

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



MANYETİK SORBENT KULLANILARAK Cu^{2+} İYONLARININ
AYRILMASI ve ÖNDERİŞTİRİLMESİ İÇİN YENİ BİR ANALİTİK
YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

KAMİL ENDER TEMEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

BALIKESİR, MAYIS-2026

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan **“Manyetik Sorbent Kullanılarak Cu^{2+} İyonlarının Ayrılması ve Önderiştirilmesi İçin Yeni Bir Analitik Yöntem Geliştirilmesi”** 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.

Kâmil Ender TEMEL

ÖZET

MANYETİK SORBENT KULLANILARAK Cu^{2+} İYONLARININ AYRILMASI ve ÖNDERİŞTİRİLMESİ İÇİN YENİ BİR ANALİTİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

KAMİL ENDER TEMEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. FEYZULLAH TOKAY)

BALIKESİR, MAYIS 2026

Bu çalışmada, Co^{2+} ve Fe^{3+} kullanılarak Fe_2CoO_4 manyetik parçacıkları sentezlenmiş ve daha sonra dimetil gliksim ile ilk kez modifiye edilerek ($\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-DMG}$) doğal su örneklerinden Cu(II) iyonlarının önderiştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Sentezlenen manyetik sorbentin karakterizasyonu ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi sırasıyla FTIR ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, Cu(II) iyonlarının tayini FAAS kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Geliştirilen bu yöntemde, Cu(II) iyonlarının sorpsiyon ve elüsyon işlemlerinde etkili olan pH, sorpsiyon süresi, sorbent kütlesi, elüsyon çözeltisinin derişimi, elüsyon çözelti hacmi ve elüsyon süresi parametreleri Box-Behnken Dizayn (BBD) optimizasyon yöntemi ile optimize edilmiştir. Cu(II) iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi için optimize edilen koşullar; sorpsiyon için pH 4,86, sorpsiyon süresi 41 dk, sorbent kütlesi 300 mg ve elüsyon için elüsyon çözeltisi 0,58 M HCl + %1 tiyoüre, elüsyon süresi 60 dk, elüsyon hacmi 5,7 mL olarak belirlenmiştir.

Geliştirilen yöntemde, Cu(II) iyonları için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayini sınırı (LOQ) sırasıyla 0,07 ve 0,25 olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğruluk ve kesinliği için standart referans madde analizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, SRM için % geri kazanım değeri %86,6 ve %95 olarak tespit edilmiştir.

Yöntemin uygulanabilirliği, içine bilinen derişimde Cu(II) katılmış (spiked) ve katılmamış (unspiked) doğal su numunelerinin analizi ile kanıtlanmıştır. Bu kapsamda, çeşme suyu, paketli içme suyu, maden suyu ve makyaj temizleme suyu örneklerinin analiz gerçekleştirilmiş ve içerisine Cu(II) iyonu katılmış örnekler için geri kazanımlar %42- %101 arasında bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Ayırma ve önderiştirme, Box-Behnken Dizayn, Cu(II) , FAAS, manyetik parçacık

Bilim Kod/ kodları:20102

Sayfa Sayısı :67

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A NEW ANALYTICAL METHOD FOR THE SEPARATION AND PRECONCENTRATION OF Cu^{2+} IONS USING MAGNETIC SORBENT

KAMİL ENDER TEMEL

MSC THESIS

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF.DR. FEYZULLAH TOKAY)

BALIKESİR, MAY 2026

In this study, Fe_2CoO_4 magnetic particles were synthesized using Co^{2+} and Fe^{3+} and then modified for the first time with dimethyl glyoxime ($\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{-DMG}$) and used for the preconcentration of Cu(II) ions from natural water samples. Characterization and morphological analysis of the synthesized magnetic sorbent were carried out using FTIR and scanning electron microscopy (SEM), respectively. In this study, the determination of Cu(II) ions was performed using FAAS.

In this improved method, the parameters pH, sorption time, sorbent mass, elution solution concentration, elution solution volume, and elution time, which are effective in the sorption and elution of Cu(II) ions, were optimized using the multivariate Box-Behnken Design (BBD) optimization method. The optimized conditions for the separation and preconcentration of Cu(II) were determined at following conditions: pH 4.86 for sorption, sorption time 41 min, sorbent mass 300 mg; and elution solution 0.58 M HCl + 1% thiourea, elution time 60 min, elution volume 5.7 mL.

In the developed method, the limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) for Cu(II) ions were determined as 0,07 and 0,25, respectively. Standard reference material analysis was performed to verify the accuracy and precision of the method. In the study, the recovery percentage for SRM was determined as 86.6% and 95%.

The applicability of the method has been proven by the analysis of natural water samples with and without Cu(II) added at known concentrations (spiked). In this context, tap water, bottled drinking water, mineral water and makeup remover water samples were analyzed and the recoveries for samples with added Cu(II) ions were found to be between 42% and 101%.

KEYWORDS: Separation and preconcentration, Box-Behnken Design, Cu(II) , FAAS, magnetic particles

Science Code/ Codes :20102

Page Number :67

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
1.GİRİŞ	1
1.1 Eser Elementler	1
1.2 Eser Elementlerin Tayininde Kullanılan Analitik Teknikler	2
1.2.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP OES)	2
1.2.3 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP MS)	3
1.2.4 Voltammetrik Teknikler	3
1.3 Cu(II) Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
1.4 Ayırma ve Önderiştirme	4
1.4.1 Buharlaştırma	4
1.4.2 Çöktürme	5
1.4.3 Flotasyon (Yüzdürme)	6
1.4.4 Sıvı- Sıvı Ekstraksiyonu (Liquid-liquid Extraction)	6
1.4.5 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)	9
1.4.6 Elektro Analitik Teknikler	10
1.4.6.1 Elektrobiriktirme (Electrodeposition)	11
1.4.7 Katı Faz Ekstraksiyonu (Solid Phase Extraction)	12
1.4.8 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu (Magnetic Solid Phase Extraction)	15
1.4.8.1Ligand ve DMG	20
1.4.9. Giderim (Removal) Çalışmaları	21
1.4.9.1 Adsorpsiyon Tabanlı Giderim	21
1.4.9.2 Membran Teknolojileri	21
1.4.9.3 Koagülasyon-flokülasyon	21
1.4.9.4 İyon değıştiriciler	22
1.4.9.5 Biyolojik giderim(bioremoval)	22
1.5 Box-Behnken Deney Tasarımı	22
1.6 Analitik Ölçümlerin Değerlendirilmesi	24
1.6.1 Doğruluk	24
1.6.2 Kesinlik	25
1.6.3 Seçicilik	25
1.6.4 Duyarlılık	25
2.MATERYAL METOT	26
2.1Deneyde Kullanılan Cihazlar	26
2.2 Deneyde Kullanılan Kimyasallar	27
2.3 Fe ₂ CoO ₄ @DMG Magnetit Sentezi	27
2.4 Çalışılacak Metal İyonlarının Belirlenmesi ve Önerilen Ayırma ve Önderiştirme Metodu	28
2.4.1 Batch (Kesikli Yöntem) Çalışmaları	29
2.4.2 pH Etkisi	29

İÇİNDEKİLER(devam)

2.4.3 Sorpsiyon Üzerine Süre Etkisi	30
2.4.4 Sorpsiyon İçin Kütle Çalışması.....	30
2.4.5 Elüent Çözeltilisi Seçimi	31
2.4.6 Elüsyon Süre Çalışması.....	31
2.4.7 Box-Behnken Deney Tasarımı ile Ayırma ve Önderiştirme Koşullarının Optimizasyonu	32
2.5 Yabancı İyon Etkisi	35
2.6 Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırı (LOQ) Belirlenmesi	36
2.7 Standart Madde Analizleri.....	36
2.8 Gerçek Örnekler Analizleri	37
3. BULGULAR.....	38
3.1 Sentezlenen Manyetik Sorbentin Karakteristik Özellikleri.....	38
3.1.1 FT-IR Analizi	38
3.1.2 SEM Görüntülerinin İncelenmesi.....	39
3.2 Çalışılacak Metal İyonlarının Belirlenmesi ve Önerilen Ayırma ve Önderiştirme Metodu	39
3.2.1 Çalışılacak metal iyonu İyonunun Belirlenmesi	39
3.2.2 Kalibrasyon Grafiği.....	40
3.2.3 Sorpsiyon üzerine pH etkisinin Belirlenmesi.....	41
3.2.4 Sorpsiyon üzerine Süre etkisinin Belirlenmesi	42
3.2.5 Sorpsiyon Üzerine Kütle Etkisinin Belirlenmesi	44
3.2.6 Elüsyon Çözeltilisi Seçimi	45
3.2.7 Elüsyon Süresinin Belirlenmesi	46
3.3 Box-Behnken Dizayn ile Cu(II) İyonlarının Ayırma ve Önderiştirme Koşullarının Optimizasyonu.....	47
3.4 Yabancı İyon Etkisi	52
3.5 YönteminGözlenebilme (LOD) ve Tayin Sınırının (LOQ) Belirlenmesi	53
3.6 Standart Madde Analiz Sonuçları.....	53
3.7 Analiz Edilen Gerçek Örneklere ait Sonuçlar	53
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	56
5.KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	67

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonunun şematik gösterimi	8
Şekil 1.2 : Katı Faz Ekstraksiyonunun şematik gösterimi	13
Şekil 1.3: Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonunun şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.4: $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ sorbentine ait Görseller	28
Şekil 3.1: $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ sorbenti ve $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}-\text{Cu}(\text{II})$ komplekslerinin FT-IR spektrumları.....	38
Şekil 3.2: $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ SEM görüntüleri	39
Şekil 3.3: $\text{Cu}(\text{II})$ tayini için kullanılan kalibrasyon grafiği.....	41
Şekil 3.4: $\text{Cu}(\text{II})$ iyonlarının sorpsiyon verimi üzerine pH etkisi	42
Şekil 3.5: $\text{Cu}(\text{II})$ iyonlarının sorpsiyon verimi üzerine süre etkisi	44
Şekil 3.6: $\text{Cu}(\text{II})$ iyonlarının sorpsiyon verimi üzerine $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ kütlesinin etkisi	45

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Katı Faz Ekstraksiyonunun Karşılaştırılması	14
Tablo 1.2: Manyetik parçacık ile yapılan önderiştirme çalışmaları	19
Tablo 1.3: Üç Faktörlü Box-Behnken Deney Tablosu.....	24
Tablo 2.1: Deneyde Kullanılan Cihazlar	26
Tablo 2.2 : FAAS çalışma koşulları	26
Tablo 2.3: Deneyde Kullanılan Kimyasallar	27
Tablo 2.4: Kod Değerleri.....	32
Tablo2.5: Sorpsiyon basamağı BBD deney dizayn	33
Tablo2.6: Elüsyon parametrelerine ait seviye ve kod değerleri	34
Tablo2.7: BBD ile elüsyon çalışmaları	34
Tablo3.1: Fe ₂ CoO ₄ @DMG sorbenti ile çalışılan metallerin % sorpsiyon değerleri.....	40
Tablo 3.2: Fe ₂ CoO ₄ @DMG Sorbenti ile farklı pH'ların % sorpsiyon değerleri	41
Tablo3.3: Fe ₂ CoO ₄ @DMG ile Cu(II) ile temas süresinin % sorpsiyon değerleri	43
Tablo3.4: Fe ₂ CoO ₄ @DMG sorbent kütlesinin % sorpsiyon değerleri.....	44
Tablo3.5: Elüsyon çözeltilerinin Elüsyon Verimine Etkisi	46
Tablo3.6: Elüsyon süresinin Elüsyon Verimine Etkisi	47
Tablo 3.7: Cu(II) Sorpsiyon basamağının optimizasyonu için Box-Behnken deneysel tasarımı ile elde edilen sonuçlar	48
Tablo 3.8: Sorpsiyon parametrelerinin denklemleri ve türevleri	49
Tablo 3.9: Sorpsiyon parametrelerinin optimum çalışma koşulları	49
Tablo 3.10: Cu(II) Elüsyon basamağının optimizasyonu için Box-Behnken deneysel tasarımı ile elde edilen sonuçlar.....	50
Tablo 3.11: Elüsyon parametrelerinin denklemleri ve türevleri.....	51
Tablo 3.12: Elüsyon parametrelerine ait optimum deneysel koşullar	51
Tablo 3.13: Optimum çalışma koşulları	52
Tablo 3.14: Hedef metal iyonu için belirlenen Tolerans Limiti.....	52
Tablo3 .15: Geliştirilen yöntemin LOD ve LOQ değerleri	53
Tablo 3.16: Standart referans madde analiz sonuçları.....	53
Tablo 3.17: Gerçek örneklerin analiz sonucu.....	54

SEMBOL LİSTESİ

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

BBD: Box- Behnken Dizayn

FAAS: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Fe₂CoO₄-DMG: Dimetil Glioksim ile modifiye edilmiş manyetik sorbent

FT-IR: Fourier Transform İnfrared Spektrometresi

ICP MS: Kütle İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi

ICP OES: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi

IUPAC: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

LLE: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

LOD: Gözlenebilme Sınırı

LOQ: Tayin Sınırı

MSPE: Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

SPE: Katı Faz Ekstraksiyonu

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zorlukta yanımda olan, desteğini esirgemeyen arkamda bir abi gibi duran, çalışma düzenini tüm titizliğiyle bana anlatan, hayat tecrübeleriyle bana yol gösteren, yüksek lisans eğitimim ve laboratuvar sürecinde danışmanım, her zorlukta yardımını ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Feyzullah TOKAY’a her zor zamanımda destek olduğu için sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans sürecinde deneysel çalışmalar ve karşılaştığım zorlu süreçlerde bilgi ve deneyimini benimle paylaşarak yol gösteren, her zaman anlayışlı ve destekleyici yaklaşımıyla yanımda olan Prof. Dr. Sema BAĞDAT Hocam’a içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın yürütülmesi sürecinde D-104 laboratuvar ailesine ve ortamında birlikte çalışmaktan büyük keyif aldığım, bilgi ve deneyimlerimizle birbirimize katkı sağlayarak, her türlü duyguyu paylaştığımız ve zor anlarda birbirimize destek vererek her zorluğu aştığımız için tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim. Sağladıkları akademik ve moral destek, bu sürecin başarıyla tamamlanmasında önemli bir yere sahiptir.

Her koşulda yıkılmadan ayakta durmayı ve yılmadan mücadelecilik olmayı öğreten, her kararında ve sıkıntılı dönemlerimde yanımda olan, bana güvenen ve hayattaki en büyük şansım aileme; başta en büyük destekçim ve şansım annem Hafize TEMEL, her zorlu dönemimde yanımda olan biricik can kardeşim Betül TEMEL, dimdik ayakta durmayı öğreten babam Mustafa TEMEL hep yanımda ve destek oldukları için sonsuz teşekkür ve minnettarlığımı sunarım.

Balıkesir, 2026

Kamil Ender TEMEL

1. GİRİŞ

Elementler doğada farklı formlarda bulunmakta olup, canlı organizmalarda birçok yaşamsal fonksiyonun sürdürülebilmesi açısından önem taşımaktadır. Özellikle eser elementler, hücrelerin biyolojik, kimyasal ve moleküler düzeydeki işleyişinde kritik bir role sahiptirler. Bu elementler, hücresel düzeyde gerçekleşen pek çok biyokimyasal reaksiyonda görev almakta ve birçok enzimin kofaktörü olarak görev yapmaktadır. Ayrıca bazı eser elementler, hücre zarındaki reseptör bölgelerine bağlanarak veya hücre zarının yapısını değişikliğe uğratarak belirli moleküllerin hücre içine girişini düzenler ve böylece biyolojik süreçlerde kritik bir role sahiptir. Organizmadaki miktarları oldukça düşük olmasına rağmen, hücresel yapıların stabilizasyonunu korumasında önemli görev üstlenen bu elementlerin eksikliği, çeşitli hastalıkların ortaya çıkmasına neden olabilmektedir. Son yıllarda eser elementlerin insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkilerine yönelik araştırmaların artmasıyla birlikte, bu elementlerin tayini için analitik çalışmalar da önem kazanmıştır. Eser elementlerin matriks ortamından ayrılması çeşitli ayırma yöntemleri ile mümkün olsa da düşük derişimlerde bulunmaları doğrudan tayinlerini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle önderiştirme yöntemleri, analitlerin matriks ortamından ayrılması ve daha küçük bir hacimde toplanarak derişimlerinin artırılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Önderiştirme işlemi sayesinde hem matriks etkileri azaltılmakta hem de analitik yöntemin duyarlılığı artırılmaktadır. (Tabuman 1995; Yüncü ve Yüncü 2000)

1.1 Eser Element

Son yıllarda gelişen sanayileşme ile ortaya çıkan endüstriyel atıkların yanı sıra kentleşme, madencilik ve tarımsal faaliyetler sonucunda, toprak ve su ekosistemlerinde zehirli metal içeriği ve yüksek kirleticilerin birikimi artmış ve bu durum çevre ve insan sağlığını tehdit edici seviyelere çıkmıştır. Ağır metal kirliliği, yeraltı ve yüzey sularına taşınarak besin zinciri ve içme suyu aracılığı ile insan vücuduna ulaşmaktadır. Ağır metallerin toksik etkileri; kanser türleri, böbrek ve karaciğer hasarları, cilt bozuklukları ve nörolojik rahatsızlıklar gibi sağlık sorunlarına sebep olmaktadır. Bu nedenle bakır (Cu^{2+}) gibi ağır metallerin çevresel davranışlarının ve sorpsiyon mekanizmalarının araştırılması, su ve topraktaki kirliliğin kontrollü giderilmesi önemlidir (P.Zhang et al.,2023).

Eser elementlerin analizi, özellikle çevre, gıda, biyoloji, jeoloji ve kimya gibi alanlarda önem taşır. Eser elementlerin tayini için ICP OES, ICP MS, AAS gibi yüksek duyarlıklı analitik

teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntemler, düşük derişimlerdeki elementlerin doğru ve tekrarlanabilir ölçülmesini sağlar.

Eser elementlerin çevreye dağılımı, toprak bileşimi, su kalitesi, bitki alımı ve atmosferik taşınım gibi faktörlere bağılı olarak değışiklik gösterir. Ayrıca, bu elementlerin biyolojik sistemlerdeki birikimi, ekotoksikolojik etkilerin değerlendirilmesi açısından önemli bir göstergedir.

1.2 Eser Elementlerin Tayininde Kullanılan Analitik Teknikler

Eser elementlerin tayini, çevresel ve biyolojik örneklerde düşük derişimlerde bulunmaları nedeniyle yüksek duyarlılığa sahip analitik yöntemlerin kullanılmasını gerektirir. Bu elementlerin doğru ve güvenilir biçimde tayin edilmesi, kullanılan yöntemin seçimine, örnek hazırlama aşamalarına ve cihazın kalibrasyon doğruluğuna bağılıdır. Günümüzde eser element tayininde kullanılan başlıca teknikler aşağıda özetlenmiştir:

1.2.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP OES)

ICP OES yöntemi, birden fazla elementi aynı zamanda tayin etme imkânı sunar. Numune, argon plazma ortamında atomlaştırılır ve uyarılmış atomların yayımladığı karakteristik dalga boyları tespit edilir. ICP OES'in avantajları, çoklu element analiz imkânı sunması, dinamik aralığının geniş olması ve düşük tayin limitleridir. Dezavantajları ise, cihazın kullanım maliyetinin Argon gazı nedeniyle yüksek olmasıdır.

1.2.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektrometresi (ICP MS)

ICP MS, eser düzeydeki (ppb-ppt derişimlerde) elementlerin tayininde en hassas tekniklerden biridir. Numune plazmada iyonlaştırıldıktan sonra, oluşan iyonlar kütle spektrometresi tarafından kütle/yük oranlarına göre ayrılır ve tespit edilir. Yöntemin avantajları çok düşük düzeyde gözlenebilme sınırı, çoklu element analizlerine ve izotop oranı tayinine uygun olmasıdır. Yöntemin dezavantajları ise cihaz maliyetli, matriks etkilerine karşı dikkatli numune hazırlanması ve deneyimli kullanıcı gerektirmesidir.

1.2.3 Voltammetrik Teknikler

Elektrokimyasal esaslara dayanan bu yöntemlerde, analitlerin indirgenme ve yükseltgenmeye özellikleri elektriksel sinyaller aracılığıyla belirlenmektedir. Bu yöntemler, özellikle ağır metal analizlerinde yüksek duyarlılık sağlaması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca düşük maliyetli cihazlarla uygulanabilmeleri ve taşınabilir sistemlere entegre edilebilmeleri sayesinde saha analizlerine uygunluk göstermektedir. Dezavantajları ise karmaşık matrikslerde girişim yüksektir ve her numuneye göre yöntem düzenlenmesi gerekliliği vardır.

Eser elementlerin tayininde kullanılacak yöntemin seçimi, analiz edilecek örneğin türüne, beklenen element derişimine ve laboratuvar olanaklarına bağlı olarak yapılmalıdır. ICP MS gibi modern yöntemler son derece düşük derişimlerdeki elementleri tespit edebilse de AAS ve ICP OES gibi teknikler de hâlen güvenilir, yaygın ve ekonomik çözümler sunmaktadır.

1.3 Bakır Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bakır (Cu), geçiş metalleri grubunda yer alan ve doğada hem serbest halde hem de bileşik yapısında bulunabilen bir metaldir. Çoğunlukla +1 (Cu^+) ve +2 (Cu^{2+}) yükseltgenme basamaklarında bulunmakta olup, sulu ortamlarda en kararlı formu Cu(II) iyonudur. Cu(II) iyonu çevresel ve biyolojik sistemlerde yaygın olarak bulunmasının yanı sıra endüstride çeşitli uygulamalarda önemli bir role sahiptir.

Cu(II) iyonu, ligandlarla etkileşime girerek çoğunlukla mavi-yeşil renkli kompleksler oluşturur. Oluşan bu kompleksler genellikle oktahedral veya tetragonal geometridedir.

