştır [82]. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, hedef analit iyonlarının ayrılması

ve önderiştirilmesi için pH=5 değerinin uygun olduğuna karar verilmiş ve daha sonra gerçekleştirilecek çalışmalarda kullanılmak üzere seçilmiştir.

3.2.3.4 Elüsyon özeltisi Seçimi

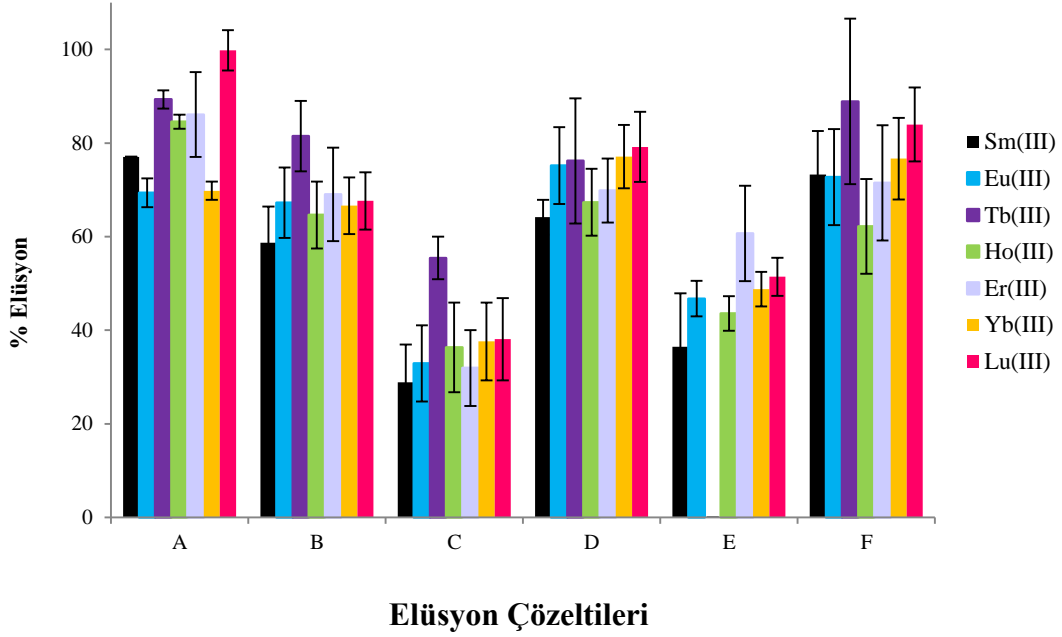
Fe₃O₄@Glikoz@EBT ve Fe₃O₄@EBT yüzeylerine tutunan analitlerin sorbent yüzeyinden sıyrılması için farklı elüsyon çözeltileri ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde, Tablo 2.8’ de verilen çözeltiler elüsyon amacıyla kullanılmıştır. Her bir deney için hedef analit yüklü Fe₃O₄@Glikoz@EBT ve Fe₃O₄@EBT sorbentlerinin üzerine 5 mL elüsyon çözeltisi eklenmiş ve 60 s boyunca çalkalanmıştır. Mıknatıs ile ayrılan elüatın metal derişimi ICP OES ile tayin edilmiştir.

Fe₃O₄@Glikoz@EBT sorbenti ile elde edilen ölçüm sonuçları için % elüsyon verimleri Eşitlik 2.3 ile hesaplanarak elde edilen sonuçlar Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3. 2: Fe₃O₄@Glikoz@EBT üzerinde elüsyon çözeltilerinin % elüsyon değerleri.

Çözelti Kodu	Elüsyon özeltisi	Sm(III)	Eu(III)	Tb(III)	Ho(III)	Er(III)	Yb(III)	Lu(III)
A	HCl	77,07±0,03	69,35±3,07	89,34±1,95	84,57±1,50	86,09±9,04	69,82±1,97	99,81±4,29
B	HNO ₃	58,72±7,71	67,25±7,55	81,49±7,51	64,63±7,13	69,04±9,98	66,61±6,05	67,64±6,12
C	CH ₃ COOH	28,85±8,11	32,92±8,14	55,45±4,55	36,34±9,59	31,95±8,11	37,61±8,31	38,10±8,78
D	H ₂ SO ₄	64,17±3,72	75,19±8,22	76,19±13,40	67,35±7,14	69,85±6,87	77,11±6,79	79,20±7,48
E	HCl+tiyoüre	36,49±11,41	46,76±3,80	-	43,60±3,68	60,72±10,19	48,78±3,69	51,42±4,09
F	EDTA	73,25±9,36	72,74±10,29	88,91±17,69	62,19±10,12	71,52±12,31	76,67±8,70	83,98±7,89

Elde edilen bu veriler elüsyon çözeltisine karşılık % elüsyon verimleri kullanılarak Şekil 3.9’ da görselleştirilmiştir.



Şekil 3. 9: Fe₃O₄@Glikoz@EBT üzerinde elüsyon çözeltilerinin % elüsyon verimleri.

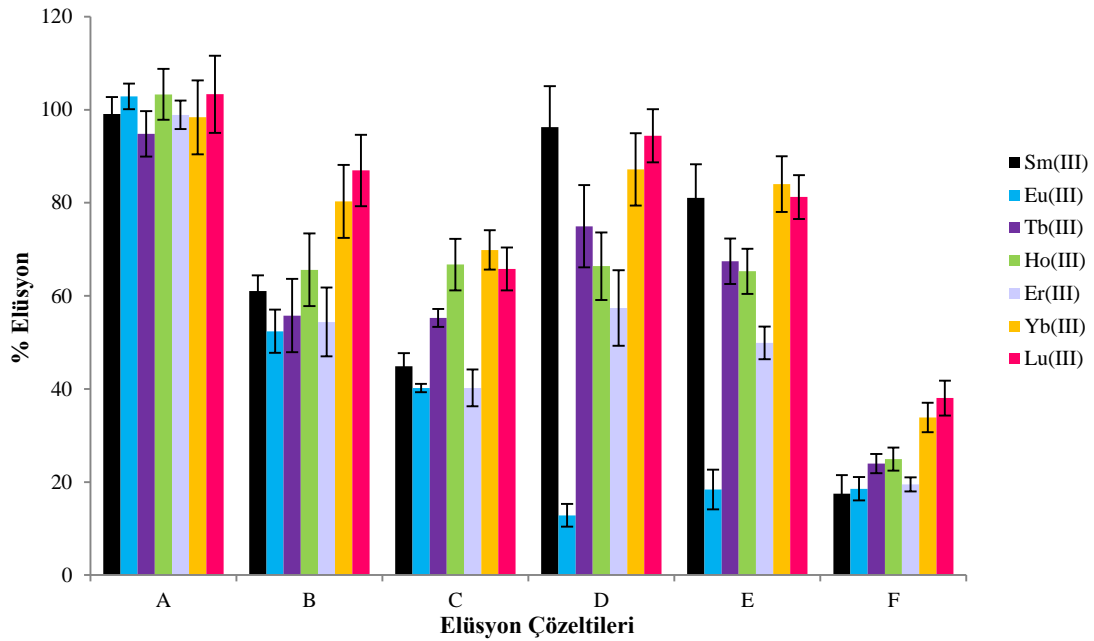
Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, farklı elüsyon çözeltilerinin analitlerin geri kazanımı üzerinde etkisi gözlemlenmektedir. Test edilen çözeltilerin hedef analitlerin elüsyonunda gösterdiği genel eğilimin HCl>EDTA>H₂SO₄>HNO₃>HCl+tiyoüre>CH₃COOH şeklinde olduğu görülmektedir. Ancak, 5 mL 0,5 M derişimli çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen bu deneylerde Lu(III) hariç diğer analitlerle kantitatif (≥%95) elüsyon verime ulaşamamıştır. Fe₃O₄@Glikoz@EBT yüzeyinden, Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) ve Lu(III) analitlerinin elüsyonu için en yüksek elüsyon verimine sahip çözeltilerin HCl olduğuna karar verilmiştir.

Fe₃O₄@EBT sorbenti yüzeyinden hedef analitlerin elüsyonuna ilişkin sonuçlar Tablo 3.3' de ve Şekil 3.10'da sunulmuştur.

Tablo 3. 3: Fe₃O₄@EBT üzerinde elüsyon çözeltilerinin % elüsyon değerleri.

Çözültü Kodu	Elüsyon Çözeltisi	Sm(III)	Eu(III)	Tb(III)	Ho(III)	Er(III)	Yb(III)	Lu(III)
A	HCl	99,05±3,68	102,87±2,73	94,81±4,87	103,30±5,49	98,90±3,09	98,36±7,96	103,31±8,27
B	HNO ₃	61,01±3,43	52,38±4,64	55,76±7,89	65,59±7,80	54,38±7,40	80,29±7,83	86,93±7,64
C	CH ₃ COOH	44,86±2,87	40,17±0,90	55,28±1,93	66,73±5,53	40,22±3,96	69,85±4,22	65,81±4,61
D	H ₂ SO ₄	96,27±8,77	12,85±2,44	74,96±8,84	66,37±7,28	57,38±8,13	87,18±7,76	94,41±5,69
E	HCl+tiyoüre	81,07±7,24	18,38±4,26	67,40±4,89	65,27±4,85	49,90±3,49	84,02±6,00	81,24±4,72
F	EDTA	17,50±4,02	18,55±2,52	23,98±2,05	24,91±2,48	19,49±1,49	33,88±3,15	38,05±3,75

Elde edilen bu veriler elüsyon çözeltisine karşılık % elüsyon verimleri kullanılarak Şekil 3.10' da görselleştirilmiştir.



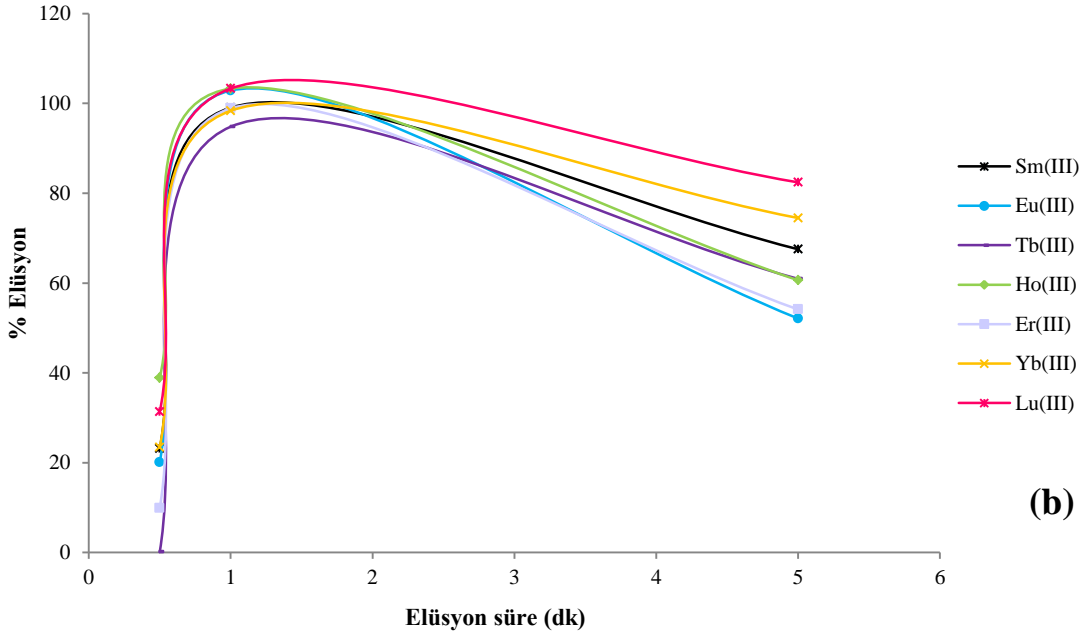
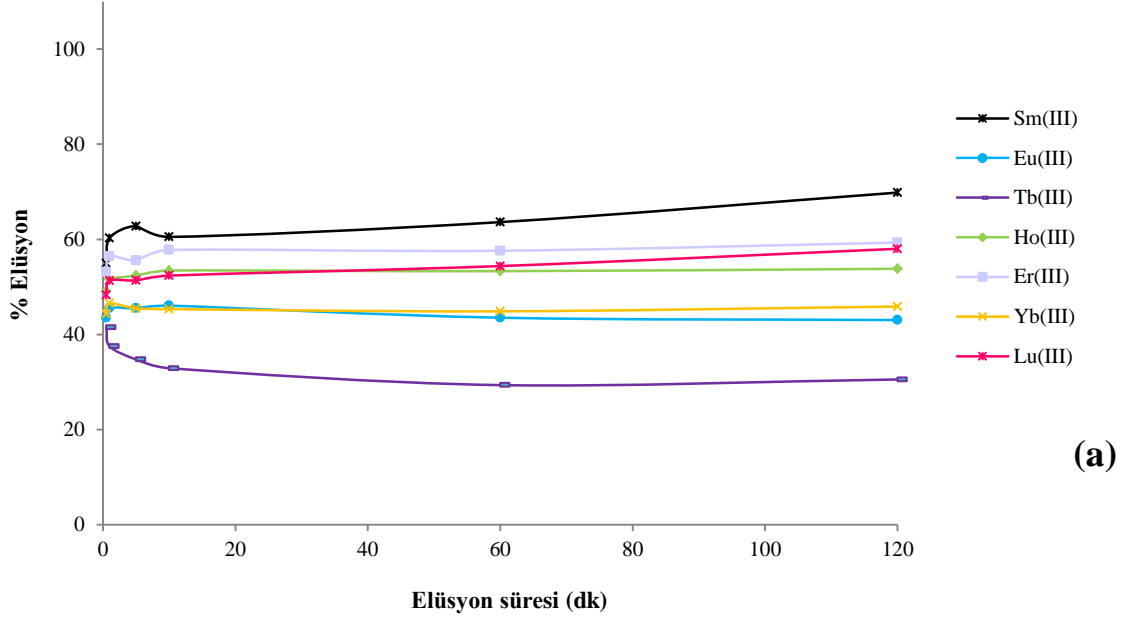
Şekil 3. 10: Fe₃O₄@EBT üzerinde elüsyon çözeltilerinin % elüsyon değişimleri.

Deneysel sonuçlar incelendiğinde, hedef analit iyonlarının elüsyonu için test edilen çözeltilerin elüsyon verimlerinin HCl>H₂SO₄>HNO₃> HCl+tiyoüre>CH₃COOH> EDTA şeklinde sıralandığı anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen deneylerde, tüm analitler için HCl çözeltisi ile kantitatif elüsyona ulaşılabildiği görülebilmektedir. Ek olarak, H₂SO₄ çözeltisi ile gerçekleştirilen elüsyon işlemlerinde Lu(III) ve Sm(III) analitleri için tatmin edici geri kazanım sonuçlarına ulaşılabilmektedir. Çalışmada, hedef analitlerin eş zamanlı olarak

elüsyonuna imkan veren ve %94,81-%103,31 elüsyon veriminin elde edildiği HCl çözeltisi sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilmiştir.

3.2.3.5 Elüsyon Süre Çalışması

Hedef analit iyonlarının $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ ve $Fe_3O_4@EBT$ sorbentlerinin yüzeyinden elüsyonunda, elüent ve sorbent için temas süresi kantitatif sonuçların elde edilmesinde önemli rol oynamaktadır. Bu amaçla, seçilen elüsyon çözeltileri çeşitli sürelerde analit yüklü sorbentler ile muamele edilerek denemeler gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda, süre parametresine karşılık % elüsyon verimleri grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ için Şekil 3.11 (a) ve $Fe_3O_4@EBT$ için Şekil 3.11 (b)'de verilmiştir.



Şekil 3. 11: Elüsyon süresinin elüsyon verimi üzerine etkisi a)Fe₃O₄@Glikoz@EBT sorbenti, b)Fe₃O₄@EBT sorbenti

Şekil 3.11 (a) 'da Fe₃O₄@Glikoz@EBT için elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde, 5 mL 0,5 mol/L HCl çözeltisi ile 1-120 dakika arasında değişen elüsyon uygulamalarında, hedef analitler için ulaşılan elüsyon verimlerinin ayırma ve önderiştirme çalışması için elverişli olmadığı görülmektedir. Belirtilen süre aralığında elde edilen % elüsyon verimlerinin; Sm(III) için %60,3-69,8, Eu(III) için %43,5-45,3, Tb(III) için %29,5-41,5, Ho(III) için %49,1-53,8, Er(III) için %53,2-59,3, Yb(III) için, %44,3-46,5 ve Lu(III) için %48,3-58,0 olduğu belirlenmiştir. Elüsyon çözeltisi ve sorbent arasında uzun temas

süresinde dahi tatmin edici elüsyon verimlerine ulaşamamış olması sebebiyle, Fe₃O₄@Glikoz@EBT sorbentinin hedef analitlerin ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla kullanılmayacağı kanısına varılmıştır.

Şekil 3.11(b)' de Fe₃O₄@EBT için elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde, hedef analitler için 1 dakika gibi kısa bir sürede %90 ve üzerinde % elüsyon verimlerine ulaşıldığı görülmektedir. Deney sonuçlarına göre, 60 saniyelik elüsyon süresinde elüsyon verimlerinin; Lu(III) için 103,3, Yb(III) için 98,4, Er(III) için, 98,9, Ho(III) için 103,3, Tb(III) için 94,8, Eu(III) için 102,9 ve Sm(III) için 99,1 olduğu belirlenmiştir. Buna göre, hedef analitlerin ayrılması ve önderiştirilmesi için geliştirilecek yöntemde, BBD ile optimize edilecek temas süresi, elüent çözelti hacmi, HCl çözelti derişimi parametrelerinin orta değerinin sırasıyla 60 s, 5 mL ve 0,5 M olacağına karar verilmiştir.

