

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



**MANYETİK OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ KARBON KUMAŞ
MALZEME ile Pb(II) VE Cr(III) İYONLARININ KATI FAZ
EKSTRAKSİYONU**

EMEL KARABULUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri:

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

BALIKESİR, ŞUBAT – 2026

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Manyetik Olarak Modifiye Edilmiş Karbon Kumaş Malzeme ile Pb(II) Ve Cr(III) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu**” 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.

Emel KARABULUT

İmza

ÖZET

**MANYETİK OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ KARBON KUMAŞ MALZEME
ile Pb(II) VE Cr(III) İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
EMEL KARABULUT
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. SEMA BAĞDAT)
BALIKESİR, ŞUBAT-2026**

Bu çalışmada öncelikle manyetik olarak modifiye edilmiş karbon kumaş malzeme sorbent olarak kullanılmak üzere hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Hazırlanan manyetik karbon kumaş malzeme su bazlı örneklerde, eser düzeyde bulunan Pb(II) ve Cr(III) metal iyonlarının önderştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini amacıyla kullanılmıştır. Hazırlanan sorbent ile hedeflenen analitlerin önderştirilmesi yönteminde çalışma koşulları optimize edilerek, yeni bir analitik yöntemin validasyonu yapılmıştır. Analit iyonlarının önderştirilmesinde etkili olan pH, sorpsiyon süresi, sorbent kütlesi, elüent derişimi, elüent hacmi, elüsyon süresi parametrelerinin optimum değerleri istatistiksel optimizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Pb(II) sorpsiyonu için optimum deneysel koşullar pH 5, sorpsiyon süresi 7 dk, sorbent kütlesi 0,0450 g olarak belirlenmiştir. Cr(III) iyonunun sorpsiyonu için optimum çalışma koşulları, pH 5, sorpsiyon süresi 1,8 dk, sorbent kütlesi 0,0640 g'dır. Pb(II) iyonu için 0,34 M HCl+%1'lik tiyoüre çözeltilisi en uygun elüent olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum elüsyon koşulları ise, 0,34 M elüent derişimi, 5,46 mL elüent hacmi ve 5,5 dk elüsyon süresi olarak belirlenmiştir. Cr(III) için elüsyon gerçekleştirilememiş ve adsorpsiyon izotermine Freundlich izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Freundlich izotermine göre, n ve K_F değerleri sırasıyla 0,793 ve 0,188 mg/g olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem su bazlı örneklerde Pb(II) önderştirilmesi ve Cr(III) giderimi için doğru, kesin, hızlı ve ucuz alternatif bir yöntem olarak önerilmektedir.

ANAHTAR KELİMELELER: Ağır metaller, FAAS, karbon kumaş malzeme, katı faz ekstraksiyonu, manyetik katı faz ekstraksiyonu, merkezi kompozit dizayn

ABSTRACT

**PRECONCENTRATION of Pb(II) and Cr(III) IONS BY SOLID PHASE
EXTRACTION WITH MAGNETIC CARBON KUMAŞ MATERIAL
EMEL KARABULUT
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE CHEMISTRY
(SUPERVISOR: PROF. DR. SEMA BAĞDAT)
BALIKESİR, FEBRUARY – 2026**

In this study, a magnetically activated carbon cloud material was initially synthesized, characterized and prepared for use as a sorbent. Prepared magnetic carbon cloud material was used for preconcentration of trace Pb(II) and Cr(III) ions from water based samples and determination by flame atomic absorption spectrometer. Experimental conditions for the preconcentration method for targeted analytes using prepared sorbent were optimized and a novel analytical method was validated. The parameters influencing the preconcentration of analyte ions such as pH, sorption time, the amount of sorbent, the concentration and volume of eluent, elution time were optimized using optimization procedure. The optimum experimental conditions for Pb(II) was determined as pH 5.0, sorption time of 7 minutes, the amount of sorbent 0.0450 g. In case of Cr(III) sorption, the optimum sorption conditions pH 5.0, sorption time of 1.8 minutes, the amount of sorbent 0.0640 g. 0.34 M HCl+1% thiourea was chosen an appropriate eluent for Pb(II) desorption. Optimized elution conditions are eluent concentration of 0.34 M, volume of eluent 5.46 mL and elution time of 5.5 minutes. The elution of Cr(III) was not achieved and it was determined that adsorption isotherm fitted the Freundlich isotherm. According to the Freundlich isotherm, n and K_F value were calculated as 0.793 ve 0.188 mg/g. Improved method was suggested as accurate, precise, fast and cheap alternative methodology for preconcentration of Pb(II) and removal of Cr(III).

KEYWORDS: Heavy metals, FAAS, carbon cloud material, solid phase extraction, magnetic solid phase extraction, central composite design

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL VE KISALTIMA LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Ağır Metaller	1
1.1.1 Krom.....	2
1.1.2 Kurşun	3
1.2 Önderiştirme Teknikleri	4
1.2.1 Sıvı-sıvı ekstraksiyon	4
1.2.2 Birlikte çökeltme	5
1.2.3 Bulutlanma noktası ekstraksiyonu.....	5
1.2.4 Buharlaştırma	7
1.2.5 İyon değişimi	7
1.2.6 Flotasyon	8
1.2.7 Katı faz ekstraksiyonu (SPE)	8
1.3 Karbon Kumaş.....	16
1.4 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	17
1.5 Kemometrik Metotlar ve Deneysel Dizayn.....	18
1.5.1 Deneysel dizayn	19
1.5.2 Merkezi kompozit dizayn	20
1.6 Metot Validasyonu	21
2. MATERYAL METOT	23
2.1 Deneyde Kullanılan Kimyasallar	23
2.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar	23
2.3 Sorbentin Sentezi.....	24
2.4 Yöntem	25
2.4.1 Sorpsiyon süresinin belirlenmesi.....	25
2.4.2 pH çalışması	25
2.4.3 Sorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu	25
2.4.4 Elüentin belirlenmesi.....	26
2.4.5 Elüsyon süresinin belirlenmesi.....	26
2.4.6 Elüsyon parametrelerinin optimizasyonu	27
2.4.7 Yabancı iyon etkisi	27
2.4.8 Gerçek örnek uygulamaları	28
2.4.9 Cr(III) önderiştirmesi ve geri kazanımı.....	28
3. BULGULAR	29
3.1 Sorbentin Karakterizasyonu	29
3.1.1 FT-IR spektrumların değerlendirilmesi.....	29
3.1.2 SEM görüntüleme.....	30
3.1.3. Sorbentin yüzey alanı belirlenmesi	30
3.2 Pb(II) ve Cr(III) İçin Dış Standart Kalibrasyonu	31

3.3 Sorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu İçin Ön Denemeler	32
3.3.1 Sorpsiyon süre çalışması	32
3.3.2 Sorpsiyon pH çalışması	33
3.3.3 Pb(II) için sorpsiyon koşullarının optimizasyonu	33
3.4 Cr(III) İçin Sorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu	35
3.5 Elüsyon Koşullarının Optimizasyonu İçin Ön Denemeler.....	36
3.5.1 Elüent cinsi	36
3.5.2 Elüsyon süresi.....	37
3.5.3 Pb(II) için elüsyon koşullarının optimizasyonu	38
3.6 Cr(III) İyonunun Elüsyonu.....	40
3.7 Yabancı İyon Etkisi.....	40
3.8 Yöntemin Validasyonu.....	41
3.9 Gerçek Örnek Uygulamaları	42
3.10 Adsorpsiyon İzotermi.....	42
4. TARTIŞMA SONUÇ	44
5. KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	63

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Bulutlanma noktası ekstraksiyonu şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.2: SPE şematik gösterimi	9
Şekil 1.3: Manyetik katı faz ekstraksiyonun temsili şematik gösterimi [46]	13
Şekil 1.4: Karbon elyaf kumaş	16
Şekil 1.5: AAS 'nin akış şeması [65]	18
Şekil 1.6: Kemometri kullanım alanları	19
Şekil 2.1: a) Yalın CC ve b) CC@Fe ₃ O ₄ sorbent görselleri.....	24
Şekil 3.1: Yalın CC ve sentezlenen CC@Fe ₃ O ₄ sorbenti yapılarının FT-IR spektrumu	29
Şekil 3.2: a) Yalın CC ve b) sentezlenen CC@Fe ₃ O ₄ sorbent SEM görüntüleri	30
Şekil 3.3: Pb(II) kalibrasyon grafiği.....	31
Şekil 3.4: Cr(III) kalibrasyon grafiği.....	31
Şekil 3.5: Metal iyonlarının manyetik karbon kumaş malzeme üzerine sorpsiyonunun zamana bağlı değişimi	32
Şekil 3.6: Sorpsiyon pH etkisi	33
Şekil 3.7: Elüsyon basamağı elüent cinsi etkisi	37
Şekil 3.8: Elüsyon süre etkisi	38
Şekil 3.9: Cr(III) için a) Freundlich ve b) Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	43
Şekil 4.1: Pb(II) iyonu sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi yüzey yanıt diyagramları a) Sorpsiyon Süresi-Sorbent Kütlesi etkisi b) Sorbent Kütlesi-pH etkisi c) Sorpsiyon Süresi-pH etkisi	48
Şekil 4.2: Cr(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a) Sorbent kütlesi-Sorpsiyon süresi b) pH-Sorbent kütlesi c) pH-Sorpsiyon süresi.....	49
Şekil 4.3: Pb(II) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a) Elüent derişimi-Elüsyon süresi b) Elüent hacmi-Elüent derişimi c) Elüent hacmi-Elüsyon süresi.....	50

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: Üç faktörlü deneysel dizayn	20
Tablo 2.1: Deneyde kullanılan kimyasallar	23
Tablo 2.2: Yabancı iyon etkisinde kullanılan tuzlar	23
Tablo 2.3: Sorpsiyon basamağı, faktör, kod ve gerçek değerleri.....	26
Tablo 2.4: Elüsyon basamağı faktör, kod ve gerçek değerleri.....	27
Tablo 3.1: Dış kalibrasyon grafiklerine ait doğru denklemleri ve regrasyon sabitleri ..	32
Tablo 3.2: Pb(II) sorpsiyon merkezi kompozit seviye değerleri, % sorpsiyon ve yanıt değerleri.....	34
Tablo 3.3: Pb(II) için sorpsiyon parametrelerine ait optimum deney koşulları.....	35
Tablo 3.4: Cr(III) sorpsiyon merkezi kompozit seviye değerleri, % sorpsiyon verimleri ve yanıt değerleri	35
Tablo 3.5: Cr(III) için sorpsiyon parametrelerine ait optimum deney koşulları.....	36
Tablo 3.6: Pb(II) elüsyon merkezi kompozit seviye değerleri, % elüsyon verimleri ve yanıt değerleri.....	38
Tablo 3.7: Pb(II) için elüsyon parametrelerine ait optimum deney koşulları	39
Tablo 3.8: Tolerans limit değerleri	40
Tablo 3.9: Pb(II) için LOD ve LOQ değerleri	41
Tablo 3.10: Yöntemin değişik derişimlerdeki Pb(II) çözeltileri için analiz sonuçları... 41	41
Tablo 3.11: Sulu örneklerde Pb(II) tayini ve geri kazanımları	42
Tablo 4.1: Katı Faz Ekstraksiyon Önderişirme Çalışmaları Tablosu	46

SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

CC	: Karbon Kumaş
CCD	: Merkezi Kompozit Dizayn
CRM	: Standart (Sertifikalı) Referans Madde
ET-AAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektrometresi
GF-AAS	: Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optic Emisyon Spektrometresi
RSM	: Yüzey Yanıt Diyagramı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
BET	: Brunauer-Emmett-Teller Metodu

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesine hayran kaldığım, yalnızca kendini geliştirmekle kalmayıp hayatına değdiği her şeyi herkesi güzelleştiren tez danışman ve kıymetli hocam Prof. Dr. Sema BAĞDAT' a bana inandığı için, sonsuz güveni için ve hayatıma ışık tuttuğu ve her konuda bana örnek olduğu için teşekkürlerimi sunarım.

En az tez danışman hocam kadar kahrımı çeken, çalışmalarım sürece desteğini bilgisini esirgemeyen ve en güzel şekilde bilgisini aktaran değerli hocam Prof. Dr. Feyzullah TOKAY hocama teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman desteğini yanımda hissettiğim canım ailem sen yaparsın başarısın eminim diyerek bana güvenen annem Ayşe ERCAN, babam Rasim ERCAN ve kayınvalidem Sevinç KARABULUT' a teşekkürlerimi sunarım.

Bu yola başladığımda beni okula getiren yanımda olan tam bırakacağım derken kolumdan tutup kaldıran az kaldı sabır bitecek diyerek benim arkamda duran sevgili eşim Aydın KARABULUT' a teşekkürlerimi sunarım.