Bakır doğada çoğunlukla malakit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), azürit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), kalkopirit (CuFeS_2) ve kuprit (Cu_2O) mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Bu minerallerin zamanla çözünmesi ve çeşitli kimyasal süreçlere uğraması sonucunda Cu(II) iyonları toprak ve su ekosistemlerine geçebilmektedir (Skoog et al.2018; Harris 2015).

1.4 Ayırma ve Önderiştirme

Önderiştirme kavramı IUPAC tarafından “mikro bileşenlerin (trace constituents) makro bileşenlere (matrix) göre derişim veya miktar oranının artırıldığı bir işlem (process)” olarak tanımlanmıştır. Önderiştirme, mevcut teknik imkanlarla bir numune içerisinde tayin edilemeyecek kadar düşük derişimde bulunan analitin/analitlerin, küçük hacimli yeni bir matrikse transferini içeren bir örnek hazırlama sürecidir, uygulama ile analitin son çözeltideki derişimi arttırılmaktadır. Bu işlem, tayin sınırlarının düşürülmesinin yanı sıra matriks kaynaklı girişim etkilerinin azaltılması, ölçüm doğruluğunun ve kesinliğinin iyileştirilmesi için önemlidir. Numune içerisinde tayin edilecek olan analitin derişiminin düşük olması, analitik yöntemlerle doğru ve hassas ölçüm yapılmasını zorlaştırabilir. Bu nedenle, analitin derişimini arttırarak cihazın tayin sınırı (LOQ) sınırlarına almak amacıyla çeşitli önderiştirme yöntemleri uygulanmaktadır. Ayırma ve önderiştirme işlemleri numune hazırlama süreçlerinde önemli bir role sahiptir ve analitik yöntemlerin doğruluk, kesinlik ve tayin sınırlarını da etkilemektedir. (IUPAC, 2014; Skoog et al. 2018).

Önderiştirme yöntemleri, fiziksel, fiziko-kimyasal ve kimyasal gibi farklı temellere dayanmaktadır. Analitik Kimyada, buharlaştırma, çöktürme, flotasyon, sıvı sıvı ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, elektro analitik uygulamalar sıklıkla kullanılan yöntemler arasındadır.

1.4.1 Buharlaştırma

Buharlaştırma, yaygın olarak tercih edilen en basit ve hızlı önderiştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem, özellikle eser düzeydeki analit ile matriks bileşenleri arasında uçuculuk farkının yüksek olduğu durumlarda etkili şekilde uygulanmaktadır. İşlem sırasında, numunede bulunan çözgen buharlaştırılarak toplam hacim azaltılır ve böylece hedef analitin birim hacimdeki derişimi arttırılmış olur. Buharlaştırma yönteminin temel avantajları; uygulama kolaylığı, ek ekipman gerektirmemesi, ucuz olması ve yüksek hızda sonuç alınabilmesidir. Ancak, bu yöntemin en önemli dezavantajı, uçucu olan analitler ortamdan uzaklaşırken matrikste bulunan diğer türler de zenginleştirilir. Bu durum, özellikle eser düzeydeki elementlerin tayininde, matriks etkilerinin artmasına ve sonuçların doğruluğunun olumsuz yönde etkilenmesine neden olabilir (Harris, 2010; Skoog et al.2018; Christian et al.2013; Meyer, 2010; Kellner et al.1998; Ni et al.2010; Camel, 2003).

1.4.2 Çöktürme

Analitik kimya alanında, eser düzeydeki analitlerin ayrılması ve önderiştirilmesi işlemlerinde klasik ve modern yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında yer alan çöktürme, en eski ve en yaygın kullanılan uygulamalardan biri olup, basit, hızlı, ucuz olması sebebiyle önemli bir yere sahiptir (Uslu, 2020; Ertaş, 2018).

Çöktürme yöntemi, çözeltide bulunan hedef analitin, uygun bir reaktif ile az çözünen bir bileşik hâline getirilerek çöktürülmesine dayanmaktadır. Oluşan çökelek, filtreleme veya santrifüjleme gibi işlemlerle sıvı fazdan uzaklaştırılır ve analitin çözeltiden ayrılması sağlanır (Aytekin, 2017).

Birlikte çöktürme yöntemi ise, çözücü ortamda çok düşük derişimlerde bulunan analitlerin, taşıyıcı bir çökelek yüzeyine adsorplanması yoluyla ayrılmasına dayanmaktadır. Bu yöntem, özellikle eser elementlerin ayrılması ve önderiştirilmesinde, analitin doğrudan çöktürülemediği durumlarda tercih edilmektedir (Tütem ve Apak 2005).

Geleneksel çöktürme ve birlikte çöktürme yöntemleri, düşük maliyet, basit uygulama ve güvenilir sonuçlar sunmaları nedeniyle modern analiz süreçlerinde de yer bulmaya devam etmektedir (Sarı, 2019).

Tütem ve Apak (2005) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) gibi toksik metal iyonlarının sulu çözeltilerden ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada, alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$) taşıyıcı faz olarak, metal iyonlarının sürüklenmesi amacıyla kullanılmıştır. Deneysel koşullar optimize edilerek, pH, çöktürücü reaktif miktarı ve karıştırma süresinin analit iyonlarının geri kazanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, birlikte çöktürme yönteminin düşük derişimlerdeki metal iyonlarının %90'ın üzerinde bir verimle ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla kullanılabileceğini göstermiştir. Bu yöntem, basit ekipmanlarla gerçekleştirilebilmesi ve düşük maliyetli olması nedeniyle çevresel analizlerde oldukça avantajlı bulunmuştur. (Tütem ve apak, 2005).

Yılmaz ve arkadaşları (2019) tarafından yürütülen bir çalışmada, bal numunelerinde eser düzeyde bulunan Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını tayin öncesinde önderiştirmek için birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada, nötr ortamda oluşturulan $Mn(OH)_2$ çökeleği taşıyıcı fazdır. Deneysel aşamalarda, bal numuneleri önce asit çözeltisiyle muamele

edilmiş, ardından pH en uygun değerde çöktürme için ayarlanmıştır. Mn (OH)₂ çökeleği ile metal iyonları adsorbe edilmiş ve santrifüjlenerek sıvı fazdan ayrılmıştır. Çökeleğin ayrılması ile elde edilen çözeltideki metal tayini AAS ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, birlikte çöktürme yönteminin bal gibi kompleks matrislerde bile yüksek geri kazanım oranları (%95'in üzerinde) sağladığı ve özellikle eser metal tayinleri için güvenilir bir ön deriştirme yöntemi olduğu belirlenmiştir (Yılmaz vd.,2019).

1.4.3 Flotasyon (Yüzdürme)

Flotasyon, sulu çözeltilerdeki iyonların gaz kabarcıkları yardımıyla çözelti yüzeyine taşındığı bir ayırma yöntemidir. Hidrofobik maddeler doğrudan gaz kabarcıklarına tutunarak yüzeye çıkarken, hidrofilik maddelerin yüzeye çıkarılmasında yüzey aktif maddeler kullanılır. Flotasyon yönteminde sıklıkla kullanılan şelatlaştırıcı reaktifler; karboksilatlar (yağ asidi tuzları), sülfür içeren reaktifler (ksantatlar, ditiyofosfatlar, tiyo-karbamatlar), sülfonatlar ve sülfatlar amin grubu içeren ligandlardır. Yüzey aktif maddeler ise potasyum amil ksantat (PAX), sodyum oleat ve sodyum dodesil sülfat (SDS) şeklinde sıralanabilir. Kollektörler, köpürtücüler, vb. minerallerin yüzey özelliklerine göre değiştirerek minerallerin ayrılmasını sağlamaktadır (Sarı, 2019).

Flotasyon, metal iyonlarının geri kazanımında ve çeşitli sanayi uygulamalarında etkin bir yöntem olarak değerlendirilmekte, son yıllarda ayırma ve önderiştirme işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Fuerstenau et al., 2007).

1.4.4 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi (Liquid-Liquid Extraction)

Sıvı-sıvı ekstraksiyon (liquid-liquid extraction, LLE), ayırma ve önderiştirme işlemlerinde kullanılan bir ayırma yöntemidir. Yöntemin temel prensibi, çözeltide bulunan bir analitin birbirine karışmayan iki sıvı faz arasındaki çözünürlüğünün farkına dayanır. Genellikle bu fazlar:

- Sulu faz: Su veya sulu çözeltiler,
- Organik faz: Su ile karışmayan organik çözücüler (kloroform, diklorometan, etil asetat) şeklinde seçilir. Analit, bu iki fazdan birinde daha büyük bir çözünürlük ve dağılım gösterir bu dağılım dengesi aşağıda verilen matematiksel denge ifadesi ile ifade edilir.

$$K_D = \frac{C_{organik}}{C_{sulu}} \quad (1.1)$$

Bu eşitlik, organik fazda yer alan analit derişimini ve sulu fazda bulunan analit derişimini ifade etmektedir (Montgomery, 2017; Bezerra et al., 2008; Bas et al., 2007; Tokay, 2014).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, eser elementlerin çözeltilerden ayrılması ve önderiştirilmesi amacı ile kullanılan etkili bir ayırma yöntemidir. Bu yöntemde, hedeflenen metal iyonları seçici bir şekilde diğer faza ekstrakte edilirken, çözeltide bulunan diğer bileşenler başlangıç fazında bırakılır. Hidrometalurji alanında, değerli metallerin (örneğin kobalt, nikel, uranyum gibi) geri kazanılması sırasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu temel adım olarak kullanılmaktadır. Ekstraksiyon işlemi süresince iyonların çözünlülük özellikleri, faz dengeleri ve kompleks oluşumu gibi faktörler kritik rodedir. Yüksek seçicilik, düşük enerji tüketimi gibi avantajları nedeniyle, sıvı-sıvı ekstraksiyonu hem laboratuvar çalışmalarında hem de birçok endüstride sıklıkla kullanılmaktadır.

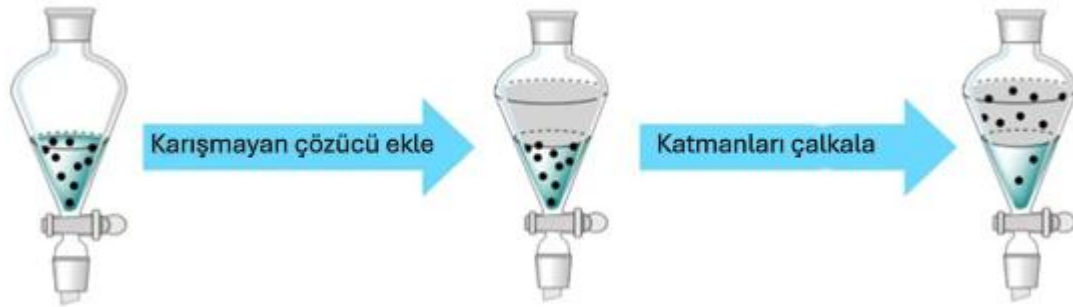
Sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE) yöntemi, yüksek hacimlerde çalışmaya olanak sağlaması, iyi bir tekrarlanabilirlik sağlaması, basit, hızlı uygulanabilir olması gibi birçok avantaja sahiptir (Lopez-Avilla et al., 1993). Bu özellikleri sayesinde, özellikle çevresel, biyolojik ve gıda numunelerinde eser düzeydeki kirleticilerin analizinde kullanılmaktadır.

Bununla birlikte, LLE yönteminin bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. İşlem sırasında büyük hacimlerde organik çözücü kullanılması hem çevresel hem de ekonomik açıdan dezavantaj yaratmaktadır. Çözücülerin buharlaşması sebebiyle zehirli gazların oluşmasının yanı sıra, işlem sonrasında oluşan zehirli gazların uzaklaştırılması sorunlara sebep olmaktadır (Berthod et al., 2018). Ayrıca, matrikslerin emülsiyon oluşumuna eğilimli olması, faz ayrımı sürecini zorlaştırmakta ve analiz süresi uzamaktadır. Bu dezavantajlara, yöntemin otomasyon sistemlerine entegrasyon için düşük potansiyel göstermesi ve yüksek iş gücüne sebep olması eklenebilir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde genel olarak kullanılan çözücüler diklorometan, etil asetat, hekzan ve kloroform gibi çözücülerdir. Çözücü seçimi, analitin polaritesi, çözünlülüğü ve hedeflenen matriks bileşenlerine göre belirlenmektedir. Özellikle organik kirleticilerin (örneğin pestisitler, poliaromatik hidrokarbonlar) çevresel numunelerden ekstraksiyonu için LLE yöntemi daha sık kullanılmaktadır (Kumar et al., 2019).

Son yıllarda, LLE yönteminin sınırlamalarını aşmak amacıyla mikro ekstraksiyon ((Liquid Phase Microextraction, LPME), dispersif mikroekstraksiyon (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, DLLME) gibi yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, çözücü tüketimini

azaltarak hem çevresel etkileri en aza indirmiş, hem de işlem süresini kısaltmıştır (Jeannot et al., 1996). LLE yönteminin iki aşamalı gösterimi Şekil 1.1 'de yer almaktadır.



Şekil 1.1: Sıvı-Sıvı ekstraksiyonunun şematik gösterimi

Wu ve arkadaşları (2010), sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) yöntemini emülsiyon oluşumuna yatkın yüzey sularında pestisit tayini öncesinde ayırma ve önderiştirme amacıyla kullanmışlardır. Bu çalışmada piretroid ve fenilpirazol grubu pestisitlerin tayini hedeflenmiştir. Araştırmacılar, organik çözücü olarak metilen klorür (CH_2Cl_2) kullanmış ve emülsiyon oluşumunu engellemek istedikleri için farklı stratejiler geliştirmiştir. Bu stratejilerden en etkili yöntem, tuz ilave edilmesiyle birlikte kontrollü çalkalama olmuştur. Ekstrakte edilen bileşikler daha sonra Gaz Kromatografisi-Elektron Yakalama Dedektörü (GC ECD) ile tayin edilmiş, seçilmiş örnekler GC MS ile doğrulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; orta derecede emülsiyon eğilimi gösteren örneklerde pestisitlerin geri kazanım oranları %88,2-123,4 arasında, şiddetli emülsiyon eğilimi gösteren örneklerde ise %93,0-117,4 arasında bulunmuştur. Tekrarlanabilirlik (%RSD) değerlerinin genellikle %10'un altında olması, yöntemin kesinliğini ortaya koymuştur. Bu çalışma, sıvı-sıvı ekstraksiyonunun zorlu numune matrislerinde dahi yüksek verim ve doğrulukla kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca, çözücü seçiminin ve ekstraksiyon koşullarının optimize edilmesinin, yöntemin başarısında önemli olduğu belirtilmektedir (Asfarm et al., 2015).

Ramin ve arkadaşları (2019), insan idrar örneklerinde organofosfat pestisitlerinden malathion'un tayini için dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu yöntemini modifiye ederek kullanmışlardır. İdrar gibi biyolojik matrisler, karmaşık yapıları ve düşük analit derişimleri sebebiyle doğrudan analizlerde güvenilir ve doğru sonuçlara ulaşılmasında sıkıntılar oluşturmaktadır. Bu tip numunelerde, ayırma ve önderiştirme işleminin uygulanması matriste yer alan potansiyel girişimcilerin uzaklaştırılması sebebiyle doğruluğu yüksek analiz sonuçları sunmaktadır. Bu çalışmada, malathionun ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla, potansiyel

girişimcilerin etkili bir şekilde ayrılabilirdiği ve çözücü tüketiminin düşük olup zamandan tasarruf sağlayan DLLME yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada, ekstraksiyon verimini etkileyen parametreler tek değişken yöntemi yaklaşımıyla optimize edilmiştir. Bu kapsamda; ekstraksiyon çözücüsünün tipi ve hacmi, dağıtıcı çözücü miktarı, santrifüj süresi, pH ve tuz ilavesi kapsamlı olarak incelenmiş ve optimize edilmiştir. Yöntemin analitik performansının verileri incelendiğinde; gözlenebilme sınırı (LOD): $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ Önderiştirme faktörü 200 ve çalışma aralığının $2\text{--}250 \mu\text{g L}^{-1}$ olduğu bildirilmiştir. Ayrıca yöntemin doğruluk ve kesinliği de geri kazanım yüzdesi ve bağıl standart sapma (%RSD) ile ifade edilmiştir. Çalışmada, geri kazanım yüzdelерinin: %96,3 – %101,7 aralığında olduğu ve bağıl standart sapma değerlerinin $<3\%$ olduğu raporlanmıştır. Bu çalışmaların sonuçları, mikro ekstraksiyon yöntemlerinin düşük hacimlerde çözücü sonuçları, hassasiyet sağlamakla ve biyolojik örneklerdeki kompleks matriks etkilerini de büyük bir ölçüde azaltabildiğini göstermektedir. Ramin ve arkadaşlarının çalışması, özellikle pestisit kalıntılarının biyolojik numunelerde izlenmesine yönelik DLLME yöntemlerinin güvenilir, ekonomik ve çevre dostu olduğunu ortaya koymaktadır (Ramin et al., 2019).

1.4.5 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyon Yöntemi (CPE)

Bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi (cloud point extraction, CPE), çevre dostu yapısı ve düşük çözücü gereksinimi sayesinde geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyona (LLE) alternatif olarak geliştirilen bir ayırma ve önderiştirme yöntemidir. Bu yöntem, özellikle metal iyonları, organik kirleticiler ve ilaç kalıntıları gibi çeşitli analitlerin önderiştirilmesini ve matriksten ayrılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Stalikas, 2002).

CPE yönteminde, yüzey aktif madde çözeltisi belirli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında, çözeltinin homojenliği bozulur ve iki fazlı bir sistem oluşur. Bu fazlardan biri, analiti bünyesinde toplayan yüzey aktif maddece zengin fazdır; diğeri ise sulu çözelti fazıdır. Bu şekilde, hedef analitin küçük hacimli bir faza toplanması sağlanarak önderiştirilmesi sağlanır. Kullanılan yüzey aktif maddeler genellikle noniyonik olup çevreye zarar vermeyen, düşük toksisiteye sahip bileşiklerdir. En yaygın kullanılanlardan biri Triton X-114'tür (Berjani et al., 2006).

CPE'nin başlıca avantajları arasında düşük organik çözücü kullanımı, yüksek zenginleştirme faktörleri, düşük maliyet ve deneysel düzeneğinin kurulumunun basit olması yer almaktadır. Ayrıca, sistemin çevre dostu oluşu ve birçok analit türüne uygulanabilirliği, bu yöntemi sürdürülebilir kılmakta olup, analitik uygulamalar açısından cazip hale getirmektedir. Ancak, faz ayrımı için sıcaklık kontrolünün hassasiyet gerektirmesi ve bazı durumlarda matriks

etkilerinin faz oluşumunu olumsuz etkilemesi bu yöntemin öne çıkan dezavantajlı yönleridir (Afzali et al., 2008).

Zhao ve arkadaşları (2009), doğal su örneklerinde kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd) tayini öncesinde bu analitlerin ayrılması ve önderiştirilmesi için CPE yöntemini geliştirmiştir. Bu çalışmada, nötr yüzey aktif madde olarak Triton X-114, kompleks oluşturunca reaktif olarak ise amonyum pirolidin ditiyokarbomat (APDC) kullanılmışlardır. Metal-şelat kompleksleri, yüzey aktif madde miselleri içerisinde deriştirilmiş ve santrifüj sonrası sulu fazdan ayrılmıştır. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) ile analiz edilmiştir. Deneyisel parametrelerin optimizasyonu sonucunda uygun çalışma koşulları; pH 5.5, Triton X-114 derişimi 0,1% (v/v), inkübasyon sıcaklığı 50 °C ve dengeleme süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında elde edilen en yüksek önderiştirme faktörü 100, gözlenebilme sınırları (LOD) ise Pb için 0,5 µg L⁻¹, Cd için 0,2 µg L⁻¹ olarak rapor edilmiştir. Geri kazanım değerleri ise %92–105 aralığında bulunmuş, yöntemin hem duyarlı hem de güvenilir olduğu gösterilmiştir. Araştırmacılar, CPE'nin düşük çözücü tüketimi, çevre dostu oluşu, kolay uygulanabilirliği ve yüksek ön deriştirme kapasitesi nedeniyle eser metal tayinlerinde öncesinde ayırma ve önderiştirme için klasik çözücü ekstraksiyonlarına göre önemli bir alternatif olduğunu vurgulamıştır (Zhao et al., 2009).

1.4.6 Elektro Analitik Uygulamalar

Elektro analitik uygulamalar, kimyasal bileşiklerin elektriksel özelliklerini kullanarak nicel ve nitel analiz yapılmasını sağlayan yöntemlerdir. Bu yöntemler; gözlenebilme sınırı (LOD), yüksek seçicilik ve duruma göre düşük maliyetli cihaz gerektirmesinden dolayı avantajları sayesinde çevresel, biyolojik, farmasötik ve endüstriyel örneklerin analizinde geniş uygulama alanı bulmaktadır (Bard et al.,2001).

Elektro analitik uygulamalar temel olarak üç ana grupta sınıflandırılmaktadır:

1. Potansiyometrik yöntemler: Analit derişimi ile bir elektrot potansiyeli arasındaki ilişkiye dayanır. En yaygın örneği pH ölçümüdür. İyon-seçici elektrotlar bu alanda sıkça kullanılmaktadır.
2. Voltammetrik yöntemler: Uygulanan potansiyelin zamana göre değiştirildiği ve bu sırada oluşan akımın ölçüldüğü yöntemlerdir. Diferansiyel puls voltammetri (DPV), kare dalga voltammetrisi (SWV) ve döngüsel voltammetri (CV) gibi türleri

bulunmaktadır. Bu teknikler, eser miktardaki metal iyonlarının tayininde oldukça yaygındır (Wang, 2005).