3.2.4 Box-Behnken Dizayn Kullanılarak Sorpsiyon ve Elüsyon Parametrelerinin Optimizasyonu

Tez kapsamında geliştirilen yöntemde, hedef analit iyonlarının sorpsiyonunda etkili olan sorbent kütlesi, sorpsiyon süresi ve analit başlangıç derişimi parametrelerinin optimizasyonu standart BBD prosedürü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Standart BBD prosedürü izlenerek, Tablo 2.12' de verilen 15 deney gerçekleştirilmiş ve deney sonucunda hedef analitler için elde analit derişimleri ve Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanan % sorpsiyon verimleri Tablo 3.4'de verilmiştir. Analitler için elde edilen % sorpsiyon verimlerinin; Sm(III) için % 97,88–100,00 aralığında, Eu(III) için, % 86,00–99,90 aralığında, Tb(III) için, % 85,89–100,00 aralığında, Ho(III) için, % 86,17–99,22 aralığında, Yb(III) için, %88,45-99,51 aralığında ve Lu(III) için % 67,05–97,80 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sorpsiyon verimleri Eşitlik 2.4 ile yanıt değerlerine (y) dönüştürülmüş ve Tablo 3.4 'de verilmiştir.

Tablo 3. 4: Sorpsiyon BBD deney sonuçları ve yanıt değerleri.

Deney No	Sm (III)			Eu(III)			Tb(III)			Ho(III)			Yb(III)			Lu(III)								
	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% Geri kazanım	Yanıt (y)	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% Geri kazanım	Yanıt (y)	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% Geri kazanım	Yanıt (y)	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% Geri kazanım	Yanıt (y)	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% Geri kazanım	Yanıt (y)				
1	15,00	15,00	99,99	150,00000	15,00	14,02	93,47	0,1531	15,00	12,88	85,89	0,0709	15,00	12,93	86,17	0,0723	15,00	13,27	88,45	0,0866	15,00	13,05	86,99	0,0768
2	15,00	14,90	99,35	1,5464	15,00	14,30	95,33	0,2143	15,00	14,53	96,85	0,3171	15,00	14,88	99,22	1,2821	15,00	14,93	99,51	2,0548	15,00	14,65	97,64	0,4238
3	15,00	15,00	99,99	150,00000	15,00	14,30	95,33	0,2143	15,00	13,91	92,76	0,1381	15,00	14,48	96,52	0,2875	15,00	14,44	96,25	0,2669	15,00	14,22	94,80	0,1925
4	15,00	15,00	99,99	75,00000	15,00	14,98	99,90	9,6327	15,00	14,07	93,79	0,1611	15,00	14,87	99,12	1,1381	15,00	14,82	98,81	0,8427	15,00	14,64	97,59	0,4148
5	5,00	5,00	99,98	50,00000	5,00	4,30	86,00	0,0714	5,00	4,35	87,06	0,0773	5,00	4,95	99,04	1,0417	5,00	4,94	98,72	0,7812	5,00	4,14	82,79	0,0581
6	5,00	5,00	99,98	50,00000	5,00	4,30	86,00	0,0714	5,00	5,00	99,98	50,00000	5,00	4,64	92,80	0,1389	5,00	4,86	97,24	0,3623	5,00	4,51	90,16	0,1016
7	25,00	24,47	97,88	0,4708	25,00	24,30	97,20	0,3571	25,00	24,64	98,57	0,7003	25,00	23,71	94,83	0,1933	25,00	24,00	95,98	0,2490	25,00	22,12	88,47	0,0867
8	25,00	24,87	99,48	1,9231	25,00	24,30	97,20	0,3571	25,00	25,00	100,00	250,00000	25,00	24,67	98,67	0,7508	25,00	24,78	99,11	1,1211	25,00	24,45	97,80	0,4538
9	5,00	4,94	98,72	0,7812	5,00	4,30	86,00	0,0714	5,00	5,00	99,98	50,00000	5,00	4,79	95,72	0,2336	5,00	4,83	96,62	0,2959	5,00	3,35	67,05	0,0303
10	5,00	5,00	99,98	50,00000	5,00	4,90	98,00	0,5000	5,00	5,00	99,98	50,00000	5,00	4,85	97,02	0,3356	5,00	4,80	96,00	0,2500	5,00	4,18	83,69	0,0613
11	25,00	25,00	100,00	250,00000	25,00	24,95	99,79	4,7823	25,00	25,00	100,00	250,00000	25,00	24,78	99,12	1,1312	25,00	24,60	98,41	0,6281	25,00	23,22	92,89	0,1406
12	25,00	25,00	100,00	250,00000	25,00	24,97	99,88	8,2442	25,00	25,00	100,00	250,00000	25,00	24,51	98,04	0,5112	25,00	24,65	98,59	0,7082	25,00	24,24	96,96	0,3294
13	15,00	15,00	99,99	150,00000	15,00	14,95	99,69	3,1895	15,00	15,00	99,99	150,00000	15,00	14,72	98,14	0,5376	15,00	14,63	97,55	0,4087	15,00	14,15	94,31	0,1758
14	15,00	15,00	99,99	150,00000	15,00	14,97	99,83	5,9126	15,00	15,00	99,99	150,00000	15,00	14,85	99,01	1,0135	15,00	14,65	97,63	0,4225	15,00	14,15	94,36	0,1773
15	15,00	15,00	99,99	150,00000	15,00	14,95	99,64	2,7942	15,00	15,00	99,99	150,00000	15,00	14,84	98,96	0,9615	15,00	14,59	97,29	0,3686	15,00	14,02	93,45	0,1527

Standart BBD prosedürü izlenerek X_1 (sorbent kütle), X_2 (sorpsiyon süre), X_3 (analit başlangıç derişimi) değişkenleri ile 2. Dereceden denklemler oluşturulmuş ve bu denklemlerin türevleri alınarak sıfıra eşitlenmiştir. Her bir analit için elde edilen denklemler ve her değişkenlere göre ayrı ayrı alınan türevleri Tablo 3.5’ de verilmiştir.

Tablo 3. 5: Sorpsiyon parametrelerine ait y denklemleri ve türevleri.

Sm(III)
$y = 150 - 27,7502x_1 + 15,334x_2 + 43,9516x_3 - 83,9801x_1^2 + 28,1167x_2^2 - 40,4214x_3^2 + 18,3634x_1x_2 + 0,36307x_1x_3 - 12,3047x_2x_3$
$\partial y / \partial x_1 = -27,7502 - 167,9602x_1 + 18,36340x_2 + 0,3631x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_2 = 15,3340 + 56,2334x_2 + 18,3634x_1 - 12,3047x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_3 = 43,9516 - 80,8428x_3 + 0,3631x_1 - 12,3047x_2 = 0$
Eu(III)
$y = 3,9655 + 1,1849x_1 + 1,6713x_2 + 1,6283x_3 - 2,2985x_1^2 + 0,8867x_2^2 - 1,4527x_3^2 + 2,3393x_1x_2 + 0x_1x_3 + 0,7584x_2x_3$
$\partial y / \partial x_1 = 1,1849 - 4,5971x_1 + 2,3393x_2 + 0x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_2 = 1,6713 + 1,7733x_2 + 2,3393x_1 + 0,7584x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_3 = 1,6283 - 2,9053x_3 + 0x_1 + 0,7584x_2 = 0$
Tb(III)
$y = 150 + 37,4365x_1 - 0,01109x_2 + 75,0779x_3 - 112,317x_1^2 - 37,5113x_2^2 + 37,5113x_3^2 - 0,05582x_1x_2 + 49,8442x_1x_3 - 0x_2x_3$
$\partial y / \partial x_1 = 37,4365 - 224,6338x_1 - 0,0558x_2 + 49,8442x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_2 = -0,0111 - 75,0226x_2 - 0,0558x_1 - 0x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_3 = 75,0779 + 75,0226x_3 + 49,8442x_1 - 0x_2 = 0$
Ho(III)
$y = 0,8376 + 0,2144x_1 - 0,0559x_2 + 0,1046x_3 - 0,0822x_1^2 - 0,0604x_2^2 - 0,2242x_3^2 - 0,0898x_1x_2 + 0,3650x_1x_3 - 0,1805x_2x_3$
$\partial y / \partial x_1 = 0,2144 - 0,1643x_1 - 0,0898x_2 + 0,3650x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_2 = -0,0559 - 0,1208x_2 - 0,0898x_1 - 0,1805x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_3 = 0,1046 - 0,4485x_3 + 0,3650x_1 - 0,1805x_2 = 0$
Yb(III)
$y = 0,3999 + 0,3746x_1 - 0,1247x_2 + 0,1271x_3 + 0,2853x_1^2 + 0,1275x_2^2 - 0,0569x_3^2 - 0,3481x_1x_2 + 0,3228x_1x_3 + 0,0315x_2x_3$
$\partial y / \partial x_1 = 0,3746 + 0,5707x_1 - 0,3481x_2 + 0,3228x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_2 = -0,1247 + 0,2549x_2 - 0,3481x_1 + 0,0315x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_3 = 0,1271 - 0,1137x_3 + 0,3228x_1 + 0,0315x_2 = 0$
Lu(III)
$y = 0,1686 + 0,1225x_1 + 0,0408x_2 + 0,0949x_3 + 0,0715x_1^2 + 0,0369x_2^2 - 0,0651x_3^2 - 0,0312x_1x_2 + 0,0809x_1x_3 + 0,0394x_2x_3$
$\partial y / \partial x_1 = 0,1225 + 0,1430x_1 - 0,0312x_2 + 0,0809x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_2 = 0,0408 + 0,0737x_2 - 0,0312x_1 + 0,0394x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_3 = 0,0949 - 0,1301x_3 + 0,0809x_1 + 0,0394x_2 = 0$

Elde edilen türev denklemlerinin çözümü Excel yardımıyla yapılmış ve değişkenler için kod değerleri hesaplanmıştır. Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.5 kullanılarak her bir parametre için elde edilen kod değerleri gerçek değerlere dönüştürülmüş ve sorpsiyon için optimum koşullar hesaplanmıştır. Her bir analit için optimize edilmiş sorpsiyon koşulları Tablo 3.6’ da verilmiştir.

Tablo 3. 6: Sorpsiyon parametrelerine ait optimum deneysel koşullar.

	Sm(III)		Eu(III)		Tb(III)		Ho(III)		Yb(III)		Lu(III)	
	X _{kod}	X _{gerçek}	X _{kod}	X _{gerçek}	X _{kod}	X _{gerçek}	X _{kod}	X _{gerçek}	X _{kod}	X _{gerçek}	X _{kod}	X _{gerçek}
X ₁ : Sorbent kütlesi (mg)	-0,2	18,3	-0,2	18,2	0,0	19,5	-0,6	14,0	-0,5	14,8	-1,0	10,3
X ₂ : Sorpsiyon süresi (s)	-0,1	57,2	-0,9	34,4	0,0	60,0	0,9	87,8	-0,2	54,7	-0,9	33,4
X ₃ : Analit başlangıç derişimi (ppb)	0,6	20,6	0,3	18,4	-1,0	5,3	-0,6	8,7	-0,4	10,8	-0,1	13,6

Geliştirilen yöntemde, hedef analit iyonlarının elüsyonunda etkili olan elüsyon süresi, elüent derişimi ve elüent hacmi parametrelerinin optimizasyonu BBD yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Standart BBD prosedürü izlenerek, Tablo 2.14’de verilen 15 deney gerçekleştirilmiş ve deney sonucunda hedef analitler için elde analit derişimleri ve Eşitlik 2.3 kullanılarak hesaplanan % elüsyon verimleri Tablo 3.7’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde elüsyon yüzdelerinin; Sm(III) için % 23,16–91,91 aralığında, Eu(III) için, % 0,01–73,16 aralığında, Tb(III) için, % 0,01–73,37 aralığında, Ho(III) için, % 31,90–102,81 aralığında, Yb(III) için %51,75–109,33 aralığında ve Lu(III) için %29,57–97,15 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen elüsyon verimleri Eşitlik 2.4 kullanılarak yanıt değerlerine (y) dönüştürülmüş ve Tablo 3.7 ‘de verilmiştir.

Tablo 3. 7: Elüsyon BBD ait deney sonuçları ve yanıt değerleri.

Deney No	Sm (III)			Eu(III)			Tb(III)			Ho(III)			Yb(III)			Lu(III)								
	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% Geri kazanım (y)	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% Geri kazanım (y)	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% Geri kazanım (y)	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% Geri kazanım (y)	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% Geri kazanım (y)	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% Geri kazanım (y)						
1	15,00	3,47	23,16	0,0130	15,00	3,02	20,12	0,0125	15,00	0,00	0,01	0,0100	15,00	5,84	38,94	0,0164	15,00	10,91	72,76	0,0367	15,00	4,70	31,36	0,0146
2	15,00	9,94	66,27	0,0296	15,00	9,88	65,85	0,0293	15,00	4,49	29,90	0,0143	15,00	11,32	75,46	0,0407	15,00	15,01	100,10	10,0394	15,00	8,70	58,00	0,0238
3	15,00	5,28	35,20	0,0154	15,00	0,00	0,01	0,0100	15,00	0,00	0,01	0,0100	15,00	4,79	31,90	0,0147	15,00	7,76	51,75	0,0207	15,00	5,18	34,53	0,0153
4	15,00	13,79	91,91	0,1237	15,00	10,97	73,16	0,0373	15,00	11,00	73,37	0,0375	15,00	15,42	102,81	0,3553	15,00	14,37	95,81	0,2385	15,00	14,57	97,15	0,3507
5	15,00	6,07	40,45	0,0168	15,00	5,68	37,87	0,0161	15,00	4,14	27,62	0,0138	15,00	6,61	44,10	0,0179	15,00	11,85	78,97	0,0476	15,00	6,19	41,28	0,0170
6	15,00	9,13	60,84	0,0255	15,00	9,69	64,59	0,0282	15,00	9,37	62,45	0,0266	15,00	11,41	76,04	0,0417	15,00	16,40	109,33	0,1072	15,00	9,81	65,41	0,0289
7	15,00	9,47	63,11	0,0271	15,00	3,17	21,15	0,0127	15,00	0,00	0,02	0,0100	15,00	10,00	66,67	0,0300	15,00	14,53	96,87	0,3194	15,00	8,80	58,66	0,0242
8	15,00	6,73	44,87	0,0181	15,00	0,00	0,02	0,0100	15,00	0,00	0,02	0,0100	15,00	8,37	55,79	0,0226	15,00	12,08	80,51	0,0513	15,00	6,74	44,92	0,0182
9	15,00	5,09	33,95	0,0151	15,00	3,26	21,74	0,0128	15,00	1,19	7,93	0,0109	15,00	5,83	38,89	0,0164	15,00	9,80	65,33	0,0288	15,00	4,44	29,57	0,0142
10	15,00	9,15	61,03	0,0257	15,00	4,76	31,71	0,0146	15,00	6,14	40,94	0,0169	15,00	9,39	62,61	0,0267	15,00	14,24	94,97	0,1987	15,00	9,40	62,66	0,0268
11	15,00	8,78	58,53	0,0241	15,00	4,53	30,22	0,0143	15,00	0,00	0,02	0,0100	15,00	12,49	83,24	0,0597	15,00	16,26	108,37	0,1195	15,00	8,00	53,34	0,0214
12	15,00	8,70	58,00	0,0238	15,00	2,10	14,02	0,0116	15,00	0,73	4,87	0,0105	15,00	12,68	84,56	0,0648	15,00	14,73	98,20	0,5568	15,00	11,21	74,76	0,0396
13	15,00	8,48	56,53	0,0230	15,00	5,23	34,88	0,0154	15,00	4,07	27,10	0,0137	15,00	11,76	78,43	0,0464	15,00	16,23	108,22	0,1216	15,00	8,67	57,79	0,0237
14	15,00	9,01	60,05	0,0250	15,00	4,17	27,77	0,0138	15,00	2,70	18,01	0,0122	15,00	11,70	78,00	0,0455	15,00	14,33	95,54	0,2242	15,00	9,40	62,69	0,0268
15	15,00	4,62	30,81	0,0145	15,00	0,00	0,01	0,0100	15,00	0,00	0,01	0,0100	15,00	6,56	43,76	0,0178	15,00	14,61	97,37	0,3808	15,00	5,55	36,99	0,0159

Standart BBD prosedürü ile X_1 (elüsyon süresi), X_2 (elüent derişimi), X_3 (elüent hacmi) değişkenlerinin yer aldığı 2. dereceden 3 bilinmeyenli denklemler oluşturulmuş ve her bir değişkene göre ayrı ayrı türevleri alınarak sıfıra eşitlenmiştir. Hedef analitlerin herbiri için elde edilen denklemler ve türevleri Tablo 3.8’ de verilmiştir.

Tablo 3. 8: Elüsyon parametrelerine ait y denklemleri ve türevleri.