Ve canım kızım bu yola girmemin yegâne sebebi ona örnek olmak hayatına ışık tutmak için başladığım bu eğitim süresinde ders çalışma arkadaşım olduğu, sabrı ve yanımda olduğu için bir tanecik kızım Derin KARABULUT' a teşekkürlerimi sunarım.

7 yıldır Kalite Güvence Müdürü olarak çalışmakta olduğum Kurtsan İlaçları A.Ş firmamın katkı ve desteklerinden dolayı ve yokluğumu aratmayıp en iyi şekilde çalışmalarımızı devam ettiren canım kalite güvence ekibime teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir, 2026

Emel KARABULUT

1. GİRİŞ

İnsan faaliyetleri (tarım, endüstri vs) nedeniyle hızla kirlenen dünyada, pek çok çevresel ortamda, gıdalarda vs. ağır metallerin eser düzeyde dahi olsa tayinlerinin yapılması ihtiyacı doğmuştur. Endüstri ve sanayi alanındaki hızlı gelişmeler sonucunda meydana gelen atıklar ve zararlı metal kirleticiler çevreye vermiş oldukları zararlar nedeniyle insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratmışlardır. Bu zararlı metal kirleticileri hava, içme suyu, besin tüketimi gibi yollar ile insan vücuduna taşınmaktadır [1].

Suda çözülmüş halde bulunan ağır metaller suyun kalitesini olumsuz etkilemiştir. Atıkların depolanması için yeterli alanların olmaması, hava kalitesinin kötüleşmesi ve bütün bu nedenlerle toprağın da kirlenmesi, çevresel kaynaklardan ağır metal kirliliğinin yaşayan organizmalar için tehdit oluşturması anlamına gelmektedir. Düzenli depolama alanlarının bulunmaması hem yeraltı hemde yüzey suları için ciddi tehdit oluşturmaktadır [2]. Tarım ve sanayi alanındaki gelişmeler de çevreyi hızlı bir şekilde kirlenmektedir. Bu gelişmeler sonucu ortaya çıkan kirleticiler çevre, hayvan ve insanlar için büyük tehdit oluşturmaktadır. Tarım sektöründeki kirlilik kaynakları arasında gübreleme, ilaçlama ve tarımsal atık su vardır.

İnsan vücudunda bulunan organlar için ağır metallerin önemi vardır. Ancak fazla miktarda vücuda alınması durumunda toksik hale gelmektedir [3]. Önemli ağır metallere bazıları, çinko, bakır, demir, nikel, kurşun, kadmiyum, cıva ve arsenik olarak sıralanabilir. Bakır, çinko, nikel, demir gibi ağır metaller çeşitli metabolik reaksiyonlara katılırlar. Bu özellikleri nedeniyle insan vücudu için eser miktarda gerekli olmalarına rağmen, toksik etkilerinin olmasından dolayı yüksek maruziyetlerinde insan sağlığına zarar vermektedirler. Kurşun, kadmiyum, cıva ve arsenik gibi ağır metallerin küçük miktarlarda olması bile insan sağlığı üzerinde ciddi tehditler oluşturmaktadır.

1.1 Ağır Metaller

Metaller; birçok endüstrinin gelişmesi ve büyümesini sağlayan dünya ekonomisinin temel bir parçasıdır. Yeni teknolojilerin geliştirilmesi, sürdürülebilir kaynakların artırılmasını sağlar. Sahip oldukları mekanik, ısı, kimyasal ve elektriksel özellikleri sayesinde birçok alanda kullanımları mevcuttur. İnşaat sektörü, otomotiv, ulaşım, elektrik-elektronik, tıp, sağlık sektörü, tarım gibi birçok alanda göze çarpmaktadır.

Ancak geniş kullanım alanlarının olması nedeniyle, antropojenik kaynaklı ağır metal kirliliği çevreye ciddi zararlar vermektedir [4]. Ağır metaller, genellikle yüksek yoğunluğa ve toksik etkilere sahip olan metalik elementlerdir. Toksik etkileri; vücuda alınan miktara, maruz kalma yoluna ve maruz kalma süresine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [5].

Bazı ağır metaller eser düzeyde vücut için gerekli (essential) iken, belli bir dozdan fazla alınması durumu da toksiktir [6]. Özellikle Pb ve Cr endüstriyel faaliyetler nedeniyle çevreye salınarak su, toprak ve havaya ciddi zararlar vermekte ve bu nedenle insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Bu metallerin çevresel kaynaklarda yüksek miktarda birikmesi, yaşayan organizmaların hemen hepsinde ölümcül etkilere ve insanlarda da ağır gen hasarları ve kanserleşmeye kadar giden ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır [7].

1.1.1 Krom

Simgesi Cr olan 24 atom numarasına sahip elementtir. Periyodik tabloda 6B grubu geçiş elementleri arasında yer alır. Gri metal parlak görünümüne sahiptir. Yoğunluğu 7.19 g/cm^3 olduğundan ağır metal olarak adlandırılır. Oksidasyon basamakları +2, +3 ve +6 şeklindedir [8]. En kararlı formu +3 değerlikli halidir [9-11]. Özellikle seyreltik HCl ve H_2SO_4 içinde kolayca çözünür. Kullanım alanları olarak; paslanmaz çelik üretimi, kaplama sanayi, canlı renk vermesi nedeniyle boya sanayi, erime noktası yüksek (1907°C) olması nedeniyle de fırın tuğlalarının yapımı sayılabilir [12].

Krom solunum yoluyla, cilde temas ya da kirlenmiş su ve gıdalardan ağız yoluyla alınmaktadır. İnsan sağlığı üzerinde ciddi tehditler oluşturduğu bilinmektedir. Krom maruziyeti; akciğer kanseri, karaciğer ve böbrek hasarı, dermatit, astım, gibi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir [5].

Doğal örneklerde Pb ve Cr genellikle eser miktarlarda bulunduğundan, tayinleri için genellikle duyarlılığı yüksek cihazlar gereklidir. Bu cihazların bulunması ve çalıştırılması yüksek maliyet hemde uzmanlık gerektirmektedir. Bu tayinlerin yapılabilmesi için bazen bir önderiştirme işlemi gerekmektedir. Numunelerin hazırlanma işlemleri tayin için kritik bir aşama olduğundan, deneyim sahibi kişiler

tarafından çalışmaların yapılması önemlidir. Bu tayinler sırasında önderiştirme basamakları büyük önem taşımaktadır.

1.1.2 Kurşun

Simgesi Pb olan, 82 atom numarasına sahip elementtir. Periyodik tabloda 4A grubunda yer alır. Yoğunluğu 11.34 g/cm^3 olması nedeniyle ağır metal olarak sınıflandırılır. Kuvvet uygulanması durumunda kolayca şekil alabilen, mavimsi gri görünümüne sahip bir elementtir [13]. Oksidasyon basamakları +2 ve nadiren de olsa +4' dür. Yüksek zehirleyici özelliğe sahiptir [14]. Kolay temin edilebilir ve maliyet bakımından diğer elementlere göre daha ucuzdur.

Kullanım alanları, elektrik alanında kablo kaplamaları ve kalay ile lehim işlemlerinde, yoğunluğu nedeniyle mermi üretimi, ışığı kırma özelliğinin yüksek olması nedeniyle cam ve seramik üretimi, oldukça dayanıklı olması nedeniyle elektrot yapımı olarak sayılabilir. Kurşun-asit akü imalatında kullanılması soğuk havalarda bile araçların seri hareket etmesine imkân sağlamaktadır. Bu nedenle otomotiv endüstri içinde önem arz eder.

Kurşun doğal olaylar, volkanik patlamalar, erozyon, yer kabuğundaki kayaçların fiziksel kimyasal ve biyolojik süreçler sonucunda ayrışması ile toprak, hava ve suya karışabilir. Kurşun solunum yoluyla ya da ağızdan vücuda alındığında, insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler meydana gelebilir. Kurşuna maruziyetin sebepleri tüketilen yiyecek ve içeceklerdir [15]. Kurşun maruziyeti sonucunda; anoreksiya (psikolojik yeme bozukluğu), hamilelikte risk, öğrenme bozuklukları, alzheimer gibi sağlık sorunları meydana gelebilir [7].

Yukarıda bahsedilen etkileri nedeniyle çeşitli örneklerde direk kurşun tayini araştırmacıların ilgi alanları arasındadır. Atık su, deniz suyu, içme suyu, gıda, biyolojik ilaç ve çevresel örneklerde direk kurşun tayini çalışmaları yapılmıştır.

Vinas ve arkadaşlarının çalışmalarında, bebek mamalarında bulunan kadmiyum, selenyum ve kurşun analitleri elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri cihazı ile tayin ettikleri raporlanmıştır. Test ettikleri tüm bebek mamalarında kurşun konsantrasyonunu tespit limitinin altında bulduklarını bildirmişlerdir [16].

Pb(II) ve Cr(III)'nin toplam tayinlerinde direk tayin amaçlı kullanılan yöntemlerde ölçüm tekniğinin tayin sınırları kısıtlayıcı unsur olarak göze çarpmaktadır. Örneklerde analit derişiminin küçük olması durumunda ICP-MS veya GF-AAS gibi daha duyarlı tekniklerin kullanımı zorunlu hale gelmektedir. Her laboratuvarında kolayca bulunabilen ve nispeten daha ucuz tekniklerin kullanımıyla eser element analizleri ancak bir önderiştirme işleminin sayesinde mümkün olabilmektedir.

1.2 Önderiştirme Teknikleri

Önderiştirme bir analitin içinde bulunduğu örnek hacminden daha düşük hacimdeki matriks içine alınması işlemidir. Eser elementlerin düşük derişimlerini belirleyebilecek yeterince duyar bir tayin tekniğine sahip olmadığımızda, tayin öncesinde önderiştirme işlemi yapmak gereklidir. Önderiştirme sayesinde analitin daha yüksek derişimlere çıkarılmasıyla nispeten daha az duyar tekniklerle tayini mümkün olmakla birlikte, matriksten ayrılması da sağlandığı için olası girişim etkilerinden de kurtulmak mümkün olur.

Önderiştirme metotları arasında en sık kullanılanlar; elektrolitik biriktirme, buharlaştırma, birlikte çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kristallendirme, iyon değişimi, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, yüzdürme (flotasyon), katı faz ekstraksiyonu (SPE) olarak sıralanabilir.

1.2.1 Sıvı-sıvı ekstraksiyon

Önderiştirme yöntemlerinden hızlı, basit ve uygulanabilirliği olan sıvı-sıvı ekstraksiyonudur [17]. Birbiri ile karışmayan iki sıvı içerisinde de çözünebilen analitin, bir sulu çözeltiden genellikle organik faza transferini içeren bir yöntemdir. Analitin fazlar arasındaki dağılım katsayısına bağlı olarak, daha küçük hacimli başka bir faza alınmasıyla daha derişik bir çözelti elde edilmiş olur. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda genellikle sıvılardan birisi su iken diğeri organik çözücü olarak tercih edilir. Bu yöntem; çevre analizleri kapsamında, ağır metallerinin ön deriştirilmesi ve kirleticilerin sulu çözeltilerden alınması işlemlerinde tercih edilir. Li ve grubu çalışmalarında, N,N,N',N'-tetraoktilidiglikolamid (TODGA) ile sıvı sıvı ekstraksiyonu ile meyve örneklerinde bulunan nadir toprak elementlerinin önderiştirme işlemlerini yaptıklarını ve elementlerin tayinini ICP OES ile gerçekleştirdiklerini raporlamışlardır [18].

1.2.2 Birlikte çökelme

Bu yöntemde analit ya doğrudan az çözünen bir bileşiğine dönüştürülerek ya da başka bir maddeyle birlikte çöktürülür. Analit iyonları çöktürme reaktifleri kullanılarak çökeltir. Bu çöktürme reaktifleri organik veya inorganik özellikte olabilirler. Çöktürülen analit tuzu veya organik kompleksler daha küçük hacimli bir çözeltiye dönüştürülerek, tayin tamamlanır. Çok düşük derişimlerdeki analitler bu yöntem sayesinde tayin edilebilir. Yöntem önderiştirme sağlar ancak hata kaynaklarına açıktır. Yöntemin en büyük avantajı analit iyonlarının matriks içinden hızlı ve kolay ayrılabilmesidir. İşlem sırasında çöktürücü reaktiflerden safsızlıklar gelebilme ihtimali tekniğin dezavantajıdır.

Peng ve arkadaşları, kıyı deniz suyu örneklerinde eser düzeydeki (Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, Pb) iyonlarının önderiştirilmesini birlikte çöktürme yöntemini kullanarak gerçekleştirdiklerini raporlamışlardır. Hidroksil ve sülfür ilavesi ile kıyı deniz suyunda yer alan metal magnezyum hidroksit oluşumundan faydalanılarak, çöktürme yöntemi uygulamışlardır. Çalışmada çöktürücü olarak sodyum hidroksit ve sodyum sülfür kullanıldığı yöntemin hızlı, kolay ve düşük maliyetli olması nedeniyle avantajlı olduğu bildirilmiştir [19].