3. Kondüktometrik yöntemler: Çözeltinin elektriksel iletkenliğini ölçmeye dayanır.

Elektro analitik uygulamaların önemli avantajları arasında hızlı analiz süresi, az miktarda kimyasal kullanımı ve bazı yöntemlerde örnek hazırlama ihtiyacının düşük olması yer almaktadır. Ayrıca taşınabilir cihazlarla sahada analiz yapabilme imkânı da büyük bir avantajdır. Ancak, matriks etkilerine karşı duyarlı olmaları ve bazı durumlarda elektrot yüzeyinin pasivasyonu gibi problemler, bu yöntemlerin sınırlayıcı yönleri arasında sayılabilir. Son yıllarda nanoteknoloji destekli elektrot malzemelerinin kullanılmasıyla elektro analitik uygulamaların duyarlılığı ve seçiciliği büyük oranda artmış, bu sayede çevresel izleme çalışmalarında iz elementlerin tayininde tercih edilen yöntemler arasına girmiştir (Economou, 2005).

1.4.6.1 Elektrobiriktirme (Electrodeposition)

Elektrobiriktirme, bir çözeltide bulunan metal iyonlarının uygun potansiyel uygulanarak elektrot yüzeyinde indirgenmesi ve katı metal tabakası halinde birikmesi işlemidir. Bu yöntem hem malzeme sentezi hem de analitik kimyada ön deriştirme amacıyla yaygın biçimde kullanılmaktadır. Çalışmanın temel prensibi, analit iyonlarının bir çalışma elektrodu üzerine indirgenmesine daha sonra biriktirilen analitlerin ters potansiyel uygulanarak yeni bir çözelti ortamına alınmasına dayanır. Bu yöntemin avantajları; Çok düşük derişimlerde (ppb düzeyinde) analit biriktirebilme, seçici, basit ve maliyetinin düşük olmasıdır. Dezavantajları ise elektrot yüzeyinin temiz olması gerekliliği, matriks etkileri, uygun potansiyel aralığının doğru seçilmesi zorunluluğudur (Skoog et al., 2018, Harris, 2015).

Elektrobiriktirme -Sıyırma Yöntemleri

1. Anodik Sıyırma Voltammetrisi (ASV) Öncelikle analiz edilecek metal iyonları, çalışma elektrodu (genelde cıva damlacık elektrodu veya modifiye edilmiş elektrot) üzerine elektrokimyasal olarak indirgenip biriktirilir. Daha sonra potansiyel ters çevrilerek elektrot yüzeyine biriken metaller yükseltgenir (anodik sıyırma). Yükseltgenme sırasında oluşan akım, analitin derişimi ile orantılıdır. Kullanım alanları ağır metal iyonlarının (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} vb.) eser miktarlarda tayininde kullanılmaktadır.

2. Katodik sıyırma voltammetrisi (CSV), belirli iyonların elektrot yüzeyinde yükseltgenerek biriktirilmesine dayanan bir elektroanalitik yöntemdir. Bu yöntemde halojenürler, sülfür

bileşikleri ve bazı organik türler gibi analitler öncelikle elektrot yüzeyinde yükseltgenmiş formda biriktirilir. Daha sonra elektroda negatif potansiyel uygulanarak bu türlerin indirgenmesi sağlanır. Gerçekleşen indirgenme işlemi sırasında ölçülen akım değeri analit derişimi ile ilişkilidir. Bu yöntem özellikle Cl^- , Br^- ve I^- gibi halojenür iyonlarının yanı sıra sülfür bileşikleri ve bazı organik türlerin eser düzeyde tayininde kullanılmaktadır.

3.Sıyırma Potansiyometresi (Stripping Potentiometry)

Analit, elektrot yüzeyinde biriktirildikten sonra sıyırma (redoks) aşamasında potansiyelde meydana gelen değişim ölçülmektedir. Bu yöntemde akım yerine potansiyel kaydı alınmakta olup, elde edilen sinyal analit derişimi ile ilişkilendirilmektedir. Yöntem, yüksek duyarlılığı sayesinde ppb düzeyine kadar analit tayinine olanak sağlamaktadır. Düşük tayin sınırı, yüksek seçicilik ve çok bileşenli analiz imkânı yöntemin başlıca avantajları arasında yer almaktadır. Bununla birlikte, elektrot yüzeyinin temizliğinin kritik olması, matriks etkilerine duyarlılık ve bazı uygulamalarda cıva elektrot kullanımının gerekmesi yöntemin sınırlamaları olarak değerlendirilmektedir (IUPAC, 2014, Skoog et al., 2018, Harris, 2010, Christian et al., 2013, Meyer, 2010).

1.4.7 Katı Faz Ekstraksiyonu (Solid Phase Extraction,SPE)

Numune hazırlama, çevresel, biyomedikal, farmasötik ve kimyasal analizlerde kritik bir öneme sahiptir ve genellikle ayrıntılı, zaman alıcı prosedürler içerir. Numune hazırlama süreci, analiz süresinin büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır. Bu aşamada genellikle seyreltme, çöktürme ve santrifüjleme gibi yöntemler uygulanmaktadır. Ancak numunenin ayırma ve önderiştirme işlemleri sırasında meydana gelebilecek hatalar, en gelişmiş ayırma ya da tayin yöntemleriyle telafi edilemeyeceğinden, bu sürece dikkat edilmelidir. Kromatografik yöntemlerin başarıyla uygulanabilmesi için, analitlerin girişim yapan matriks bileşenlerinden ayrılması ve önderiştirilmesi gereklidir; bu amaçla genel olarak ekstraksiyon işlemi uygulanır. Uygun numune hazırlama yönteminin seçimi hem nitel hem de nicel analizlerde hedef bileşiklerin doğru şekilde tayin edilebilmesi açısından önemlidir. Analiz edilmek istenen bileşikler; yüksek lipofilikten orta derecede lipofiliğe kadar değişen, polar ya da bazik, asidik veya nötr özellikler gösterebilen çok çeşitli yapılar sergileyebilir. Bu nedenle, numune hazırlama aşaması birkaç nedenden ötürü kritik öneme sahiptir: hedef analitlerin mevcut matriks içerisindeki girişimci bileşenlerinden ayrılması, analitlerin deriştirilerek kararlı yeni bir ortama alınması ve nihayetinde örneğin son analiz (özellikle kromatografik yöntemler) için uygun hale getirilmesi. Numune hazırlamada en yaygın kullanılan yöntemlerden biri sıvı-sıvı ekstraksiyonudur (LLE).

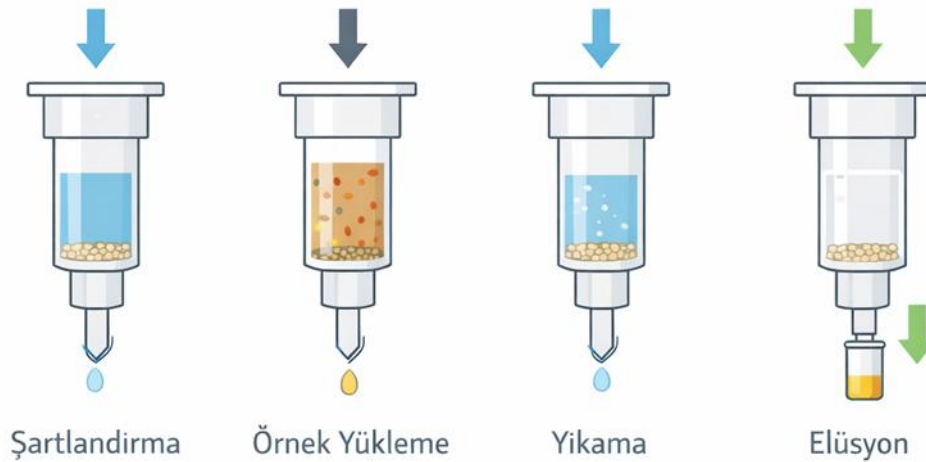
LLE, basit uygulanabilirliği nedeniyle yaygın olarak tercih edilse de bazı sınırlamaları bulunmaktadır. Bu yönteme alternatif olarak geliştirilen katı faz ekstraksiyonu (solid phase extraction) ise, çok çeşitli uygulama alanlarına sahip olup, genellikle daha seçici, daha az çözücü tüketen ve tekrarlanabilir sonuçlar sağlayan bir yöntem olarak öne çıkar. SPE yöntemi, analitik kimyada kapsamlı çalışmalara ve detaylı incelemelere konu olmuştur.

Katı faz ekstraksiyonu (SPE), sıvı örneklerde bulunan hedef analitlerin, katı faz materyali (sorbent) aracılığıyla seçici şekilde ayrılması, saflaştırılması veya  nderiştirilmesi için uygulanan örnek hazırlama yöntemidir. SPE, matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması ve analitlerin ölçüme uygun hale getirilmesi açısından oldukça etkili ve yaygın bir yöntemdir.

SPE işlemi genellikle dört temel aşamadan oluşur:

- 1- katı fazın koşullandırılması
- 2- numunenin yüklenmesi
- 3- matriks bileşenlerinin yıkanarak uzaklaştırılması
- 4- hedef analitlerin uygun bir çözücü ile elüe edilmesi

SPE metodunun geleneksel 4 adımda gerçekleşen şematik gösterimi şekil 1.2’de verilmiştir.



şekil 1.2: Katı faz ekstraksiyonunun şematik görünümü

Katı faz materyali, genellikle kartuş, disk ya da t p formunda düzenlenmiş silika bazlı ya da polimerik sorbentlerden oluşur. Eser miktardaki metal iyonlarının  nderiřtirilmesi ve ayrılması için silika jel (Hasegawa et al., 2004), alümina (Hasegawa et al., 2004), polistiren divinil benzen re inileri (Karadař vd., 2013), poliakrilat polimerleri (Sert vd., 2013), karbon nano tüpler (Sloiman et al., 2013), aktif karbon (Feist et al., 2014), ve selülozdur (Pyr ńska et al., 1999). Uygulanan bu işlem sayesinde, numunelerdeki düşük derişimli analitler  nderiřtirilir ve

girişimcilerden arındırılmış analiz ortamı sağlanır. SPE, evre analizleri, gıda kontrolü, farmasötik ürünlerin incelenmesi ve biyolojik örneklerin hazırlanması gibi çok çeşitli analitik uygulamalarda kullanılmaktadır. Yöntem; hızlı, tekrarlanabilir ve otomasyona uygun olması nedeniyle geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemlerine göre birçok avantaj sunar.

Literatürde uygulamalarına sıklıkla rastlanan LLE ve SPE yöntemlerinin dayandığı prensipler ve bazı özellikleri Tablo 1.1’de karşılaştırılmal olarak verilmiştir

Tablo 1.1: Sıvı-Sıvı ekstraksiyonu ile Katı faz ekstraksiyonunun karşılaştırılması

Yöntem	Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu (LLE)	Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)
Temel Prensip	Analit iki karışmayan sıvı faz arasındaki dağılımı	Analitin katı faz üzerine tutunması ve seçici elüsyon
Çözücü Kullanımı	Organik özücü miktarı yüksek	Tüketimi göreceli olarak daha az
Tekrarlanabilirlik	Düşük	Yüksek
Analit Kaybı	Fazın ayrılması sırasında yüksek	Düşük
Seçicilik	Düşük	Yüksek
Analiz Süresi	Göreceli olarak uzun	Kısa ve verimli

LLE ve SPE yöntemlerinin kıyaslaması Tablo 1.1’ de verilmektedir. Buna göre SPE metodu kullanılan reaktifler tekrar edilebilirlik seçicilik ve süre bakımından LLE metoduna kıyasla avantajlı görünmektedir.

Wang ve arkadaşları, çevresel sulardaki ağır metallerin (örneğin Cr,Cd,Pb,Cu,Zn,Ni) önderiştirilmesi için SPE yöntemini uygulamış ve ICP OES ile tayinini yapmışlardır. 8-hidroksikinolin (8-HQ) gibi güçlü bir şelatlaştırıcı ile kompleksleştirilen ağır metallerin, C18 SPE kolonu aracılığıyla seçici olarak ayrıldığı rapor edilmektedir. Yöntemin optimizasyonu amacıyla pH ve elüsyon koşulları gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Örneğin Pb için geri kazanım %96, gözlenebilme sınırı 0,25 µg/L tayin sınırı 0,8 µg/L ve önderiştirme faktörü 50 olarak rapor edilmiştir (Wang et al., 2019).

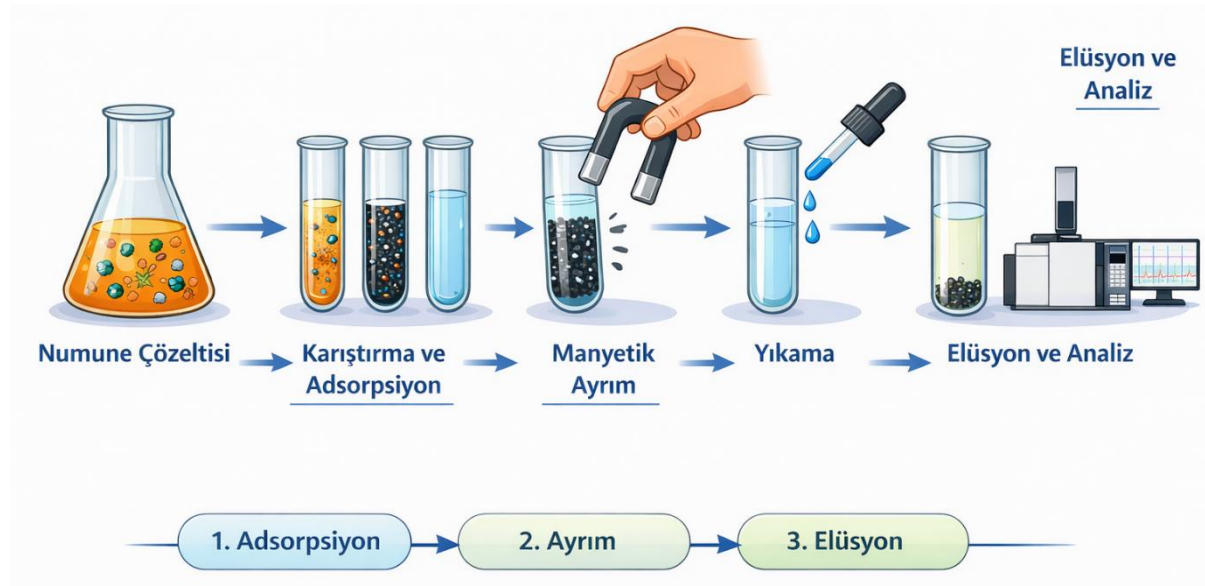
1.4.8 Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu (Magnetic Solid Phase Extraction, MSPE)

SPE, eser elementlerin önderiştirilmesi ve ayrılmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde çalkalama ve kolon uygulamaları temel olarak kullanılmaktadır. Ancak, kolon uygulamalarında akış hızının sınırlı olması sebebiyle büyük hacimli numunelerde analitlerin sorpsiyonu ve elüsyonu uzun sürmektedir. Ayrıca, hem çalkalama hem de kolon teknikleri suda çözünmeyen bileşenler içeren numuneler için süzme veya santrifüj gerektirdiğinden analiz süresini uzatmaktadır. Özellikle kesikli (batch) uygulamalarda, katı fazın örnek çözeltisinden ayrılması süzme veya santrifüj işlemleriyle gerçekleştirildiğinden, süreç zaman açısından verimsiz hale gelmektedir. Bu sorunların üstesinden gelmek amacıyla geliştirilen MSPE yöntemi, analitlerin manyetik özellikli katı faz tarafından tutulmasını ve bu katı fazın harici bir mıknatıs yardımıyla hızlı bir şekilde örnek çözeltisinden ayrılmasını sağlar. Böylece, analitlerin katı fazdan elüe edilmesi işlemi daha kısa sürede gerçekleştirilebilir. Bu avantajları nedeniyle, MSPE yaygın olarak tercih edilmektedir. MSPE yönteminde adsorban olarak manyetik parçacıklar kullanılmakta olup, bu parçacıklar eser elementlerin hem deriştirilmesi hem de türlenmesi amacıyla etkili bir şekilde işlev görmektedir (Šafaříková et al., 1999).

MSPE, klasik katı faz ekstraksiyonuna göre bir çok avantaj sunmaktadır. Özellikle manyetik adsorbanların kolay ve hızlı şekilde ayrılabilmesi, santrifüj gibi ek uygulamalara ihtiyacı ortadan kaldırır. Bu yöntem, düşük örnek hacimleriyle çalışma, yüksek önderiştirme faktörü, yüksek yüzey alanına sahip sorbentler ve bunların yeniden kullanılabilir olması gibi özellikleri sayesinde çevresel, biyolojik ve gıda analizlerinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu yöntemin birincil avantajları hızlı faz ayrımı, basit ve kolay uygulanabilirlik, düşük çözücü tüketimi, yüksek yüzey alanı, kısa analiz süresi ve tekrar kullanılabilirliktir (Zhou et al., 2012; Aiming wu et al., 2021).

Sentezlenen parçacıkların uzun süreli kullanımlarda oksitlenme ihtimali bir dezavantaj gibi görünse de hazırlanan bu manyetik parçacıkların çeşitli organik reaktiflerle modifikasyonu sonucunda oksijen ile teması en aza indirilir ve oksitlenme riski ortadan kaldırılır (Bagheri et al., 2015; Zhou et al., 2012).

Şekil 1.3 'te MSPE ait şematik gösterim yer almaktadır.



Şekil 1.3: Manyetik Katı faz ekstraksiyonunun şematik gösterimi

Mirabi ve arkadaşları (2015), eser miktarda bulunan kadmiyum iyonlarının önderiştirilmesi ve tayini için MSPE dayalı bir numune hazırlama yöntemi geliştirmişlerdir. Geliştirilen bu yöntemde, Fe_3O_4 manyetik parçacıkları yeni bir sorbent olarak kullanılmış ve yüzeyleri difenil karbazon ve SDS (sodyum doodesil sülfat) ile modifiye edilerek $\text{Cd}(\text{II})$ iyonlarına karşı seçicilik kazandırılmıştır. Önderiştirilen kadmiyum iyonları, manyetik katı fazdan 1 M HCl çözeltisi ile elüe edilmiştir. Elüsyon işleminden sonra kadmiyum iyonlarının tayini FAAS kullanılmıştır. Çeşitli su örneklerinde uygulanan bu yöntemde, musluk suyunda geri kazanım değeri %98,7, nehir suyunda %97 ve deniz suyunda %103,7 olarak tespit edilmiştir (Mirabi et al., 2014).

Huang ve arkadaşları çevresel sular ve süt tozundan Pb, Cd, Cu ve Hg analitleri için MSPE ile ayırma ve önderiştirme yöntemi geliştirmiş ve analitlerin tayini için ICP MS kullanmışlardır. Bu çalışmada manyetik sorbent olarak, silika kaplı Fe_3O_4 manyetik parçacık kullanılmıştır. Yöntemin optimizasyonu için pH, örnek hacmi, elüent türü ve hacmi, temas süresi, girişimci iyon etkileri çalışılmıştır. Geliştirilen bu yöntem, çeşitli doğal numunelerin analizi için kullanılmıştır. Gerçek örneklerin analiz ile elde edilen geri kazanım sonuçları; göl sedimentinde Cd için %93, Cu için %104, Hg için %98 ve Pb için %100; süt tozunda Cd için %97, Cu için %96, Hg için %104, Pb için %97; göl suyunda Cd için %93, Cu için %95, Hg için %100, Pb için %101 olarak raporlanmıştır. Geliştirilen bu yöntemde önderiştirme faktörü sayısal olarak verilmemiş olmakla birlikte düşük elüsyon hacmi ve yüksek geri kazanım yüzdeleri yöntemin

eser düzeyde bulunan metal iyonlarının tayini için etkili bir önderiştirme sağladığını ortaya koymaktadır (Huang and Hu, 2008).

Habila ve arkadaşları su ve gıda örneklerinde Cr(III), Co(II), Cd(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonları için MSPE ile ayırma ve önderiştirme yöntemi geliştirilmiş ve iyonların tayini için ICP MS kullanmışlardır. Bu çalışmada manyetik sorbent olarak, yüzeyi amido grupları ve karbon kaplı Fe₃O₄ manyetik parçacık kullanılmıştır. Metal iyonlarının adsorpsiyonu pH 5 ortamında gerçekleştirilmiş, elüsyon işlemi için 2 M HNO₃ elüent olarak kullanılmıştır. Temas süresi 15 dakika olarak optimize edilmiştir. Analitlerin tayini ICP MS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans madde olan buğday gluteni (CRM 8418) kullanılarak doğrulanmıştır. Çalışmada Co(II), Cd(II) Zn(II), Cr(III) ve Pb(II) için sırasıyla 0,001, 0,055, 0,066, 0,002 ve 0,11 µg L⁻¹ tespit limitleri elde edilmiş olup, tüm metaller için önderiştirme faktörü 37,5 olarak rapor edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş manyetik nanoparçacıkların eser metal tayininde yüksek hassasiyet ve etkinlik sağladığını göstermektedir (Habla et al., 2017).

Samadi ve arkadaşları su ve gıda örneklerinde Cu(II) iyonu için MSPE ile ayırma ve önderiştirme yöntemi geliştirmiş ve Cu(II) iyonunun tayini için FAAS kullanılmıştır. Bu çalışmada yüzeyi TAN (1-(2-tiyazolilazo)-2-naftol) ve karbon ile modifiye edilmiş Fe₃O₄@C manyetik parçacık kullanılmıştır. Çalışmalar asetat tamponu ortamında pH 4 koşullarında gerçekleştirilmiş olup, elüsyon işlemi için 1,0 M HNO₃ çözeltisi elüent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon (temas) süresi 26 dakika olarak optimize edilmiştir. Yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans madde olarak NIST SRM 1566b (istiridye dokusu) kullanılarak doğrulanmıştır. Gerçek örneklerin analizinden elde edilen geri kazanım değerleri; siyah çayda %98,8-100, mantarda %98,3-101, musluk suyunda %98-99,9 ve kaynak suyunda %98-102 olarak raporlanmıştır. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı 1,5 µg L⁻¹ olarak belirlenmiş olup, önderiştirme faktörü 50 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, yöntemin Cu(II) iyonlarının eser düzeyde tayini için duyarlı ve güvenilir bir yaklaşım sunduğunu göstermiştir (Samadi et al., 2015).