Sm(III)
$y = 0,02083 + 0,01558x_1 + 0,01333x_2 + 0,00126x_3 + 0,01216x_1^2 + 0,01245x_2^2 - 0,0111x_3^2 + 0,0229x_1x_2 - 0,00443x_1x_3 - 0,00271x_2x_3$
$\partial_y/\partial_{x_1} = 0,01558 + 0,02432x_1 + 0,02290x_2 - 0,00443x_3 = 0$
$\partial_y/\partial_{x_2} = 0,01333 + 0,02490x_2 + 0,02290x_1 - 0,00271x_3 = 0$
$\partial_y/\partial_{x_3} = 0,00126 - 0,02219x_3 - 0,00443x_1 - 0,00271x_2 = 0$
Eu(III)
$y = 0,01307 + 0,00669x_1 + 0,00058x_2 - 0,00289x_3 + 0,00630x_1^2 + 0,00289x_2^2 - 0,00262x_3^2 + 0,00262x_1x_2 - 0,00371x_1x_3 - 0,00114x_2x_3$
$\partial_y/\partial_{x_1} = 0,00669 + 0,01261x_1 + 0,00262x_2 - 0,00371x_3 = 0$
$\partial_y/\partial_{x_2} = 0,00058 + 0,00579x_2 + 0,00262x_1 - 0,00114x_3 = 0$
$\partial_y/\partial_{x_3} = -0,00289 - 0,00523x_3 - 0,00371x_1 - 0,00114x_2 = 0$
Tb(III)
$y = 0,01197 + 0,00558x_1 + 0,003773x_2 - 0,00347x_3 + 0,00451x_1^2 + 0,00147x_2^2 - 0,00137x_3^2 + 0,00582x_1x_2 - 0,00320x_1x_3 - 0,00139x_2x_3$
$\partial_y/\partial_{x_1} = 0,00558 + 0,00902x_1 + 0,00582x_2 - 0,00320x_3 = 0$
$\partial_y/\partial_{x_2} = 0,00373 + 0,00295x_2 + 0,00582x_1 - 0,00139x_3 = 0$
$\partial_y/\partial_{x_3} = -0,00347 - 0,00274x_3 - 0,00320x_1 - 0,00139x_2 = 0$
Ho(III)
$y = 0,03653 + 0,04768x_1 + 0,04104x_2 + 0,00929x_3 + 0,02820x_1^2 + 0,04203x_2^2 - 0,03667x_3^2 + 0,07905x_1x_2 - 0,00781x_1x_3 - 0,00132x_2x_3$
$\partial_y/\partial_{x_1} = 0,04768 + 0,05641x_1 + 0,07905x_2 - 0,00781x_3 = 0$
$\partial_y/\partial_{x_2} = 0,04104 + 0,08406x_2 + 0,07905x_1 - 0,00132x_3 = 0$
$\partial_y/\partial_{x_3} = 0,00929 - 0,07335x_3 - 0,00781x_1 - 0,00132x_2 = 0$
Yb(III)
$y = 0,2422 + 1,2515x_1 - 1,1512x_2 - 0,0831x_3 + 1,1235x_1^2 + 1,2181x_2^2 - 1,2344x_3^2 - 2,4462x_1x_2 - 0,0819x_1x_3 + 0,0669x_2x_3$
$\partial_y/\partial_{x_1} = 1,2515 + 2,2470x_1 - 2,4462x_2 - 0,0819x_3 = 0$
$\partial_y/\partial_{x_2} = -1,1512 + 2,4362x_2 - 2,4462x_1 + 0,0669x_3 = 0$
$\partial_y/\partial_{x_3} = 0,0831 - 2,4688x_3 - 0,0819x_1 + 0,0669x_2 = 0$
Lu(III)
$y = 0,02212 + 0,04381x_1 + 0,04480x_2 + 0,00206x_3 + 0,03776x_1^2 + 0,04120x_2^2 - 0,03781x_3^2 + 0,08155x_1x_2 - 0,00448x_1x_3 + 0,00140x_2x_3$
$\partial_y/\partial_{x_1} = 0,04381 + 0,07553x_1 + 0,08155x_2 - 0,00448x_3 = 0$
$\partial_y/\partial_{x_2} = 0,04480 + 0,08240x_2 + 0,08155x_1 + 0,00140x_3 = 0$
$\partial_y/\partial_{x_3} = 0,00206 - 0,07563x_3 - 0,00448x_1 + 0,00140x_2 = 0$

Elde edilen türev denklemlerinin çözümü Excel yardımıyla yapılmış ve incelenen parametreler için kod değerleri elde edilmiştir. Eşitlik 2.5 kullanılarak kod değerleri gerçek değerlere dönüştürülmüş ve sonuçlar Tablo 3.9’ da sunulmuştur.

Tablo 3. 9: Elüsyon parametrelerine ait optimum deneysel koşullar.

	Sm(III)		Eu(III)		Tb(III)		Ho(III)		Yb(III)		Lu(III)	
	X _{kod}	X _{gerçek}	X _{kod}	X _{gerçek}	X _{kod}	X _{gerçek}	X _{kod}	X _{gerçek}	X _{kod}	X _{gerçek}	X _{kod}	X _{gerçek}
X ₁ :Elüsyon süresi (s)	-0,9	33,0	-0,6	41,8	-0,6	40,6	0,5	74,2	0,5	73,6	-0,1	56,1
X ₂ :Elüent derişimi (mol/L)	0,3	1,2	0,1	1,1	-0,2	0,9	-0,9	0,5	0,9	1,5	-0,4	0,8
X ₃ :Elüent hacmi (mL)	0,2	5,4	-0,2	4,7	-0,4	4,2	0,1	5,2	0,0	5,1	0,0	5,1

Geliştirilen yöntemde, Tablo 3.6 ve Tablo 3.9’da hedef analitlerin bireysel olarak ayrılması ve önderiştirilmesi için sorpsiyon ve elüsyon basamaklarında kullanılacak optimum çalışma koşullarını ifade etmektedir. Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) analitlerinin eş zamanlı olarak ayrılması ve önderiştirilmesinde, deneysel veriler gözetilerek belirlenen çalışma koşulları Tablo 3.10’ da sunulmuştur.

Tablo 3. 10: Sorpsiyon ve elüsyon BBD ile belirlenen optimum deneysel koşullar.

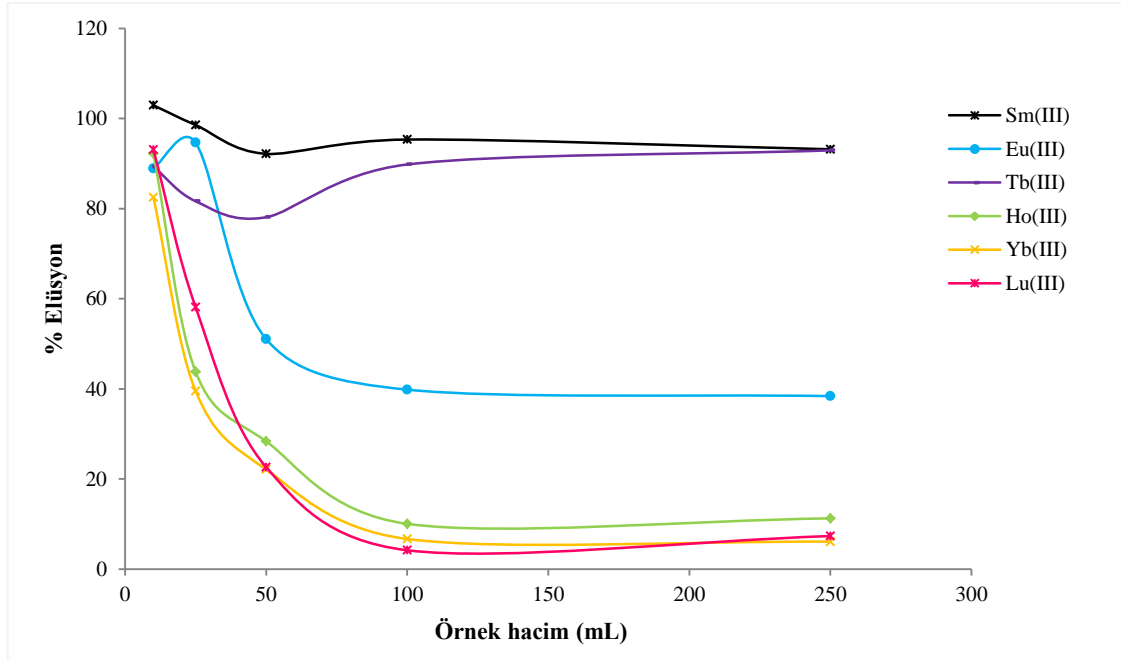
Sorpsiyon Parametreleri		Elüsyon Parametreleri	
X ₁ : Sorbent kütlesi (mg)	15,0	X ₁ : Elüsyon süresi (s)	74,1
X ₂ : Sorpsiyon süresi (s)	50,0	X ₂ : Elüent derişimi (mol/L)	1,2
X ₃ : Analit başlangıç derişimi (ppb)	15,0	X ₃ : Elüent hacmi (mL)	5,4

3.2.5 Örnek Hacim Çalışması

Sorbentin yüzey özelliklerini kaybetmeden kantitatif ayırma ve önderiştirme yapılabilmesi, uygulanan örnek hacmi ile ilişkilidir. Analizi gerçekleştirilebilecek örnek hacmi, önderiştirme katsayısının belirlenmesinde de rol aldığı için önemli bir parametredir. Fe₃O₄@EBT ile ayırma ve önderiştirilmesi gerçekleştirilen NTE’nin uygun miktarını içeren 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL ve 250 mL hacimlerdeki standart çözeltiler ile optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo 3.11’de sunulmuş ve Şekil 3.12’de grafiğe dönüştürülmüştür.

Tablo 3. 11: Örnek hacim çalışmasına ait % geri kazanım değerleri.

Örnek hacmi (mL)	% Geri kazanım					
	Sm(III)	Eu(III)	Tb(III)	Ho(III)	Yb(III)	Lu(III)
10	102,95±1,85	88,93±9,00	89,34±6,88	92,21±17,79	82,54±13,38	93,12±2,20
25	98,56±13,03	94,62±10,41	81,64±10,48	43,78±18,41	39,53±12,50	58,12±17,95
50	92,17±1,86	51,04±0,30	78,10±7,69	28,36±1,56	22,42±2,42	22,64±0,33
100	95,34±14,81	39,84±0,22	89,80±1,57	10,06±5,11	6,79±1,73	4,19±1,13
250	93,18±0,98	38,40±0,10	92,93±1,04	11,27±6,67	6,19±0,26	7,35±1,51



Şekil 3. 12: Örnek hacminin elüsyon verimi üzerine etkisi.

Tablo 3.11 ve Şekil 3.12 değerlendirildiğinde, Sm(III) ve Tb(III) için 250 mL örnek hacmine kadar tatmin edici % geri kazanım değerlerinin elde edilebildiği görülmektedir. Eu(III) açısından değerlendirme yapıldığında ise 25 mL üzerindeki hacimlerde, % geri kazanım değerlerinin %50'nin altına indiği görülmektedir. Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) analitleri için ise 10 mL örnek hacminden daha büyük uygulamalarda % geri kazanımların ciddi oranda azaldığı tespit edilmiştir. Genel bir değerlendirme yapıldığında, Sm(III) ve Tb(III) için 250 mL, Eu(III) için 25 mL, Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) için 10 mL hacimde çalışılabileceği belirlenmiştir. Denemelerden elde edilen % geri kazanım sonuçları ile belirlenen optimum elüent hacmi kullanılarak, çalışılan her bir analitin önderiştirme katsayıları Eşitlik 2.6 kullanılarak hesaplanmıştır. Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) için elde edilen önderiştirme katsayıları Tablo 3.12' de sunulmuştur.

Tablo 3. 12: Analitler için belirlenen örnek hacimleri ve önderiştirme katsayıları.

	Örnek hacmi (mL)	Elüent hacmi (mL)	Önderiştirme katsayısı
Sm(III)	250	5,4	46,30
Eu(III)	25	5,4	4,63
Tb(III)	250	5,4	46,30
Ho(III)	10	5,4	1,85
Yb(III)	10	5,4	1,85
Lu(III)	10	5,4	1,85

Mevcut durumda, elde edilen önderiştirme katsayılarının Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) analitleri için oldukça küçük olduğu değerlendirilmekte birlikte, Sm(III), Eu(III) ve Tb(III) için tatmin edici sonuçlara ulaşıldığı düşünülmektedir.

3.2.6 Yabancı İyon Etkisi Çalışması

Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) hedef analitlerinin Fe₃O₄@EBT kullanılarak ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, örnek çözeltilerinde bulunabilecek bazı anyon ve katyonların, analitlerin sorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bilinen miktarda analit iyonlarını içeren standart çözeltiler üzerine çeşitli derişimlerde yabancı iyon ilave edilmiş ve çözeltilerin analizi belirlenen çalışma koşullarında gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, potansiyel girişimcilerin varlığında hedef analit iyonları için geri kazanım yüzdesini %10'dan fazla etkileyen girişimci iyon derişimi belirlenmiş ve Eşitlik 2.7 ile tolerans limitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.13'de sunulmuştur.

Tablo 3. 13: Analitler için belirlenen tolerans limitleri.

Yabancı İyon	Tolerans Limiti					
	Sm(III)	Eu(III)	Tb(III)	Ho(III)	Yb(III)	Lu(III)
SO ₄ ²⁻	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Na ⁺	1000	1000	1000	1000	1000	1000
NO ₃ ⁻	2500	2500	2500	2500	2500	2500
Mg ²⁺	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Ca ²⁺	1000	1000	1000	1000	1000	1000
HCO ₃ ⁻	1000	1000	1000	1000	1000	-
Zn ²⁺	500	500	500	500	500	500

Çalışma sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde, NO_3^- iyonunun hedef analitlerin ayrılması ve önderiştirilmesinde 2500 kat derişime kadar etkili olmadığı belirlenmiştir. SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ve HCO_3^- iyonları için ise tüm hedef analitlerin tamamında 1000 kat tolerans limitine sahip olduğu görülmüştür. Deney sonuçlarına göre girişimci iyon olarak test edilen Zn^{2+} için 500 kat tolerans limiti elde edilmiştir. Diğer girişimci iyonlara kıyasla Zn^{2+} için elde edilen tolerans limitinin düşük olmasının sebebinin sahip olduğu d orbitalleri olduğu düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) iyonlarının $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{EBT}$ kullanılarak ayrılması ve önderiştirilmesinin, yabancı iyonlardan etkilenmeden, yüksek seçicilikle gerçekleştirilebileceği görülmüştür.

3.2.7 Sorbent Kapasite Çalışması

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{EBT}$ sorbentinin Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) iyonları için sorbentin kapasitesinin belirlendiği çalışmada elde edilen sonuçlar Tablo 3.14' de verilmiştir.

Tablo 3. 14: Çalışılan analitlerin sorbent kapasite değerleri.

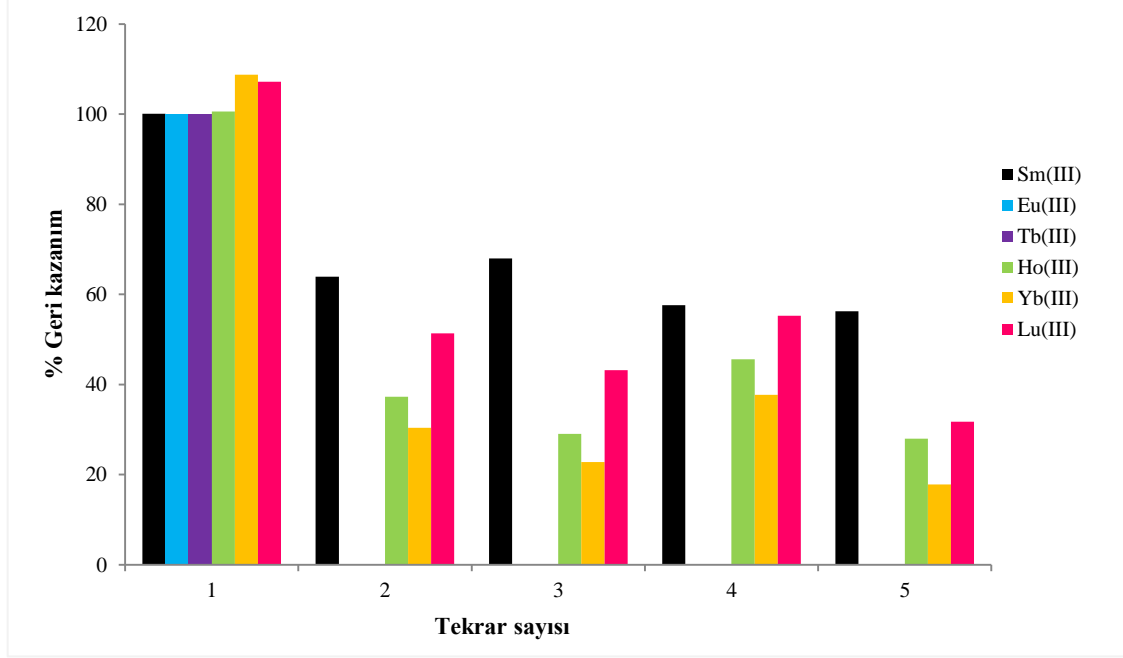
Metal İyonu	Kapasite	
	μg metal iyonu/ g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{EBT}$	mmol metal iyonu/ g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{EBT}$
Sm(III)	131,38	0,87
Eu(III)	146,40	0,96
Tb(III)	128,23	0,74
Ho(III)	111,31	0,67
Yb(III)	173,82	1,00
Lu(III)	148,25	0,85

Sorbent kapasitesi, her analit için $\mu\text{g}/\text{g}$ Fe_3O_4 ve mmol/g Fe_3O_4 cinsinden verilmiştir. Buna göre hedef analit iyonları için sorbent kapasitesinin $\mu\text{g}/\text{g}$ Fe_3O_4 cinsinden $\text{Yb(III)}>\text{Lu(III)}>\text{Eu(III)}>\text{Sm(III)}>\text{Tb(III)}>\text{Ho(III)}$ şeklinde sıralandığı belirlenmiştir.

3.2.8 Tekrar Kullanılabilirlik Çalışması

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{EBT}$ sorbenti ile geliştirilen ayırma ve önderiştirme yöntemi kapsamında, sorbentin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla optimum çalışma koşullarında art arda 5 kez sorpsiyon-elüsyon çevrimi denemeleri gerçekleştirilmiştir. Aynı sorbent ile yapılan ayırma ve önderiştirme yöntemi sonrasında metal tayinleri gerçekleştirilmiş ve

Eşitlik 2.2 ile geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) analitleri için elde edilen % geri kazanım sonuçları tekrar sayısına karşı grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 3.13’de verilmiştir.



Şekil 3. 13: Tekrar kullanım sayısına karşı % geri kazanım değerleri grafiği.

$Fe_3O_4@EBT$ sorbentinin tekrar kullanılabilirliğinin test edilmesi için gerçekleştirilen çalışma sonuçları incelendiğinde, hedef analitlerin kantitatif olarak eş zamanlı ayırma ve önderiştirilmesinin yalnızca sorbentin tek sefer kullanılmasıyla mümkün olduğu değerlendirilmektedir. Aynı sorbentin, 2 veya daha fazla kullanıldığı durumlarda Eu(III) ve Tb(III) iyonlarının $Fe_3O_4@EBT$ yüzeyine tutunmadığı görülmektedir. Diğer yandan, sorbentin tekrar kullanıldığı durumlarda, Sm(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) iyonları için sorpsiyon yüzdesinin sırasıyla %68, %46, %38 ve %55 değerinden daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar, Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) iyonlarının eş zamanlı ayırma ve önderiştirme işlemi yapıldığında, sorbentin tekrar kullanılamayacağını göstermiştir.