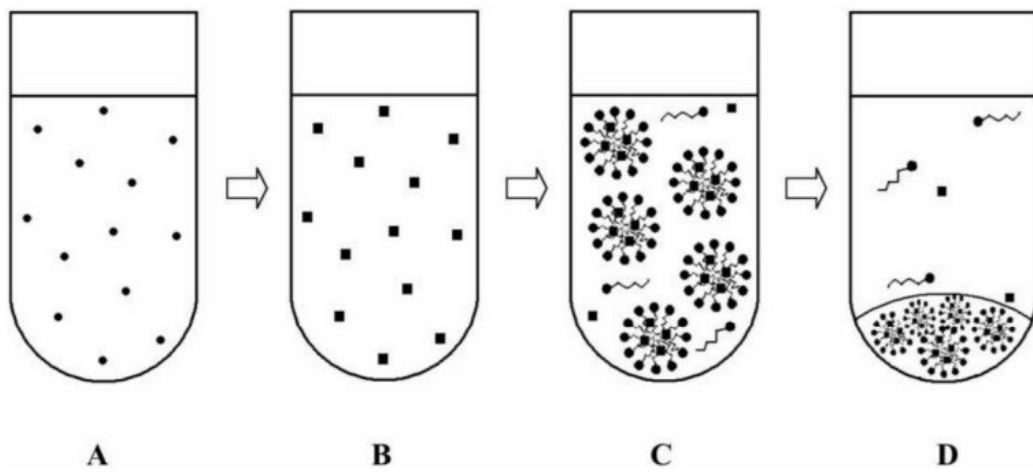
Tüzen ve grubu çevresel örneklerde eser miktardaki Pb(II) ve Cr(III)'u birlikte çöktürme yöntemi ile önderiştirerek hava/asetilen alevinde AAS ile tayini gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir [20].

1.2.3 Bulutlanma noktası ekstraksiyonu

Bu yöntem, iyonik olmayan bir yüzey aktif maddenin analit ile hidrofobik veya hidrofilik etkileşimi sayesinde, numune çözeltisinin belirli bir sıcaklığa ulaştırılmasından sonra iki faza ayrılması esasına dayanır. Bu belirli sıcaklığa bulutlanma noktası veya bulut sıcaklığı denir. Yöntemde kullanılacak yüzey aktif madde seçimi seçiciliği artırması nedeniyle önemlidir. Ayırma sırasında santrifüj cihazı kullanılır. Ayırma işlemi hata getirmemesi için hassas bir şekilde yapılmalıdır. Organik çözücü kullanılmaması nedeniyle çevre dostu ve etkili bir önderiştirme yöntemidir.

Çıtak ve Tüzen, Triton X-114 yüzey aktif maddesi ve 2,6-diamino-4-fenil-1,3,5-triazin kompleksleştiricisini kullanarak Pb(II), Cd(II), Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının bulutlanma

noktası ekstraksiyonu yöntemi ile önderiştirildiğini raporlamışlardır. Deneysel parametrelerin (pH, analiz süresi, sıcaklık ve kompleksleştirici miktarı) optimize edildiği ve tayin tekniği olarak da FAAS kullanıldığı görülmektedir [21]. Pei ve arkadaşları; yapmış oldukları çalışmada su örneklerinde Cr(III) önderiştirilmesi için bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemini kullanmışlardır. Deneyde kompleks oluşturmak için 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazol-5-on (PMBP) kullanıldığı görülmektedir. Analiz sırasında 40°C 'de sabit olan su banyosunda ısıtma işlemi yapılmış, 20 dk beklenmiştir. Ayırma işlemi için santrifüj cihazı kullanılmış, buz banyosunda soğutulularak yüzey aktif madde içeren faz tütün alt kısmında toplanmıştır. PMBP kullanılması sayesinde, Cr(III) ekstraksiyonu için geri kazanım %100 olmuştur [6]. Diniz ve Tarley'in çalışmalarında Cr(III) tayini için öncelik bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile katı faz ekstraksiyon yöntemini uygulamıştır. Optimum çalışma koşulları pH 5 elüsyon çözeltisi hacmi 0,5 mL olup, elüsyon çözeltisi 2,5 M HCl olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu standart referans madde ile kontrol edilmiştir. Standart referans madde olarak Balık Proteini Referans maddesi kullanılmıştır [22]. Çalışmalarında çevresel örneklerde Cd(II), Pb(II), Pd(II) ve Ag(I) iyonlarının önderiştirilmesi için bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemini kullandıklarını belirtmişlerdir. Bu çalışmada yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kompleks için bis((1H-benzo [d] imidazol-2il) etil) sülfan (BIES) kullandıklarını eser elementlerin tayinini ise FAAS de gerçekleştirdiklerini raporlamışlardır [23]. Yöntemin şematik gösterimi aşağıda verilmektedir.



Şekil 1.1: Bulutlanma noktası ekstraksiyonu şematik gösterimi

- A: Düşük derişimde metal iyonları içeren çözelti
- B: Yüzey aktif madde eklenmesi
- C: Yüzey aktif madde ile metallerin misel oluşumu
- D: Isıtma ve santrifüjleme işlemleri sonrası misel ayrımı

1.2.4 Buharlaştırma

Çözücünün uçuculuğu sayesinde ısı veya vakum uygulanarak buharlaştırılması ile çözeltinin toplam hacminin azaltılması ve bu sayede analit derişimin artırılmasını sağlanmış olur. Örnek içerisindeki hedef analitin yapısının bozulmadan, örnek hacminin azaltılması bazı durumlarda bu işlemin düşük basınçta yapılmasını gerektirir. Basit ve ucuz bir yöntem olması avantajları arasında yer alır. Birçok laboratuvar cihazı ile uygulama imkânı sağlar. Ancak yüksek sıcaklık nedeniyle analit yapısının değişme ihtimali olduğundan, büyük hacimli örnekler için yüksek enerji gereksinimi yöntemin dezavantajları arasında sayılabilir.

Lundovskaya ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada ICP-MS cihazında yapılacak Cd(II) tayini için, önderiştirme işlemi vakum altında buharlaştırma işlemi yapmıştır. Bu deneyde az miktarda analit kullanılması avantaj sağlamıştır [24]. Takeda ve arkadaşları; kimyasal içeren su örneklerinde farklı analitlerin (Ba, Li, Pb, Zn, Ni vb.) tayinini ICP-MS cihazında yapabilmek için önderiştirme metodu olarak buharlaştırma kullanmışlardır [25].

1.2.5 İyon değişimi

İyon değişimi yönteminde katyon değiştiriciler kullanılır. İyon yüküne bağlı olarak eser düzeydeki iyonların, sabit faz üzerinde bulunan aktif uçlardaki aynı yüklü iyonlarla değişimine dayalı olarak, bir kolondan geçirilerek ayrılması işlemidir. Çözelti içinde bulunan hedef iyon reçine üzerinde yer alan iyon ile yer değiştirir. Böylece hedef iyon reçine üzerine bağlanarak matriksden ayrılır. Uygun elüsyon çözeltisi kullanılarak, analit iyonunun reçineden desorpsiyon işlemi ile sıyrılması sağlanır. Analitin matriksten ayrılması sayesinde girişim etkileri azaltılırken, az miktarda kimyasal kullanılması yöntemi çevre dostu hale getirmektedir [26].

1.2.6 Flotasyon

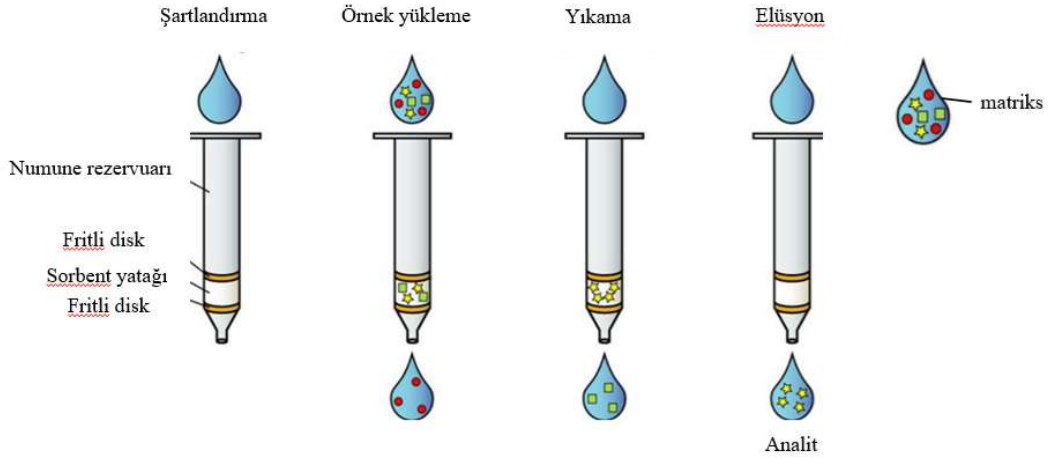
Bu yöntemde numune çözelti halinde olmalıdır. Yüzdürme yönteminde analit, köpük fazına seçici olarak taşınan hedef metal iyonudur. Bu işlem, analitin uygun yüzey aktif maddelerle hidrofobik kompleks oluşturması sayesinde gerçekleşir. Çözeltide bulunan metal iyonları uygun bir yüzey aktif madde ya da kollektör reaktifi ile reaksiyona girerek hidrofobik kompleksler oluşturur. Ardından sisteme gaz (genellikle hava) verilir. Oluşan kompleksler gaz kabarcıklarına tutunarak, çözelti yüzeyine taşınır. Oluşan köpük tabakası metal iyonlarını içerir ve bu köpük kolayca ayrılarak, daha küçük hacimli bir çözeltiye dönüştürülür ve böylece önderiştirilmiş olur. Düşük enerji sarfiyatı sayesinde avantajlı bir yöntemdir. Bu yöntem genellikle madencilikte kullanılmaktadır [27].

Biyolojik, ilaç ve çevre ile ilgili örneklerin ön deriştirilmesinde yüzdürme metodu kullanılmıştır. Abdallah ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada önderiştirme işlemini yüzdürme tekniğini kullandıklarını raporlamışlardır. Flotasyon hücrelerinde yüzey aktif madde sodyum palmitat, sodyum stearat veya oleik asit kullanılarak karıştırıcıda karıştırılmış ve köpük tabakası ayrılmış olup spektrometre cihazında test edildiği bildirilmiştir. Kullanılan yüzey aktif maddelerden oleik asit stok çözeltisinin flotasyon için en uygun reaktif olduğu raporlanmıştır. Çalışmada farklı su örneklerinde Th(IV), La(III) ve Y(III) analitlerinin önderiştirilmesi ve tayini yapılmıştır [28].

1.2.7 Katı faz ekstraksiyonu (SPE)

Katı faz ekstraksiyon yöntemi, çoğunlukla sıvı numunelerden hedef analitlerin katı faz (sorbent) kullanılarak ayrılmasını içeren bir önderiştirme yöntemidir. Bu yöntem örnek içerisinde istenmeyen bileşenleri hedef analitlerden ayrılmasını ve analitin derişiminin artırılmasını sağlar. Bu yöntem dört basamaktan oluşmaktadır.

- Sorbentin şartlandırılması
- Örneğin uygulanması
- Yıkama
- Elüsyon



Şekil 1.2: SPE şematik gösterimi

Basamak 1: Şartlandırma işlemi, sorbent uygun çözelti veya çözücü ile yıkanarak tutucu maddenin aktif uçların hazırlanması ve olası safsızlıkların yıkanması için gerekli ortamın sağlanabilmesi amacıyla yapılmaktadır.

Basamak 2: Hedef analit sorbent tarafından tutulur.

Basamak 3: İstenmeyen bileşenler yıkama işlemi ile ayrılır.

Basamak 4: Hedef analit daha kuvvetli çözücü yardımıyla çözeltiye alınır (elüsyon).