Shegefti ve arkadaşları su ve gıda örneklerinde Co(II) iyonu için MSPE ile ayırma ve önderiştirme yöntemi geliştirmiş ve Co(II) iyonunun tayini için FAAS kullanmıştır. Bu çalışmada politionin ile kaplanmış Fe₃O₄ manyetik parçacık kullanılmıştır. Optimum adsorpsiyon koşulları belirlenirken pH değeri, temas süresi ve elüsyon koşulları optimize

edilmiştir. Elüsyon için 0,1 M HNO₃ çözeltisi elüent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon için uygun pH değeri 8 olarak bulunmuş ve temas süresi 15 dakika olarak optimize edilmiştir. Gerçek örneklerin analizinden elde edilen geri kazanım değerleri; musluk suyunda %98-99,5, konserve balıkta %96-101,8, unda %101,8-103,7, ıspanakta %98,6-101, siyah çayda %96,1-101,5 ve kakao tozunda %98,6-104,9 olarak raporlanmıştır. Yöntemin analitik performansında elde edilen gözlenebilme sınırı 0,3 µg L⁻¹, zenginleştirme faktörü ise 50 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma, fonksiyonel politiyonin kaplı manyetik nanoparçacıkların MSPE ile eser düzeydeki Co(II) iyonlarının ayrılması ve FAAS ile tayini için etkin bir seçenek olduğunu göstermiştir (Shegefti et al.,2016).

Hossein ve arkadaşları gıda örneklerinde Ag, Cd, Cu, Hg ve Pb iyonları için MSPE ile ayırma ve önderiştirme yöntemi geliştirmiş ve bu iyonların tayini için ICP OES kullanmıştır. Bu çalışmada 3-(trimetoksil)-1-propantol ile kaplanmış ve etilen glikol bis-merkaptasetat ile modifiye edilmiş Fe₃O₄ manyetik parçacık kullanılmıştır. Optimum koşullarda, pH 2-9 aralığında denemeler yapılmış sonraki çalışmalar için pH 6 optimum olarak seçilmiştir. Elüsyon işlemi için 1 mL 1 M HCl içerisinde %5 (m/v) tiyoüre çözeltisi kullanılmıştır. Gerçek örneklerin analizinden elde edilen geri kazanım değerleri; pirinç örneğinde Ag için %101,4, Cu için %96,6, Cd için %100,2, Hg için %94,6 Pb için %97,3, ton balığı örneğinde Ag için %102, Cu için %97,4, Cd için %96,9, Hg için %101,4 Pb için %99,2 olarak; çay yaprağı örneğinde Ag için %99,8, Cu için %97,8, Cd için %100,2, Hg için %95, Pb için %100,8 olarak raporlanmıştır. Yöntemin analitik performansı incelendiğinde; Ag, Cd, Cu, Hg ve Pb için sırasıyla 240, 294, 297, 291 ve 236 önderiştirme faktörleri elde edilmiştir. Aynı metaller için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,07; 0,06; 0,09; 0,01 ve 0,08 ng mL⁻¹ olarak rapor edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş manyetik Fe₃O₄ nanoparçacıkların eser düzeyde ağır metal iyonlarının seçici ve etkin bir şekilde ön deriştirilmesinde yüksek performans gösterdiğini ortaya koymaktadır. (Hossein et al., 2014)

Manyetik parçacık kullanılarak yapılan önderiştirme çalışmalara ait özel bilgiler Tablo 1.2' de verilmiştir. Söz konusu tabloda çalışmaya ait, manyetik parçacık, analit, elüent cinsi ve derişimi, tayin tekniği, yöntemin gözlenebilme sınırı, önderiştirme katsayısı bilgileri yer almaktadır.

Tablo 1.2: Manyetik Parçacık ile yapılan önderiştirme alışmaları

Numune	Manyetik Parçacık	Analit	Elüsyon zeltisi	Tayin Tekniği	LOD (g/L)	PF	Ref.
Çevresel su,sebze ve meyve	Polipirol-politiyofen ile modifiye edilmiş SiO ₂ kaplı manyetik grafen oksit	Cu(II)	1 M	FAAS	0,15	44	(Molaei et al., 2017)
		Pb(II)	HNO ₃		0,65	36	
		Zn(II)			0,23	42	
		Cr(III)			0,36	36	
		Cd(II)			0,21	40	
Doğal su ve maden suyu	Politiyofen kaplı Fe ₃ O ₄ manyetik parçacık	Ag(I)	0,01 M	ICP	0,2	114	(Tahmasebi et al., 2014)
		Au(II)	HNO ₃ +	OES	2,0	70	
		Cu(II)	1 M		0,5	129	
		Pd(II)	Tiyoüre		1,0	87	
Alkollü ve alkolsüz içecekler	Fe ₃ O ₄ zerine politiofen ve polipirrol kopolimer ile modifiye edilmiş manyetik parçacık	Co(II)	1 M	MIS-	0,17	25	(Küçüksakallı vd.,2024)
		Cr(III)	HNO ₃ +	FAAS	0,22	25	
		Ni(II)	2 M HCl + %0,2 Tiyoüre		0,23	25	
Su ve toprak rnekleri	Alümina kaplı Fe ₃ O ₄	Cr(III)	2 M HNO ₃	FAAS	1,40	120,6	(Tavalli et al., 2013)

Tablo 1.2(devam)

Biyolojik Örnekler	Melamin bazlı triazin polimerlerini manyetik Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ ile modifiye edilmiş manyetik parçacık	Cu(II) Cr(III) Pb(II)	1 M HNO ₃	GFAAS	2,9 1,4 6,1	125	(Qianqian Li et al., 2022)
Hidrojenlinmiş Bitkisel Yağlar (HVO)	Sudan III modifiye Fe ₃ O ₄	Ni(II)	0,86 M HNO ₃	FAAS	35,9	3,2	(Bağdat vd.,2025)
Paketlenmiş içme suyu ve maden suyu	metakrilamid ile divinilbenzenle modifiye edilmiş Fe ₃ O ₄	Cd(II) Pb(II) Ni(II) Cu(II)	1 M HCl	FAAS	9,8 13,6 27,6 7,6	4 4 4 4	(Bozdağ vd.,2025)
Paketlenmiş içme suyu ve maden suyu	Fe ₃ O ₄ ile manyetize edilmiş DVB/MA/GO kompoziti	Cd(II) Pb(II) Ni(II) Cu(II)	1 M HNO ₃	FAAS	2,1 2,3 9,3 11,2	5 6 4 6	(Bozdağ vd.,2025)

1.4.8.1 Ligandlar ve DMG

Ligandlar, metal iyonları ile koordinatif bağlar oluşturarak kararlı kompleksler meydana getiren kimyasal türlerdir. Analitik ayırma ve önderiştirme yöntemlerinde ligandlar, metal iyonları ile kompleks oluşturarak hedef analitin matriks bileşenlerinden ayrılmasını ve sorbent yüzeyine daha etkin şekilde bağlanmasını sağlamaktadır. Özellikle şelatlaştırıcı ligandlar, birden fazla donör atom içermeleri nedeniyle metal iyonları ile güçlü ve kararlı kompleksler oluşturabilmekte, bu da yöntem seçiciliğini ve geri kazanım verimini artırmaktadır.

Dimetilglioksim (DMG), metal iyonları ile kararlı ve seçici kompleksler oluşturabilen güçlü bir şelatlayıcı ligand olup, literatürde manyetit yüzey modifikasyonunda yaygın olarak kullanılmamış olması nedeniyle bu çalışmada kullanımı çalışmayı özgün kılmaktadır. DMG, yapısında bulunan oksim ($-C=NOH$) fonksiyonel grupları sayesinde metal iyonlarına elektron çifti vererek koordinasyon bağı oluşturabilen güçlü bir şelatlayıcı ligandır. Özellikle geçiş metali iyonları ile (Ni(II), Cu(II), Co(II) gibi) koordinasyon bağları kurarak kararlı kompleksler meydana getirmesi nedeniyle analitik kimyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Dolayısıyla DMG kullanımı, geliştirilen manyetik dispersif katı faz ekstraksiyonu yönteminde metal iyonunun seçici ayrılması ve önderiştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. (Harris, 2015; Christian et al., 2014; Skoog et al., 2014)

1.4.9 Giderim (Removal) Çalışmaları

“Removal” yani giderim, bir ortamda (su, hava, toprak) bulunan istenmeyen bileşiklerin veya kirleticilerin çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılması sürecidir. Çoğunlukla ağır metaller, boyar maddeler, pestisitler, farmasötik kalıntılar ve endüstriyel organik kirleticiler hedeflenir. Bu çalışmalar hem çevresel analiz hem de atık su arıtma teknolojileri için kritik öneme sahiptir.

Kullanılan Başlıca Yöntemler

1.4.9.1 Adsorpsiyon tabanlı giderim

Aktif karbon, zeolit, kil, biyosorbentler metal-organik kafesler, manyetik nanoparçacıklar gibi katı sorbentler kullanılarak organik veya inorganik kirleticilerin sorpsiyonuyla sulu çözeltiden uzaklaştırılması hedeflenir. Atık sulardan ağır metaller ve boyar maddelerin uzaklaştırılması için sıklıkla uygulanır.

1.4.9.2 Membran teknolojileri

Nanofiltrasyon, ters ozmoz ve ultrafiltrasyon; atık su ve yer altı sularında bulunan tuzlar, metal iyonların ve organik kirleticilerin ayrılmasında yaygın olarak kullanılan membran ayırma prosesleridir.

1.4.9.3 Koagülasyon-flokülasyon

Bu yöntem, kimyasal çöktürmeye dayalı bir proses olup, atık sularda bulunan boyar maddelerin ve ağır metallerin giderilmesinde sıklıkla tercih edilmektedir.

1.4.9.4 İyon değiştiriciler

İyon değiştirici reğineler veya fonksiyonelleştirilmiş yzeyler kullanılarak metal iyonlarını seçici olarak uzaklaştırılması sağlanmaktadır.

1.4.9.5 Biyolojik giderim (bioremoval)

Mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri sonucu ağır metaller ve organik kirleticilerin biyolojik yollarla ortamdan uzaklaştırılmasına dayanmaktadır.

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, organik ve inorganik kirleticilerin, manyetik nanoparçacıklarla giderimine yönelik çalışmaların ne çıktığı görülmektedir. Bu alışmalarda, –COOH, –NH₂, –SH gibi fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş manyetik parçacıkların harici bir mıknatısla çözeltiden ayrılabilmesi klasik filtrasyon veya santrifüj gerektiren süreçlere üstünlük sağlamaktadır. Manyetik nanoparçacıkların kullanımı sayesinde, giderim çalışmalarında en kritik parametreler olan adsorpsiyon kapasitesi, % geri kazanım, seçicilik, tekrar kullanılabilirlik ve maliyet, yöntemi diğer uygulamalara göre avantajlı konuma taşımaktadır.

Nguyen ve arkadaşları tarafından manyetik grafen oksit nanokompozit (MGO) geliştirilerek Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Grafen oksit (GO), Hummers yöntemi ile hazırlanmış, ardından Fe₃O₄ nanoparçacıkları ile manyetikleştirilmiştir. Çözeltideki Pb²⁺ iyonları için pH, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklığın etkileri test edilmiştir. Sulu zeltelerden Pb²⁺ giderimi için yüksek yüzey alanına sahip ve kolay ayrılabilen adsorbanlara ihtiyaç vardır. Geliştirilen bu yöntemde optimum pH 5,0 maksimum kapasite 198,6 mg/g olarak raporlanmıştır. Çalışma, manyetik grafen oksit nanokompozitlerin Pb²⁺ gideriminde yüksek verimlilik sunduğunu göstermektedir. Bu durum, grafen oksidin geniş yüzey alanı ile Fe₃O₄'n kolay ayrılabilirliğinin birleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca sorbentin tekrar kullanılabilirliği, bu yöntemi çevresel uygulamalar açısından ekonomik kılmaktadır (Nguyen et al., 2019).

1.5 Box-Behnken Deney Tasarımı

Box–Behnken dizayn (BBD) optimizasyon yöntemi, yanıt yüzey metodolojisi kapsamında geliştirilen ve deneysel optimizasyon çalışmalarında sıklıkla tercih edilen deneysel tasarım yöntemidir. BBD, özellikle ikinci dereceden modellerin oluşturulması için uygun bir deneysel yaklaşım sunmaktadır. Tasarımda, faktör seviyeleri yalnızca orta ve u noktaların kombinasyonları şeklinde seçildiğinden, star noktalarında deney yapma zorunluluğu ortadan

kalkar. Bu özellik, yöntemin güvenlik ve uygulanabilirlik açısından avantajlı olmasını sağlar (Yıldırım ve Karacasu, 2019). Box-Behnken Dizaynının avantajları şunlardır:

- Box–Behnken dizaynı, aynı sayıda faktör için Merkezi Kompozit Dizayn’a (CCD) göre daha az deney gerektirir.
- Box–Behnken dizaynında, aynı anda en düşük (–1) ve en yüksek (+1) seviyelerde birlikte çalıştırılmadığından dolayı deney koşulları aşırı değerlere zorlanmaz. Bu durum, kimyasal deneylerde oluşabilecek güvenlik risklerini ve deneysel hataları azaltarak yöntemin uygulanabilirliğini artırır.
- Faktörler arasındaki etkileşimleri ve ikinci dereceden terimleri tahmin etmek için yeterli bilgiyi daha az deneyle sağlar (Yıldırım ve Karacasu, 2019).

BBD tasarımında, uygulanacak deney sayısı (N), aşağıda verilen eşitlik kullanılarak (Eşitlik 1.2) ile hesaplanabilir (Myres et al., 2016).

$$N=2k(k-1) + C_0 \quad (1.2)$$

Eşitlikte, k; faktör sayısını, C_0 ise merkez noktalarda gerçekleştirilecek deney sayısını ifade etmektedir. Yanıt düzeyini oluşturabilmek için BBD, -1, 0 ve +1 olmak üzere üç seviyeye ihtiyaç duyar. Üç faktörlü deney dizayn tasarımı Tablo 1.3’de verilmiştir.

Tablo 1.3: Üç faktörlü Box-Behnken deney 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 (-1, 0, +1) ve toplam 15 deney içeren Box-Behnken Dizayn uygulamasına ile elde edilen veriler aşağıda verilen y (yanıt) denklemi ile hesaplanmaktadır (Eşitlik 1.3) (Aslan ve Cebeci, 2007).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (1.3)$$

Bu eşitlikte, y yanıt değerini, x₁, x₂ ve x₃ faktörlerin yanıt üzerindeki birinci dereceden etkilerini, x₁², x₂² ve x₃² faktörlerin ikinci dereceden etkilerini ve x₁x₂, x₁x₃ ve x₂x₃ ise faktörlerin sinerjik etkilerini ifade etmektedir.

1.6 Analitik Ölçümlerin Değerlendirilmesi

1.6.1 Doğruluk

Hatanın değerlendirilmesi için temel bir ölçüt olan doğruluk, ölçülen değerler ile gerçek kabul edilen referans değerler arasındaki yakınlık ölçüsüdür. Analitik bir yöntemin doğruluğu,

yöntemin sistematik hataların bulunmadığını ve ölçüm sonuçlarının gerçek kabul edilen değere yakınlığını göstermesi açısından önemlidir.

Bir yöntemin doğruluğu; standart referans materyallerle yapılan analizler, geri kazanım çalışmaları, bilinen bir yöntemle kıyaslama ve kör çözelti analizleri gibi uygulamalarla kontrol edilebilir. Bu tür uygulamalar, sistematik bir hatanın varlığını ortaya koymada kullanılır ve yöntemin güvenilirliğini artırır.

1.6.2 Kesinlik

Kesinlik, aynı yöntemle elde edilen sonuçların birbirine olan yakınlığının ifadesidir. Literatürde, kesinliğin ifadesi standart sapma (s), varyans (V), bağıl standart sapma (RSD) ve yüzde bağıl standart sapma (%RSD) terimlerinin kullanıldığı bilinmektedir.

Deney sonuçların kesinliğinin ifadesinde sıklıkla kullanılan standart sapmanın hesaplanması için kullanılan matematiksel ifade Eşitlik 1.4 ile verilmiştir.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (1.4)$$

1.6.3 Seçicilik

Seçicilik, bir analitik yöntemin hedef analiti matriks bileşenlerinden ayırt edebilme yeteneğini ifade etmekte olup, yöntem performansının değerlendirilmesinde temel kriterlerden biridir. Numunelerde birden fazla bileşen bulunması nedeniyle, yeterli seçiciliğe sahip olmayan yöntemlerde hedef analit dışındaki türlerden kaynaklanan girişimler ölçüm doğruluğunu ve kesinliğini olumsuz etkileyebilmektedir. Bu bağlamda, ağır metal analizlerinde Cu^{2+} iyonunun tayinine yönelik bir yöntemin Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının girişimini baskılayabilmesi, yöntemin seçiciliğinin yüksek olduğunu ifade etmektedir.

1.6.4 Duyarlılık

Analitik bir yöntemin duyarlılığı, analit miktarındaki küçük değişimlerin ölçüm sinyaline yansıtılabilme kapasitesidir. Duyarlılığın önemi teknik açıdan kalibrasyon eğrisinin eğimi ile ilgilidir. Eğim eğer yüksek ise sinyalin analit derişimindeki ufak değişimlere daha hassas tepki vermesi ve eser düzeydeki analit tayininde önemli bir rol oynar. Çevresel analizlerde (örneğin içme suyunda kurşun veya arsenik tayini) yüksek duyarlılık gereklidir (Harris, 2016; Skoog et al., 2017; IUPAC, 1997; Miller and Miller, 2018; Christian et al., 2013).

2. MATERYAL METOT

2.1 Deneyde Kullanılan Cihazlar

Deneylerin yürütülmesi sırasında analit tayini, sorbent hazırlanması ve karakterizasyonu ve çözeltilerin hazırlanması sırasında kullanılan cihazlara ait bilgiler ve kullanım amacına göre Tablo 2.1 de verilmiştir.

Tablo 2.1: Deneyde kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihazın Adı	Markası-Modeli	Kullanım Amacı
Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS)	Perkin Elmer- Aanalyst 200	Metal Tayini
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Jeol Neoscope-Jcm-5000	Sorbent Karakterizasyonu
Kızılötesi Spektroskopisi (IR)	Perkin Elmer- Spectrum 65	Sorbent Karakterizasyonu
Orbital Karıştırıcı (Shaker)	Biosan Orbitaal Shaker- Es-20	Çalkalama işlemleri
Hassas Terazı	Sartorius-TE 214 S	Tartım
Ph Metre	Thermo Orion 5 STAR	pH ayarlamaları
Isıtcılı Manyetik Karıştırıcı	Hedolph- MR Hei-standard	Isıtma ve karıştırma
Kül Fırını	Carbolite- CWF 1300	Sorbent sentezi
Santrifüj	MSE-MISTRAL 1000	Çöktürme ve ayırma

Sulu çözeltiler, örnekler ve standartların Cu(II) derişimleri Perkin Elmer marka Aanalyst 200 model döteryum zemin düzeltmeli FAAS ile yapılmıştır. Tayinlerde Lumina marka çoklu element oyuk katot lambası kullanılmış ve FAAS için çalışma koşulları Tablo 2.2 de verilmiştir.

Tablo 2.2: FAAS çalışma koşulları

Analit	Dalga Boyu (nm)	Slit Aralığı	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı (L/dk)	Hava Akış Hızı (L/dk)
Cu	324,75	2,7/0,80	30	2,5	10

2.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalar kapsamında kullanılan kimyasalların hepsi analitik safliktadır. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan saf su ters osmoz sistemiyle elde edilmiştir. Sorbentin sentezlenmesi, sulu çözeltilerin pH ayarlamaları, standart analit çözeltisinin hazırlanması ve elüsyon işlemi için kullanılan kimyasallar Tablo 2.3 de verilmiştir.

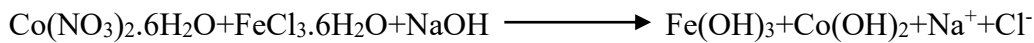
Tablo 2.3: Deneyde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Markası	Katolog No
HCl	Merck	1.00314
NaOH	Sigma-Aldrich	06203
Tiyoüre	Merck	1.07979
Co (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	1.02536
FeCl ₃ .6H ₂ O	Merck	1.03946
HNO ₃	Merck	1.00456
H ₂ SO ₄	Merck	1.00731
CH ₃ COOH	Merck	1.00063
C ₂ H ₅ OH	Sigma Aldrich	32221
C ₃ H ₆ O	Merck	1.00014
(CH ₃ CNOH) ₂	Merck	1.03062
Cu (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	1.02753

Standart çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan 1000 mg/L derişimdeki Cu²⁺ stok çözeltisi, 0,3802 g Cu(NO₃)₂.6H₂O tuzunun uygun çözücüde çözündürülmesi ve hacminin 100 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

2.3 Fe₂CoO₄@DMG Magnetit Sentezi

Tam tartımı alınan Co(NO₃)₂.6H₂O (4,3656 g) ve FeCl₃.6H₂O (8,1099 g) bir behere alınır. Ardından, yaklaşık 800 mL saf su içerisinde çözülerek 80 ° C' ye kadar karıştırılarak ısıtılır. Isıtma işlemi termometre ile kontrollü bir şekilde gerçekleştirilir. İstenilen sıcaklığa ulaşan çözelti üzerine 2 M 50 mL NaOH çözeltisi damla damla eklenir. NaOH ilavesi ile turuncu çözelti içinde koyu kahverengi çökelek meydana gelir.



İşlem sonunda, karışım soğumaya bırakılarak çökeleğin dipte toplanması sağlanır. Soğuyan karışım yüzeyindeki sulu çözelti dekantasyon ile metal hidroksitlerin yüzeyinden atılır. Daha

sonra beherde kalan çökelek falkon tüplere alınarak 3000 devirde 5 dakika boyunca santrifüjlenir.