3.2.9 Geliştirilen Yöntemin Validasyonu

3.2.9.1 Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırı (LOQ) Belirlenmesi

Tez kapsamında geliştirilen yöntemde hedef analitler için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırının belirlenmesi amacıyla, optimum çalışma koşullarında analizi gerçekleştirilmiş kör çözeltilerin sinyallerinden yararlanılmıştır. Elde edilen veriler ile Eşitlik 2.9 kullanılarak gözlenebilme sınırı (LOD) ve Eşitlik 2.10 kullanılarak tayin sınırı (LOQ) hesaplamaları yapılmıştır. Yönteme ait LOD ve LOQ değerleri Tablo 3.15’de yer almaktadır.

Tablo 3. 15: Geliştirilen yöntemin LOD ve LOQ değerleri.

Metal İyonu	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
Sm(III)	0,05	0,16
Eu(III)	0,38	1,26
Tb(III)	1,83	6,10
Ho(III)	0,43	1,42
Yb(III)	0,10	0,33
Lu(III)	0,95	3,17

3.2.9.2 Doğruluk ve Kesinlik Çalışması

Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) iyonlarının ayırma ve önderiştirilmesi için geliştirilen yöntemin doğruluk ve kesinliğinin belirlenmesi amacıyla Tablo 2.4’de yer alan tuzlardan hazırlanan standart çözeltiler kullanılarak optimum deneysel koşullarda (N=5) analizler gerçekleştirilmiştir. Standart çözeltilerin derişimleri referans alınarak hesaplanan % geri kazanım değerleri ve % bağıl standart sapma (% RSD) değerleri Tablo 3.16’da verilmiştir.

Tablo 3. 16: Doğruluk denemelerinin sonuçları.

Metal İyonu	Eklenen miktar (µg/L)	Bulunan miktar (µg/L)	% Geri Kazanım	% RSD
Sm(III)	15,00	15,27±1,88	101,64±4,55	4,47
Eu(III)	15,00	14,89±0,78	99,24±5,24	5,28
Tb(III)	15,00	15,73±1,57	104,76±4,85	4,63
Ho(III)	15,00	15,79±6,44	105,85±3,22	3,04
Yb(III)	15,00	15,03±0,18	100,22±1,18	1,18
Lu(III)	15,00	15,66±0,87	104,42±5,83	5,58

Geliştirilen yöntem için doğruluk, hedef analitler için elde edilen geri kazanım yüzdeleri üzerinden değerlendirilmiş ve tatmin edici sonuçlara ulaşıldığı belirlenmiştir. Yöntemin kesinliğinin ifadesinde ise % bağıl standart sapma kullanılmış ve % RSD değerlerinin Eu(III) ve Lu(III) haricindeki analitler için <math><5\%</math> olduğu görülmüştür. Eu(III) ve Lu(III) için ise %RSD değerlerinin sırasıyla %5,28 ve %5,58 olduğu belirlenmiştir.

Geliştirilen yöntemin uygulanabilirliğinin ifade edilmesi amacıyla High Purity Standards 100 ppm çoklu NTE standart referans maddesi kullanılarak optimum deneysel koşullarda ayırma ve önderiştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir (N=3). Yönteme ait geri kazanım değerleri Tablo 3.17’de verilmiştir.

Tablo 3. 17: Standart referans madde analizine ait sonuçlar.

Metal İyonu	Sertifika Değeri (µg/L)	Bulunan Değer (µg/L)	% Geri Kazanım	$ \mu-x $	$\frac{ts}{\sqrt{N}}$
Sm(III)	15,00	14,47±0,73	96,44	0,53	1,81
Eu(III)	15,00	14,36±0,58	95,74	0,64	1,44
Tb(III)	15,00	14,99±0,20	99,95	0,01	0,50
Ho(III)	15,00	14,37±0,26	95,79	0,63	0,64
Yb(III)	15,00	14,33±0,99	95,51	0,67	1,96
Lu(III)	15,00	14,78±0,85	98,53	0,22	2,11

Standart referans maddenin 3 tekrarlı analizi sonucunda elde edilen sonuçlar, Student t testi kullanılarak sertifika değerleri ile kıyaslanmıştır. Her bir analit için $|\mu-x|$ değerleri ve ts/\sqrt{N} değerleri, Sm(III) için 0,53-1,81; Eu(III) için 0,64-1,44; Tb(III) için 0,01-0,50; Ho(III) için 0,63-0,64; Yb(III) için 0,67-1,96 ve Lu(III) için 0,22-2,11 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde her bir analit için, $|\mu-x| < ts/\sqrt{N}$ eşitliğinin sağlandığı, deneysel olarak elde edilen sonuçların sertifika değerine yakın olduğu ve istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olmadığı, rastlantısal bir farktan dolayı olduğunu göstermektedir.

3.2.10 Gerçek Örnek Çalışması

Geliştirilen yöntemin uygulanabilirliğinin kanıtlanması amacıyla analit iyonu katılmış ve katılmamış çeşitli su ve toprak örneklerinde analizler gerçekleştirilmiştir. Üç tekrarlı olarak gerçekleştirilen analizlere ait sonuçlar ve geri kazanım yüzdeleri Tablo 3.18' de verilmiştir.

Tablo 3. 18: Gerçek örneklere ait sonuçlar

Eklenen (µg/L)	Örnek-1		Örnek-2		Örnek-3		Örnek-4		Örnek-5		Örnek-6	
	Bulunan (µg/L)	% Geri Kazanım	Bulunan (µg/L)	% Geri Kazanım	Bulunan (µg/L)	% Geri Kazanım	Bulunan (µg/L)	% Geri Kazanım	Bulunan (µg/L)	% Geri Kazanım	Bulunan (µg/L)	% Geri Kazanım
0,00	2,09±0,11	-	2,05±0,17	-	1,14±0,21	-	1,82±0,05	-	1,87±0,43	-	<LOD	-
10,00	12,98±0,23	108,82	12,78±1,06	107,29	11,58±0,20	104,44	12,01±0,65	101,94	11,96±1,51	100,91	10,43±0,29	104,27
0,00	0,73±0,07	-	1,29±0,01	-	1,4±0,04	-	0,95±0,07	-	0,51±0,10	-	<LOD	-
10,00	11,17±0,08	104,43	11,78±1,09	104,95	10,08±0,47	86,84	10,99±0,39	100,38	9,87±1,13	93,61	10,20±0,65	102,04
0,00	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	7,08±0,22	-
10,00	10,96±0,80	104,11	9,95±0,68	99,54	10,66±0,68	94,20	10,52±0,39	95,43	10,56±0,31	101,24	17,77±0,82	106,84
0,00	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-
10,00	9,84±0,55	98,40	10,77±0,66	107,67	8,95±0,96	89,49	10,46±0,39	104,60	8,20±1,32	81,95	10,26±0,36	102,61
0,00	0,21±0,08	-	0,11±0,02	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	0,44±0,12	-
10,00	10,68±0,50	104,77	10,42±0,18	103,06	9,90±0,08	98,88	10,59±0,48	105,09	8,85±0,77	88,54	10,78±0,72	103,37
0,00	1,47±0,21	-	1,31±0,06	-	1,25±0,23	-	1,51±0,22	-	1,44±0,04	-	1,21±0,06	-
10,00	11,60±1,30	101,37	12,08±1,27	107,66	9,62±0,55	83,68	12,20±0,57	106,84	11,75±0,95	103,09	12,09±1,37	108,76

Tablo 3. 18 (devam)

Eklenen (µg/L)	Örnek-7 Kaynak suyu		Örnek-8 Zemzem suyu		Örnek-9 Maden suyu		Örnek-10 Toprak-1		Örnek-11 Toprak-2	
	Bulunan (µg/L)	% Geri Kazanım	Bulunan (µg/L)	% Geri Kazanım	Bulunan (µg/L)	% Geri Kazanım	Bulunan (µg/L)	% Geri Kazanım	Bulunan (µg/L)	% Geri Kazanım
0,00	<LOD	-	<LOD	-	0,46±0,19	-	1,94±0,09	-	2,06±0,96	-
10,00	10,64±0,22	106,35	9,43±2,32	94,28	8,73±0,55	82,75	12,49±0,46	105,54	11,59±3,36	95,32
0,00	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-
10,00	9,52±0,31	95,25	10,39±0,26	103,92	10,08±0,59	99,60	8,70±0,98	86,66	9,86±0,44	98,62
0,00	8,86±0,23	-	11,28±0,31	-	<LOD	-	3,55±0,4	-	5,99±0,1	-
10,00	18,31±4,74	94,49	22,22±1,99	109,41	11,83±0,33	100,35	13,55±3,07	99,97	16,20±2,56	102,16
0,00	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	0,55±0,11	-	0,55±0,08	-
10,00	10,22±0,54	102,19	10,22±0,31	102,21	10,56±0,81	103,18	11,38±0,18	108,27	10,13±0,72	95,80
0,00	0,59±0,04	-	0,49±0,07	-	0,16±0,03	-	0,28±0,06	-	0,14±0,13	-
10,00	10,98±0,41	103,95	10,60±0,55	101,06	10,90±0,43	107,35	11,31±0,36	110,29	10,42±0,66	102,78
0,00	1,72±0,13	-	1,30±0,03	-	<LOD	-	1,23±0,26	-	0,96±0,15	-
10,00	12,55±0,25	108,33	12,05±1,25	107,49	11,51±1,94	105,96	9,72±0,42	84,87	9,97±1,12	90,07

Deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde, bilinen miktarda analit eklenmiş su örneklerinde % geri kazanım değerlerinin, Sm(III) için %82,75 ile 108,82 aralığında, Eu(III) için %86,84 ile %104,95 aralığında, Tb(III) için %94,20 ile %109,41 aralığında, Ho(III) için %81,95 ile %107,67 aralığında, Yb(III) için % 88,54 ile %107,35 aralığında ve Lu(III) için %83,68 ile %108,76 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Analit eklenmemiş su örneklerinin analizi sonucunda analit derişimlerinin; Sm(III) için $0,46 \pm 0,19 - 2,09 \pm 0,11$ $\mu\text{g/L}$; Eu(III) için $0,51 \pm 0,10 - 1,29 \pm 0,01$ $\mu\text{g/L}$; Tb(III) için $7,08 \pm 0,22 - 11,28 \pm 0,31$ $\mu\text{g/L}$; Yb(III) için $0,11 \pm 0,02 - 0,59 \pm 0,04$ $\mu\text{g/L}$ ve Lu(III) için $1,21 \pm 0,06 - 1,72 \pm 0,13$ $\mu\text{g/L}$ arasında olduğu gözlenmiştir. Ho(III) iyonu derişiminin tüm su örneklerinde gözlenebilme sınırının altında olduğu tespit edilmiştir.

Toprak örnekleri için bilinen miktarda analit katılmış ekstraktların analizi sonucunda, hedef analitlerin % geri kazanım sonuçlarının %84,87-%110,29 aralığında yer aldığı görülmüştür. Analit eklenmemiş örneklerin analiz sonucuna göre Toprak-1 ve Toprak-2 ekstraktlardaki analit derişimleri sırasıyla, Sm(III) için $1,94 \pm 0,09$ $\mu\text{g/L}$ ve $2,06 \pm 0,96$ $\mu\text{g/L}$; Tb(III) için $3,55 \pm 0,40$ $\mu\text{g/L}$ ve $5,99 \pm 0,10$ $\mu\text{g/L}$; Ho(III) için $0,55 \pm 0,11$ $\mu\text{g/L}$ ve $0,55 \pm 0,08$ $\mu\text{g/L}$; Yb(III) için $0,28 \pm 0,06$ $\mu\text{g/L}$ ve $0,14 \pm 0,13$ $\mu\text{g/L}$ ve Lu(III) için $1,23 \pm 0,26$ $\mu\text{g/L}$ ve $0,96 \pm 0,15$ $\mu\text{g/L}$ olarak ölçülmüştür. Eu(III) iyonu derişiminin toprak ekstraktları için gözlenebilme sınırının altında olduğu tespit edilmiştir.

Bilinen derişimde analit içeren örneklerin tatmin edici % geri kazanım değerleri, çalışılan gerçek örneklerin analizinde başarılı bir şekilde uygulanabileceğini kanıtlamaktadır.

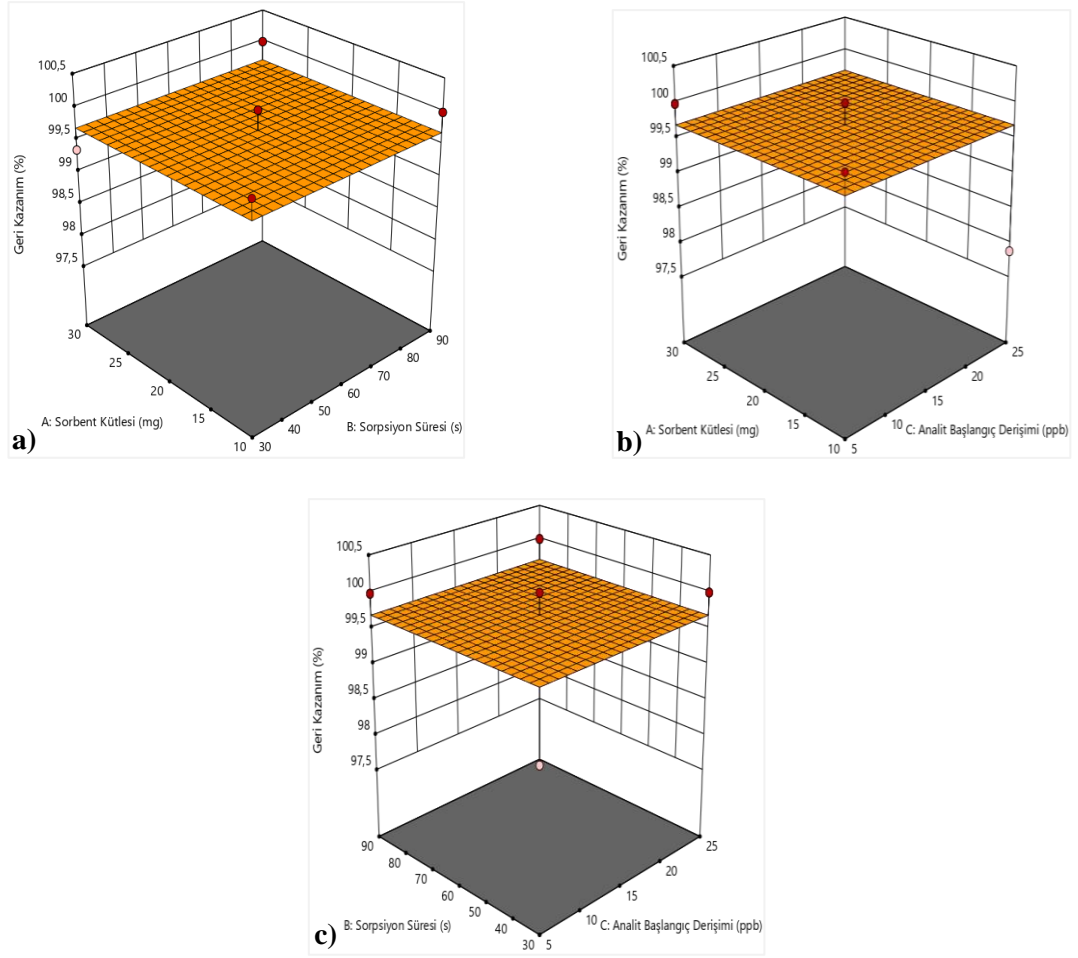
4. TARTIŞMA SONUÇ

“Eriokrom Siyahı-T ile Modifiye Fe₃O₄ Parçacıkları Kullanılarak Bazı Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılması ve Önderiştirilmesi” başlıklı tez çalışması kapsamında, çevresel örneklerden Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi için manyetit esaslı dispersif katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde, sorpsiyon ve elüsyon basamaklarının optimizasyonu Box-Behnken dizayn yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Nadir toprak elementlerinin ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla, Fe₃O₄ esaslı glikoz ve Eriokrom Siyahı-T kullanılarak Fe₃O₄@Glikoz@EBT ve Fe₃O₄@EBT sorbentleri hazırlanmıştır.
2. Sentezi gerçekleştirilen Fe₃O₄@Glikoz@EBT ve Fe₃O₄@EBT' nin karakterizasyonu FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş manyetit esaslı iki farklı sorbente ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, sorbentlerin yüzeylerinde fonksiyonel grupların tespit edilmesi ile modifikasyon işleminin başarılı olduğu kanıtlanmıştır. Yalnız Fe₃O₄, Fe₃O₄@EBT ve Fe₃O₄@Glikoz@EBT sorbentlerinin SEM görüntüleri ile yüzey morfolojileri incelenmiştir. Yalnız Fe₃O₄'ün nispeten temiz ve pürüzsüz olduğu SEM görüntüsünde, modifiye Fe₃O₄@Glikoz@EBT ve Fe₃O₄@EBT' nin küçük parçacıklarla pürüzlü hale geldiği tespit edilmiştir. Söz konusu pürüzlü yapı, sorbent yüzey alanının genişlediğini göstermekte ve bu farklılıklar, modifikasyonun başarılı bir şekilde yapıldığını kanıtlamaktadır.
3. Geliştirilen ayırma ve önderiştirme yöntemi için, modifiye Fe₃O₄@Glikoz@EBT ve Fe₃O₄@EBT sorbentleri ile Sc(III), Y(III), La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) ve Lu(III) iyonları için % geri kazanım sonuçları değerlendirilerek, çalışılabilecek en uygun analit iyonları belirlenmiştir. Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) ve Lu(III) için Fe₃O₄@Glikoz@EBT kullanılarak elde edilen sonuçlar sırasıyla %92,33, %94,05, %100,00, %93,32, %90,05, %87,83 ve %86,97 olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde, Fe₃O₄@EBT ile gerçekleştirilen denemelerde % sorpsiyon verimlerinin Sm(III) için %97,00, Eu(III) için %99,96, Tb(III) için