Katı faz olarak genellikle adsorplama kapasitesi yüksek, ucuz, kolay bulunabilen, ticari veya özel olarak sentezlenmiş adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu adsorbanlara örnek olarak silika jel, aktif karbon, karbon nano tüpler, alümina örnek verilebilir. Yöntem yüksek verim, düşük miktarda organik çözücü kullanılması gibi avantajlara sahiptir. Bu önderiştirme tekniği sayesinde düşük analit kaybı, yüksek seçicilik ve kısa sürede analiz yapabilme gibi kolaylıklar sağlanmıştır. Deniz suyunun yüksek miktarda sodyum ve klorür iyonları içermesinden kaynaklı girişimler nedeniyle, ağır metallerin tayinlerinde zorluklar yaşanmaktadır. Bu örneklerde eser miktarda olan ağır metallerin tayini için önderiştirme işlemi gerekir. Bu amaçla çok sayıda doğal adsorbanın ve bu adsorbanların modifiye edilmiş formlarının kullanıldığı görülmektedir. Literatürde katı faz ekstraksiyonu kullanılarak gerçekleştirilen çok sayıda ön deriştirme çalışmasına rastlamak mümkündür. Wang ve arkadaşları, 8-hidroksikinolin ile deniz suyundaki Cr,

Cd, Pb, Cu, Zn ve Ni eser elementlerini şelatlaştırarak, C18 ticari kolonundan geçirmiş ve böylece önderiştirmeyi gerçekleştirmişlerdir. Önderiştirme sonrası tayinin indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) cihazı ile gerçekleştirildiği raporlanmıştır [29].

Mogolodi Dimpe ve arkadaşları çalışmalarında sorbent olarak aktif karbon kullanmışlardır. Katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirme gerçekleştirdikleri atık suda bulunan (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn) iyonlarını FAAS ile tayin ettikleri raporlanmıştır [30]. Ghaedi ve arkadaşları, bis-(2-hidroksiasetofenon)-1,3-propandiimin (BHAPN) ve sodyum dodesil sülfat (SDS) karışımı ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş γ -Al₂O₃ sorbentini sentezlemişler ve Zn(II), Ni(II), Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesinde kullandıklarını bildirmişlerdir. Tayinlerini FAAS ile gerçekleştirdiklerini raporlamışlardır [31]. M. Eftekhari ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tannik asit kaplı grafen oksit (TA-GO) sorbent kullanarak katı faz ekstraksiyon yöntemi ile Pb(II) önderiştirilmesini gerçekleştirmiş ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir. Merkezi kompozit dizayn çalışması 4 faktörlü olarak gerçekleştirilerek optimum çalışma koşullarını belirlemişlerdir. pH, sorbent miktarı, sorpsiyon süresi ve elüsyon süreleri için optimum koşullar sırasıyla pH 5.2, 4,2 mg, 12,05 dakika ve 2 dakika olarak belirlenmiştir. Geliştirilen analiz yönteminin sertifikalı referans madde ve gerçek örnekler üzerinde uygulanabilirliği test edilmiş, gerçek örneklerde bulunan eser miktardaki Pb(II) derişimi tayin ettikleri raporlanmıştır [32]. Feist'in yapmış olduğu çalışmada Pb(II) iyonlarını 1,10-fenantrolin ile şelatlaştırarak çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) üzerinde toplayarak, dispersif mikro katı faz ekstraksiyonu yöntemini geliştirmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda pH, sorbent miktarı, elüent çözeltisinin hacmi ve derişimi, karıştırma süresi gibi parametrelerinin optimum değerlerinin belirlendiği bildirilmektedir. Geliştirilen yöntem balık örneklerinde Pb(II) önderiştirmesi ve FAAS ve ET-AAS kullanılarak tayinini içermektedir. Yöntemin yüksek geri kazanım ile sertifikalı referans madde ve balık örneklerinde uygulandığı raporlanmıştır [33]. Gouda ve Ghannam'ın çalışmalarında gıda ve su örneklerinde bulunan eser düzeydeki Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II)'nin önderiştirmesi için 2-(2-benzotiazolilazo) orsinol (BTAO) emdirilmiş çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNT) kullandıklarını raporlamışlardır. Karbon nanotüplerin geniş yüzey alanı, güçlü adsorban özellik göstermeleri katı faz ekstraksiyonunda fayda sağlamıştır. Çalışma koşullarının optimize

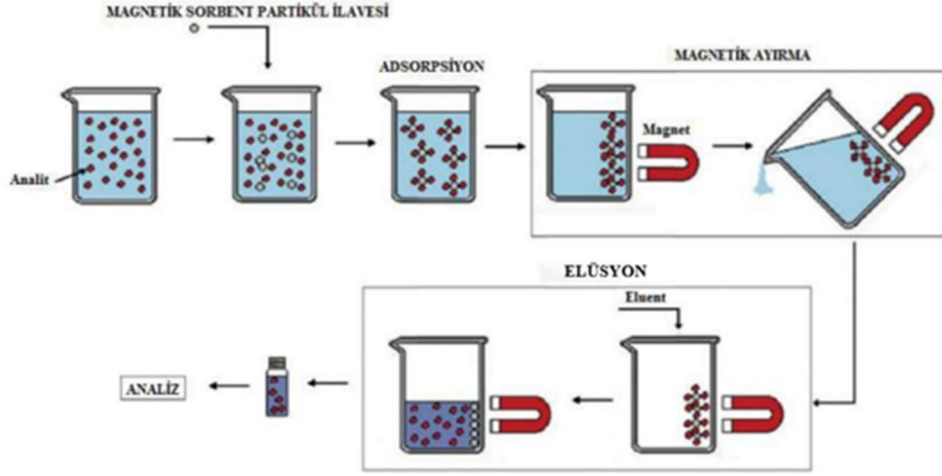
edildiği analiz yönteminin, musluk suyu, nehir suyu, maden suyu gibi örneklerde bu iyonların önderiştirilmesinde kullanıldığı bildirilmiştir [34]. He ve arkadaşları çalışmalarında Pb(II) önderiştirme metodlarından katı faz ekstraksiyonu için yeni bir nano-adsorban (HNT'ler-PSA) sentezlemişler ve N-2-Piridilsüksinamik asit (PSA) ile modifiye etmişlerdir. Optimize edilmiş çalışma koşulları pH 5, akış hızı 1,5 mL/dakika olarak belirlenmiş olup Pb(II) iyonunun derişimi indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi cihazında tayin edilmiştir [35]. Tüzen ve arkadaşları, amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ile Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının şelatlarını MWCNT üzerinde toplayarak bir önderiştirilme metodu geliştirmişlerdir. Örnek hazırlama için mikrodalgada parçalama işlemi yapılmıştır. Bu aşamada HNO₃ / H₂O₂ (%30) kullanılmıştır. pH etkisi incelenmesi sonucunda asidik pH değerlerinde %95 geri kazanım elde edildiği bazik pH değerlerinde geri kazanımların azaldığını tespit ettiklerini bildirmişlerdir. Doğal su örneklerinde ve çevresel örneklerde Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) ağır metalleri AAS'de tayinini gerçekleştirmişlerdir [36]. Erdoğan ve arkadaşlarının çalışmasında; nano zirkonyum dioksit-bor oksit bazlı hibrit bir sorbent kullanıldığı görülmektedir. Numune hacmi, pH, elüent derişimi ve elüent türü gibi parametreler incelenerek optimize edildiği, musluk suyu ve çay yaprağında Cu(II) tayini için kullanıldığı bildirilmektedir. Yöntemin FAAS ile %95±3 geri kazanım değerleri ile çalıştığı raporlanmıştır [37]. Çıtak ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise, Fe(III), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının 1-feniltiyosemikarbazit (1-PTSC) ile kompleksleri oluşturularak Dowex Optipore L-493 dolgulu kolonlarda önderiştirildiği ve AAS ile tayin edildiği görülmektedir. Optimum değerler olarak pH 7-10, elüent türü 2 M HCl ve elüent hacmi ise 6 mL olarak belirlendiği bildirilmektedir. Geliştirilen metodun su ve gıda örneklerine uygulamasının da yapıldığı bildirilmektedir [38]. Çevre ve farmasötik numunelere başarı ile uygulanan bir başka yöntemde, Cr(III) ve Cr(IV)'un önderiştirilmesi için Amberlite XAD-1180 adsorpsiyon reçinesi kullanıldığı görülmektedir. Yöntemin yabancı iyon girişimlerinden bağımsız olduğu ve AAS ile tayinin gerçekleştirildiği bildirilmektedir. Geliştirilen yöntem çevre, gıda ve ilaç örneklerinde uygulanması ile öne çıkmaktadır [39]. Saçmacı ve arkadaşları, Cd (II), Co (II), Cr (III), Cu (II), Fe (III), Mn (II), Ni (II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının poli (5-metil-2-tiozil metakrilamid-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit-ko-divinilbenzen) [MTMAAm/AMPS/DVB] ile önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini için bir yöntem önermektedirler. Çalışmanın optimum pH'nın 2,5 olarak belirlendiği ve çeşitli su örneklerinde uygulandığı bildirilmektedir [40]. Daşbaşı

ve arkadaşları, Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) eser elementlerinin Poli (NCA-ko-DVB-ko-AMPS) şelatlayıcı reçinenin kullanarak önderiştirmesini ve FAAS ile de tayini gerçekleştirdiklerini bildirmektedirler. Önderiştirmeyi etkileyen analitik parametreler; numunenin pH'ı, elüent türü, elüent hacmi ve derişimi, numune hacmi, yabancı iyon etkisinin incelendiği ve optimize edildiği görülmektedir. Yabancı iyonlardan kaynaklı önemli bir girişim etkisinin olmadığı rapor edilmektedir [41]. Pirinç kabuklarının aktive edilerek adsorban olarak kullanıldığı bir çalışmada, Pb(II) ve Cd(II) önderiştirilmesinin yapıldığı görülmektedir. Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresinin tayin tekniği olarak kullanıldığı çalışmada, çalışma koşulları optimize edilerek, maden suyu, göl suyu ve kırmızı şarap örneklerinde uygulamasının yapıldığı belirtilmektedir [42]. Türker'in yapmış olduğu çalışmada katı faz ekstraksiyonunun çeşitli örnek matrikslerinden elementel türleme (speciation) içinde etkili bir şekilde kullanıldığı rapor edilmektedir. Bu adsorban malzemelerin geniş yüzey alanına sahip, yüksek derişimde asit ve bazlara karşı dirençli olduğu bildirilmiştir [43,44]. Ghadirimoghaddam ve arkadaşları sorbent olarak grafen oksit-siyanürik asit (GO-CA) nanokompozit sentezlemişlerdir. Sentezlemiş oldukları bu sorbenti Pb(II) için manyetik katı faz ekstraksiyon önderiştirme yönteminde kullandıklarını raporlamışlardır. Çalışmada pH, sorbent miktarı, sorpsiyon ve elüsyon süreleri gibi parametreleri merkezi kompozit dizayn prosedürüne göre optimize ettiklerini bildirmişlerdir. Geliştirilen yöntem ile Pb(II) tayini ET-AAS ile gerçekleştirdikleri iletilmiştir [45].

Literatürdeki bu örneklerin yanı sıra, sulu çözeltilerden ayrılma kolaylığı nedeniyle manyetik özellikteki sorbentlerin kullanıldığı önderiştirme yöntemlerinin giderek sayısının arttığı görülmektedir. Bir dış mıknatıs kullanılarak sorbentin çöktürülmesi ve efluent veya elüent fazının kolaylıkla ayrılmasının mümkün olması, çalışmanın önemli bir avantajıdır.

Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) yaklaşımı, analitlerin manyetik özellikli adsorban yüzeylerinde tutulmasına ve bu adsorbanların harici bir mıknatıs yardımıyla doğrudan çözelti ortamından uzaklaştırılmasına dayanır. Böylelikle, hem ayırma hem de elüsyon işlemleri çok daha kısa sürede gerçekleştirilebilir. MSPE tekniği, klasik katı faz ekstraksiyon yönteminin manyetik bileşenlerle geliştirilmiş modern bir versiyonu olarak

kabul edilmektedir. Yöntem, santrifüj gibi ilave ayırma adımlarına gereksinim duymadan hızlı bir işlem akışı sağlar.