Santrifüj ardından, çözelti kısmı uzaklaştırılan metal hidroksit karışımı krozeeye alınarak kül fırınında 700°C’de 2 saat yakılır. Kalsinasyon işleminden sonra,soğuyan sorbent öğütülerek saf su ile yıkanarak nötralleştirilir. Yıkama işlemi sırasında nötralleşme kontrolü fenolftalein ile test edilir. Nötralleşen sorbent üzerine 0,2532 g dimetil glioksim içeren 20 mL aseton-etil alkol (1:1) çözeltisi ilave edilir ve 24 saat boyunca orbital karıştırıcıda muamele edilir. Süre sonunda sorbent yüzeyine tutunmadan kalan dimetil glioksimin aşırısının uzaklaştırmak için saf su ile yıkama yapılır ve sorbent kurumaya bırakılır. Hazırlanan manyetik sorbent (Fe₂CoO₄@DMG) polietilen bir kapta saklanır.



Şekil 2.4: Fe₂CoO₄@DMG sorbentinin hazırlık aşamalarını gösteren görseller



Co²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarını içeren çözelti



NaOH ilavesi ile elde edilen metal hidroksitleri



Kalsinasyon öncesi metal hidroksitlerden oluşan çökelek



Fe₂CoO₄@DMG

2.4 Çalışılacak Metal İyonlarının Belirlenmesi ve Önerilen Ayırma ve Önderiştirme Metodu

Fe₂CoO₄@DMG sorbenti kullanılarak geliştirilmek istenen ayırma ve önderiştirme yönteminde hangi metal iyonları için uygun olduğunu belirlemek amacıyla denemeler yapılmıştır. Yapılan testlerde, sulu çözeltide bulunan Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺ iyonlarının Fe₂CoO₄@DMG yüzeyine sorpsiyon davranışları incelenmiştir. Bu amaçla, 100 mg tam tartımı alınmış Fe₂CoO₄@DMG üzerine hedef analit iyonlarının herbirinden 1 mg/L içeren 5 mL çözelti ilave edilerek 1 saat boyunca orbital karıştırıcı ile muamele edilmiştir. İşlem sonunda, harici bir mıknatıs yardımıyla sorbent ve çözelti birbirinden ayrılmış ve sulu çözeltideki metallerin tayini FAAS ile

gerçekleştirilmiştir. Eşitlik 2.1 kullanılarak her bir metal iyonu için % sorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{sorpsiyon} = 100 - \frac{A_1}{A_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte, A_0 ; standart analit çözeltisinin sinyalini, A_1 ; $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ ile muamele edilmiş effluente ait analit sinyalini ifade etmektedir. Hesaplama sonunda, sorpsiyon veriminin en yüksek olduğu iyon, hedef analit olarak belirlenmiştir.

2.4.1 Batch (Kesikli Yöntem) Çalışmaları

$\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ manyetit sorbenti kullanarak geliştirilmek istenen ayırma ve önderiştirme yönteminin sorpsiyon adımında, hedef analitin sorbent yüzeyine tutunması için gerekli temas süresi (s), sorbent kütlesi (mg) ve Cu(II) içeren örnek çözeltisinin pH değeri; elüsyon adımında elüsyon çözeltisinin cinsi ve derişimi, hacmi ve elüsyon süresi parametrelerinin optimizasyonuna yönelik deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler batch çalışmaları ile gerçekleştirilmiş ve her bir parametrede, analit için % geri kazanım Eşitlik 2.2 ile hesaplanmıştır.

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

Bu kapsamda pH, temas süresi, sorbent miktarı, analit derişimi ve elüsyon çözeltisinin türü, süresi ve hacmi parametreleri için öncelikle tek değişken yaklaşımı uygun çalışma koşulları tespit edilmiştir. Belirlenen bu uygun çalışma koşulları, Box-Behnken Dizayn deney tasarımı için orta nokta (Seviye: 0) olarak seçilmiştir.

Geliştirilen yöntemin analitik performansı doğruluk, kesinlik, doğrusallık, gözlenebilme ve tayin sınırları (LOD ve LOQ) gibi validasyon parametreleri açısından değerlendirilmiştir.

Son aşamada, optimize edilen yöntem çeşme suyu, maden suyu, ticari olarak satılan şişe suları ve makyaj temizleme suyu numunelerinin analizi için kullanılmıştır.

2.4.2 pH Etkisi

Cu(II) iyonlarının manyetik $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ üzerine sorpsiyonunda ortam pH 'sinin etkisinin incelenmesi amacıyla pH 4–7 aralığında testler gerçekleştirilmiştir. Standart metal iyonu içeren çözeltilerin pH ayarlamaları, seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

Deneysel olarak, 1 mg/L Cu(II) iyonu içeren ve pH ayarlaması yapılmış çözeltilerden 5 mL alınarak 100 mg tam tartımı alınmış $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ üzerine ilave edilmiştir. Karışım, 1 saat boyunca orbital çalkalayıcıda karıştırılarak sorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda, harici bir mıknatıs yardımıyla sorbent ve çözelti (effluent) birbirinden ayrılmıştır.

Ayrılan çözelti FAAS ile analiz edilerek çözeltide kalan Cu(II) iyonunun absorbans değerleri ölçülmüş ve Eşitlik 2.1 kullanılarak bu verilerden her bir pH için sorpsiyon verimi (%) hesaplanmıştır. Tüm deneyler üç tekrarlı olarak yapılmış, sonuçlar ortalama değerler şeklinde sunulmuştur. Sorpsiyon veriminin en yüksek olduğu pH değeri, sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilmiştir.

2.4.3 Sorpsiyon Üzerine Süre Etkisi

Cu(II) iyonlarının manyetik Fe₂CoO₄@DMG üzerine sorpsiyonunda gerekli olan sürenin belirlenmesi amacıyla 30 saniye 1, 5, 30, 60 dakika ve 24 saat sürelerinde sorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Yapılan denemeler için, 1mg/L Cu(II) iyonu içeren ve sorpsiyon veriminin en yüksek olduğu pH 5 değerinde çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 5 mL alınarak 100 mg tam tartımı alınmış Fe₂CoO₄@DMG üzerine ilave edilmiş ve çalışılacak sürelerde orbital karıştırıcıda karıştırılarak sorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Süreler sonunda, harici bir mıknatıs yardımıyla sorbent ile çözelti(effluent) birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan çözelti FAAS yardımıyla Cu(II) iyonunun absorbans değerleri ölçülmüş ve Eşitlik 2.1 ile sorpsiyon verimi (%) hesaplanmıştır. Tüm deneyler üç tekrarlı olarak yapılmış, sonuçlar ortalama değerler şeklinde sunulmuştur. Sorpsiyon veriminin en yüksek olduğu süre, sonraki çalışmalar için optimum süre olarak seçilmiştir.

2.4.4 Sorpsiyon İçin Kütle Çalışması

Cu(II) iyonlarının manyetik Fe₂CoO₄@DMG üzerine sorpsiyonunda gerekli sorbent miktarının belirlenmesi amacıyla, farklı Fe₂CoO₄@DMG kütleleri kullanılarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda 50, 100, 200 ve 300 mg tam tartımı alınmış Fe₂CoO₄@DMG kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Her bir deneyde, 1 mg/L Cu(II) iyonu ve sorpsiyon veriminin en yüksek olduğu pH 5 değerine ayarlanmış çözeltiler kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiden 5 mL alınarak belirlenen miktarlardaki tam tartımı alınmış Fe₂CoO₄@DMG üzerine ilave edilmiştir. Karışımlar, 1 saat boyunca orbital karıştırıcıda karıştırılmış ve ardından harici bir mıknatıs yardımıyla ayrımı yapılmıştır.

Elde edilen çözeltiler FAAS ile analiz edilerek kalan Cu(II) iyonlarının absorbansları ölçülmüş; bu verilerden her biri için sorpsiyon verimi (%) hesaplanmıştır. Denemeler üç tekrarlı olarak

yürütülmüş, ortalama sonuçlar değerlendirilmiş ve en yüksek sorpsiyon veriminin elde edildiği Fe₂CoO₄@DMG miktarı sonraki çalışmalar için optimum sorbent kütlesi olarak seçilmiştir.

2.4.5 Elüent çözeltisi Seçimi

Cu(II) iyonlarının manyetik Fe₂CoO₄@DMG üzerinden elüsyonunda kullanılacak en uygun elüsyon çözeltisini belirlemek amacıyla 0,5 M derişiminde HCl, HNO₃, CH₃COOH, H₂SO₄ ve %1 tiyoüre içeren 0,5 M HCl çözeltileri ile elüsyon testleri gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, 1 mg/L Cu(II) iyonu içeren çözeltiler, sorpsiyon sonrası belirlenen optimum gerçek pH değeri 4,86'ya ayarlanarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiden 5 mL alınarak Fe₂CoO₄@DMG ile 41 dakika boyunca orbital karıştırıcıda çalkalanmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra harici bir mıknatıs yardımıyla sıvı kısım sorbentten ayrılmış ve manyetik Fe₂CoO₄@DMG üzerine farklı derişimlerdeki çözeltilerden 5 mL eklenmiş ve orbital karıştırıcıda 1 saat çalkalanmıştır. Çalkalama işleminden sonra bir mıknatıs yardımıyla ayırım yapılmıştır. Ayrılan çözeltiler FAAS ile analiz edilerek Cu(II) iyonlarının absorpsansları ölçülmüş bu verilerden her biri için elüsyon verimi (%) Eşitlik 2.3 ile hesaplanmıştır. Denemeler üç tekrarlı olarak yapılmış ortalama sonuçlar değerlendirilmiş, elüsyon veriminin en yüksek elde edildiği çözelti ileleyen çalışmada elüent çözeltisi olarak seçilmiştir.

Bu denklemde C₁; Fe₂CoO₄@DMG ile muamele edilmiş eluent çözeltisine ait sinyal C₀; standart elüent çözeltisi sinyali

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

2.4.6 Elüsyon Süre Çalışması

Cu(II) iyonlarının manyetik Fe₂CoO₄@DMG ile elüsyon işlemi için gerekli olan sürenin belirlenmesi amacıyla farklı sürelerde denemeler yapılmıştır. Bu süreler 1, 5, 30, 60 dakika için elüsyon denemeleri yapılmıştır. 1 mg/L Cu(II) iyonu içeren çözeltiler, sorpsiyon sonrası belirlenen optimum gerçek pH değeri 4,86'ya ayarlanarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiden 5 mL alınarak 300 mg tam tartımı alınmış Fe₂CoO₄@DMG ile 41 dakika boyunca orbital karıştırıcıda karıştırılmış ve ardından harici bir mıknatıs yardımıyla ayırımı yapılmış, sıvı kısım atılmıştır. Daha sonra manyetik Fe₂CoO₄@DMG üzerine elüsyon veriminin en yüksek olduğu çözeltiden 5 mL eklenmiş ve orbital karıştırıcıda belirlenen sürelerde karıştırılmış ardından bir mıknatıs yardımıyla sorbent ile çözelti (effluent) ayırımı yapılmıştır. Ayrılan

çözeltiler FAAS ile analiz edilerek Cu(II) iyonlarının absorpsanları ölçülmüş bu verilerden her biri için elüsyon verimi (%) Eşitlik 2.3 ile hesaplanmıştır. Denemeler üç tekrarlı olarak yapılmış ortalama sonuçlar değerlendirilmiş ve en yüksek elüsyon veriminin elde edildiği süre sonraki çalışmalar için elüent süresi olarak seçilmiştir.

2.4.7 Box-Behnken Deney Tasarımı ile Ayırma ve Önderiştirme Koşullarının Optimizasyonu

Hedef metal iyonu olan Cu(II) 'nun Fe₂CoO₄@DMG ile sorpsiyonunda gerekli olan sorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu için kütle, süre ve pH' nın belirlenmesi için BBD kullanılmıştır. Sorpsiyon işlemi sırasındaki değişen parametreler Tablo 2.5'de verilmiştir.

Hedef metal iyonun Fe₂CoO₄@DMG yüzeyinden elüsyonunda gerekli olan elüsyon parametrelerinin optimizasyonu için derişim, süre ve hacim BBD ile gerçekleştirilmiştir. Elüsyon işlemi sırasındaki değişen parametreler Tablo 2.7'de verilmiştir.

Çalışılan yöntemde, hedef metal iyonunun sorpsiyonunda, sorpsiyon parametresinin optimizasyonu -1, 0, +1 seviyelerine karşılık gelen deneysel koşullarda gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneye ait parametreler kod değerleriyle birlikte Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4: Sorpsiyon Parametrelerinin seviye ve kod değerleri

Hedef metal iyonu	Kod değerleri	-1	0	+1
Cu(II)	X ₁ (sorbent kütlesi)	200	300	400
	X ₂ (süre dk)	30	60	90
	X ₃ (pH)	4	5	6

BBD ile sorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu için 3 faktör ve 15 deney belirlenmiş ve Tablo 2.5' de verilmiştir.

Tablo 2.5: Sorpsiyon basamağı BBD deney dizaynı

Deney	Sorbent	Sorpsiyon	(pH)
	Kütlesi (mg)	Süresi (dk)	
1	200	30	5
2	400	30	5
3	200	90	5
4	400	90	5
5	200	60	4
6	400	60	4
7	200	60	6
8	400	60	6
9	300	30	4
10	300	90	4
11	300	30	6
12	300	90	6
13	300	60	5
14	300	60	5
15	300	60	5

Sorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu BBD ile gerçekleştirilmiştir. Elüsyon parametrelerinin optimizasyonu için derişim, süre ve hacim olarak çalışılmıştır. Yöntemde parametreler -1, 0, +1 değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneye ait parametreler kod değerleriyle birlikte Tablo 2.6’ da verilmiştir.

Tablo 2.6: Elüsyon Parametrelerinin seviye ve kod değerleri

Hedef metal iyonu	Kod Değerleri	-1	0	+1
Cu(II)	X ₁ (Elüent Derişimi) *	0,25 M HCl	0,5 M HCl	0,75 M HCl
	X ₂ (Elüsyon süresi)	30 dk	60 dk	90 dk
	X ₃ (Elüent hacmi mL)	3 mL	5 mL	7 mL

*Elüent çözeltileri %1 tiyoüre içerecek şekilde hazırlanmıştır.

Elüsyon işleminde parametrelerin optimizasyonu Box-Behnken Dizayn kullanılarak 15 deney çalışması yapılmış elüsyon ile ilgili parametreler aşağıdaki Tablo 2.7' de verilmiştir.

Tablo 2.7: BBD ile elüsyon çalışmaları

Deney	Elüent Derişimi(M)	Elüsyon Süresi (dk)	Elüent Hacmi (mL)
1	0,25	30	3
2	0,75	30	5
3	0,25	90	5
4	0,75	90	5
5	0,25	60	3
6	0,75	60	3
7	0,25	60	7
8	0,75	60	7
9	0,5	30	3
10	0,5	90	3
11	0,5	30	7
12	0,5	90	7
13	0,5	60	5
14	0,5	60	5
15	0,5	60	5

Elüsyon ve sorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu için Box-Behnken dizayn optimizasyon prosedürü ile uygulanmış, hedef metal iyonu olan Cu(II) iyonu için % geri kazanım değerlerine dönüştürülmüştür. Çalışma sonucunda, gerçekleştirilen her bir deneye ait y değeri Eşitlik 2.4 ile hesaplanmıştır

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

Sorpsiyon ve elüsyon verimlerinin %100'ün üzerinde olması durumunda deneylerde ölçüm hataları ve işlem sırasında meydana gelen kayıplardan kaynaklanmakta olup, bu durum güvenilir sonuç olarak kabul edilmez. Hesaplanan yanıt değerinin (y) artması ya da azalması ise birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Yanıt değerinde (y) artış gözlenmesi, hedeflenen parametrenin yükseldiğini ve sonucun olumlu yönde etkilendiğini; buna karşılık, y değerinde azalma görülmesinde hedef parametrenin düştüğü ve sonucun olumsuz yönde etkilendiğini belirtilmektedir (Diaz-Cruz et al., 2019).

Standart Box–Behnken deney tasarımına uygun olarak hesaplamalar yapılmış ve matematiksel model denklemleri elde edilmiştir. Cu(II) için elde edilen model denkleminin türevi sıfıra eşitlenerek maksimum noktayı veren parametre değerleri belirlenmiştir. Denklemden elde edilen kodlanmış değerler gerçek değerlere dönüştürülerek Eşitlik 2.5 kullanılarak sorpsiyon ve elüsyon için optimum çalışma koşulları belirlenmiştir (Tokay, 2014).

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

2.5 Yabancı İyon Etkisinin İncelenmesi

Ayırma ve önderiştirme işlemlerinde, hedef analitin matriks bileşenlerinden girişim olmadan ayrılması ve önderiştirilmesi, yöntemin başarı ile uygulanabilmesi açısından kritik bir öneme sahiptir. Analitik yöntemin seçiciliğini ve doğruluğunu etkileyen önemli bir faktör olup, güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesinde büyük önem taşımaktadır. Geliştirilen yöntemde, Cu(II) hedef analitin ayrılması ve önderiştirilmesinde etkili olabilecek girişimci iyonlar için tolerans limitleri belirlenmiştir. Belirlenen optimum çalışma koşullarında 0,5 mg/L Cu(II) iyonu içeren, 2,5 mg/L girişimci iyon içeren ayrı ayrı çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 300 mg tam tartımı alınan Fe₂CoO₄@DMG ile orbital karıştırıcı da 41 dakika boyunca muamele edilmiş ve bir mıknatıs yardımıyla ayrımı yapılmıştır. Ayrılan çözelti içerisindeki Cu(II) iyonu FAAS ile tayin edilmiştir. Analit derişiminin belirlenmesinde ±%10

bağıl hataya neden olan yabancı iyon derişimi tolerans limit olarak kabul edilmiştir. Bağıl hata hesabı Eşitlik 2.6 kullanılmıştır.

$$\% \text{Bağıl Hata} = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100 \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte, C_1 kullanılan standart çözeltinin başlangıç derişimini, C_0 ise elüsyon sonrasında elde edilen analit derişimini ifade etmektedir.

2.6 Geliştirilen Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin Sınırının (LOQ) Belirlenmesi

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tanımına göre gözlenebilme sınırı (LOD), kör çözelti sinyalinden istatistiksel olarak ayırt edilebilen ve kabul edilebilir bir kesinlikle belirlenebilen en düşük analit miktarına karşılık gelen sinyal düzeyi olarak ifade edilir. Tayin sınırı (LOQ) ise, belirli bir güven düzeyinde, kör sinyalden bağımsız olarak belirli bir doğruluk ve kesinlikle nicel olarak belirlenebilen en düşük analit miktarına karşılık gelen sinyal düzeyi şeklinde tanımlanmaktadır.

Geliştirilen ayırma ve önderiştirme yönteminde, hedef analite ait LOD ve LOQ değerleri, optimum koşullarda gerçekleştirilen yedi tekrarlı kör çözelti analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

$$\text{Gözlenebilme Sınırı (LOD)} = \frac{3s}{m} \quad (2.7)$$

$$\text{Tayin Sınırı (LOQ)} = \frac{10s}{m} \quad (2.8)$$

Burada, s , kör çözelti analiz sonucu elde edilen sinyallerin standart sapması ve m , kalibrasyon grafiğindeki doğrunun eğimini ifade etmektedir.

2.7 Standart Madde Analizleri

Geliştirilen yöntemin doğruluk ve kesinliğinin değerlendirilmesi amacıyla 1000 ppm Cu(II) stok standart çözeltisinden hazırlanan standart çözeltiler kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Standart 1000 ppm'lik Cu(II) çözeltisinden 100 ppm'lik ara stok çözeltisi hazırlanmış, hazırlanan bu ara stoktan 1 ve 3 ppm'lik Cu(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{@DMG}$ ile önce sorpsiyon işlemi uygulanmış ardından sorbent ile sıvı kısım ayrılmış daha sonrasında ile elüsyon işlemi uygulanmış ve bir mıknatıs yardımıyla eflüent sorbentten ayrılmıştır. Hedef metal iyonu olan Cu(II) FAAS ile tayini gerçekleştirilmiştir. Tayin sonucundaki sonuçlar ve teorik sonuçlar Eşitlik 2.9'da verilen matematiksel ifade kullanılarak student t testi ile kıyaslanmıştır (Tokay, 2009).

$$\mu - x = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (2.9)$$

Bu eşitlikte μ : Standart referans maddeninin gerçek derişimi, x : Standart referans maddenin deneysel derişimi, s : deneylerin standart sapmasını, N : serbestlik derecesini ifade etmektedir.

2.8 Gerçek Örnekler Analizi

Çalışmada geliştirilen yöntemin, doğal numuneler üzerinde uygulanabilirliğini kanıtlamak amacıyla doğal su örneklerinin analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, içerisine bilinen miktarda analit eklenmiş (spiked) ve eklenmemiş (unspiked) örnekler hazırlanarak analiz edilmiştir.

Yapılan çalışmada, su örneklerinin analizi 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Analit iyonu eklenmiş ve eklenmemiş örneklerinin analizinden elde edilen sonuçları ile hesaplanan % geri değerleri, geliştirilen yöntemin uygulanabilirliğinin değerlendirilmesinde temel bir ölçüt olarak kullanılmıştır.

Numunelerin Temini ve Analize Hazırlanması

Çalışma kapsamında test edilen su örnekleri: Çeşme suyu, ticari olarak satılan şişe suları, maden suyu ve makyaj temizlik suyudur.

Çeşme suyu laboratuvar ortamındaki çeşmeden alınmıştır. Numune alınmadan önce musluk açılarak tesisatta bekleyen suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yaklaşıl olarak 1 dakika tazyikli olarak akıtılan çeşmenin akış hızı düşürülerek 1L numune alımı gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak satılan iki farklı şişe suyu marketlerden satın alınmıştır. Satın alınan her iki örnek, analize kadar +4°C’de orijinal 0,5L’lik ambalajlarında saklanmıştır. Analizi gerçekleştirilen maden suyu, ticari olarak marketlerde satılan ve cam şişe içerisinde 200 mL olarak ambalajlanmış ürünlerinden seçilmiştir. Alınan numune, orijinal ambalajında +4°C’de analize kadar saklanmıştır.