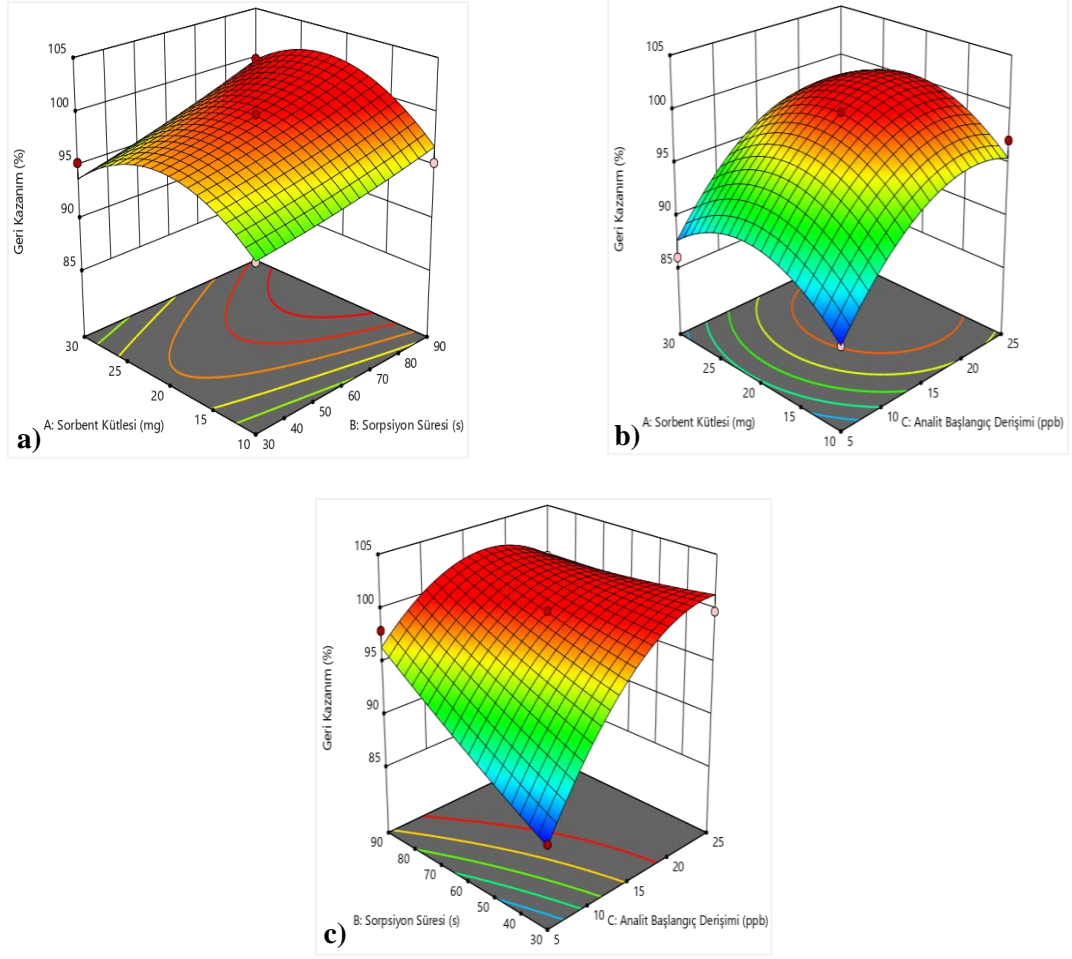
%86,32, Ho(III) için %99,79, Er(III) için %94,77, Yb(III) için %99,81 ve Lu(III) için %98,79 olduğu belirlenmiştir.

4. Geliştirilen yöntemin optimizasyon adımında ayırma ve önderiştirme üzerinde etkili olan parametreler için doğru çalışma aralıklarının belirlenebilmesi amacıyla çeşitli ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ilk olarak sorpsiyon süresinin belirlenmesi amacıyla 0,5 dk ve 120 dk arasında denemeler gerçekleştirilmiş ve hedef analitler için en uygun sürenin 1 dk olduğuna karar verilmiştir.
5. Geliştirilen yöntemde en yüksek sorpsiyon verimi ile kullanılacak en küçük sorbent kütlesi 20 mg olarak belirlenmiştir.
6. Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) ve Lu(III) analit iyonlarının $Fe_3O_4@EBT$ ile pH 3 ve pH 9 arasında pH denemeleri gerçekleştirilmiştir. Hedef analitler için en yüksek sorpsiyon verimi pH 5 ortamında elde edilmiş ve sonraki çalışmalar bu pH' da gerçekleştirilmiştir.
7. Sorbent yüzeyinden hedef analit iyonlarının elüsyonu için farklı asit çözeltileri ve kompleksleşme yeteneğine sahip reaktifler kullanılarak elüsyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda, $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ sorbenti için uygun elüentin HCl olmasına rağmen sadece Lu(III) analiti için kantitatif verime ulaşıldığı görülmektedir. $Fe_3O_4@EBT$ sorbenti için 0,5 M HCl çözeltisi kullanılarak hedef analitlerin tümü için kantitatif verime ulaşıldığı belirlenmiştir.
8. Hedef analit iyonlarının hazırlanan sorbentler kullanılarak ayrılması ve önderiştirilmesi için geliştirilen yönteme ait ön denemelerde, $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ üzerine tutunmuş analitlerin elüsyonunun kantitatif verimle gerçekleştirilemediği belirlenmiştir. Bu sebeple, $Fe_3O_4@Glikoz@EBT$ ile hedef analitler için ayırma ve önderiştirme yapılamayacağına karar verilmiş ve $Fe_3O_4@EBT$ kullanılarak yöntemin geliştirilmesine devam edilmiştir.
9. Geliştirilen yöntemde sorpsiyon basamağı için sorbent kütlesi (X_1), sorpsiyon süresi (X_2) ve analit başlangıç derişimi (X_3) değişkenlerinin optimizasyonu BBD prosedürü uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Analit iyonlarının eş zamanlı sorpsiyonu için belirlenen çalışma koşullarının sorbent kütlesi = 15 mg, sorpsiyon süresi= 50 s ve analit başlangıç derişimi= 15 ppb olduğu belirlenmiştir.
10. Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) analitlerinin her biri için, sorpsiyon parametrelerinin ikili etkileşimleri yüzey yanıt diyagramları (RSM) ile Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' da incelenmiştir.



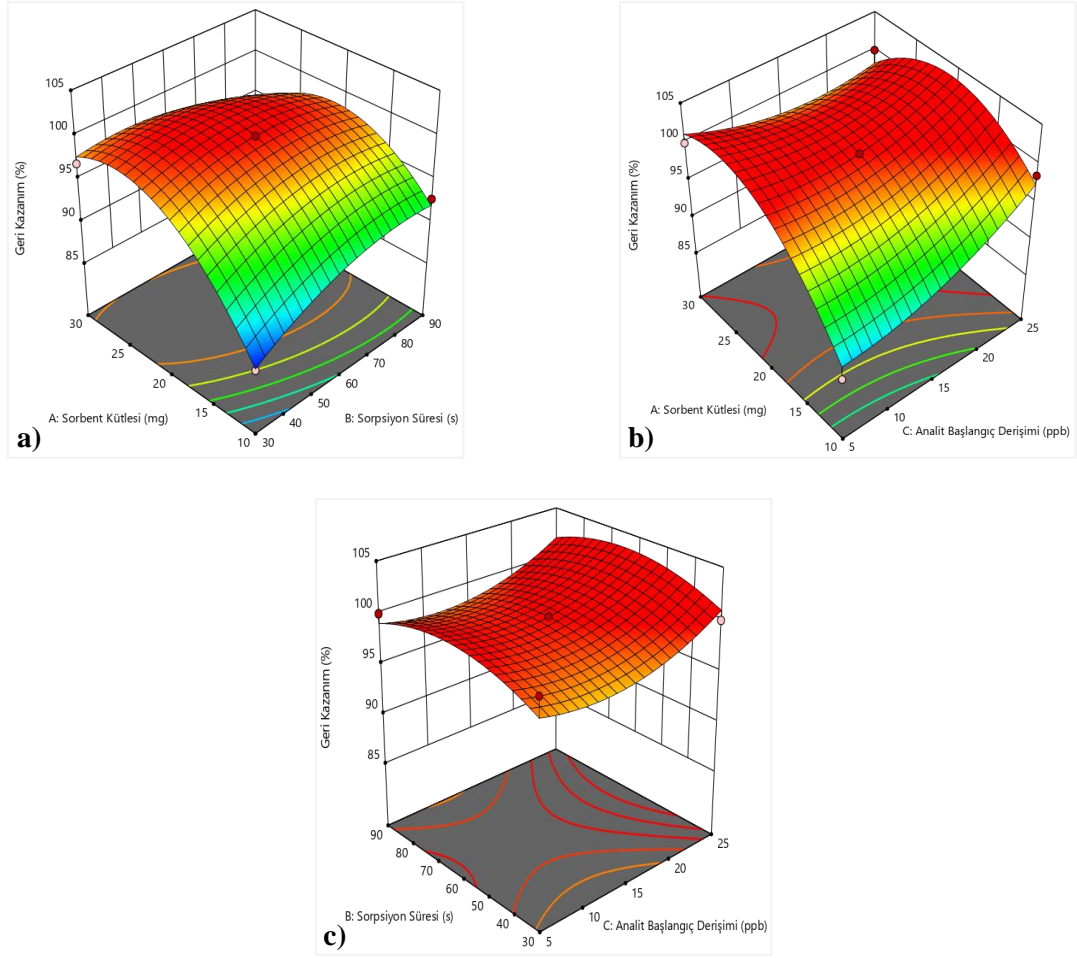
Şekil 4. 1: Sm(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a) Sorbent kütlesi-Sorpsiyon süresi etkileşimi b) Sorbent kütlesi-Analit başlangıç derişimi etkileşimi c) Sorpsiyon süresi-Analit başlangıç derişimi etkileşimi

Sm(III) iyonunun sorpsiyonunda Şekil 4. 1 (a) sorbent kütlesi-sorpsiyon süresi, Şekil 4. 1 (b) sorbent kütlesi-analit başlangıç derişimi ve Şekil 4. 1 (c) sorpsiyon süresi-analit başlangıç derişimi değişimleri incelendiğinde, deneysel sonuçlardan elde edilen % geri kazanım değerlerinin %95 ve üstü olması sebebiyle kantitatif verimin sağlandığı gözlenmektedir.



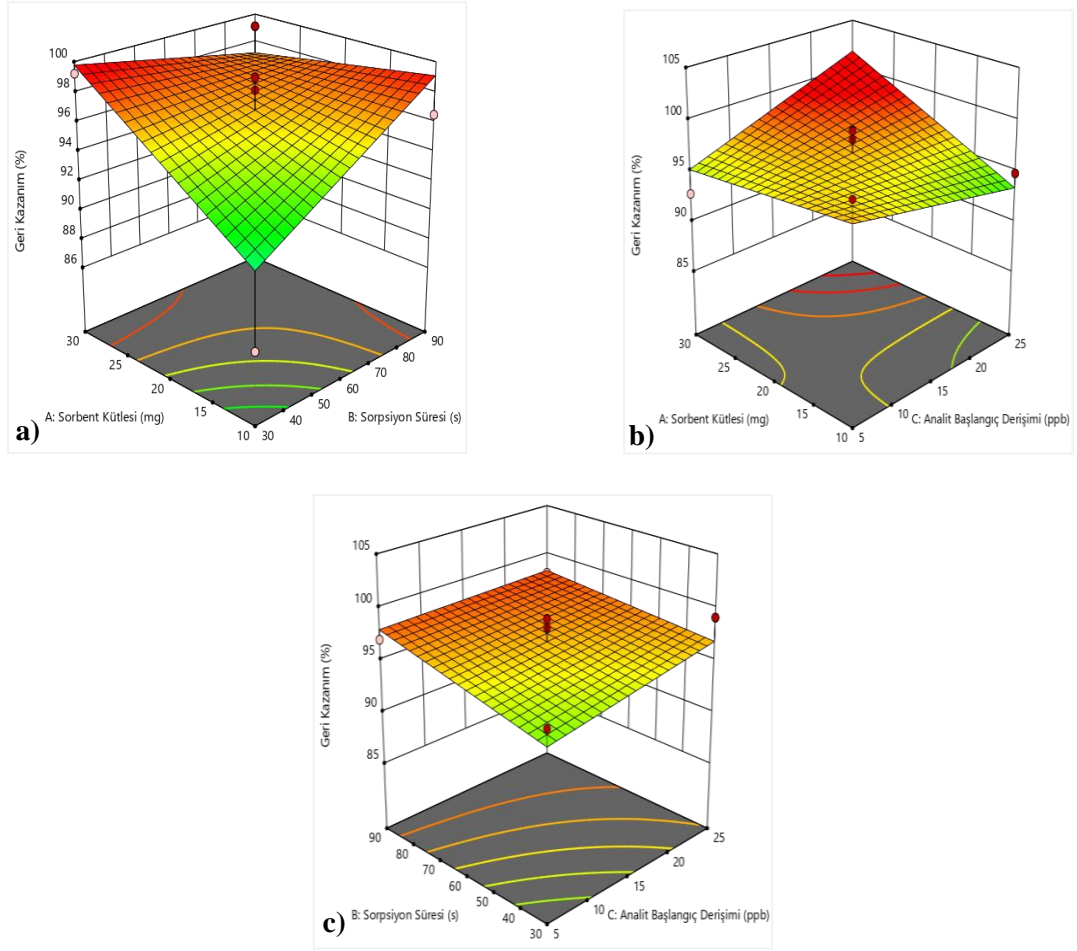
Şekil 4. 2: Eu(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a) Sorbent kütlesi-Sorpsiyon süresi etkileşimi b) Sorbent kütlesi-Analit başlangıç derişimi etkileşimi c) Sorpsiyon süresi-Analit başlangıç derişimi etkileşimi

Eu(III) iyonu için Şekil 4. 2 (a) grafiğinde yer alan, sorbent kütlesi-sorpsiyon süresi değişimi incelendiğinde, 20 mg sorbent kütlesi ile sorpsiyon süresi arttıkça sorpsiyon verimlerinin arttığı gözlenmektedir. Şekil 4. 2 (b) sorbent kütlesi-analit başlangıç derişimi grafiğinde, 10 ppb ve üzerindeki analit derişiminde sorbent kütlesi 15 mg'ın üzerinde olduğunda kantitatif geri kazanım sonuçları elde edilebilmektedir. Sorpsiyon süresi-analit başlangıç derişiminin yer aldığı Şekil 4. 2 (c) grafiğine bakıldığında, analit derişiminin 10 ppb ve üzerinde olduğu durumlarda sorpsiyon süresinin geri kazanım üzerinde çok fazla etkili olmadığı gözlemlenmektedir.



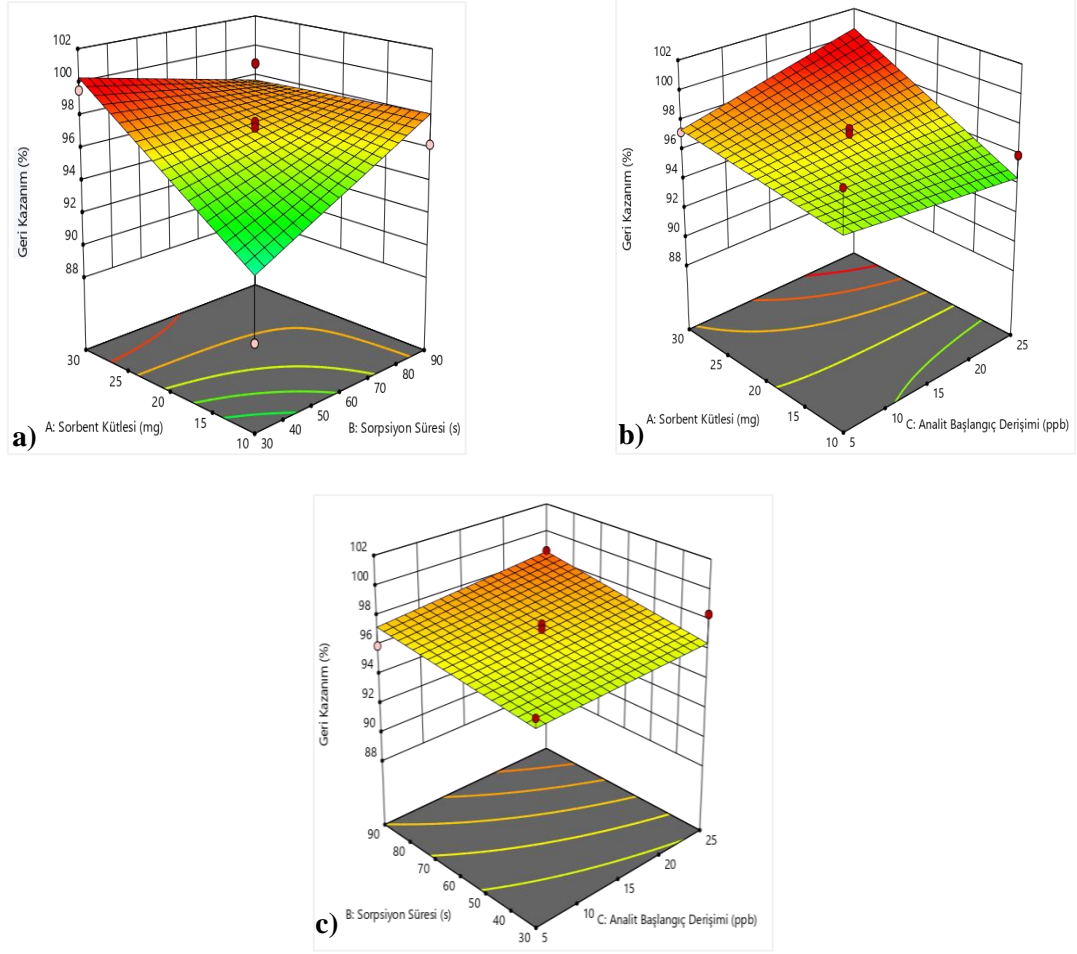
Şekil 4. 3: Tb(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a) Sorbent kütlesi-Sorpsiyon süresi etkileşimi b) Sorbent kütlesi-Analit başlangıç derişimi etkileşimi c) Sorpsiyon süresi-Analit başlangıç derişimi etkileşimi

Tb(III) iyonu için Şekil 4. 3 (a) sorbent kütlesi-sorpsiyon süresi değişimi grafiği incelendiğinde sorpsiyon süresinin yaklaşık 70 saniye ve üzerinde olduğu durumlarda ve sorbent kütlesinin 20 mg altında olduğu durumlarda sorpsiyon veriminde azalma meydana gelmektedir. Sorbent kütlesi-analit başlangıç derişimi değişiminin yer aldığı Şekil 4. 3 (b) sorbent kütlesi-analit başlangıç derişimi değişimi grafiği incelendiğinde sorbent kütlesi ve analit başlangıç derişiminin çalışılan aralıkta çok büyük bir etkiye sahip olmamakla birlikte analit başlangıç derişimi ve sorbent kütlesinin düşük olduğu durumda sorpsiyon verimlerinin azaldığı görülmektedir. Sorpsiyon süresi-analit başlangıç derişimi değişiminin yer aldığı Şekil 4. 3 (c) sorpsiyon süresi-analit başlangıç derişimi değişimi grafiğinde, sorpsiyon süresi-analit başlangıç derişimi etkisinin çalışılan aralıkta kritik bir etkisinin olmadığı gözlenmektedir.