Şekil 1.3: Manyetik katı faz ekstraksiyonun temsili şematik gösterimi [46]

Literatürde son yıllarda MSPE' nin çok sayıda uygulamasına ulaşmak mümkündür. Soylak ve arkadaşları çalışmalarında, çevresel örneklerde Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının önderiştirmeleri için katı faz ekstraksiyon metodunu kullanmışlardır. Sorbent olarak Amberlite XAD-1180/Pirotekol menekşe (PV) şelatlayıcı reçine kullanmışlar, çalışmalarını pH 2-10 aralığında gerçekleştirmişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum pH değerini 9 olarak kaydetmişlerdir. Elüsyon için 1 M HNO₃ çözeltisi kullanıldığı raporlanmaktadır [46]. Sadeghi ve Speikhzadeh çalışmalarında, sorbent olarak silika jel yüzeyine tutturulmuş 3-aminopropil trimetoksi silan (APMS) kullanmışlardır. Polietilen şırınga içinde 100 mg sorbent kullanılarak hazırlanan bir kolon sistemi kullanıldığı bildirilmektedir. Optimize edilen deneysel parametreler, sorpsiyon süresi 15 dakika, elüsyon basamağı için 0,1 M HCl çözeltisi, pH 5,5 olarak raporlanmıştır. Yabancı iyon olarak NaCl, KCl ve KNO₃ kullanılmış ve sonuçlar üzerinde önemli olacak bir etki yaratmadıkları görülmüştür [47]. Arain ve arkadaşları kurşun önderiştirme işlemi için NiCoFe-LDH nanoelmaslar ile modifiye etmişler ve nanodiamonds@NiCoFe-LDH sentezlemişlerdir. Bunun için katı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişler, 5 mg sorbent kullanılarak, pH 8 optimum koşullarında önderiştirme yapıldığı bildirilmektedir. Geliştirilen yöntem sayesinde Kayseri'de marketlerde bulunan meyve sularında, Pb(II) iyonunun önderiştirme işlemleri gerçekleştirilerek FAAS cihazında tayin ettiklerini raporlamışlardır [48]. Bodur ve

arkadaşları yapmış oldukları çalışmada manyetik dispersif katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanmışlardır. Bu yöntemde adsorban olarak mangan ferrit nanopartikülleri sentezlemişlerdir. Göl suyu örneklerinde Cd(II) tayinin AAS cihazı kullanılarak yapıldığı, deneysel veriler sonucunda %93,2-%112,5 geri kazanım elde edildiği raporlanmıştır. Bulunan bu geri kazanım değerlerine göre yöntemin gerçek örneklerde kullanımının uygun olduğunu kanıtlamışlardır [49]. Deveci çalışmasında Pb(II) iyonlarının önderştirilmesinde katı faz ekstraksiyonunu, 2-[bis(2-salisilaldiminetil)amino]etilamin bağlı polimer malzeme ile hazırlanmış kolonda gerçekleştirmişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum pH 7,3, akış hızı 3,1 mL/dk, elüsyon çözeltisi 0,47 M HNO₃ olarak Box-Behnken yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Elüent çözeltisinin Pb(II) derişimi AAS cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntemin musluk suyu, göl suyu ve deniz suyu örneklerinde uygulandığı raporlanmıştır [50]. Neyestani ve arkadaşları, manyetize edilmiş grafen oksit(mag-GO) nanoparçacıklarını 2-merkaptobenzotiyazol (MBT), sodyum dodesil sülfat ile muamele edilerek mag-GO-MBT tipi bir malzeme elde ettiklerini bildirmişlerdir. Sentezlenen bu nanosorbent ile Au(III), Pd(II) ve Ag(I)' in önderştirilmesi ve ICP-OES ile tayinini içeren bir yöntem geliştirdiklerini raporlamışlardır. Geliştirilen yöntem su, cevher ve otomobil katalizörü numunelerinde Au(III), Pd(II) ve Ag(I)'in tayini için büyük fayda sağlamıştır [51]. Pyrzynska ve grubu nadir toprak elementlerinin önderştirilmesinde kullanılan çeşitli sorbentleri raporlamışlardır. 4-(2-tiyazolazo) rezorsinol; 2,6-diasetil-piridin; 1-(2-aminoetil)-3-fenilüre; 4-(2-morinildiazenil)-EN-(3-(trimetil silil)propil)benzamid ve azocrown eter ile immobilize edilmiş silika veya polimerik destek materyalleri kullanıldığını raporlamışlardır. Ayrıca karbon nano tüpler ve çok duvarlı nano tüplerin kullanıldığı da bildirilmektedir [43]. Ghaide ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada; aktif karbon üzerine gümüş nanopartiküller yüklemişler ve bis(3-metoksi-2-hidroksi-benzaldehit)-2-metil-1,5-pentan diimin ile muamele ederek yeni bir adsorban sentezlemişlerdir. Hazırlanan sorbentin karakterizasyonu için SEM ve UV-VIS cihazları kullanılmıştır. Zn(II), Cu(II) ve Pb(II) önderştirme işlemleri sonrasında FAAS ile tayinleri gerçekleştirilmiştir. pH, sorbent miktarı, numune hacmi, elüent çözeltinin seçimi gibi deneysel parametreler için optimizasyon yapıldığı bildirilmiştir [52]. Mashhadizadeh ve arkadaşları; 3-(trimetoksisilil)-1-propantiyol kaplanmış ve etilen glikol bis-merkptoasetat ile modifiye edilmiş yeni bir adsorban olan Fe₃O₄ nanopartikülleri hazırlayarak SEM cihazı ile karakterizasyonunu gerçekleştirdiklerini raporlamışlardır.

Bazı gıda örneklerinde Ag(I), Cd(II), Cu(II), Hg ve Pb(II) tayinini 3-(trimetoksisilil)-1-propantiyol kaplanmış ve etilen glikol bis-merkaptasetat ile modifiye edilmiş yeni bir adsorban olan Fe₃O₄ nanopartikülleri ile ön deriştirerek gerçekleştirerek, FAAS ile tayin ettiklerini bildirmişlerdir. Geliştirilen bu yöntemde elüent olarak 1 M HCl +%5 tiyüüre çözeltisi kullanmışlardır [53]. Mahmoud ve arkadaşları, alümina ve 4-aminoantipiren bazlı hibrit sorbent sentezlemişler ve endüstriyel su örneklerinde eser düzeyde bulunan Pb(II), Cr(III) ve Cu(II) tayinini FAAS ile gerçekleştirmişlerdir. pH etkisi, çalkalama süresi, analiz süresi ve sorpsiyon kapasitesi gibi deneysel parametrelerin optimize edildiği raporlanmıştır [54]. Yılmaz yüksek lisans tez çalışmasında, Coomassie Brilliant Blue ile modifiye edilmiş demir (II, III) oksit sorbenti hazırlamıştır. Hazırlamış olduğu sorbentin manyetik özellik gösterdiğini, bu sorbentin Cr(III) ve Cu(II) önderiştirilmesinde kullandığını ve sulu örneklerde Cr(III) ve Cu(II) tayinini FAAS ile gerçekleştirdiğini raporlamıştır [55]. Samadi ve Amjadi yapmış oldukları çalışmada, 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol kullanılarak modifiye edilmiş Fe₃O₄ manyetik sorbentini kullanmışlardır. Geliştirmiş oldukları sorbenti gıda ve su örneklerinde Cu(II) önderiştirilmesinde kullandıklarını ve Cu(II) tayinini FAAS ile gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir [56]. Suna ve arkadaşları, çalışmalarında yeni bir alümina kaplı manyetik nanopartikül (Fe₃O₄/Al₂O₃ NP'leri) sentezlemişler ve yüzey aktif madde sodyum dodesil sülfat ile modifiye etmişlerdir. Sentezledikleri bu manyetik sorbenti çevresel su örneklerinden trimetoprim önderiştirilmesinde kullandıklarını ve ayırmada sorbentin manyetik özelliğinden faydalandıklarını raporlamışlardır [57]. Tavallali ve arkadaşları Triton X-114 yüzey aktif maddesi ile modifiye edilmiş, alümina kaplı manyetik nanopartiküller (Fe₃O₄/Al₂O₃ NP'leri) sentezlediklerini ve bu sorbenti Cr(III) ve Cr(IV) türlemesi (speciation) amacıyla kullandıklarını raporlamışlardır. Geliştirmiş oldukları bu yöntemin toprak örnekleri gibi karmaşık matrikse sahip numunelere uygulanabilir olduğunu bildirmişlerdir [58]. Molaei ve arkadaşlarının rapor ettikleri çalışmada, pirol-tiyofen (mGO/SiO₂@coPPy-Th) kopolimeri ile modifiye edilmiş SiO₂ kaplı manyetik grafen oksitten oluşan yeni bir nanokompozit sentezledikleri yer almaktadır. Sentezlemiş oldukları nanokompozit sorbent ile su ve tarımsal örneklerdeki Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cr(III) ve Cd(II) için manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi ile önderiştirme işlemine tabi tuttuklarını belirtmişlerdir. Çalışma kapsamında pH, sorpsiyon süresi, sorbent miktarı, elüent tipi, elüent derişimi, elüent hacmi ve elüsyon süresi gibi parametreleri optimize ettiklerini raporlamışlardır [59].

Görüldüğü gibi manyetik demir oksit ve demir oksit ile kompozit olarak hazırlanan çeşitli materyaller sorbent olarak kullanılmaktadır. Bu materyallerin çeşitli şelatlaştırıcı veya kompleksleştirici reaktiflerle modifiye edilmeleri durumunda, afinitesi ve seçiciliği daha da iyileştirilmiş sorbentler elde etmek mümkündür. Literatürde manyetik karbon nanotüp, manyetik demir oksit, manyetik demir oksit kompozitleri, manyetik nanopartiküller, manyetik nanokompozit vb materyallerinin MSPE yöntemleri için etkili bir şekilde kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışmada karbon kumaş liflerinin modifiye edildiği yeni bir sorbent kullanılacaktır.

1.3 Karbon Kumaş



Şekil 1.4: Karbon elyaf kumaş

İnceltmiş termoplastik ipliklerden üretilerek yüksek sıcaklıkta işlenerek elde edilen karbon içerikli örgülü kumaşlardır. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı, hafif ısı ve termal özellik gösteren malzemedir. Aşırı hafif kompozit kumaş türüdür. Yüksek mukavemet, aşırı hafif, dayanıklılığı oldukça iyi olan bir tekstil malzemesidir. Elastik yapısı olmadığından uzama sırasında kopma kırılma gibi durumlar ortaya çıkabilir. Yaklaşık 300°C sıcaklığa kadar dayanma özelliği vardır. Asit ve baz ortamlarına karşı dayanıklı olduğundan bozunma gerçekleşmez. Pahalı ve maliyetli, işlenmesi ve kullanım sırasında elyafı yapısı olduğundan tozuması, kırılma yapısı olması dezavantajlarıdır. Tozlarının solunması sağlık açısından elverişsizdir. Karbon kumaş liflerinin kullanıldığı bazı çalışmalar literatürden özetlenmektedir.

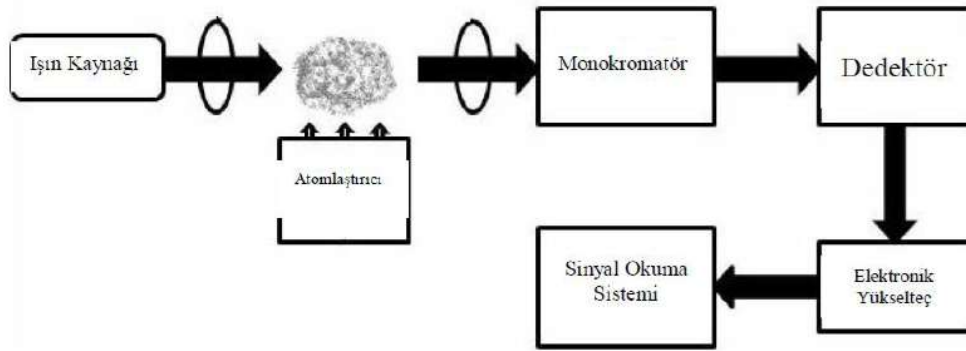
Yu jie Li ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, fiber kumaş hafif, esnekliği yüksek, ince, düşük oksitlenme ve düşük aşınma özellikleri ile inşaat sektöründe kullanılan malzemelere göre çok daha avantajlı bir malzeme olması, madencilik yöntemi ile yapılan tünellerde meydana gelen çatlakları gidermek ve mukavemetini artırmak amacıyla karbon fiber kumaş kullandıklarını raporlamışlardır [60]. PENG Wei; karbon fiber kumaşı tünel ve köprü güçlendirmesinde kullanıldığını ve bu güçlendirme çalışmaları genellikle Avrupa, Amerika Birleşik Devletleri gibi ülkelerde yapıldığını çalışmasında ifade etmiştir [61]. Aktif karbon kumaşın yüksek gözenekli olması materyale güçlü bir adsorban özelliği sağladığı bildirilmektedir [62]. M. Gineys ve arkadaşları herhangi bir işlem yapmadan aktif karbon kumaşı elektrokimyasal çalışmalarda elektrot olarak kullanmanın çalışmalarında fayda sağladığını bildirmişlerdir [63]. Literatürde karbon liflerin çeşitli materyallere mukavemet kazandırmak ve şekil vermekte kullanıldığı ancak adsorban olarak kullanımının sınırlı olduğu görülmektedir. Bu çalışmada manyetik özellik kazandırılmış karbon kumaş liflerinin Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının su bazlı örneklerden önderiştirilmesi ve FAAS ile tayinini içeren yeni bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Yöntemin temelinde manyetik materyal üzerine bahsedilen iyonların önce sorpsiyonu, sonra da uygun bir elüent çözeltisi ile daha küçük bir hacim içine sıyırılması yatmaktadır. Sorpsiyon işleminin en yüksek verim ile gerçekleşebilmesi için deneysel parametreler olan sorbent kütlesi, pH ve karıştırma süresi deneysel dizayn yöntemleri kullanılarak optimize edilecektir. Benzer şekilde elüent cinsi belirlendikten sonra, elüent derişimi ve hacmi ile elüsyon süresi için optimum değerler de belirlenecektir. Yöntemin analitik validasyonu ve gerçek örnek uygulamaları da bu tez çalışması kapsamı içerisinde gerçekleştirilecektir.