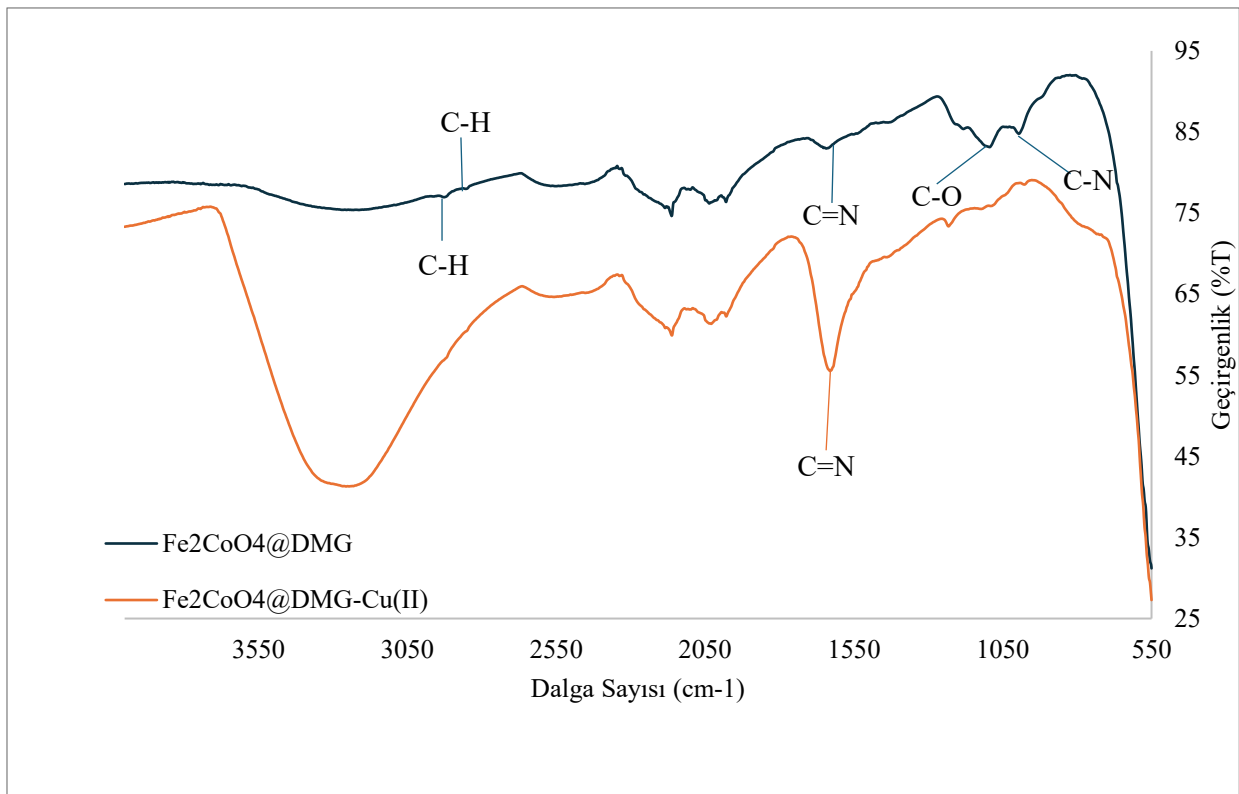
Örneklerin doğrudan analizinde, örnek pH’sı 4,86 olacak şekilde ayarlanmış ve geliştirilen yöntem uygulanmıştır. İçerisine bilinen miktarda analit ilavesi yapılan örnek analizleri için su örnekleri üzerine derişimi 1 mg/L olacak şekilde Cu(II) ilave edilmiş ardından pH 4,86 olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan örneklere geliştirilen ayırma ve önderiştirme metodu uygulanmıştır. Gerçekleştirilen işlemler sonrasında elde edilen elüentlerin Cu(II) içeriği FAAS kullanılarak tayin edilmiştir.

3. BULGULAR

3.1 Sentezlenen Manyetik Sorbentin Karakterizasyonu

3.1.1 FT-IR Analizi

Sentezlenen $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ sorbentinin karakterizasyonu için FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Dimetilglioksim (DMG) ile modifiye edilmiş Fe_2CoO_4 manyetik sorbentinin $550\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında elde edilmiş FT-IR spektrumu Şekil 3.1’de verilmiştir.



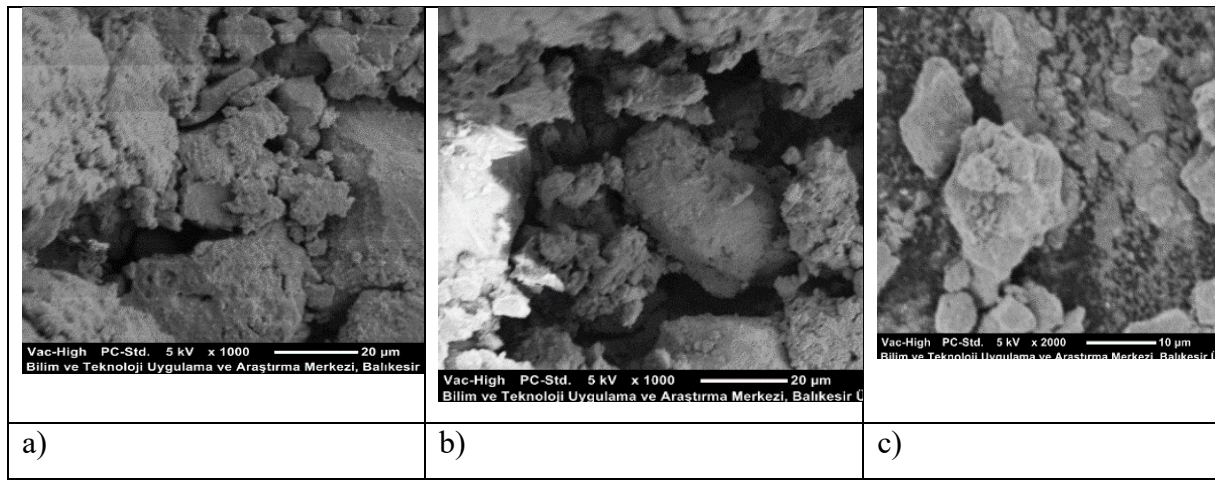
Şekil 3.1: $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ sorbenti ve $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG-Cu(II)}$ komplekslerinin FT-IR spektrumları

Şekil 3.1’de verilen spektrumda sorbente ait gerilimler değerlendirildiğinde; 2920 ve 2848 cm^{-1} bölgelerinde gözlenen bantların, DMG yapısında bulunan metil gruplarına ait C-H gerilmelerini temsil etmekte olduğu düşünülmektedir. 1633 cm^{-1} ’deki belirgin pik, DMG yapısında yer alan C=N gerilme titreşimine karşılık geldiği değerlendirilmektedir. Bunun yanı sıra, 1094 ve 993 cm^{-1} bölgelerinde ortaya çıkan bantların DMG yapısındaki C-O ve C-N titreşim gerilimleri ile ilişkili olduğu değerlendirilmektedir. Elde edilen bu bulgular birlikte değerlendirildiğinde, DMG’nin Fe_2CoO_4 yüzeyine başarıyla modifiye edildiği düşünülmektedir.

Şekil 3.1’ de verilen Cu(II) iyonu tutturulmuş $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ spektrumu değerlendirildiğinde, özellikle 1629 cm^{-1} dalga sayısında geçirgenliğin belirgin olarak azaldığı gözlenmektedir. Bu bölgede yer alan gerilimin C=N titreşimine karşılık geldiği düşünüldüğünde ve yalın haldeki $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ spektrumu ile kıyaslandığında, Cu(II) iyonlarının sorbent ile bu fonksiyonel gruplar üzerinden kompleksleşme olasılığının yüksek olduğu değerlendirilmektedir.

3.1.2 SEM Görüntülerinin İncelenmesi

$\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ sorbentinin yüzey morfolojisinin değerlendirilmesi amacıyla farklı büyütme katsayıları uygulanarak elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.2 ‘te verilmiştir.



Şekil3.2: $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ SEM görüntüleri

Şekil 3.2’de elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzeylerin heterojen ve pürüzlü bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen bu yapı, manyetik malzemenin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

3.2 Çalışılacak Metal İyonlarının Belirlenmesi ve Önerilen Ayırma ve Önderiştirme Metodu

3.2.1 Çalışılacak Metal iyonunun Belirlenmesi

$\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ sorbenti kullanarak ayırma ve önderiştirmesi yapılacak metal iyonunun belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmaların sonucu Tablo 3.1’te verilmiştir.

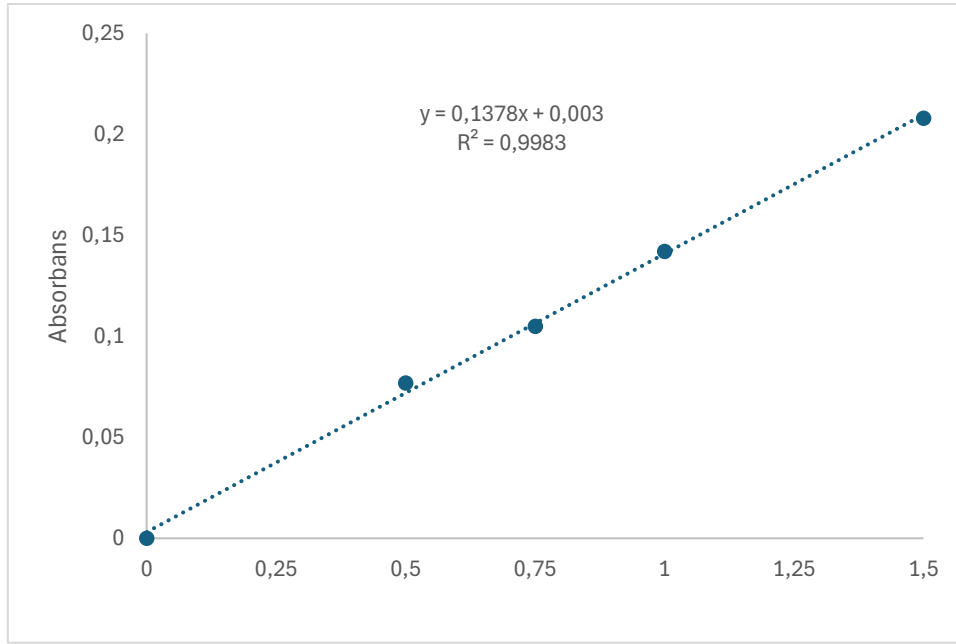
Tablo 3.1: Fe₂CoO₄@DMG sorbenti ile çalışılan metallerin % sorpsiyon değerleri

Metal İyonu	Sorpsiyon (%)
Cd(II)	88,64±0,07
Cu(II)	91,18±0,40
Ni(II)	86,48±1,36
Cr(III)	60,53±3,74

Fe₂CoO₄@DMG manyetit sorbenti üzerine Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Cr(III) iyonlarının sorpsiyonu için gerçekleştirilen ön denemelerde, sorpsiyon yüzdelерinin %60,53±3,74- %91,18±0,40 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde en yüksek sorpsiyon veriminin Cu(II) iyonlarına ait olduğu görülmektedir. Bu durum Cu(II) iyonlarının DMG'nin fonksiyonel grupları ile daha güçlü etkileşim gösterdiği ile açıklanabilir. Ni(II) ve Cd(II) iyonlarında elde edilen sorpsiyon verimlerinin birbirine yakın olması bu iyonların sorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplara benzer düzeyde etkileşime girebildiğini düşündürmektedir. Bununla birlikte, bu sonuç sorpsiyon performanslarının yakın olduğunu ortaya koymaktadır. Cr(III) iyonunda gözlenen sorpsiyon veriminin düşük olması, çözeltide farklı hidroksit türleri oluşturabilmesi nedeniyle, aktif bağlanma uçları ile sınırlı kalmasıyla açıklanabilir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde sorpsiyon yüzdesi en yüksek olan Cu(II) iyonu için belirlenmiştir. Fe₂CoO₄@DMG kullanılarak geliştirilmesi planlanan ayırma ve önderiştirme metodu için Cu(II) hedef analit olarak seçilmiştir.

3.2.2 Kalibrasyon Grafiği

Geliştirilen yöntem çerçevesinde, sulu çözeltilerde Cu(II) iyonlarının tayini sırasında dış standardizasyon uygulaması yapılmıştır. Bu amaçla, Cu(II) iyonu derişiminin sırasıyla 0,00; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50, mg/L olduğu standart çözeltiler hazırlanmış ve ölçümler alınmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiği ve bu grafiğe ait denklem bilgileri Şekil 3.3 de yer almaktadır.



Şekil 3.3: Cu(II) tayini için kullanılan kalibrasyon grafiği

3.2.3 Sorpsiyon üzerine pH etkisinin Belirlenmesi

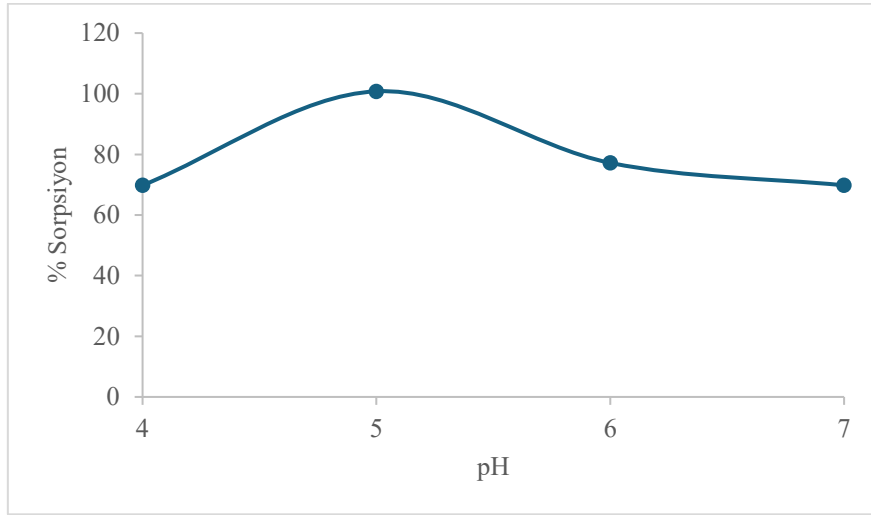
Fe₂CoO₄@DMG sorbenti üzerine Cu(II) metal iyonunun sorpsiyonunda farklı pH'lara sahip 1 mg/L derişimdeki pH'si 4-5-6-7 olan çözeltiler hazırlanmış ve denemeler yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Fe₂CoO₄@DMG sorbenti ile farklı pH'ların % sorpsiyon değerleri

pH	% sorpsiyon
4	69,8±9,4
5	100,8±5,1
6	77,2±0,5
7	69,8±3,4

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, Fe₂CoO₄@DMG manyetit sorbenti üzerine Cu(II) iyonu ile sorpsiyonunda farklı pH'larda gerçekleştirilen ön denemelerde, sorpsiyon yüzdelerinin sırasıyla %69,8±9,4 - %100,8±5,1 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, en düşük sorpsiyon veriminin pH 4'te elde edildiğini göstermektedir. Bu pH değerinde, analit iyonları için sorpsiyon veriminin düşük olmasının sebebi ortamda bulunan H₃O⁺ iyonları ve analit iyonları arasındaki sorbentin aktif uçlarına tutunma konusundaki yarışma olduğu düşünülmektedir. Nispeten yüksek derişimli H₃O⁺ iyonları, sorbent yüzeyinde bulunan aktif bölgelere bağlanarak Cu(II) iyonları ve sorbent arasındaki etkileşimi azalttığı ve

buna bağı olarak sorpsiyon veriminin azaldığı tahmin edilmektedir. Söz konusu durum literatürde yayınlamış SPE çalışmaları için elde edilen sonuçlarla da benzerlikler göstermektedir (Molaei et al.,2017, Shegefti et al., 2016, Hossein et al., 2014). pH 6 ve üzerindeki pH değerlerinde sorpsiyon veriminin azalma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Nispeten yüksek pH değerine sahip çözeltilerde gözlenen sorpsiyon verimindeki bu düşüşün Cu(II) iyonlarının hidroksitleri şeklinde çökmesi ve buna bağı olarak serbest Cu(II) iyonlarının çözelti ortamındaki derişiminin azalması ile açıklanabilir. Elde edilen bu veriler Şekil 3.4' te grafik halinde sunulmuştur.



Şekil 3.4: Cu(II) iyonlarının sorpsiyon verimi üzerine pH etkisi

Şekil 3.4'teki grafik incelendiğinde $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{@DMG}$ kullanılarak Cu(II) iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesine yönelik geliştirilmesi planlanan yöntemde pH 5 değeri uygun çalışma ortamı olarak seçilmiştir. pH 5 değerinde sorpsiyon veriminin maksimuma ulaşması, bu pH ortamında sorbentin fonksiyonel gruplarının metal iyonlarıyla etkileşime en uygun durumda bulunduğunu göstermektedir. Bu sebeple geliştirilmesi hedeflenen çalışmada pH 5 BBD optimizasyonu için orta değer olarak seçilmiştir.

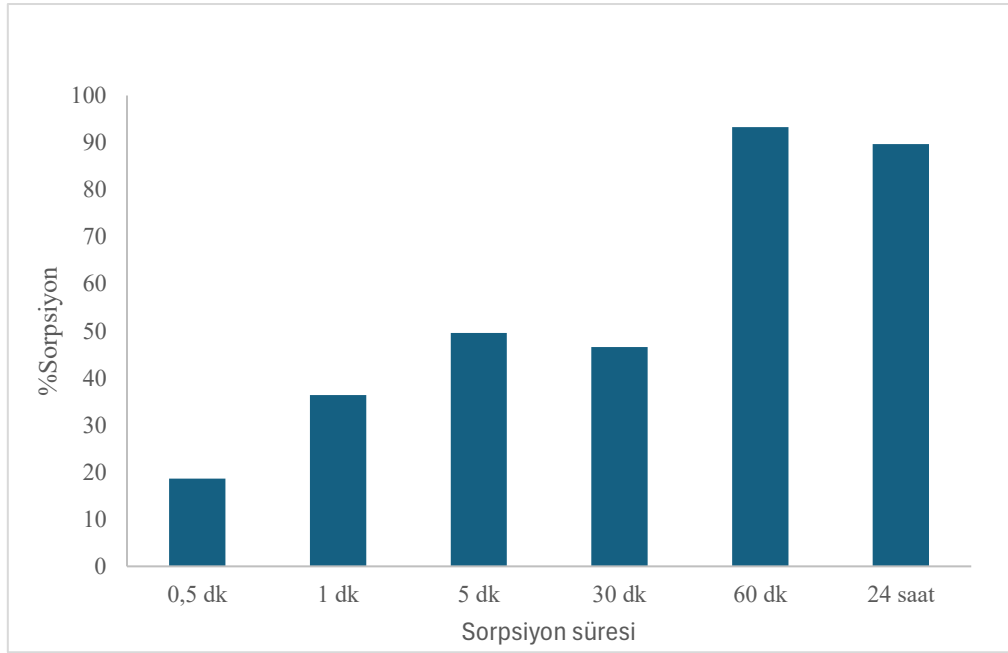
3.2.4 Sorpsiyon Üzerine Süre Etkisinin Belirlenmesi

Geliştirilen yöntemde Cu(II) iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{@DMG}$ sorbenti ile Cu(II) içeren çözeltinin ne kadar süre ile muamele edilmesi gerektiğinin belirlenmesi için 30 saniye ile 24 saat aralığında denemeler yapılmıştır. Çeşitli sürelerde gerçekleştirilen çalışmaya ait deneysel sonuçlar Tablo 3.3'te verilmektedir.

Tablo 3.3: Fe₂CoO₄@DMG ile Cu(II) ile temas süresinin % sorpsiyon değerleri

Sorpsiyon Süresi (dk)	%Sorpsiyon
30	18,6±0,5
1	36,4±2,1
5	49,6±0,5
30	46,6±0,5
60	93,3±0,2
24	89,7±3,3

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde Fe₂CoO₄@DMG sorbenti - Cu(II) çözeltisi temas süresi ilişkisinin incelendiği çalışmada sorpsiyon yüzdelerinin %18,6±0,5-%93,3±0,2 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada, Cu(II) iyonu için sorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı olarak belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Süre çalışmasında 30 saniye – 30 dakika aralığında gerçekleşen çalışmalarda sorpsiyon veriminin düşük olması (%18,6–46,6), çözeltideki Cu(II) iyonlarının sorbent yüzeyindeki aktif bölgelerine bağlanması için sürenin yeterli olmaması ile açıklanabilir. Temas süresi 60 dakikaya ulaştığında sorpsiyon veriminin %93,3’e ulaşması, Cu(II) iyonlarının Fe₂CoO₄@DMG sorbenti yüzeyindeki fonksiyonel grupları ile daha güçlü bir şekilde etkileşime girdiği ve Cu(II) iyonlarının sorbent yüzeyine yüksek oranda tutunduğunu göstermektedir. Temas süresinin 24 saat olduğu çalışmada, sorpsiyon veriminin %89,7±3,3 olduğu belirlenmiştir. Söz konusu durum artan sorbent-analit çözeltisi temas süresinin analit iyonlarının sorbent yüzeyinden desorpsiyonuna sebep olduğu şeklinde yorumlanmaktadır. Elde edilen bu veriler Şekil 3.5’ te grafik halinde sunulmuştur.



Şekil 3.5: Cu(II) iyonlarının sorpsiyon verimi üzerine süre etkisi

Şekil 3.5'teki grafik değerlendirildiğinde, 60 dakika temas süresinin analit iyonlarının $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ yüzeyine tutunması için yeterli olduğu ve daha uzun temas sürelerinin anlamlı bir katkı sağlamadığı ortaya koyulmuştur. Bu sebeple geliştirilmesi hedeflenen yöntemde 60 dakika temas süresi BBD optimizasyonu için orta değer olarak seçilmiştir.

3.2.5 Sorpsiyon Üzerine Kütle Etkisinin Belirlenmesi

Cu(II) iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi için geliştirilen yöntemde $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ sorbentinin kütle etkisinin incelenmesi amacıyla 50-300 mg aralığında denemeler yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucu elde edilen sorpsiyon yüzdeleri Tablo 3.4'te verilmiştir.