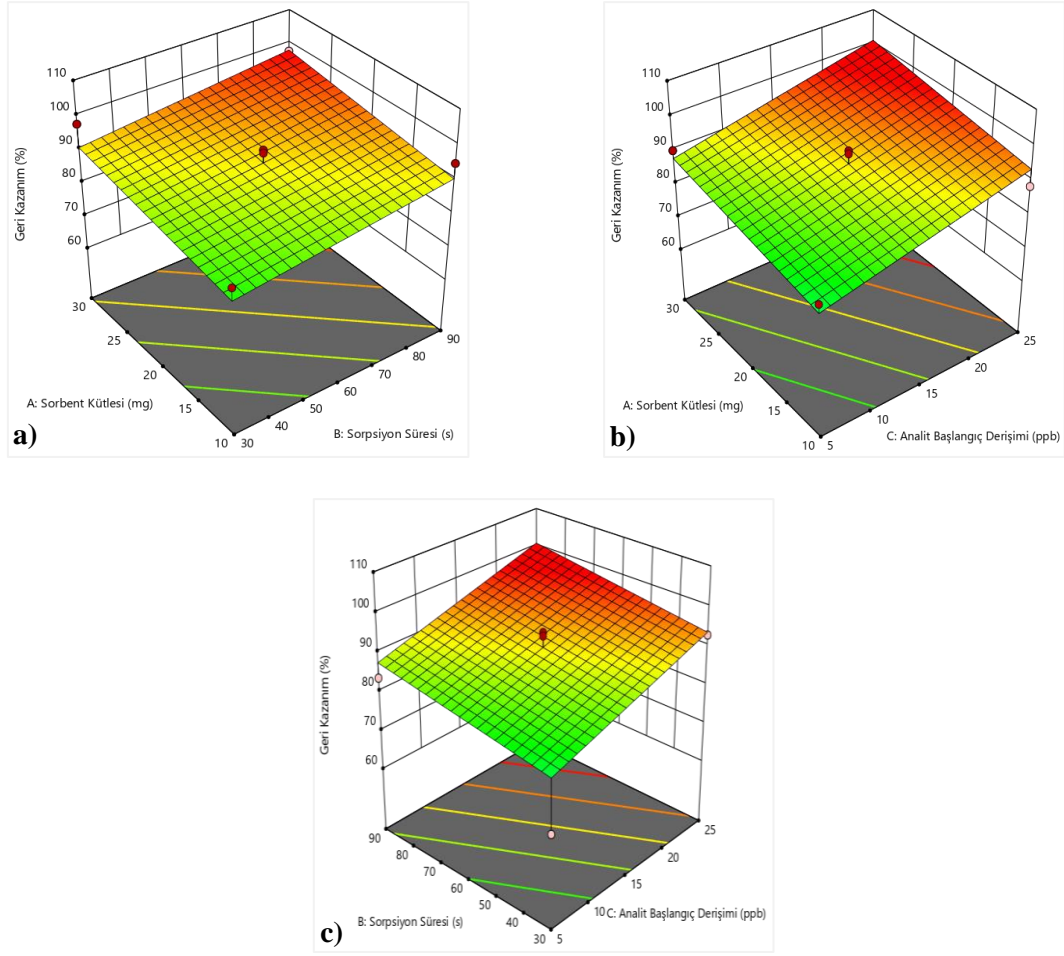
Şekil 4. 4: Ho(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a) Sorbent kütlesi-Sorpsiyon süresi etkileşimi b) Sorbent kütlesi-Analit başlangıç derişimi etkileşimi c) Sorpsiyon süresi-Analit başlangıç derişimi etkileşimi

Ho(III) iyonu için Şekil 4. 4 (a) sorbent kütlesi-sorpsiyon süresi, Şekil 4. 4 (b) sorbent kütlesi-analit başlangıç derişimi ve Şekil 4. 4 (c) grafiklerinde yer alan, sorpsiyon süresi-analit başlangıç derişimi ikili etkileşimleri incelendiğinde bu parametrelerinin % geri kazanım değerleri üzerinde çok büyük bir etkiye sahip olmadığı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte uzun temas süresi ve yüksek sorbent kütlesi kullanıldığında tatmin edici geri kazanım yüzdelerine ulaşıldığı belirlenmiştir.



Şekil 4. 5: Yb(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a) Sorbent kütlesi-Sorpsiyon süresi etkileşimi b) Sorbent kütlesi-Analit başlangıç derişimi etkileşimi c) Sorpsiyon süresi-Analit başlangıç derişimi etkileşimi

Yb(III) iyonu için Şekil 4. 5 (a) sorbent kütlesi-sorpsiyon süresi etkileşimi grafiği incelendiğinde, sorbent kütlesi ve sorpsiyon süresi azaldığında temas süresinin kısılmasından veya yeterli aktif yüzey olmaması sebebiyle sorpsiyon verimi düşmektedir. Sorpsiyon verimi üzerinde, Şekil 4. 5 (b) sorbent kütlesi-analit başlangıç derişimi etkileşimi ve Şekil 4. 5 (c) sorpsiyon süresi-analit başlangıç derişimi etkileşimi grafiklerinde yer alan etkilerin çok fazla olmadığı görülmektedir.



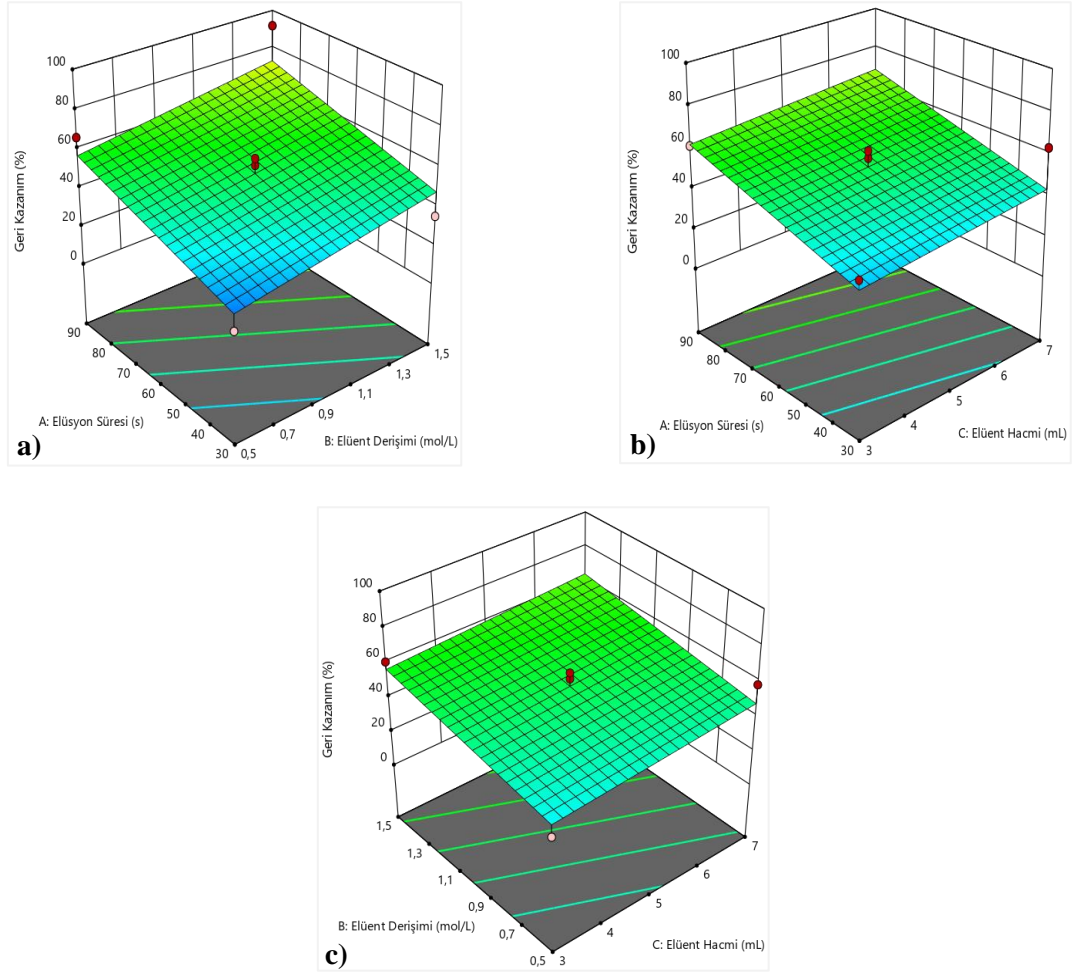
Şekil 4. 6: Lu(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a) Sorbent kütlesi-Sorpsiyon süresi etkileşimi b) Sorbent kütlesi-Analit başlangıç derişimi etkileşimi c) Sorpsiyon süresi-Analit başlangıç derişimi etkileşimi

Lu(III) iyonunun, Şekil 4. 6 (a) sorbent kütlesi-sorpsiyon süresi etkileşimi incelendiğinde, düşük sorbent kütlesinde ve analit çözeltisinin sorbent ile temas süresinin kısa olması durumunda sorpsiyon verimi düşmüştür. Şekil 4. 6 (b) sorbent kütlesi-analit başlangıç derişimi ikili etkileşimim incelendiğinde sorbent kütlesinin 20 mg altında ve analit başlangıç derişiminin 10 ppb altında olduğu durumda sorpsiyon veriminin düşük olduğu, sorbent kütlesinin düşük ve analit başlangıç derişiminin yüksek olduğu durumda sorpsiyon veriminin yükseldiği gözlemlenmektedir. Şekil 4. 6 (c) sorpsiyon süresi-analit başlangıç derişimi parametrelerinin ikili etkileşimleri incelendiğinde, çalışma aralıklarından alt sınırlara yaklaşıldığında (sorpsiyon süresinin 50 s ve altında, analit başlangıç derişiminin 10 ppb ve altında olduğu durumda) sorpsiyon verimi düşmektedir.

11. Elüsyon basamağının optimizasyonunda, elüsyon süresi (X_1), elüent derişimi (X_2) ve elüent hacmi (X_3) parametreleri değişken olarak seçilmiştir. BBD prosedürü

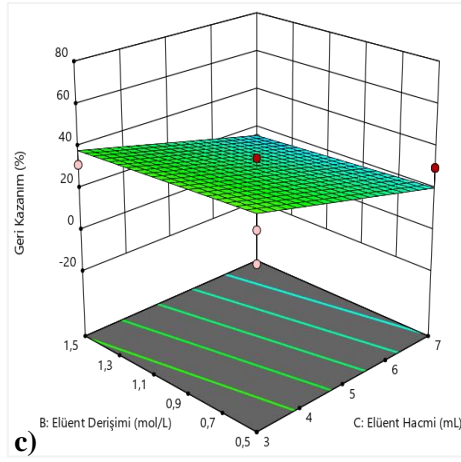
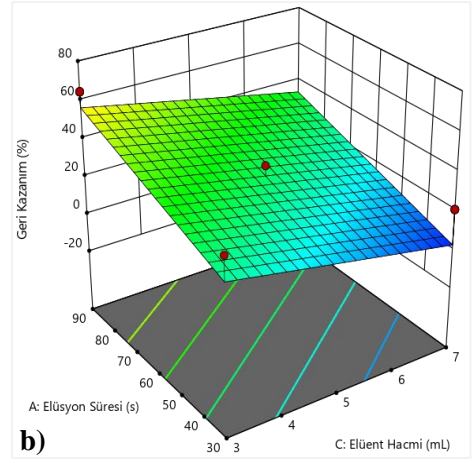
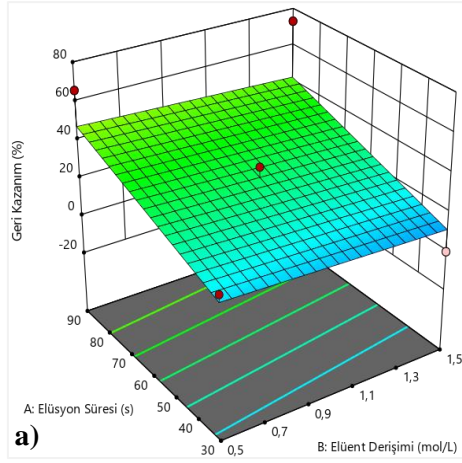
uygulanarak gerçekleştirilen optimizasyon sonuçlarına göre hedef analitlerin eş zamanlı elüsyonu için elüsyon süresi= 74,1 s, elüent derişimi= 1,2 mol HCl/L, elüent hacmi= 5,4 mL olarak belirlenmiştir.

12. Elüsyon basamağında yer alan parametrelerin her bir analit için ikili etkileşimleri yüzey yanıt diyagramları (RSM) ile Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’ de yer alan grafiklerde incelenmiştir.



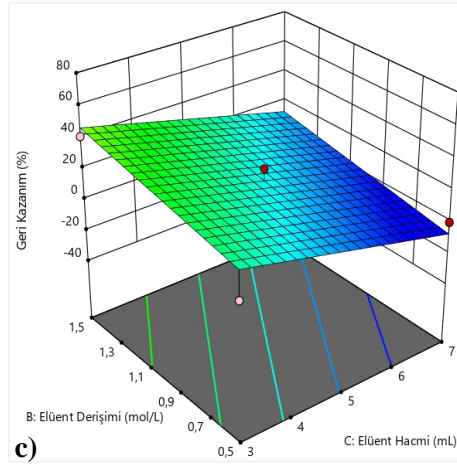
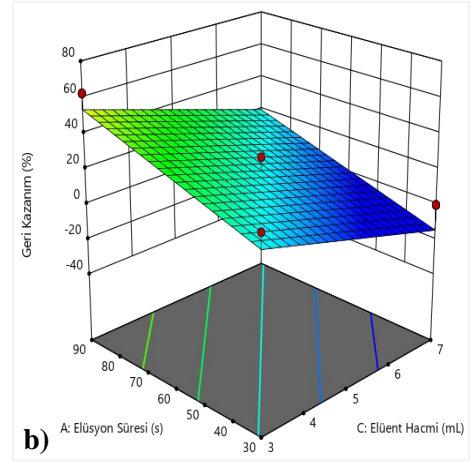
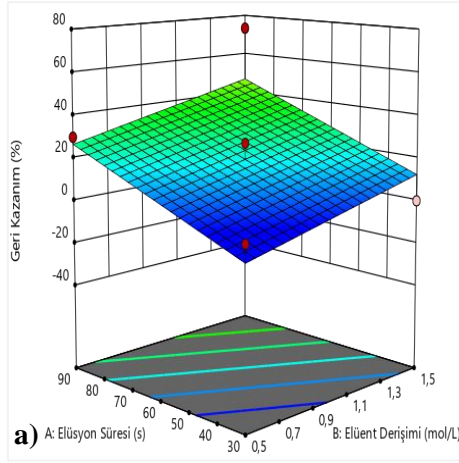
Şekil 4. 7: Sm(III) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a)Elüsyon süresi-Elüent derişimi etkileşimi b)Elüsyon süresi-Elüent hacmi etkileşimi c)Elüent derişimi-Elüent hacmi etkileşimi

Şekil 4. 7 (a) elüsyon süresi-elüent derişimi etkileşimi, Şekil 4. 7 (b) elüsyon süresi-elüent hacmi ve Şekil 4. 7 (c) elüent derişimi-elüent hacmi etkileşimi grafikleri incelendiğinde, Sm(III) iyonunun tatmin edici sonuçlara ulaşabilmesi için, elüsyon süresi, elüent derişimi ve elüent hacminin yüksek olması gerektiği görülmektedir.