1.4 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Analitik kimyada en yaygın olarak kullanılan enstrümantal cihaz olmakla birlikte, gelişen teknolojik koşullar nedeniyle duyarlılığı orta seviyede duyar analizler yapmaya uygun bir cihaz olmuştur. Bir elementin gaz fazındaki atomlarının, belirli bir dalga boyundaki ışığı soğurma miktarını ölçerek, o elementin derişiminin tayin edilmesi prensibine dayalı çalışır. Atomik absorpsiyon spektrometresi sırasıyla; ışık kaynağı atomlaştırıcı, monokramatör (dalga boyu seçici), dedektör ve kaydedici bölümlerinden oluşur. AAS cihazında ışının absorpsiyonu Beer-Lambert yasasına göre gerçekleşir. Bu kanuna göre bir çözeltiden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde kat ettiği yol ve

çözelti derişimi ile logaritmik olarak ters orantılı, absorplanan ışık miktarı ile doğru orantılıdır.

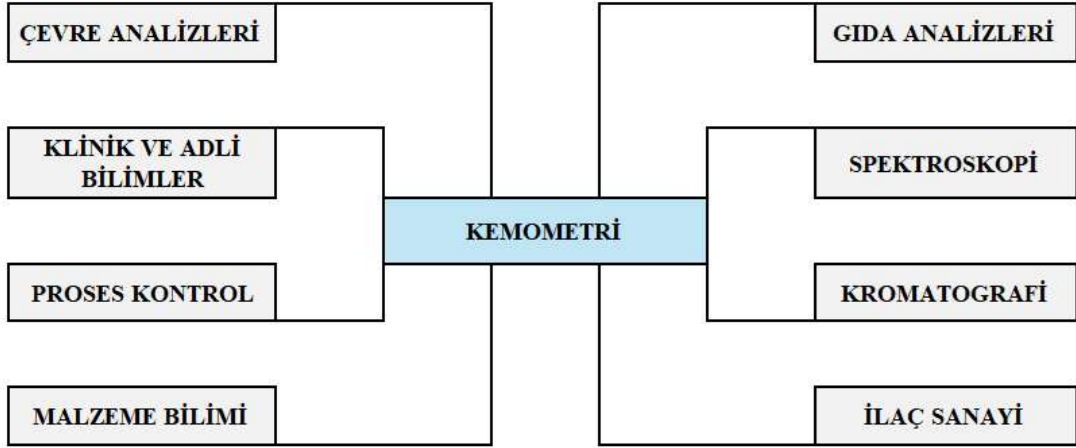
AAS'de alevli ve alevsiz atomlaştırıcılar olmak üzere ikiye ayrılır. Alevli atomlaştırıcılar için en çok kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Alevli atomlaştırıcılar ile yapılan tayinlerin avantajları; sarf malzeme sarfiyatının az olması nedeniyle düşük maliyet, hızlı örnek analizi, basit ve güvenilir, temizliği kolay, standart kalibrasyon eğrileri oluşturmak, kolay uygulama yapılabilmesi ve yüksek tekrarlanabilirliktir. Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılar da denilmektedir. En yaygın olarak kullanılanları grafit fırınlı atomlaştırıcılardır. Grafit fırınlı atomlaştırıcılar, düşük tayin sınırı, düşük miktardaki örneklerin analiz için yeterli olması, matriks etkilerinin azaltılması, katı, bulamaç ve viskoz örneklerde direk analiz imkanı sağlaması gibi avantajlara sahiptir [64]. Aşağıda bir AAS cihazının temel bileşenleri verilmektedir.



Şekil 1.5: AAS 'nin akış şeması [65]

1.5 Kemometrik Metotlar ve Deneysel Dizayn

İlk olarak 1970 yıllarında ortaya çıkmıştır. Matematik, istatistik ve bilgisayar teknolojilerinin kimya ile birleşmesi sonucunda minimum sayıda deney yaparak maksimum kimyasal bilgi elde edilmektedir. Amaç; doğru hızlı ve güvenilir sonuçlara ulaşmaktır. Analitik süreçlerin etkinliğini artırdığı ve zaman kazandırdığı için bilimsel çalışmalarda önemli yere sahiptir. Yapılan bilimsel çalışmalarda sıklıkla kullanılan kemometrik işlemler minimum sayı da deney yapılması, az miktarda reaktif kullanılması, karmaşık numune analizlerinde hızlı, doğru, kesin ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmesi nedeniyle oldukça avantajlı olmuştur [66-68]. Kemometrik dizayn yöntemlerinin uygulama alanlarıyla ilgili olarak aşağıdaki şema verilmektedir.



Şekil 1.6: Kemometri kullanım alanları

Kimyasal analizler sonucunda elde edilen veriler oldukça karmaşık ve çok yönlüdür. Bu çalışmalarda kullanılan kemometrik yöntemler sayesinde birçok nicel verinin değerlendirilmesi sağlanmış ve sebep-sonuç ilişkileri konusunda bu verilerden anlamlı değerlendirmeler çıkarılabilmektedir. Herhangi bir kemometrik analizden en doğru ve ilgili sonuçları elde etmek için, her yöntemin güçlü ve zayıf yönlerinin, analiz sonuçlarının değerlendirilmesi gereklidir [69].

1.5.1 Deneysel dizayn

Kemometrik yöntemler deneyler çalışmalarda değişik amaçlar için uygulanır. Deneysel dizayn yöntemleri; gözlemlene, optimizasyon, zaman kazanma ve kantitatif modelleme için kullanılır. Deneysel dizayn yöntemleri sırasında faktör, yanıt ve seviye kavramları öne çıkar. Sıcaklık, pH, derişim gibi değişken kavramlar faktör olarak, faktörlerde belirtilen değerler seviye, deney sonucunda tespit edilen sonuçlar yanıt olarak tanımlanmaktadır [70].

Deneysel dizayn yöntemleri; tek seviyeli, üç seviyeli, izleme ve karmaşık dizaynlar olarak bilinmektedir. Üç seviyeli dizaynlar için en çok tercih edilen Merkezi Kompozit Dizayn, Box-Behnken Dizayn, Doehlert Dizaynlardır [71].

Analiz yöntemi geliştirme aşamasında seviye belirlenmesi için genellikle iki seviyeli (-1, +1) incelemesi gerçekleştirilmektedir. Genel olarak iki seviyeli tasarımlar kullanılsa da bazen üç seviyeli (-1, 0, +1) tasarımları kullanılarak incelemelerin yapılması fayda sağlamaktadır [72]. Bu tasarımlar arasında deney sayısında azaltma, ekonomik ve

zamandan kazanç sağlaması nedenleri göz önüne alınarak merkezi kompozit dizayn optimizasyon yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir.

1.5.2 Merkezi kompozit dizayn

Faktörler için optimum koşulların belirlenmesi için yaygın olarak merkezi kompozit dizayn yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntem 3 seviyeli ya da 5 seviyeli olarak çalışılmaktadır. 3 seviyeli merkezi kompozit dizayn yöntemi için; Box-Behnken dizayn yöntemi kullanılmaktadır. Diğer yöntemlere göre oldukça basit ve uygulanabilir olması avantajları arasında yer almaktadır [17]. Üç faktör için yapılan deney sayısı 15'den başlar 20'ye kadar çıkmaktadır. 2^k 'daki seviyeler (-1) ve (+1), 2^k dakiler $\pm \alpha$ ve 1' deki seviye (0) olarak alınır. Star değer olarak belirlenen α , çalışmadaki alt-üst limit değerlerini belirlemektedir. Üç faktörlü dairesel dizayn yöntemlerinde star değerler $\alpha = \pm 1,682$ olarak alınmaktadır. Çalışma aralığındaki alt ve üst sınırları belirleyen star değerler, aşağıda yer alan eşitlikle hesaplanmaktadır.

$$\alpha = \pm \sqrt[4]{2^k} \quad (1.1)$$

Üç faktörlü merkezi kompozit dizayn yönteminde, orta değerler için beş tekrarlı deneyleri de kapsayan toplam 20 deney için, seviye değerlerinin kodlarına bağlı olarak deneylerin tablosu aşağıda verilmektedir.

Tablo 1.1: Üç faktörlü deneysel dizayn

Deney	Seviye değerleri			Deney	Seviye değerleri		
	X1	X2	X3		X1	X2	X3
1	-1	-1	-1	11	1,682	0	0
2	1	-1	-1	12	0	-1,682	0
3	-1	1	1	13	0	1,682	0
4	1	1	-1	14	0	0	-1,682
5	-1	-1	1	15	0	0	1,682
6	1	-1	1	16	0	0	0
7	-1	1	1	17	0	0	0
8	1	1	1	18	0	0	0
9	0	0	0	19	0	0	0
10	-1,682	0	0	20	0	0	0

Tabloda yer alan deneylerin sonuçları yanıt değerlerine dönüştürülür. Yanıt değerleri, deneylerin olumlu sonuçlar vermesi durumunda daha büyük değerler elde etmeyi sağlayan bir deney sonucu olarak tanımlanır. Daha sonra deney sayısına bağlı olarak kod değerlerini içeren 20x10 boyutunda matematiksel bir matris (D) oluşturulur.

Matrisin oluşturulmasından sonra, merkezi kompozit dizaynın standart prosedürü gereği aşağıda verilen işlemler yapılır:

- D matrisinin transpozu alınır (D^T)
- Matrisin kendisi transpozu ile çarpılır ($D^T \times D$)
- Elde edilen yeni matrisin de tersi alınır $(D^T \times D)^{-1}$
- Deneylerden elde edilen yanıt değerleri ile $(D^T \times D)^{-1} D^T$ çarpılması ile b değerleri elde edilir.
- b değerlerinden yararlanılarak aşağıdaki y denkleminin oluşturulması.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (1.2)$$

- y denkleminin her bir değişkene göre türevlerini sıfıra eşitleyen kod değerleri bulunur.
- Kod değerleri gerçek değerlere aşağıdaki eşitlik kullanılarak dönüştürülür.

$$X_{kod} = \frac{X_{gerçek-orta\ deger}}{degerler\ arasi\ fark} \quad (1.3)$$

Denklemlerin türevlerini sıfıra eşitleyen değişkenler, o değişken için bir maksimum veya minimumdan geçiren değerler olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla bu değerler değişkenler için optimum kod değerleri olarak bulunabilmektedir. Bu kod değerleri gerçek değerlere dönüştürüldüğünde ise, optimum deneysel koşullar bulunabilmektedir.

1.6 Metot Validasyonu

Bir yöntemin doğru ve güvenilir sonuçlar verdiğini kanıtlamak amacıyla yapılan deneysel çalışmaların tamamına validasyon denir. Günümüzde oldukça geniş kullanım alanına sahip olan validasyon çalışmaları laboratuvar çalışmalarının büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Analitik yöntemin validasyon parametreleri arasında doğruluk kesinlik, tekrarlanabilirlik, duyarlık, doğrusal aralık ve seçicilik bulunmaktadır.

Doğruluk, analitik ölçümlerin değerlendirilmesinde ölçüm sonucunun gerçek değere yakınlığının bir ölçüsü olarak tanımlanır. Yüksek doğruluk elde edebilmek için ölçüm sonuçları ile doğru kabul edilen/doğru değer arasında sapmanın az olması gerekir. Herhangi bir büyüklüğün gerçek değeri tam olarak tayin edilemediği için doğruluk

kesin olarak belirlenemez. Bu nedenle doğru değer yerine, kabul edilebilir değer ifadesi kullanılır [73].

Kesinlik, aynı yöntem ile bulunan deneysel sonuçların birbirine olan yakınlığı olarak tanımlanır. Ölçümlerin birbirine yakın olması yüksek kesinlik ifade eder. Kesinlik genel olarak standart sapma veya bağıl standart sapma ile ifade edilir [74].

Tekrarlanabilirlik, analitik yöntemin kısa zaman içinde, aynı ekipman kullanılarak ve aynı analizci ile uygulandığındaki kesinliğinin bir ölçüsüdür [75].

Duyarlık, analit derişimlerdeki küçük değişimleri ayırt edebilme kabiliyetidir. Küçük derişim değişimlerinde cihazda elde edilen sinyallerde farklılık tespit edilebiliyor ise yöntemin duyarlı olduğu söylenebilir. Duyarlılığa etki eden etmenler; cihazın ölçüm hassasiyeti, gürültü düzeyi, analit ve matriks etkileşimleri, tayin edilen analitin cinsi olarak sıralanabilir [76].