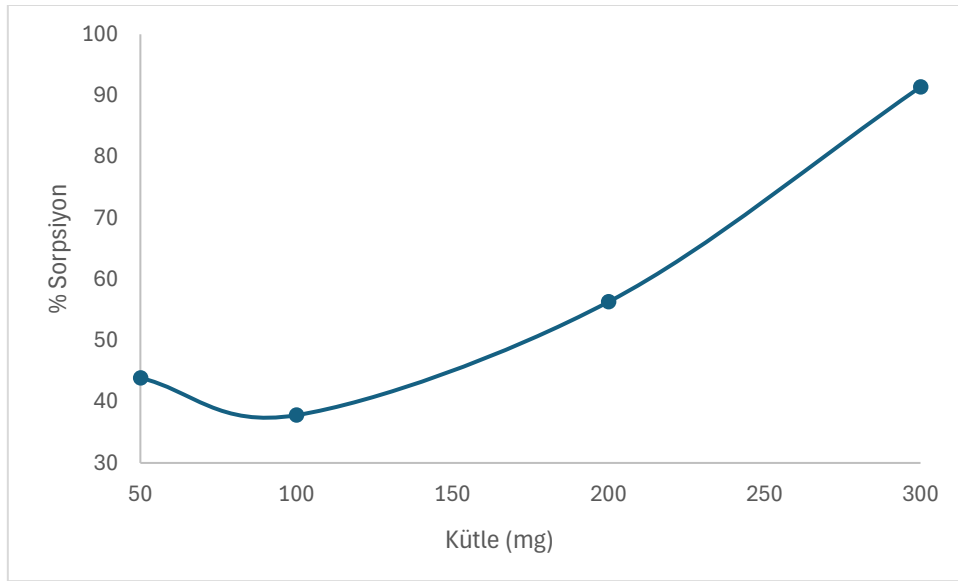
Tablo 3.4: $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ kütlelerinin %sorpsiyon değerleri

Sorbent Kütle (mg)	%Sorpsiyon
50	43,9±1,7
100	37,8±3,4
200	56,3±5,9
300	91,4±1,8

Cu(II) iyonlarının sorpsiyonu için uygun $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ kütlesi için denemelerin gerçekleştirildiği çalışmada, analit sorpsiyon yüzdelерinin 37,8±3,4- 91,4±1,8 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada, $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ kütlelerinin 50 mg, 100 mg ve 200 mg

olduğu denemelerde Cu(II) için en yüksek sorpsiyon yüzdesi $56,3 \pm 5,9$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, düşük sorbent kütlesine bağlı olarak daha az aktif bağlanma bölgelerinin bulunması ile açıklanabilir. Söz konusu durum literatürde yer alan (Hossein et al., 2014) çalışmalarda elde edilen bulgularla da desteklenmektedir.

Sorbent kütlesi 300 mg olduğunda Cu(II) iyonları için sorpsiyon yüzdesinin $91,4 \pm 1,8$ olduğu görülmektedir. Artan sorbent kütlesi aynı zamanda artan yüzey alanı ve aktif bağlanma bölgesi anlamına geldiğinden sorpsiyon yüzdelерinin arttığı düşünülmektedir. Elde edilen veriler Şekil 3.6’da grafik olarak verilmiştir.



Şekil 3.6: Cu(II) iyonlarının sorpsiyon verimi üzerine $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ kütlesinin etkisi

Şekil 3.6’daki grafik değerlendirildiğinde 300 mg sorbent miktarının analit iyonlarının $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ yüzeyine tutunması için yeterli olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple geliştirilmesi hedeflenen yöntemde 300 mg sorbent miktarı BBD optimizasyonu için orta değer olarak seçilmiştir.

3.2.6 Elüsyon Çözeltilisi Seçimi

$\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ manyetiti üzerine tutunmuş Cu(II) iyonlarının kantitatif elüsyonu için çeşitli asit çözeltileri ile testler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH , $\text{HCl} + \%1$ tiyoüre ile elüsyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen elüentlerin FAAS ile analizinden elde edilen sonuçlar Tablo 3.5 de aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.5: Elüsyon Çözeltilerinin Elüsyon Verimine Etkisi

Elüent Tipi	% Elüsyon
HCl	89,8±0,8
HNO ₃	95,7±1,4
H ₂ SO ₄	90,0±0,6
CH ₃ COOH	31,4±3,0
HCl + %1 tiyoüre	97,4±2,4

Elde edilen bulgular CH₃COOH ve HCl kullanıldığında elüsyon veriminin <%90 olduğu görülmektedir. Özellikle CH₃COOH elüent olarak kullanıldığı denemede elüsyon veriminin 31,4±3,0 olduğu görülmektedir. Bu durumun zayıf bir asit olan CH₃COOH ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) düşük asit kaynaklı çözelti ortamındaki H₃O⁺ derişiminden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Yapılan denemelerde H₂SO₄, yoğunluğunun yüksek, viskozitesi yüksek ve FAAS'da aspirasyona sebep olduğundan tercih edilmemiştir. HNO₃, HCl>%90 olduğunda Tiyoüre içinde Hazırlanan HCl'de elde edilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde Fe₂CoO₄@DMG sorbentinin Cu(II) iyonları ile elüsyonunda yapılan denemeler sonucunda elde edilen % elüsyon değerleri %31,4±3,0 - %97,4±2,4 aralığında tespit edilmiştir. Özellikle 0,5 M HNO₃ ile %95,7'lik yüksek elüsyon verimi elde edilmesi, nitrik asidin güçlü asidik karakteri sayesinde metal-sorbent etkileşimlerini etkin bir şekilde zayıflattığını düşündürmektedir. Bir diğer güçlü inorganik asit olan En yüksek elüsyon verimi (%97,4) ise 0,5 M HCl çözeltisine %1 tiyoüre ilavesiyle elde edilmiştir. Bu durum, asidik ortamın protonlama etkisine ek olarak tiyoürenin Cu(II) iyonları ile kompleks oluşturarak metal iyonlarının sorbent yüzeyinden daha etkin şekilde çözeltide tutulmasını sağladığını göstermektedir. Sonuç olarak, Cu(II) iyonlarının nicel desorpsiyonu için 0,5 M HCl + %1 tiyoüre karışımı en uygun elüent olarak belirlenmiştir. Fe₂CoO₄@DMG ile hedef metal iyonu olan Cu(II) ile elüsyonunda geliştirilmesi planlanan ayırma ve önderiştirme metodunda elüsyon çözeltisi 0,5 M HCl + %1 Tiyoüre olarak BBD optimizasyonu için orta değer olarak seçilmiştir.

3.2.7 Elüsyon Süresinin Belirlenmesi

SPE yöntemlerinin geliştirilmesi sırasında, analitin sorbent yüzeyinden kantitatif olarak sıyrılması için gerekli analit ile elüent arasındaki temas süresinin belirlenmesi kritik öneme

sahiptir. Bu amaçla, 5 µg Cu(II) iyonu tutturulmuş Fe₂CoO₄@DMG üzerine 5 mL %1 tiyoüre içeren 0,5 M HCl çözeltisi ilave edilerek 1, 5, 30, 60 dakika sürelerinde elüsyon denemeleri yapılmıştır. Bu testler sonucunda elde edilen % elüsyon verimleri Tablo 3.6’da verilmiştir.

Tablo 3.6: Elüsyon Süresinin Elüsyon Verimine Etkisi

Elüsyon süresi (dk)	% Elüsyon
1	32,3±0,9
5	44,5±0,9
30	87,5±0,8
60	97,8±0,8

Elde edilen sonuçlara bakıldığında, Cu(II) iyonunun artan elüsyon süresine bağlı olarak elüsyon veriminin arttığı görülmektedir. Elüsyon süresinin Cu(II) iyonlarının elüsyonu üzerindeki etkisi incelendiğinde, süre arttıkça elüsyon veriminin belirgin şekilde yükseldiği görülmektedir. Kısa temas sürelerinde (30 dk’ya kadar) elüsyon verimlerinin kantitatif olmaması elüent çözeltisinin sorbent yüzeyindeki aktif bölgelere tutunmuş Cu(II) iyonlarının sorbent yüzeyinden sıyrılması için yeterli olmadığını göstermektedir. Elüent temas süresinin 60 dakikaya uzatılmasıyla kantitatif (%97,8) elüsyon verimine ulaşılmıştır. Söz konusu durum elüsyon kinetiğinin nispeten yavaş olduğu ve Fe₂CoO₄@DMG ile Cu(II) iyonlarını arasındaki etkileşimin nispeten güçlü olduğu düşünülmektedir. Yapılan bu denemeler sonucunda en yüksek elüsyon süresi 60 dakika için elde edilmiştir ve bu süre BBD optimizasyonu için orta değer olarak seçilmiştir.

3.3 Box-Behnken Dizayn ile Cu(II) İyonlarının Ayırma ve Önderiştirme Koşullarının Optimizasyonu

Hedef metal iyonu olan Cu(II) ‘nın Fe₂CoO₄@DMG manyetiti ile sorpsiyonu üzerine etkili parametreler olan kütle, süre ve pH değişkenlerinin optimizasyonu için BBD kullanılmıştır. Bu amaçla Tablo 2.5’te sunulan deney planı doğrultusunda 1 mg/L derişimli standart Cu(II) çözeltisi kullanılarak toplam 15 deney gerçekleştirilmiştir. Yapılan 15 deney sonucunda hedeflenen metal iyonu için elde edilen % sorpsiyon değerleri Tablo 3.7 de verilmiştir.

Tablo 3.7: Cu(II) Sorpsiyon basamağının optimizasyonu için Box-Behnken deneysel tasarımı ile elde edilen sonuçlar

Deney No	Cu (ppm, effluent)	% Geri Kazanım	Yanıt (y)
1	0,6206	37,93	0,0161
2	0,2724	72,75	0,0367
3	0,1137	88,62	0,0878
4	0,1655	83,44	0,0604
5	0,2451	75,48	0,0407
6	0,2600	73,99	0,0384
7	0,1224	87,75	0,0816
8	0,0857	91,42	0,116
9	0,1882	81,17	0,0531
10	$2,4765 \times 10^{-5}$	99,99	403,8
11	0,3632	63,67	0,0275
12	0,0106	98,93	0,942
13	0,0344	96,55	0,29
14	0,0827	91,72	0,120
15	0,1379	86,20	0,0725

Standart BBD prosedürü kullanarak X_1 (sorbent kütle), X_2 (sorpsiyon süre), X_3 (pH) değişkenleri kullanarak ikinci dereceden matematiksel modeller oluşturulmuş, bu modellerin birinci türevleri alınarak sıfıra eşitlenmiştir. Hedef metal iyonu için elde edilen denklemler ve her değişkene göre ayrı ayrı alınan türevleri Tablo 3.8’ de verilmiştir.

Tablo 3.8: Sorpsiyon parametrelerinin y denklemleri ve türevleri

Cu(II)
$y=0,161111+0,003226x_1+50,59464x_2-50,3455x_3-50,6236x_1^2+50,51276x_2^2+50,53187x_3^2-0,01201x_1*x_2+0,009333x_1*x_3-100,708x_2*x_3$
$\partial y / \partial x_1 = 0,003225612-101,24711795x_1 -0,012014968x_2 +0,009332684x_3$
$\partial y / \partial x_2 = 50,59464 - 0,01201 x_1 + 101,0255 x_2 - 100,708 x_3$
$\partial y / \partial x_3 = -50,3455+0,009333 x_1 - 100,708 x_2 + 101,0637 x_3$

Elde edilen türev denklemlerinin çözümü için Microsoft Excel kullanılmıştır. Denklemlerin çözümünden elde edilen kod değerleri ve bu kod değerlerinde karşılık gelen Eşitlik 2.5 ile hesaplanmış gerçek çalışma koşulları Tablo 3.9’da verilmiştir.

Tablo 3.9: Sorpsiyon parametrelerinin optimum çalışma koşulları

Optimizasyon parametreleri	X _{Kod}	X _{Gerçek}
(Sorbent Kütlesi -mg)	0,0000947	300
(Süre-dakika)	-0,634	41
(pH)	-0,134	4,86

Geliştirilen yöntemde, Hedef metal iyonu olan Cu(II) ‘nun Fe₂CoO₄@DMG ile elüsyonunda etkili parametreler olan Elüsyon çözeltisi ve derişimi, süre ve hacmi değişkenlerinin optimizasyonu için BBD kullanılmıştır. Bu amaçla Tablo 2.7’de sunulan deney planı doğrultusunda 1mg/L analit yüklenmiş çözelti kullanılarak toplam 15 deney gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen 15 deney sonucunda hedeflenen metal iyonuna ait derişim değerlerinden, Eşitlik 2.3 kullanılarak hesaplanan % elüsyon değerleri Tablo 3.10’da sunulmuştur.

Tablo 3.10: Cu(II) Elüsyon basamağının optimizasyonu için Box-Behnken deneysel tasarımı ile elde edilen sonuçlar

Deney No	Deneysel Elde Edilen Cu (µg)	%Geri Kazanım	Yanıt (y)
1	2,8301	73,1	3,6565
2	3,1199	80,6	4,0309
3	2,0350	52,5	2,6292
4	2,2776	58,8	2,9426
5	3,0808	79,6	3,9814
6	1,6649	43,0	2,1510
7	1,7541	45,3	2,2663
8	3,2617	84,2	4,2141
9	3,3089	85,5	4,2750
10	4,7970	95,9	4,7970
11	1,4562	37,6	1,8814
12	1,9692	50,8	2,5442
13	1,9858	51,3	2,5656
14	2,0094	51,9	2,5962
15	1,5721	40,6	2,0311

Standart BBD prosedürü ile Elüent derişimi, elüsyon süresi, elüent hacmi değişkenlerini içeren üç bilinmeyenli ikinci dereceden denklemler oluşturulmuş ve her bir değişken için ayrı ayrı birinci türev alma işlemi uygulanarak sıfıra eşitlenmiştir. İncelenen metal iyonu Cu(II) için belirlenen denklemler ve türevleri Tablo 3.11’de verilmiştir.

Tablo 3.11: Elüsyon parametrelerinin denklemleri ve türevleri

Cu(II)
$y = 0,019394 + 0,00393x_1 + 0,01728x_2 - 0,03294x_3 - 0,01832x_1^2 + 0,032474x_2^2 + 0,03605x_3^2 - 0,00279x_1x_2 + 0,019207x_1x_3 - 0,04325x_2x_3$
$\partial y / \partial x_1 = 0,003929798 - 0,036631909x_1 - 0,002791254x_2 + 0,019207096x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_2 = 0,01728 - 0,00279x_1 + 0,064949x_2 - 0,04325x_3 = 0$
$\partial y / \partial x_3 = -0,03294 + 0,019207x_1 - 0,04325x_2 + 0,072099x_3 = 0$

Excel programı kullanılarak türev denklemlerinin çözümü yapılmış, parametrelerin optimizasyonu için kod değerleri tespit edilmiştir. Kod değerleri Eşitlik 2.5 ile gerçek değerlere dönüştürülmüş ve sonuçlar Tablo 3.12’de gösterilmiştir.

Tablo 3.12: Elüsyon parametrelerine ait optimum deneysel koşullar

Optimizasyon parametreleri	X _{Kod}	X _{Gerçek}
(Elüent Derişimi)	0,30	0,58 M HCl + %1 Tiyoüre
(Süre-dakika)	-0,004	60
(Elüent Hacmi)	0,37	5,7

Çalışma kapsamında uygulanan yöntemde, Tablo 3.9 ve Tablo 3.12’de incelenen metal iyonu olan Cu(II) ayrılması ve önderiştirilmesi için sorpsiyon ve elüsyon parametrelerinin optimizasyonunu ifade etmektedir. Hedef metal iyonu olan Cu(II)’nin ayrılması ve önderiştirilmesinde, deneysel çalışmalardan elde edilen veriler temel alınarak, parametrelerin optimizasyonu Tablo 3.13’te verilmiştir.

Tablo 3.13: Optimum çalışma koşulları

Sorpsiyon Parametrelerinin Optimizasyonu		Elüsyon Parametrelerinin Optimizasyonu	
Sorbent Kütle (mg)	300	Elüent Derişimi (mol/L)	0,58M HCl + %1 Tiyoüre
Sorpsiyon Süresi (dakika)	41	Elüsyon süresi (dakika)	60
pH	4,86	Elüent hacmi (mL)	5,7

3.4 Yabancı İyon Etkisi

Hedef metal iyonu olan Cu(II)'nin $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{@DMG}$ manyetiti ile ayrılması ve önderiştirilmesi amaçlanan bu yöntemde, numune çözeltisinde bulunabilecek potansiyel girişimci iyonlar (anyonlar ve katyonlar), hedef metal iyonun sorpsiyon verimine olan etkisi incelenmiştir. Belirlenen miktarda metal iyonu içeren standart çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti üzerine farklı derişimlere sahip yabancı iyon ilavesi yapılmış ve hazırlanan çözeltiler belirlenen deneysel parametreler doğrultusunda analiz edilmiştir. Yapılan Yapılan analizler sonucunda, potansiyel girişimci iyonların bulunduğu ortamda incelenen metal iyonunun geri kazanımına olan etkiler incelenmiş; geri kazanımda %10'dan fazla değişime neden olan iyonlar girişimci iyon olarak kabul edilmiştir. Tolerans limitleri Eşitlik 2.7 yardımıyla hesaplanmış olup, elde edilen bulgular Tablo 3.14'te sunulmuştur

Tablo 3.14: Hedef metal iyonu için belirlenen Tolerans Limiti

Yabancı İyon	Tolerans Limiti ($C_{\text{yabancı iyon}}/C_{\text{analit}}$)
Cu(II)	
Ca^{2+}	5
Na^+	5
K^+	5
Cl^-	5
SO_4^{3-}	5

Yapılan denemeler sonucunda elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, çalışılan iyonların incelenen metalin ayrılması ve önderiştirilmesinde 1000 kat derişimde etkili olmadığı belirlenmiştir. Yapılan Sonraki çalışmalarda 100 ve 10 kat derişimlerde'de etkili olmadığı belirlenmiştir. Deney sonuçlarına göre tolerans limiti 5 kat olarak elde edilmiştir.

3.5 Yöntemin Gözlenebilme (LOD) ve Tayin Sınırının (LOQ) Belirlenmesi

Tez kapsamında incelenen Cu(II)iyonu için gözlenebilme ve tayin sınırlarının belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar için çalışma koşulları optimize edilerek analiz gerçekleştirilmiştir. Analizler için kör çözeltilerin sinyallerinden yararlanmıştır (N=7). Elde edilen deneysel verileri kullanarak Eşitlik 2.7 matematiksel ifadesi ile Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) Eşitlik 2.8 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen LOD ve LOQ değerleri Tablo 3.15'te sunulmuştur

Tablo 3.15: Geliştirilen yöntemin LOD ve LOQ değerleri.

Metal İyonu	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
Cu(II)	0,07	0,25

3.6 Standart Madde Analiz Sonuçları

Yöntemin uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi amacıyla Merck Standart 1000 ppm Cu(II) standart referans maddesi kullanılarak 1 mg/L ve 3 mg/L derişimlerde ayırma ve önderiştirme çalışmaları yapılmıştır. (N=3) Çalışılan yöntemin sonuçları Tablo 3.16'da verilmiştir.

Tablo 3.16: Standart referans madde analiz sonuçları

Metal İyonu	Standart Referans	Bulunan Değer	%geri kazanım	$ \mu-x $	$\frac{ts}{\sqrt{N}}$
Cu(II)	1 mg/L	0,95±0,15	95	0,05	0,37
Cu(II)	3 mg/L	3,03±0,43	101	0,03	1,06

Standart referans madde analiz sonuçları standart t testi sonucuna göre değerlendirildiğinde 4,30'dan küçük olduğu tespit edildiği için geçerlidir.

3.7 Analiz Edilen Gerçek Örneklerle ait Sonuçlar

Yöntemin geçerliliğini kanıtlanmak için, 1 mg/L Analit iyonu eklenmiş ve eklenmemiş farklı su örneklerinde analizler gerçekleştirilmiştir. Her analiz üç tekrar halinde gerçekleştirilmiş, sonuçlar ve elde edilen yüzde geri kazanım değerleri Tablo 3.17'de verilmiştir.

Tablo 3.17: Gerçek örneklerin analiz sonuçları

Örnekler	Eklenen (mg/L)	Bulunan (mg/L)	% Geri Kazanım
Çeşme Suyu	0,00	<LOD	-
	1,00	1,03±0,02	101
Paketli İçme Suyu-1	0,00	1,10±0,01	-
	1,00	2,01±0,07	90
Paketli İçme Suyu-2	0,00	0,94±0,04	-
	1,00	1,77±0,02	83
Maden Suyu	0,00	0,08±0,05	-
	1,00	0,82±0,01	73
Makyaj Temizleme Suyu	0,00	1,20±0,004	-
	1,00	1,62±0,02	42

Yapılan deney sonuçları değerlendirildiğinde, bilinen miktarda analit eklenen su örneklerinde hesaplanan % geri kazanım değerleri, Cu(II) iyonu için çeşme suyunda %101, paketli içme suyu 1 için %90, paketli içme suyu 2 için %83, maden suyu için %73 ve makyaj temizleme suyu için %42 olduğu tespit edilmiştir. Gerçek örnek analizlerinin sonuçları incelendiğinde, makyaj temizleme suyu örneğinde geri kazanım değerinin incelenen diğer su örneklerine göre düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun, söz konusu örneğin yüksek miktarda organik bileşen, yüzey aktif madde içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu tür bileşenler, Cu(II) iyonları ile kompleks oluşturabilmekte veya sorbent yüzeyindeki aktif bağlanma bölgeleri ile rekabete girerek metal iyonlarının sorbent üzerine tutunmasını engelleyebilmektedir. Ayrıca yüzey aktif maddelerin sorbent yüzeyini kaplayarak aktif bölgelerin erişilebilirliğini azaltması da sorpsiyon veriminin düşmesine katkıda bulunmuş olabilir. Bu nedenle, karmaşık organik matriks içeren örneklerde gözlenen düşük geri kazanım değerleri, matriks etkisi ile açıklanabilmektedir. Metal iyonu eklenmemiş su örneklerinin analizi sonucu metal derişiminin; Cu(II) için çeşme suyunda gözlenebilme sınırının altında olduğu paketli içme suyu 1 için 1,10±0,01 mg/L, paketli içme suyu 2 için 0,94±0,04 mg/L, maden suyu için 0,08±0,05 mg/L ve makyaj temizleme suyu için

1,20±0,004 mg/L olduğu gözlemlenmiştir. Bilinen derişimde metal iyonu içeren örneklerin % geri kazanım değeri iyi olduğu (makyaj temizleme suyu dışında), çalışılan gerçek örneklerin analizinde başarılı şekilde uygulanabileceğini kanıtlamaktadır.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

“Manyetik Sorbent Kullanılarak Cu^{2+} İyonlarının Ayrılması ve Önderiştirilmesi için Yeni Bir Analitik Yöntem Geliştirilmesi” başlıklı tez çalışması kapsamında, su örneklerinden Cu(II) metal iyonunun ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla Manyetit tabanlı dispersif katı faz ekstraksiyonu yöntemi, ayırma ve önderiştirme işlemlerini gerçekleştirmek üzere geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntemde, sorpsiyon ve elüsyon parametrelerinin optimizasyonu Box-Behnken deney tasarımı kullanılarak yapılmıştır. Çalışma kapsamında tespit edilen bulgular aşağıda sunulmuştur.