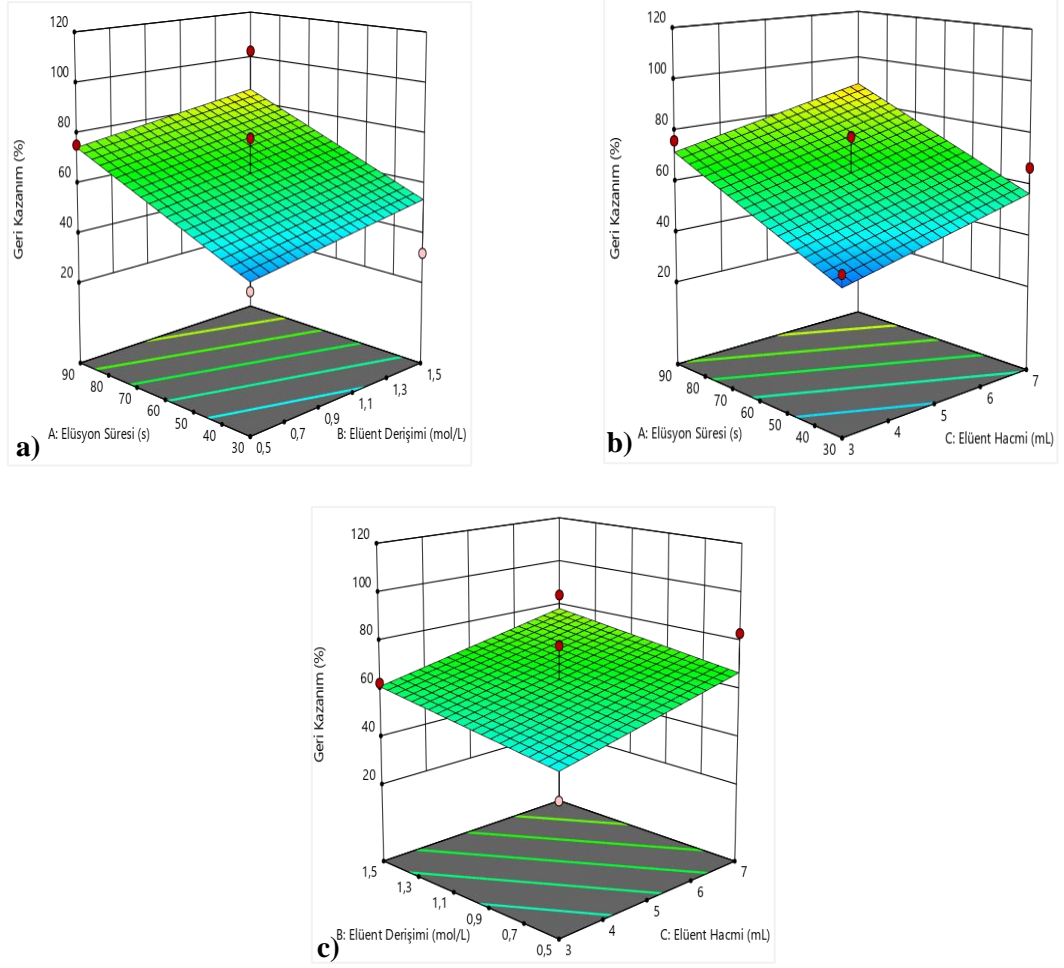
Şekil 4. 8: Eu(III) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a)Elüsyon süresi-Elüent derişimi etkileşimi b)Elüsyon süresi-Elüent hacmi etkileşimi c)Elüent derişimi-Elüent hacmi etkileşimi

Eu(III) iyonu için, Şekil 4. 8 (a) elüsyon süresi-elüent derişimi etkileşimi, Şekil 4. 8 (b) elüsyon süresi-elüent hacmi etkileşimi ve Şekil 4. 8 (c) elüent derişimi-elüent hacmi etkileşimi grafikleri incelendiğinde elüsyon verimlerinin tatmin edici elüsyon verimlerine ulaşılabilmesi için, elüsyon süresi, elüent derişimi ve elüent hacminin yüksek olması gerektiği görülmektedir.



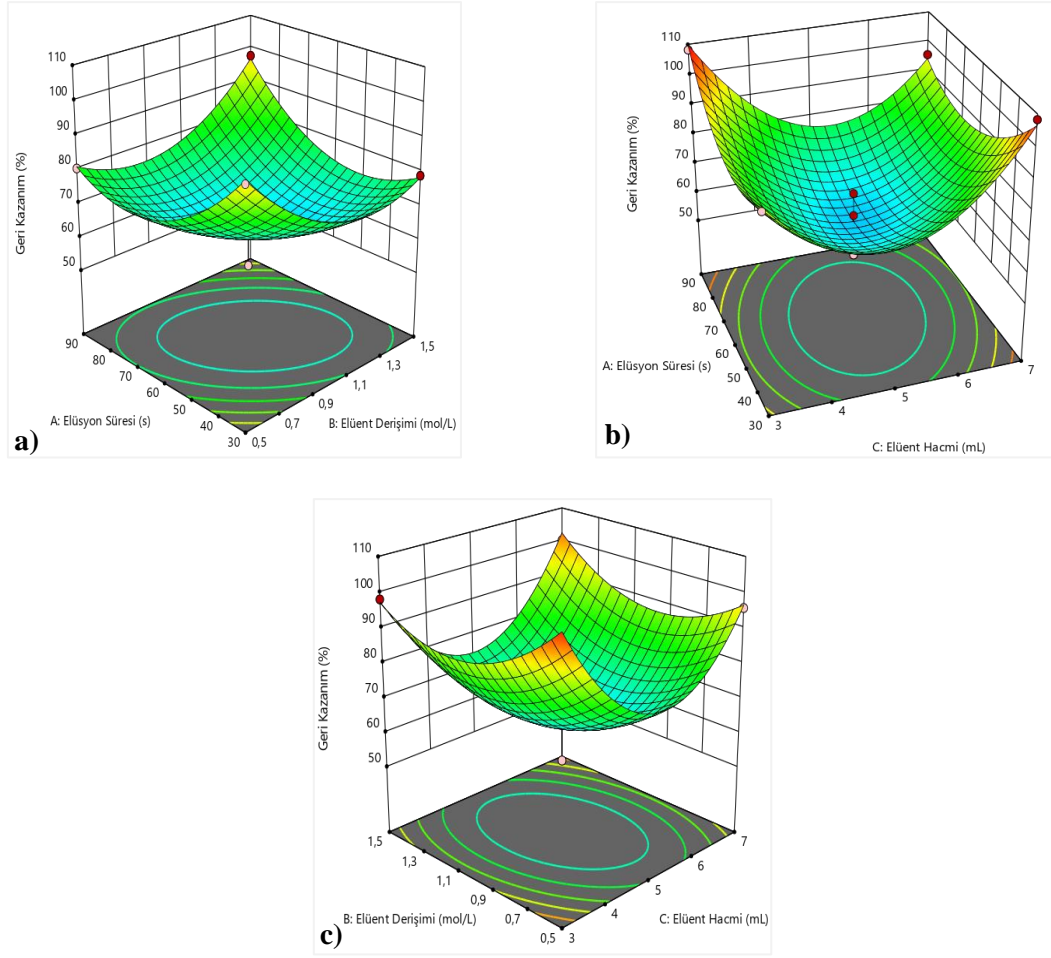
Şekil 4. 9: Tb(III) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a)Elüsyon süresi-Elüent derişimi etkileşimi b)Elüsyon süresi-Elüent hacmi etkileşimi c)Elüent derişimi-Elüent hacmi etkileşimi

Tb(III) iyonu için, Şekil 4. 9 (a) elüsyon süresi-elüent derişimi etkileşimi, Şekil 4. 9 (b) elüsyon süresi-elüent hacmi etkileşimi ve Şekil 4. 9 (c) elüent derişimi-elüent hacmi etkileşimi grafikleri incelendiğinde elüsyon süresinin düşük olduğu, elüent hacminin yüksek olduğu ve elüent derişiminin düşük olduğu durumlarda elüsyon verimlerinin dramatik bir şekilde düştüğü gözlemlenmektedir. Bu sebeple elüsyon süresi, elüent derişimi ve elüent hacminin elüsyon verimi yüzdesinde oldukça etkili olduğu görülmektedir.



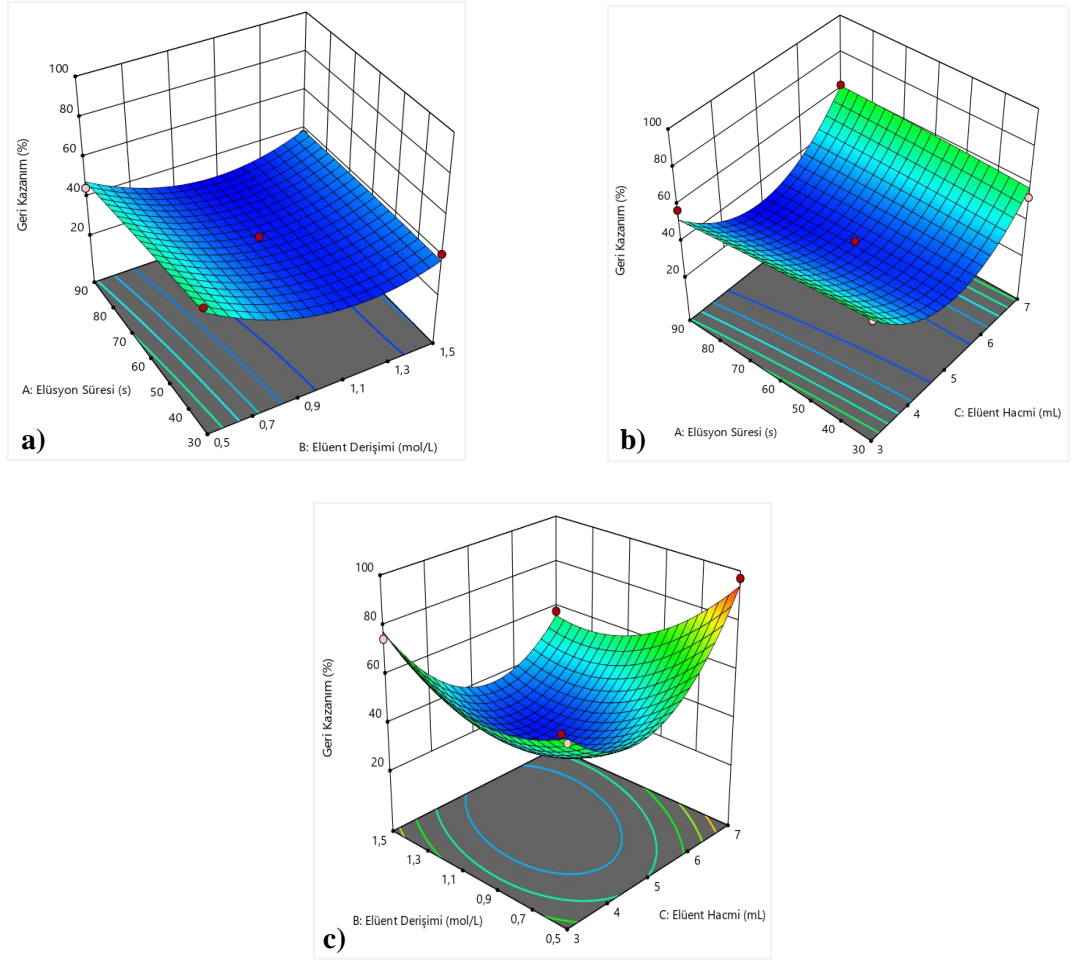
Şekil 4. 10: Ho(III) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a)Elüsyon süresi-Elüent derişimi etkileşimi b)Elüsyon süresi-Elüent hacmi etkileşimi c)Elüent derişimi-Elüent hacmi etkileşimi

Ho(III) iyonu için, Şekil 4.10 (a) elüsyon süresi-elüent derişimi etkileşimi grafiği incelendiğinde elüent derişimi ve elüsyon süresi arttıkça elüsyon verimlerinin arttığı gözlemlenmektedir. Bunun yanı sıra Şekil 4.10 (b) elüsyon süresi-elüent hacmi etkileşimi ve Şekil 4.10 (c) elüent derişimi-elüent hacmi etkileşimi grafikleri incelendiğinde elüent hacmi, elüent derişimi ve elüsyon süresi parametrelerinin birbiri üzerindeki etkisinin yüksek olduğu ve -1 seviyesinde geri kazanım yüzdelерinin düştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 4. 11: Yb(III) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a)Elüsyon süresi-Elüent derişimi etkileşimi b)Elüsyon süresi-Elüent hacmi etkileşimi c)Elüent derişimi-Elüent hacmi etkileşimi

Yb(III) iyonu için, Şekil 4.11 (a) elüsyon süresi-elüent derişimi etkileşimi, Şekil 4.11 (b) elüsyon süresi-elüent hacmi etkileşimi ve Şekil 4.11 (c)' de yer alan elüent derişimi-elüent hacmi etkileşimi grafikleri incelendiğinde en yüksek elüsyon veriminin, elüent derişimi ve elüsyon süresinin maksimum değer olduğu noktada elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4. 12: Lu(III) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a)Elüsyon süresi-Elüent derişimi etkileşimi b)Elüsyon süresi-Elüent hacmi etkileşimi c)Elüent derişimi-Elüent hacmi etkileşimi

Şekil 4.12 (a) elüsyon süresi-elüent derişimi etkileşimi, Şekil 4.12 (b) elüsyon süresi-elüent hacmi etkileşimi ve Şekil 4.12 (c) elüent derişimi-elüent hacmi etkileşimi grafikleri incelendiğinde elüent hacminin elüsyon verimi üzerinde etkisinin diğer değişkenlere göre nispeten daha yüksek olduğu izlenmiştir.

13. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{EBT}$ sorbenti kullanılarak Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) analitlerinin ayrılması ve önderiştirmesi için geliştirilmiş ve optimizasyonu gerçekleştirilmiş yöntemin şematik gösterimi Şekil 4.13'de yer almaktadır.

14. Geliştirilen yöntem kullanılarak hedef analitlerin tayini amacıyla analizi gerçekleştirilebilecek en yüksek örnek hacimleri: Sm(III) ve Tb(III) için 250 mL, Eu(III) için 25 mL, Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) için 10 mL olarak belirlenmiştir.
15. Analit iyonlarının önderiştirme katsayılarının hesaplanması, örnek çözeltisinin hacmi ve elüent hacmine bağlı olarak hesaplanmıştır. Optimum deneysel koşulların uygulandığı çalışmada belirlenen önderiştirme katsayıları, Sm(III) ve Tb(III) için 46,30, Eu(III) için 4,63 ve Ho(III), Yb(III), Lu(III) için 1,85 olarak elde edilmiştir.
16. Geliştirilen yöntem uygulanarak, analitlerin ayrılması ve önderiştirilmesi sırasında etkili olabilecek Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ve SO_4^{2-} girişimcilerinin etkileri incelenmiştir. Geliştirilen yöntemde hedef analitlerin tümünde tolerans limiti değerleri NO_3^- için 2500 kat, SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} için 1000 kat, Zn^{2+} için 500 kat olarak tespit edilmiştir. Yöntemin, belirlenen tolerans limitleri ile bu girişimciler için yüksek seçicilik gösterdiği kanıtlanmıştır.
17. Geliştirilen yöntemde Sm(III) için 131,38 $\mu\text{g/g}$, Eu(III) için 146,40 $\mu\text{g/g}$, Tb(III) için 128,23 $\mu\text{g/g}$, Ho(III) için 111,31 $\mu\text{g/g}$, Yb(III) için 173,82 $\mu\text{g/g}$ ve Lu(III) için 148,25 $\mu\text{g/g}$ sorbent kapasitesinin olduğu bulunmuştur.
18. Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) analitlerinin su bazlı örneklerden ayrılması ve önderiştirilmesi için geliştirilen yöntemin, çevresel sürdürülebilirliğinin sorbentin birkaç kez yeniden kullanılabilmesi için tekrar kullanılabilirlik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen sorbent, yalnızca bir kez kullanılabilirdiği sonucuna ulaşılmıştır, bu sonuç geliştirilen yöntemin dezavantajı olarak belirtilebilir.
19. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırları (LOD), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) için sırasıyla 0,05, 0,38, 1,83, 0,43, 0,10 ve 0,95 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde tayin sınırları(LOQ), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) için sırasıyla 0,16, 1,26, 6,10, 1,42, 0,33 ve 3,17 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır.
20. Yöntemin validasyonu için High Purity Standards 100 ppm çoklu NTE standart referans maddesinin analizi gerçekleştirilmiştir. Sertifikalı referans değerler ile elde edilen deneysel değerler “student t testi” ile karşılaştırılmıştır. Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) analitleri için $|u-x| < t_s \sqrt{N}$ eşitliklerine bakıldığında analitlerin hepsinde bu eşitliğin sağlandığı görülmektedir. Sistemik bir hata olmadığı ve rastgele hatadan kaynaklı sapmalarının olduğu belirlenmiştir.

21. Yöntemin doğruluk ve kesinliği, analitler için elde edilen geri kazanım yüzdeleri ve bağıl standart sapmalar üzerinden değerlendirilmiştir. Buna göre, % geri kazanım ve % RSD değerleri sırasıyla Sm(III) için 101,64 ve 4,47; Eu(III) için 99,24 ve 5,28; Tb(III) için 104,76 ve 4,63; Ho(III) için 105,85 ve 3,04; Yb(III) için 100,22 ve 1,18; Lu(III) için, 104,42 ve 5,58 şeklinde hesaplanmıştır.
22. Geliştirilen yöntem, çeşitli su örnekleri ve toprak ekstraktlarının analizi için kullanılmıştır. Yöntemin uygulanabilirliğinin kanıtlanması amacıyla bilinen miktarda analit iyonu katılmış ve katılmamış örnekler analiz edilerek % geri kazanım değerleri üzerinden değerlendirmeler yapılmıştır. Sonuç olarak, geri kazanım değerlerinin Sm(III) için %82,75-108,82; Eu(III) için %86,66-104,95; Tb(III) için %94,20-109,41; Ho(III) için %81,95-108,27; Yb(III) için %88,54-110,29 ve Lu(III) için %83,68-108,76 aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, “Eriokrom Siyahı-T ile Modifiye Fe₃O₄ Parçacıkları Kullanılarak Bazı Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılması ve Önderiştirilmesi” başlıklı tez çalışması kapsamında, Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Yb(III) ve Lu(III) analitlerinin ayrılması ve önderiştirilmesi için kesinliği ve doğruluğu yüksek, hızlı ve ucuz dispersif katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir.

5. KAYNAKLAR

- [1] A. A. Almaz, “Eski Anadolu Toplumlarında Element Analiziyle Beslenme Üzerine Yapılan Çalışmalar”, Yüksek lisans tezi, Sivas Cumhuriyet Üniv., Sivas, 2020.
- [2] M. L. Carvalho, T. Magalhães, M. Becker and A. von Bohlen, “Trace elements in human cancerous and healthy tissues: A comparative study by EDXRF, TXRF, synchrotron radiation and PIXE”, *Spectrochim. Acta B.*, vol. 62, no. 9, pp. 1004–1011, 2007, doi:10.1016/j.sab.2007.03.030.
- [3] M. Shayganfard, “Are Essential Trace Elements Effective in Modulation of Mental Disorders? Update and Perspectives”, *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 200, pp. 1032–1059, 2022, doi:10.1007/s12011-021-02733-y.
- [4] N. Timothy and E. T. Williams, “Environmental pollution by heavy metal: an overview”, *International Journal of Environmental Chemistry*, vol. 3, no. 2, pp. 72-82, 2019, doi:10.11648/j.ijec.20190302.14.
- [5] Z. Fu and S. Xi, “The Effects of Heavy Metals on Human Metabolism”, *Toxicol. Mech. Methods*, vol. 30, no. 3, pp. 167-176, 2019, doi:1080/15376516.2019.1701594.
- [6] P. Zhang, et al., “Water Quality Degradation Due to Heavy Metal Contamination: Health Impacts and Eco-Friendly Approaches for Heavy Metal Remediation”, *Toxics*, vol. 11, no. 10, 828, 2023, doi:10.3390/toxics11100828.
- [7] A. Erdem, vd., “Nadir Toprak Minerallerinin Fiziksel Ayrılması ve Flotasyonu: Derleme”, *Int. J. Pure Appl. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 321-345, 2021, doi:10.29132/ijpas.9228112021.
- [8] V. Balaram, “Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact”, *Geosci. Front.*, vol. 10, no. 4, pp. 1285-1303, 2019, doi:10.1016/j.gsf.2018.12.005.
- [9] K. Pyrzynska, A. Kubiak and I. Wysocka, “Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples”, *Talanta*, vol. 154, pp. 15-22, 2016, doi:10.1016/j.talanta.2016.03.022.
- [10] S. Ünal, “Preconcentration of rare earth elements(REEs) using silica gel modified with several functional groups”, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir, 2007.