Doğrusal aralık, bir yöntemin güvenilir kantitatif ölçüm yapabildiğı derişim aralığıdır. Doğrusal aralığın dar olması durumunda, kalibrasyon grafiğinin uygulanabildiğı aralık dar olduğundan pratik uygulamalarda numunenin seyreltilerek veya deriştirilerek analiz edilmesi gerekmektedir. Doğrusal aralığın geniş olması, analit derişiminden büyük ölçüde bağımsız olarak pratik uygulamalar yapma imkanını sağlamaktadır [71].

Seçicilik, bir analitik yöntemin seçiciliğı analitin matriks bileşenlerinden etkilenmeden tayin edilebilme kabiliyetidir. Seçiciliğe etki eden etmenler, matriks bileşimi, varsa matriksin girişim etkileri, tayin yöntemi ve ayırma tekniğidir. Seçiciliğı yüksek olan yöntem, daha güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlar [77].

2. MATERYAL METOT

2.1 Deneyde Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup adları, markaları ve katalog numaraları Tablo 2.1’de verilmiştir. Çalışmada bütün standart çözeltiler, tamponlar ve reaktif çözeltilerin hazırlanmasında ve seyreltilmesinde ultra saf su kullanılmıştır.

Tablo 2.1: Deneyde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Markası	Lot No
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	Merck	A0221491 336
FeCl ₃ .6H ₂ O	Merck	F277546 740
H ₂ NCSNH ₂	Merck	K45553779 421
HCl %37	Merck	K46999714 534
CH ₃ COOH	Merck	100063
NH ₃	Merck	105422
H ₂ SO ₄ %97	Merck	K40405631 941
HNO ₃ %65	Merck	K48202356 663

Yabancı iyonlardan kaynaklanan girişim etkilerinin incelenmesi için kullanılan tuzlar aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 2.2: Yabancı iyon etkisinde kullanılan tuzlar

Yabancı İyon Adı	Metal Tuzu	Markası	Lot No
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	105833
Na ⁺	NaNO ₃	Merck	106537
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	Merck	106537
K ⁺	KCl	Merck	104936
Cl ⁻	KCl	Merck	104936

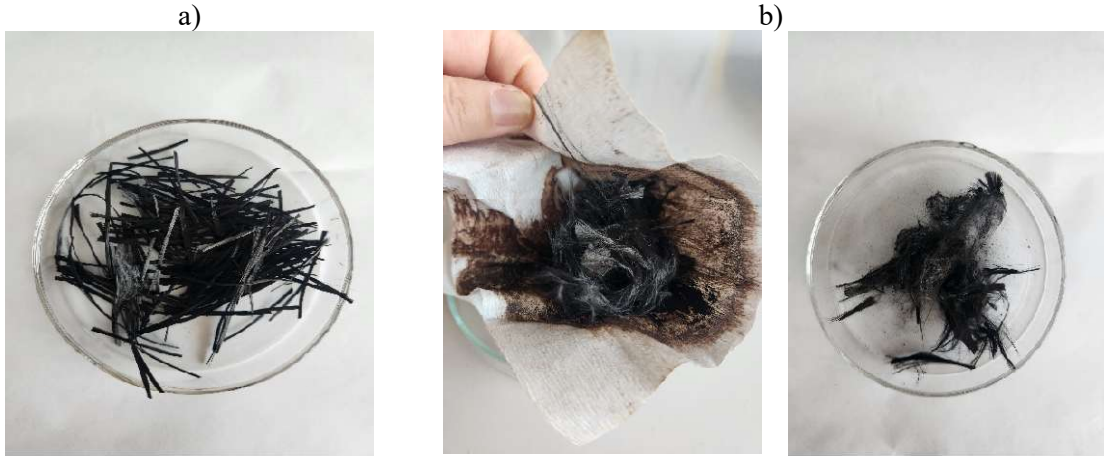
Çalışmada kullanılan çözeltiler uygun kalibrasyonu olan cam malzemeler kullanılarak hazırlanmış ve seyreltilmiştir.

2.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Deneylerde hedef analitlerin, Perkin Elmer Analyst 200 FAAS ile yapılmıştır. Belirli devir ve zaman ayarında karıştırma işlemleri Biosan Orbital Shaker/ ES-20 markalı orbital karıştırıcıda yapılmıştır. Yalın ve modifiye sorbentin yüzey alanı tayini için Quantachrome Nova 2200e marka BET Yüzey Alanı Tayin cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri Thermo Scientific markalı pH metre cihazında ölçülmüştür. Tartım işlemleri Sartorius/ TE 214S markalı analitik hassas terazide

yapılmıştır. Sorbent sentezi sırasında kurutma işlemi Nüve/FN 400 markalı etüvde gerçekleştirilmiştir. Sorbent karakterizasyonu için NeoScope JCM-5000 markalı SEM cihazı ve Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR spektrometre kullanılmıştır. Çözeltilerin transferleri Eppendorf (100-1000 µL) ve Vitlab (5 mL) mikropipetler ile kullanılarak yapılmıştır.

2.3 Sorbentin Sentezi



Şekil 2.1: a) Yalın CC ve b) CC@Fe₃O₄ sorbent görselleri

40,5495 g Fe(III) tuzu (FeCl₃.6H₂O) tartılarak, üzerine (NH₄)Fe₃(SO₄)₂.6H₂O dan 19,6210 g ve 5,0000 g karbon kumaş malzemesinden karıştırılmıştır. 400 mL oda sıcaklığındaki saf su bu karışıma eklendi ve etkili bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine 100 mL 65°C sıcaklığa getirilmiş saf su eklenerek karıştırmaya devam edilmiştir. Karışım üzerine 10 mL NH₃ eklenmiştir. Karışımın rengi oldukça koyu bir hal almıştır. Soğuyan karışım mıknatıs yardımıyla ayrılarak, saf su ile yıkama işlemine geçilmiştir. NH₃ kalmayana kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Kontrol için yıkama suyu fenolftalein ile kontrol edilerek, pembe renk gözlenmeyene kadar işleme devam edilmiştir. Yıkama işlemi sonrası sorbent süzgeç kağıdı ile süzülüp, 100 °C etüvde kurutulmuştur. Sentezlenmiş sorbentin karakterizasyonunda SEM görüntüleme ve FT-IR spektrometre kullanılmıştır. Numunelerin yüzey alanlarının belirlenmesi için 250 °C’de 24 saat boyunca degaz işlemi gerçekleştirilmiş ve analizler 77 °K sıcaklığında azot gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.4 Yöntem

Geliştirilmesi planlanan önderiştirme yönteminin sorpsiyon ve elüsyon olmak üzere iki ana bölümü bulunmaktadır. Her bir bölüm kendi içinde çalışma koşullarının optimum değerlerinin bulunmasına yönelik deneysel dizayn yöntemleri ile incelenecektir. Ancak deneysel dizayn yöntemlerinin öncesinde, değişkenlerin çalışılacağı aralıkların doğru bir şekilde tespit edilmesi, dizayn yönteminin başarısı açısından da çok önemlidir. Bu nedenle deneysel dizaynlar öncesinde bazı ön denemeler yapılarak, optimizasyonun başarısı garanti altına alınmaya çalışılmıştır.

2.4.1 Sorpsiyon süresinin belirlenmesi

Bu çalışmada, her birinden 10 ppm olan Cr(III) ve Pb(II) içeren standart çözeltiler kullanılmıştır. Süre çalışmasında analit iyonları içeren 10 mL çözelti ile tam tartımı yapılmış 0,5000 g sorbent karıştırılarak, 5, 30, 60 ve 120 dk çalkalanmıştır. Deneysel 2 paralel çalışılmış olup, deney sonunda adsorbent mıknaatıs yardımıyla ayrılarak, FAAS ile tayinler gerçekleştirilmiştir.

2.4.2 pH çalışması

Bu çalışmada; 10 ppm Cr(III) ve 10 ppm Pb(II) içerecek şekilde katımlar yapılmış standart çözeltilerin son hacimleri tamamlanmadan önce pH metre ile pH'ları istenilen değerlere ayarlanarak kullanılmıştır. pH'sı ayarlanmış 10 mL çözelti, 0,1 g civarında tam tartımı alınmış sorbent ile 5 dk karıştırılmıştır. Sonrasında mıknaatıs yardımıyla ayrılan efluentin analizi FAAS ile gerçekleştirilmiştir. pH çalışmalarında 4,5,6,7,8 pH aralığında çalışma yapılmıştır.

2.4.3 Sorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu

Bu çalışmada, 0,1 g civarında tam tartımı alınmış sorbent ve 10 ppm analit çözeltileri ile çalışılmıştır. Sorpsiyon adımında optimize edilecek deneysel parametreler sorpsiyon süresi, pH ve sorbent kütlesi için aşağıda verilen tabloda da gösterilen koşullarda çalışılmıştır. Sorpsiyon süresi ve pH değişkenleri için optimizasyon basamağında çalışılacak aralık, daha önce ifade edilen ön denemeler yardımıyla belirlenmiştir.

Tablo 2.3: Sorpsiyon basamağı, faktör, kod ve gerçek değerleri

Seviye değerleri	-1,682	-1	0	+1	+1,682
X1: süre(dk)	1,64	3	5	7	8,4
X2: pH	3,3	4	5	6	6,7
X3: Sorbent Kütlesi (g)	0,016	0,05	0,1	0,15	0,18

Yukarıdaki tabloda belirtilen sorpsiyon parametrelerini içeren deneysel dizayn tablosu oluşturularak, 20 deney yapılmış ve % sorpsiyon verimleri hesaplanmıştır. % sorpsiyon verimlerinin yanıt değerlerine dönüştürülmesi için aşağıdaki formülde verilen hesaplama yapılmıştır.

$$(2.1) \quad \text{yanıt} = \frac{1}{|100 \text{ \%sorpsiyon verimi}|}$$

Yanıt değerleri merkezi kompozit dizayn matrisi içine yerleştirilerek, giriş bölümünde bahsedilen standart hesaplama prosedürü uygulanmış ve ilgili türev denklemleri elde edilerek, optimum sorpsiyon koşulları hesaplanmıştır.

2.4.4 Elüent belirlenmesi

Uygun şekilde yüzeyine Pb(II) ve Cr(III) iyonları tutturulmuş sorbent ile 5 mL elüent çözeltisi karıştırılarak, 60 dk çalkalanmıştır. Süre sonunda adsorbent miktatı yardımıyla ayrıldıktan sonra kalan elüent içerisindeki metal iyonları FAAS ile analiz edilmiştir. Çeşitli elüent çözeltileri denenerek, uygun elüent seçimi % elüsyon verimi değerlerine bakılarak gerçekleştirilmiştir. Literatür verilerine de bakılarak denenen elüentler 0,5 M CH₃COOH, 0,5 M HCl, 0,5 M H₂SO₄, 0,5 M HNO₃ ve 0,5 M HCl+%1'lik tiyoüre çözeltileridir.

2.4.5 Elüsyon süresinin belirlenmesi

Elüent seçimi yapıldıktan sonra, uygun şekilde yüzey sorpsiyonu gerçekleştirilmiş sorbent üzerine taze hazırlanmış 5 mL 0,5 M HCl+%1'lik tiyoüre çözeltisi ilave edilerek, değişen sürelerde elüsyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 5, 30, 60 ve 120 dk elüsyon süreleri çalışılmıştır. İşlem sonunda miktatı yardımıyla ayrılan elüentler FAAS ile analiz edilmiştir.

2.4.6 Elüsyon parametrelerinin optimizasyonu

Optimize edilmiş sorpsiyon koşullarında sorbent üzerine Cr(III) ve Pb(II) iyonları tutturulduktan sonra, ön denemelerle belirlenmiş elüent çözeltisinden faydalanılarak elüsyon işleminin optimizasyonuna geçilmiştir. Tablo 2.4' de verilen elüsyon işlemi değişkenleri ve çalışma aralıklarında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.4: Elüsyon basamağı faktör, kod ve gerçek değerleri

Seviye değerleri	-1,682	-1	0	+1	+1,682
X ₁ : Elüent Derişimi (mol/L)	0,16	0,3	0,5	0,7	0,84
X ₂ : Elüent Hacmi (mL)	3,32	4	5	6	6,68
X ₃ : Süre (dk)	3,18	10	20	30	36,82

Merkezi kompozit dizayn tablosu uyarınca 20 adet deney, elüent derişimi, elüent hacmi ve elüsyon süresi değişkenleri değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda miknatis yardımıyla ayrılan elüentlerin analizleri FAAS ile yapılmış ve % elüsyon verimleri hesaplanmıştır. Yanıt değerlerinin hesaplanmasında aşağıda verilen denklem uyarınca % elüsyon verimlerinden faydalanılmıştır.

$$\text{yanıt} = \frac{1}{|100 - \% \text{elüsyon verimi}|} \quad (2.2)$$

Sorpsiyon hesaplamalarına benzer şekilde, yanıt değerleri merkezi kompozit dizayn matrisi içerisine alınıp, hesaplamalar yapılmış ve ilgili denklemlerin türevlerinden optimum elüsyon koşulları hesaplanmıştır.