1.Cu(II) metal iyonunun ayrılması ve önderiştirilmesi için çalışılacak yöntemde kullanılmak üzere Demir (III) Klorür ve Kobalt (II) Nitrat tuzu kullanılarak $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ manyetiti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu katı fazın seçimliliğini ve kararlılığını artırmak için Dimetil glioksim ile modifiye edilmiştir.

2.Sentezi gerçekleştirilen $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ nin karakterizasyonu ve morfolojik özellikleri FT-IR karakterizasyonu ve SEM morfoloji görüntüleri kullanılarak uygulanmıştır.

3. Önerilen ayırma ve önderiştirme yaklaşımı kapsamında, $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ sorbenti ile Cd (II), Cu(II), Ni (II), Cr (III) analitlerinin % geri kazanım sonuçları yorumlanarak çalışılacak metal iyonu seçilmiştir. Cd (II), Cu(II), Ni (II), Cr (III) için $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ kullanılarak elde edilen sonuçlar sırasıyla $88,64 \pm 0,07$, $91,18 \pm 0,40$, $90,55 \pm 1,36$ ve $60,53 \pm 3,72$ olarak tespit edilmiştir.

4. Çalışılan yöntemin optimizasyonu için ayırma ve önderiştirme üzerinde sorpsiyon basamağında etkisi olan parametrelerin ön denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ilk olarak sorpsiyonda etkili olan pH'nin belirlenmesi için 4-5-6-7 için denemeler yapılmış ve yapılan bu denemeler sonucunda hedef metal iyonu için en uygun pH 5 olarak seçilmiştir. Çalışılan yöntemde sorpsiyon veriminin yüksek olduğu sorbent kütlesi 300 mg kullanılması uygun bulunmuştur. Cu(II) metal iyonunun $\text{Fe}_2\text{CoO}_4@\text{DMG}$ ile sorpsiyonunda Optimum sürenin belirlenmesi amacıyla 0,5 ile 60 dk arasında çalışmalar yapılmış, hedef metal iyonu için en uygun sürenin 60 dk olduğu tespit edilmiştir.

5.Sorbentin yüzeyinden incelenen metal iyonunun elüsyonu için farklı derişimlerde asit çözeltileri hazırlanmış ve elüsyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, $\text{Fe}_2\text{CoO}_4\text{@DMG}$ sorbenti için uygun elüentin 0,5 M HCl + %1 Tiyoüre olduğu tespit edilmiştir.

6. Çalışılan bu yöntemde Sorpsiyon parametreleri olan sorbent kütlesi (X_1), sorpsiyon süresi (X_2) ve pH (X_3), BBD yaklaşımıyla optimize edilmiştir. Metal iyonunun sorpsiyon parametrelerinin optimizasyon koşulları kullanılan sorbent miktarı =300 mg, sorpsiyon için gerekli olan temas süresi = 41 dakika ve pH=4,86 olduğu belirlenmiştir.

7.Elüsyon parametrelerinin optimizasyonunda, elüent derişimi (X_1), elüsyon süresi (X_2) ve elüent hacmi (X_3) parametreleri BBD prosedürü uygulanarak gerçekleştirilmiştir. BBD uygulanarak yapılan elüsyon parametrelerin optimizasyon sonuçları; elüsyon süresi 60 dk, elüent derişimi 0,58 M HCl +%1 Tiyoüre ve elüent hacmi 5,7 mL olarak karar verilmiştir.

8.Çalışılan bu yöntem kullanılarak, metal iyonunun ayrılması ve önderiştirilmesi aşamasında kritik rolü olabilecek Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{3-} girişimcilerinin etkileri değerlendirilmiştir. Çalışılan bu yöntemde incelenen metalin tüm numunelerede hesaplanan tolerans limit değerleri 5 kat olduğu tespit edilmiştir.

9.Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD), Cu(II) için 0,07 mg/L olarak hesaplanmıştır. Tayin sınırı (LOQ), Cu(II) için 0,25 mg/L olarak hesaplanmıştır.

10. Yöntemin validasyonu için Merck standart 1000 ppm Cu(II) standart referans materyal kullanılarak analizler uygulanmıştır. Analizler sonucu elde edilen deneysel değerler ile sertifikalı referans değer “student t testi” ile karşılaştırılmış ve sonuçlar değerlendirildiğinde sonuçların iyi olduğuna karar verilmiştir. Cu(II) metali için % geri kazanım değerleri %86,6 ve %95 olarak hesaplanmıştır.

11. Çalışılan yöntemde, farklı su örneklerinin analizi için kullanılmıştır. Yöntemin geçerliliğinin uygulanabilmesi amacıyla 1 mg/L miktarda analit iyonu ilave edilmiş ve ilave edilmemiş örnekler analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarından elde edilen geri kazanım yüzdeleri incelenmiştir. Sonuca bakıldığında geri kazanım değerleri su örneklerinde çeşme suyunda %101, paketli içme suyu 1’ de %90, paketli içme suyu 2 de %83, maden suyunda %73 ve makyaj temizleme suyunda %42 olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak “MANYETİK SORBENT KULLANILARAK Cu^{2+} İYONLARININ AYRILMASI ve ÖNDERİŞTİRİLMESİ İÇİN YENİ BİR ANALİTİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tez çalışması kapsamında, Cu(II) iyonun matriksten ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla,yüksek doğruluk ve kesinlik sunan, hızlı ve ekonomik bir dispersif katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir.

5. KAYNAKLAR

- Asfaram, A., Ghaedi, M., Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V.K.,** 2015, Preconcentration of Cu(II), Co(II), and Ni(II) using an optimized enrichment procedure: useful and alternative methodology for flame atomic absorption spectrometry, RSC Adv., vol.5, pp. 18438-18450,
- Afzali, D., Mostafavi, A., & Shamsipur M.,** 2008, Cloud point extraction for the preconcentration of trace amounts of cobalt and its determination by flame atomic absorption spectrometry. Journal of Hazardous Materials, 152(2), 737–741
- Aiming Wu, Xiaoli Zhao, Junyu Wang, Zhi Tang, Tianhui Zhao, Lin Niu, Wenqiang Yu, Chunyan Yang, Mengyuan Fang, Hongzhou Lv, Shasha Liu & Fengchang Wu.,** 2021, Application of solid-phase extraction based on magnetic nanoparticle adsorbents for the analysis of selected persistent organic pollutants in environmental water: A review of recent advances Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 51:1, 44-112 <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1720493>
- Mirabi, A., Dalirandeh, Z., Rad, A.S.,** 2015, Preparation of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for the preconcentration and determination of cadmium ions in food and environmental water samples prior to flame atomic absorption spectrometry, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 381,138-144 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.071>
- Aytekin, A.,** 2017, Çöktürme Yöntemleri ile Ayırma ve Önderiştirme Teknikleri, Gazi Kitabevi,
- Bagheri, H., & Roostaie, A.** 2015, Application of magnetic nanoparticles in sample preparation techniques:a review. Analytical Methods,7(3),922–936.
- Bağdat, S., Tokay, F., Alegöz, E.,** 2025, A novel solid-phase extraction method for separation and preconcentration of Nickel(II) in hydrogenated vegetable oils using Sudan III functionalized Fe₃O₄, Talanta, 294, 128164, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2025.128164>
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R.,** 2001, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2nd ed.). Wiley
- Bas, D., & Boyacı, I. H.** 2007, Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. Journal of Food Engineering, 78(3), 836–845

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Berijani, S., Assadi, Y., Anbia, M., Milani Hosseini, M. R., & Aghaee, E.,** 2006, Cloud point extraction and preconcentration of copper in real samples using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 575(2), 221–226
- Berthod, A., & Ruiz-Angel, M. J.,** 2018, Solvent Systems and Their Selection in Extraction Techniques. In *Liquid Phase Extraction*. Elsevier
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escaleira, L. A.,** 2008, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965–977
- Bozdağ, A., Şahmetlioğlu, E., Soylak, M., & Narin, İ.,** 2025, Comparative study for separation, preconcentration and determination of some trace elements using flame atomic absorption spectrometry by magnetic methacrylamide/ divinylbenzene and magnetic methacrylamide/ divinylbenzene graphene oxide composites, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 105:20, 8583-8599, DOI: 10.1080/03067319.2025.2479228
- Camel V.,** 2003, “Solid Phase Extraction of Trace Elements.” *Spectrochimica Acta Part B*, 58(7), 1177–1233.
- Christian, G. D., Dasgupta, P. K., & Schug, K. A.,** 2013, *Analytical Chemistry* (7th ed.). Wiley.
- Christian, G. D., Dasgupta, P. K., & Schug, K. A.,** 2014, *Analytical Chemistry* (7th ed.). Wiley
- Ding, Y., Li, L., Bian, R., & Zhao, D.,** 2009, Determination of lead and cadmium in water samples by cloud point extraction prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *Journal of the Iranian Chemical Research*, 2(2), 87–94
- Economou, A.** 2005, Recent developments in on-line electrochemical stripping analysis—A review. *Analytica Chimica Acta*, 547(1), 3–17
- Ertas, F.N.,** 2018, *Analitik Kimyada Ayırma Yöntemleri*, Palme Yayıncılık

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tabuman, F.C.**, 1995, “Endüstriyel, Evsel Atıksuların ve Alıcı Ortamların İzlenmesi, İller Bankası Genel Müdürlüğü Yayını”, 48
- Yüncü, F. ve Yüncü, M.**, 2000, “Çevre ve İnsan”, Yüncü Yayınları, Ankara
- Tokay, F.**, 2009, “[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,
- Tokay, F.**, 2014, “Bazı metal iyonlarının N,N’-bis(4-metoksisalisiliden) etilendiamin modifiye silika jel ile önderiştirilmesi ve alevli atomic absorpsiyon spektrometresi ile tayini”, Doktora tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir,
- Feist B. and Mikula B.**, 2014, “Preconcentration of some metal ions with lanthanum-8-hydroxyquinoline co-precipitation system”, Food Chem., 147, 225–229, 2014
- Fuerstenau, M. C., Jameson, G. J., & Yoon, R. H.** 2007, Froth Flotation: A Century of Innovation. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration
- Habila, M.A., Zeid A.A., El-Toni, A.M., Al-Tamrah, S.A., Soylak, M., Labis, J.P.**, 2017, Carbon-coated Fe₃O₄ nanoparticles with surface amido groups for magnetic solid phase extraction of Cr(III), Co(II), Cd(II), Zn(II) and Pb(II) prior to their quantitation by ICP-MS, CrossMark, 184,2645-2651,2017 DOI 10.1007/s00604-017-2283-3
- Harris, D. C.** 2010, Quantitative Chemical Analysis (8th ed.). W. H. Freeman and Company
- Harris, D. C.** 2015, Quantitative Chemical Analysis (9th ed.). W. H. Freeman and Company
- Harris, D. C.** 2016, Quantitative Chemical Analysis (9th ed.). New York: W. H. Freeman and Company
- Hasegawa, S., Yamaguchi, H., Yamada, K. and Kobayashi, T.**, 2004, “Determination of trace elements in high-purity molybdenum by solid-phase extraction/ICP-MS”, Mater. Trans., 45 (3), 925–929,
- Hossein, M.M., Amoli-Diva, M., Shapouri M.R., Afruzi H.**, 2014, Solid phase extraction of trace amounts of silver, cadmium, copper, mercury, and lead in various food samples based on ethylene glycol bis-mercaptoacetate modified 3-(trimethoxysilyl)-1-propanethiol coated Fe₃O₄ nanoparticles, Food Chemistry, 151(2014), 300-305, <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.082>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Huang, C., & Hu, B.,** 2008, Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid-phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to ICP MS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(3), 437–444 doi: 10.1016/j.sab.2007.12.010
- I. Gurram, M. V. S. Kavitha, M. V. Nagabhushnami B. Bonthagara, and D. N. Reddy.,** 2017, “Overview of validation, basic concepts and analytical method process validation”, *Indo Am. J. P. Sci*, vol. 4, no. 06, pp. 1665-1680,
- IUPAC.,** 2014, *Compendium of Analytical Nomenclature (The Orange Book)*, 3rd Edition,
- IUPAC.,** 1997, *Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules 1997 (the "Orange Book")*. Oxford: Blackwell Science
- Jeannot, M. A., & Cantwell, F. F.,** 1996, Solvent microextraction into a single drop. *Analytical Chemistry*, 68(13), 2236-2240
- J. M. Díaz-Cruz, M. Esteban and C. Ariño.,** 2019, “Experimental Design and Optimization. In: *Chemometrics in Electroanalysis. Monographs in Electrochemistry*”, *Springer*, pp. 69-86,
- Karadaş, C. and Kara, D.,** 2013, “On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection – FAAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4”, *Journal of food Composition and Analysis*, 32, 90–98,
- Karam, M., Bagheri, H., Asgharinezhad, A.A., Homeira, E., Shamsipur, M.,** 2017, SiO₂-coated magnetic graphene oxide modified with polypyrrole–polythiophene: A novel and efficient nanocomposite for solid phase extraction of trace amounts of heavy metals, *Talanta*, 167, 607-616, 2017 <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.066>
- Kellner, R., Mermet, J. M., Otto, M., Widmer, H. M. (Eds.),** 1998, *Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science*. Wiley-VCH.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kumar, A., Sharma, S., & Chauhan, R., 2019, Application of Liquid-Liquid Extraction in Environmental Analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(11), 676

Küçüksakallı, M., Salamat, Q., Tireli, B., Elçi Ş, G., 2024, Magnetic solid-phase extraction technique based on Fe₃O₄@coPPy-PTH nanocomposite for extraction of cobalt, Fe₃O₄@coPPy-PTH nanocomposite for extraction of cobalt, chromium, and nickel prior to determination by micro-sample chromium, and nickel prior to determination by micro-sample injection system-flame atomic absorption spectrometry in alcoholic and nonalcoholic beverages, *Turkish Journal of Chemistry*, Vol. 48: No. 4, Article 8. <https://doi.org/10.55730/1300-0527.3683>

Li, Q., Zhuo Y., You, S., Zhang Y., Zhao, B., Xu L., 2022, Rapid preparation of melamine based magnetic covalent triazine polymers for highly efficient extraction of copper(II), chromium(III) and lead(II) ions from environmental and biological samples, *Microchemical Journal* 181 (2022) , 107698, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107698>

López-Avila, V., Milanes, J., & Heitkamp, M., 1993, Performance evaluation of liquid-liquid extraction techniques for environmental samples. *Environmental Science & Technology*, 27(6), 1137-1145

Hemmati, M., Rajabi, M., Asghari, A., 2018, Magnetic nanoparticle based solid-phase extraction of heavy metal ions: A review on recent advances, *Microchim Acta* (2018) 185: 160 <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2670-4>

Meyer, V. R., 2010, *Practical Sample Preparation for the Laboratory*. Wiley-VCH

Miller, J. N., & Miller, J. C., 2018, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (7th ed.). Harlow: Pearson Education

Molaei, K., Bagheri, H., Asgharinezad, A.A., Ebrahimzadeh H., Shamsipur M., 2017, SiO₂-coated magnetic graphene oxide modified with polypyrrole–polythiophene: A novel and efficient nanocomposite for solid phase extraction of trace amounts of heavy metals, *Talanta*, (2017) 167, 607-616, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.066>

Montgomery, D. C., 2017, *Design and Analysis of Experiments*. 9th ed., Wiley

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M.,** 2016, Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments (4th ed.). Wiley
- N. Aslan and Y. Cebeci.,** 2007, “Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals”, Fuel, vol. 86, pp. 90-97,
- Nguyen, H. T., Nguyen, T. A. H., Do, T. H., & Nguyen, T. D.,** 2019, Magnetic graphene oxide nanocomposite for effective removal of Pb (II) ions from aqueous solution. Environmental Science and Pollution Research, 26, 27302–27313
- Ni, Z., & Deng, B.,** 2010, “Sample Preconcentration Techniques in Analytical Chemistry.” TrAC Trends in Analytical Chemistry, 29(5), 454–465.
- P. Zhang, et al.,** 2023, “Water quality degradation due to heavy metal contamination: Health impacts and eco-friendly approaches for heavy metal remediation”, Toxics, vol. 11, p.828,
- Pyrzyńska, K. and Trojanowicz, M.,** 1999, “Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis”, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 29 (4), 313-321,
- S. L. C. Ferreira, et al.,** 2007, “Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods”, Anal. Chim. Acta, vol. 597, pp. 179-186,
- Šafaříková, M. & Šafařík, I.,** 1999, Magnetic solid-phase extraction. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 194(1), 108–112
- Samadi,A., Amjadi,M.,** 2015, Magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles modified with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol as a novel solid-phase extraction sorbent for preconcentration of copper (II), Microchim Acta, 182, 257–264, DOI 10.1007/s00604-014-1327-1
- Sarı, A.,** 2019, "Çöktürme ve Ön Zenginleştirme Tekniklerinin Karşılaştırmalı İncelenmesi", Kimya ve Analiz, 14(2): 55–61

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sert, R., Höl, A., Kartal, A. A., Akdoğan, A., Elçi, A., Baig, J. A., Divrikli, Ü. and Elçi, L.,** 2013, “Simultaneous Solid Phase Chelate Extraction for Ultratrace Determination of Copper , Nickel , and Zinc by Microsample Injection System Coupled Flame Atomic Absorption Spectrometry”, *Analytical Letters*, 46 (16), 37–41,
- Shegefti, S., Mehdina A., Shemirani F.,** 2016, Preconcentration of cobalt(II) using polythionine-coated Fe₃O₄ nanocomposite prior its determination by AAS, *Microchim Acta* (2016) 183,1963–1970, DOI 10.1007/s00604-016-1837-0
- Skoog, D. A., Holler, F. J., and Crouch, S. R.,** 2014, *Principles of Instrumental Analysis* (6th ed.). Cengage Learning
- Skoog, D. A., Holler, F. J., and Crouch, S. R.,** 2017, *Principles of Instrumental Analysis* (7th ed.). Boston: Cengage Learning
- Skoog, D. A., Holler, F. J., and Crouch, S. R.,** 2018, *Principles of Instrumental Analysis* (7th ed.). Cengage Learning
- Soliman, E. M., Marwani, H. M. and Albishri, H. M.,** 2013, “Novel solid-phase extractor based on functionalization of multi-walled carbon nano tubes with 5-aminosalicylic acid for preconcentration of Pb (II) in water samples prior to determination by ICP-OES”, *Environ. Monit. Assess*, 185, 10269–10280,
- Stalikas, C. D.** 2002, Micelle-mediated extraction as a tool for sample preparation in chromatography-based analytical techniques. *Journal of Chromatography A*, 953(1-2), 23–38
- Tahmasebi, E., Yamini, Y.,**2013, Polythiophene-coated Fe₃O₄ nanoparticles as a selective adsorbent for magnetic solid-phase extraction of silver(I), gold(III), copper(II) and palladium(II), *Microchim Acta*, 181, 543-551, DOI 10.1007/s00604-013-1144-y
- Tavallali, H., Deilamy-Rad, G. and Peykarimah, P.,** 2013, “Preconcentration and speciation of Cr (III) and Cr (VI) in water and soil samples by spectrometric detection via use of nanosized alumina-coated magnetite solid phase”, *Environ. Monit. Assess*, 185, 7723–7738,

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tütem, E., Apak, R., 2005, "Birlikte Çöktürme Yöntemleriyle İz Element Tayini", Analitik Kimya Dergisi, 1(1): 23–30

Uslu, B., 2020, Analitik Kimya: Temel İlkeler ve Uygulamalar, Nobel Yayıncılık,

Wang, G. L., Zhou, Y. G., Bian, J., Huang, J. J., Du, G. Y., & Zhang, S. J., 2019, Determination of trace heavy metals in seawater with 8-hydroxyquinoline solid phase extraction by ICP-OES. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 344(1), 012127.

Wang, J., 2000, Analytical Electrochemistry (2nd ed.). Wiley-VCH

Yılmaz, S, Kaya, M., ve Demir, U., 2019, Bal numunelerinde ağır metal tayini için birlikte çöktürme yöntemi. Gıda ve Analitik Kimya Dergisi, 5(2), 45–53

Z. B. Yıldırım and M. Karacasu., 2019, “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.

Zhou, Q., Bai, H., Xie, G., and Xiao, J., 2012, Magnetic solid-phase extraction as a versatile sample preparation technique in analytical chemistry. Journal of Chromatography A, 1221, 32–42

ÖZGEÇMİŞ

AD SOYAD : Kamil Ender TEMEL

Doğum tarihi ve yeri :

e-posta :

Derece	Okul/Program	Yıl
Y.lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya Bölümü	2026
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya Bölümü	2022
Lise	Balıkesir Lisesi	2017