- [11] A. Soukeur, A. Szymczyk, Y. Berbar and M. Amara, “Extraction of rare earth elements from waste products of phosphate industry”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 256, 117857, 2021, doi:10.1016/j.seppur.2020.117857.
- [12] V. Zepf, *Rare Earth Elements: What and Where They Are*. Springer Theses, pp. 11-39, 2013, doi:10.1007/978-3-642-35458-8_2.
- [13] H. Sereshti, A. R. Far and S. Samadi, “Optimized Ultrasound-Assisted Emulsification-Microextraction Followed by ICP-OES for Simultaneous Determination of Lanthanum and Cerium in Urine and Water Samples”, *Anal. Lett.*, vol. 45, pp. 1426-1439, 2012, doi:10.1080/00032719.2012.675490.
- [14] K.-T. Rim, “Effects of rare earth elements on the environment and human health: A literature review”, *Toxicol. Environ. Health Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 189-200, 2016, doi:10.1007/s13530-016-0276-y.
- [15] J. Hassan, N. Zari and K. Tabar-Heydar, “Determination of Rare Earth Elements in Environmental Samples by Solid Phase Extraction ICP OES”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 71, no. 4, pp. 365–371, 2016, doi:10.1134/s1061934816020052.
- [16] P. Yan, M. He, B. Chen and B. Hu, “Fast preconcentration of trace rare elements from environmental samples by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid grafted magnetic nanoparticles followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection”, *Spectrochim. Acta B.*, vol. 136, pp. 73-80, 2017, doi: 10.1016/j.sab.2017.08.011.
- [17] W. Wang, Y. Yang, D. Wang and L. Huang, “Toxic Effects of Rare Earth Elements on Human Health: A Review”, *Toxics*, vol. 12, no. 5, pp. 317, 2024, doi:10.3390/toxics12050317.
- [18] H. Ye, X. Dong, M. Xu, X. Cheng, J. Dai and J. Zhang, “Research Progress of Europium Complexes Luminescent Materials”, *Mater. Sci. Forum*, vol. 1001, pp. 1-15, 2020, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.1001.1.
- [19] S.-J. Qin and B. Yan, “A facile indicator box based on Eu³⁺ functionalized MOF hybrid for the determination of 1-naphthol, a biomarker for carbaryl in urine”, *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 259, pp. 125–132, 2018, doi:10.1016/j.snb.2017.12.060.
- [20] A. Skelton and B. Thornton, “Iterations of ytterbium”, *Nat. Chem.*, vol. 9, pp. 402, 2017, doi:10.1038/nchem.2755.
- [21] N. Aslan ve Y. Say, “Nadir toprak elementlerinin uygulama alanları”, *Kırklareli Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, cilt 8, s. 148-178, 2022, doi:10.34186/klujes.1094871.

- [22] J. H. L. Voncken, *The Rare Earth Elements*. Springer Briefs in Earth Sciences, 2016, doi:10.1007/978-3-319-26809-5.
- [23] A. R. Jha, *Rare earth materials: properties and applications*". CRC Press, pp. 49-65, 2014, doi:10.1201/b17045.
- [24] A. Burklund, A. Tadimety, Y. Nie, N. Hao and J. X. J. Zhang, "Advances in diagnostic microfluidics", *Adv. Clin. Chem.*, vol. 95, pp. 1–72, 2020, doi:10.1016/bs.acc.2019.08.001.
- [25] S. Ansari, et al., "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Functionalization for Biomedical Applications in the Central Nervous System", *Materials*, vol. 12, no. 3, pp. 465, 2019, doi: 10.3390/ma12030465.
- [26] J. S. Beveridge, J. R. Stephens and M. E. Williams, "The Use of Magnetic Nanoparticles in Analytical Chemistry", *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 4, no. 1, pp. 251-273, 2011, doi:10.1146/annurev-anchem-061010-114041.
- [27] F. Li, A. Gong, L. Qui, W. Zhang, J. Li and Z. Liu, "Diglycolamide-grafted Fe₃O₄/polydopamine nanomaterial as a novel magnetic adsorbent for preconcentration of rare earth elements in water samples prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination", *Chem. Eng. J.*, vol. 361, pp. 1098-1109, 2019, doi:10.1016/j.cej.2019.01.004.
- [28] N. Manousi, B. Gomez, Y. Madrid, E. A. Deliyanni and G. Zachariadis, "Determination of rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry after dispersive solid phase extraction with novel oxidized graphene oxide and optimization with response surface methodology and central composite design", *Microchem. J.*, vol. 152, 104428, 2020, doi:10.1016/j.microc.2019.104428.
- [29] S. Su, B. Chen, M. He, B. Hu and Z. Xiao, "Determination of trace/ultratrace rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after magnetic solid phase extraction with Fe₃O₄@SiO₂@polyaniline-graphene oxide composite", *Talanta*, vol. 119, pp. 458-466, 2014, doi: 10.1016/j.talanta.2013.11.027.
- [30] I. Wysocka, "Determination of rare earth elements concentrations in natural waters-A review of ICP-MS measurement approaches", *Talanta*, vol. 221, no. 9, 2021, 10.1016/j.talanta.2020.121636.
- [31] A. Fisher and D. Kara, "Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies", *Anal. Chim. Acta*, vol. 935, pp. 1–29, 2016, doi:10.1016/j.aca.2016.05.052.

- [32] S. Avcı, “Sülfürlü bakır-molibden cevherinin flotasyonu ve biyoflotasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniv., Isparta, 2022.
- [33] Ç. D. Koyutürk, “Geri dönüşüm suyunun flotasyona etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniv., İstanbul, 2019.
- [34] A. M. Abdallah, M. A. Kabil, M. A. Akl and D. S. Ismael, “Simultaneous Preconcentration Flotation-Separation and Spectrophotometric Determination of Thorium, Lanthanum and Yttrium in Some Geological and Enviromental Samples”, *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 1, no. 1, pp.79-87, 2004, doi:10.1007/bf03245774.
- [35] A. Alışkan, “Taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme yöntemiyle Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesi ve AAS ile tayinleri”, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniv., Trabzon, 2022.
- [36] G. Çolak, “Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile Cu(II) tayini için akışa enjeksiyon sistemine dayalı önderiştirme yöntemi geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniv., Manisa, 2013.
- [37] D. Çıtak, “Katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile bazı metallerin zenginleştirilmesi ve türlemesi”, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniv., Tokat, 2010.
- [38] Y. Zhu, “Determination of rare earth elements in seawater samples by inductively coupled samples plasma tandem quadrupole mass spectrometry after coprecipitation with magnesium hydroxide”, *Talanta*, vol. 209, no. 120536, 2020, doi:10.1016/j.talanta.2019.120536.
- [39] E. Müller, R. Berger, E. Blass, D. Sluyts and A. Pfennig, “Liquid-Liquid Extraction”, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2008.
- [40] H. Lord and J. Pawliszyn, “Microextraction of drugs”, *J. Chromatogr. A*, vol. 902, pp. 17-63, 2000.
- [41] D. R. Babu and P. R. Naidu, “A solvent extraction-atomic absorption technique for the simultaneous determination of low concentrations of iron, nickel, chromium and manganese in drinking water”, *Talanta*, vol. 38, no. 2, pp. 175-179, 1991, doi: 10.1016/0039-9140(91)80126-k.
- [42] F. –K. Li, et al., “Determination of trace rare earth elements in fruits by microwave digestion coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry”, *Microchem. J.*, vol. 147, pp. 93-101, 2019, doi:10.1016/j.microc.2019.02.060.
- [43] V. Camel, “Solid phase extraction of trace elements”, *Spectrochim. Acta B.*, vol. 58, no. 7, pp. 1177–1233, 2003, doi:10.1016/s0584-8547(03)00072-7.

- [44] F. Tokay, "Bazı metal iyonlarının N,N'-bis(4-metoksisalisiliden) etilendiamin modifiye silika jel ile önderiştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini", Doktora Tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2014.
- [45] S. Chen, J. Yan, J. Li and D. Lu, "Magnetic ZnFe₂O₄ nanotubes for dispersive micro solid-phase extraction of trace rare earth elements prior to their determination by ICP-MS", *Microchim. Acta*, vol. 186, no. 228, 2019, doi:10.1007/s00604-019-3342-8.
- [46] H. Sereshti and S. Bakhtiari, "Three-dimensional graphene/Fe₃O₄-based magnetic solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for determination of carvedilol in human blood plasma", *RSC Adv.*, vol. 6, no. 79, pp. 75757–75765, 2016, doi:10.1039/c6ra11363j.
- [47] F. Tajabadi, Y. Yamini and M. R. Sovizi, "Carbon-based magnetic nanocomposites in solid phase dispersion for the preconcentration some of lanthanides, followed by their quantitation via ICP-OES", *Microchim. Acta*, vol. 180, pp. 65-73, 2013, doi: 10.1007/s00604-012-0913-3.
- [48] F. Waqar, S. Jan, B. Mohammad, M. Hakim, S. Alam, and W. Yawar, "Preconcentration of Rare Earth Elements in Seawater with Chelating Resin Having Fluorinated β-Diketone Immobilized on Styrene Divinyl Benzene for their Determination by ICP-OES", *J. Chin. Chem. Soc.*, vol. 56, no. 2, pp. 335–340, 2009, doi:10.1002/jccs.200900049.
- [49] Z. Tu, et al., "Silica gel modified with 1-(2-aminoethyl)-3-phenylurea for selective solid-phase extraction and preconcentration of Sc(III) from environmental samples", *Talanta*, vol. 80, no. 3, pp. 1205–1209, 2010, doi:10.1016/j.talanta.2009.09.009.
- [50] X. Hou and B. T. Jones, "Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry", *Encyclopedia of analytical chemistry*, 2008, doi:10.1002/9780470027318.a5110.
- [51] S. R. Khan, B. Sharma, P. A. Chawla and R. Bhatia, "Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): a powerful analytical technique for elemental analysis", *Food Anal. Methods*, vol. 15, pp. 666–688, 2022.
- [52] B. S. S. Kiran and S. Raja, "A Review on Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Icp-Oes) with a Special Emphasis on its Applications", *Der Pharmacia Lettre*, vol. 9, no. 10, pp. 44-54.
- [53] C. R. Khorge, P. Chakraborty and R. Saran, "Determination of Rare Earth Elements in Iron-rich Geological Samples by ICP-OES", *At. Spectrosc.*, vol. 21, no. 6, pp. 220-224, 2000.

- [54] C. Karadaş and D. Kara, “Preconcentration of Rare Earth Elements Using Amberlite XAD-4 Modified With 2,6-Pyridinedicarboxaldehyde and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”. *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 225, no.5, 2014, doi:10.1007/s11270-014-1972-3.
- [55] C. D. B. Amaral, et al., “Determination of Rare Earth Elements in Geological and Agricultural Samples by ICP-OES”, *Spectroscopy*, vol. 32, no. 10, pp. 32-36, 2017.
- [56] Y. Li and B. Hu, “Cloud point extraction with/without chelating agent on-line coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace rare earth elements in biological samples”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, pp. 534-540, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.084.
- [57] V. N. Losev, O. V. Buyko, E. Borodina, A. M. Zhizhaev and A. S. Samoilo, “Preconcentration and ICP-OES determination of rare earth elements using silicas chemically modified with aminophosphonic groups in fossil raw materials”, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2023.
- [58] S. L. C. Ferreira, et al., “Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods”, *Anal. Chim. Acta*, vol. 597, pp. 179-186, 200, doi:10.1016/j.aca.2007.07.011.
- [59] J. N. Miller and J. C. Miller, *Analitik Kimyacılar İçin İstatistik ve Kemometri (Çev: A. Uyanık)*. Pegem Akademi, 2012.
- [60] E. Dinç, “Kemometri Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri”, *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, cilt 27, sayı 1, s. 61-92, 2007.
- [61] G. Eminoglu ve E. Şenel, “Süt ve Ürünlerinin Duyusal Değerlendirmesinde Kemometrik Yaklaşımlar”, *Akademik Gıda*, cilt 17, sayı 1, s. 102-110, 2019, doi: 10.24323/akademik-gida.544842.
- [62]] J. M. Díaz-Cruz, M. Esteban and C. Ariño, “Experimental Design and Optimization. In: Chemometrics in Electroanalysis. Monographs in Electrochemistry”, *Springer*, pp. 69-86, 2019.
- [63] Z. B. Yıldırım and M. Karacasu, “Optimization and Modelling of Marshall Design Criteria in Asphalt Concrete Using Box-Behnken Design”, *International Symposium on Innovations in Civil Engineering and Technology*, Afyonkarahisar, Turkey, Oct. 2019.
- [64] A. Niazi, N. Khorshidi and P. Ghaemmaghami, “Microwave-assisted of dispersive liquid-liquid microextraction and spectrophotometric determination of uranium after optimization

based on Box–Behnken design and chemometrics methods”, *Spectrochim. Acta B.*, vol. 135, pp. 69-75, 2015, doi: 10.1016/j.saa.2014.06.148.

[65] M. Otto, *Chemometrics*. Weinheim, DE: Wiley-VCH, 2017.

[66] N. Aslan and Y. Cebeci, “Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals”, *Fuel*, vol. 86, pp. 90-97, 2007.

[67] F. Tokay, “[N,N’Bis(4-Metoksisalisiliden)-1,2 Diaminoetan] ligandı kullanılarak zeytinyağından bakır, demir, nikel, çinko metallerinin ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2009.

[68] M. Thompson, S. L. R. Ellison and R. Wood, “Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, no. 5, pp. 835–855, 2002.

[69] I. Taverniers, M. De Loose and E. Van Bockstaele, “Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. Trends Analyt. Chem., vol. 23, no. 8, pp. 535–552, 2004, doi:10.1016/j.trac.2004.04.001.

[70] G. Çil, “Boyar Madde Modifiye Silika Jel Kullanılarak Cd(II) ve Pb(II) İyonlarının Önderiştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2024.

[71] Ö. S. Ertaş, “Evaluation of the analytical validation parameters of Atomic Absorption Spectrometry”, Doktora Tezi, Ege Üniv., İzmir, 1997.

[72] A. Mittal and V. K. Gupta, “Adsorptive removal and recovery of the azo dye Eriochrome Black T”, *Toxicological & Environmental Chemistry*, vol. 92, no. 10, pp. 1813-1823, , 2010, doi:10.1080/02772248.2010.485998.

[73] J. T. Nwabanne and O. C. Elijah, “Adsorption studies on the removal of Eriochrome black-T from aqueous solution using Nteje clay”, *SOP Transactions on Applied Chemistry (Online)*, vol. 1, no. 2, 2014.

[74] N. Boudouaia, Z. Bengharez, and S. Jellali, “Preparation and characterization of chitosan extracted from shrimp shells waste and chitosan film: application for Eriochrome black T removal from aqueous solutions”, *Appl. Water Sci.*, vol. 9, no. 4, 2019.

[75] P. Djomgoue, M. Siewe, E. Djoufac, P. Kenfack and D. Njopwouo, “Surface modification of Cameroonian magnetite rich clay with Eriochrome Black T. Application for adsorption of nickel in aqueous solution”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 19, pp. 7470–7479, 2012, doi:10.1016/j.apsusc.2012.04.065.

[76] B. Srivastava, M. K. Barman, M. Chatterjee, D. Roy and B. Mandal, “Solid phase extraction, separation and preconcentration of rare elements thorium(IV), uranium(VI), zirconium(IV), cerium(IV) and chromium(III) amid several other foreign ions with

eriochrome black T anchored to 3-D networking silica gel“, *J. Chromatogr. A*, vol. 1451, pp. 1–14, 2016, doi:10.1016/j.chroma.2016.04.079.

[77] C. Sarzanini, O. Abollino and E. Mentasti, “Flow-injection preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometry determination of manganese in seawater”, *Anal. Chim. Acta*, vol. 435, no. 2, pp. 343–350, 2001, doi:10.1016/s0003-2670(01)00856-x.

[78] J. Amador-Hernández, M. Velázquez-Manzanares, R.E. Rosado and S. C. Altamirano-Pérez, “Determination of Lead at Trace Level Through Cloud Point Extraction and Atomic Absorption Spectrometry with Electrothermal Atomization: An Environmentally Benign Methodology”, *Anal. Lett.*, vol. 46, no. 15, pp. 2421–2429, 2013, doi:10.1080/00032719.2013.800545.

[79] J. Mocak, A. M. Bond, S. Mitchell and G. Scollary, “A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques (Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 69, no. 2, pp. 297-328, 1997.

[80] IUPAC. “18. Quality assurance of analytical processes”. [Online] Available: https://media.iupac.org/publications/analytical_compendium/Cha18sec437.pdf.

[81] D. B. Hibbert, Ed. *Compendium of Terminology in Analytical Chemistry*. Croydon, CR, UK: Royal Society of Chemistry, 2023.

[82] C. Li, D. L. Ramasamy, M. Sillanpää and E. Repo, “Separation and concentration of rare earth elements from wastewater using electro dialysis technology”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 254, no. 117442, 2021.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Refiye GÜNAYDIN

Doğum tarihi ve yeri : 26.01.1998/ Balıkesir

e-posta : refiyegunaydin1@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya Bölümü	2025
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya Bölümü	2021
Lise	Hüma Hatun Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi	2016