2.4.7 Yabancı iyon etkisi

Bu deneyde Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının karbon kumaş sorbenti ile önderiştirmesinde, matrikste bulunabilecek potansiyel yabancı iyonların etkisi incelenmiş ve her bir iyon için tolerans limitleri tespit edilmiştir. Bu deneyde yabancı iyon olarak Mg²⁺, Na⁺, NO₃⁻, K⁺, Cl⁻ etkileri incelenmiştir. Çalışma için; 1000 ppm Mg²⁺, 1000 ppm Na⁺, 1000 ppm NO₃⁻, 1000 ppm K⁺, Cl⁻ çözeltileri kullanılmıştır. 0,06 g civarında tam tartımları alınmış sorbentler, 5 ppm analit içeren standart çözeltiler ile karıştırılmıştır. Bu çözeltiler üzerine ayrı ayrı 1000 ppm Mg²⁺, 1000 ppm Na⁺, 1000 ppm NO₃⁻, 1000 ppm K⁺, Cl⁻ ilave edilmiş ve optimum süre olarak belirlenen 7 dk karıştırılmıştır. Karıştırma süresi sonunda miknatis yardımı ile efluent ayrılmış ve FAAS ile analiz edilmiştir. Yapılan

absorbans ölçümleri ile % absorbans değişimi değerlerine karşı, yabancı iyon derişimi grafikleri çizilerek, her bir iyon için tolerans limitleri belirlenmiştir.

2.4.8 Gerçek örnek uygulamaları

Geliştirilen önderiştirme yöntemi su bazlı numunelere ve standart analit çözeltilerine uygulanmıştır. Gerçek örnek olarak, maden suyu, makyaj temizleme suyu, zezem suyu, çeşme suyu ve köy çeşmesi suları kullanılmıştır. Gerçek örneklere analit çözeltisi ilave yapılmadan (unspiked) ve analit çözeltisi ilave yapılarak (spiked) geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar % geri kazanım değerlerinin hesaplanması için kullanılmıştır.

2.4.9 Cr(III) önderiştirme ve geri kazanımı

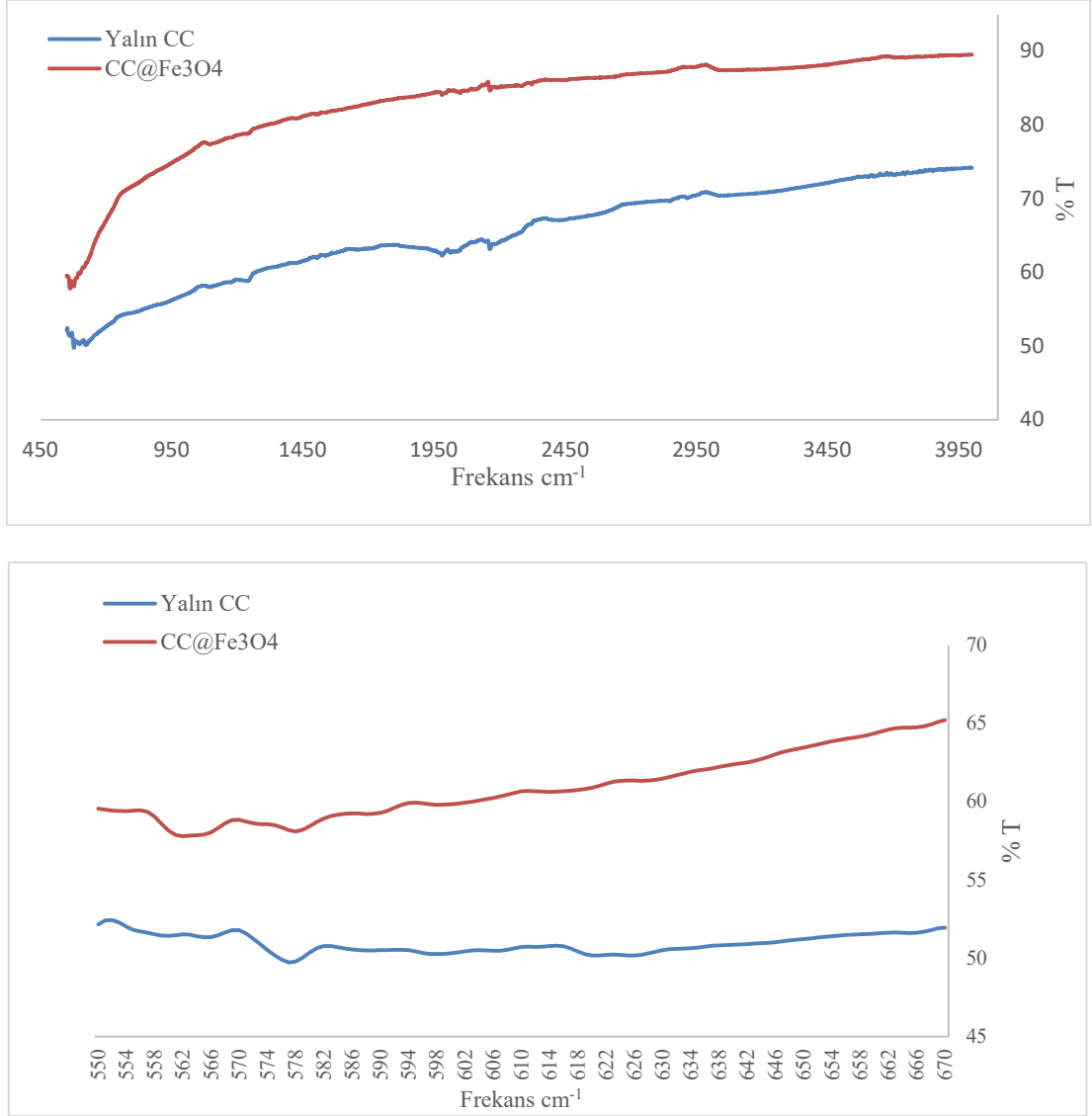
Cr(III) iyonu sorpsiyon çalışmaları Pb(II) iyonuna benzer şekilde gerçekleştirilmiş ve optimize edilmiştir. (Tablo 2.4) Çalışma kapsamında, 0,1 g civarında tam tartımı alınmış karbon kumaş ve 10 ppm Cr(III) çözeltisi karıştırılmış ve effluentlerin analit derişimleri FAAS ile tayin edilmiştir. Sorpsiyon koşullarının optimizasyonu için 4-8 pH, 5-120 dakika süre ve 0,05-0,015 g sorbent kütlesi aralığında çalışılmıştır. Cr(III) iyonu için elüsyonun sağlanamaması nedeniyle, elüsyon basamağının optimizasyonu yapılmamıştır. Ancak sorbentin Cr(III) giderimine uygun olması nedeniyle Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğu deneysel olarak test edilmiştir. İzoterm çalışmaları kapsamında sorpsiyon denemeleri başlangıç derişimleri (25-200 mg/L) ve sorbent kütleleri (0,1-1,0 g) değiştirilerek yapılmıştır.

3. BULGULAR

3.1 Sorbentin Karakterizasyonu

3.1.1 FT-IR spektrumların değerlendirilmesi

Karbon kumaş malzeme, demir(III) oksit ile manyetik aktivasyon işlemlerine tabii tutulmuştur. Bu işlem öncesi ve sonrasında kaplanmış sorbent halinden ayrı ayrı örnekler alınarak, FT-IR spektrumları çekilmiştir. Aşağıda tüm spektrum ve tetrahedral Fe—O titreşimlerine özgü bölge ayrıntılı olarak verilmiştir.



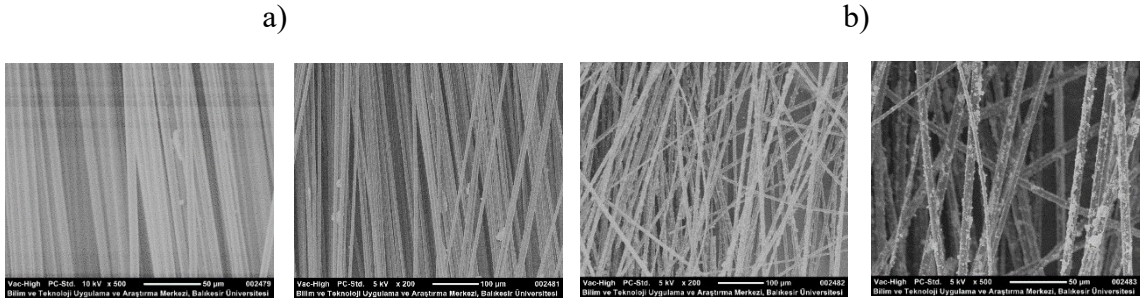
Şekil 3.1: Yalın CC ve sentezlenen CC@Fe₃O₄ sorbenti yapılarının FT-IR spektrumu

Spektrumdan da görülebildiği gibi yalın sorbentin % geçirgenlik değerleri, modifiye edilmiş formu yanında bütün frekanslarda daha düşük kalmaktadır. Tetrahedral Fe—O titreşimleri 570-590 cm⁻¹ aralığında ciddi şekilde artış göstermiştir. Bu frekans aralığı demir oksit için karakteristیک bir bölgedir. Aynı durum 450-460 cm⁻¹ frekans aralığında

oktahedral $Fe^{2+}/Fe^{3+}-O$ titreşimlerinin artışında da görülmektedir. IR spektrumunda fonksiyonel gruplara ait bölgelerde dikkat çeken önemli bir pik görülmemiştir. Zaten materyal karbon bazlı olduğundan, magnetitin yapıya girmiş olduğuna dair bahsedilen bölgedeki sinyal artışı yeterli görülmektedir. Ayrıca modifikasyon SEM görüntüleme ile desteklenmektedir.

3.1.2 SEM görüntüleme

Karbon kumaş malzemesinin saf halinde 200 ve 500 kat büyütme alınılan SEM görüntüleri Şekil 3.2’de verilmiştir. Malzemenin yüzeyinin temiz ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Ayrıca karbon liflerinin yumak şeklinde değil de, birbirinden ayrı şeritler halinde olması yüzey alanının sorpsiyon için verimli bir şekilde kullanıma uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.2: a) Yalın CC ve b) sentezlenen CC@Fe₃O₄ sorbent SEM görüntüleri

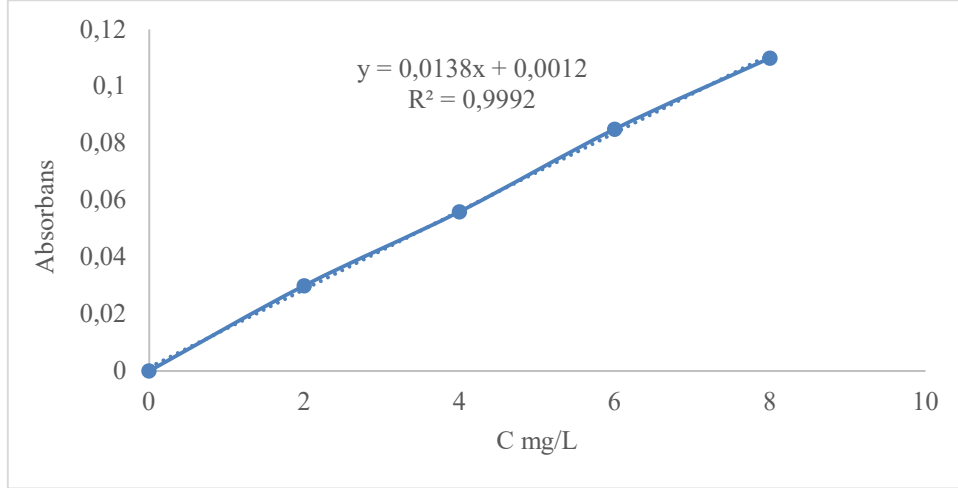
Manyetik olarak modifiye edilmiş karbon kumaş sorbentin (CC@Fe₃O₄) 200 ve 500 kat büyütme SEM görüntüleri (Şekil 3.2) verilmiştir. Görüntülerden de net bir şekilde görülebildiği gibi, sorbent yüzeyinde bulunan tanecikli yapıların olması karbon kumaş malzemesinin iyi bir şekilde kaplandığının ve yüzey alanının genişlediğinin bir kanıtıdır. Saf karbon kumaş malzemede yapılan manyetik modifikasyon işleminin yumaklaşmaya sebep olmadan, farklılık yarattığı ve işlemin başarı ile gerçekleştirildiği tespit edilmiştir.

3.1.3. Sorbentin yüzey alanı belirlenmesi

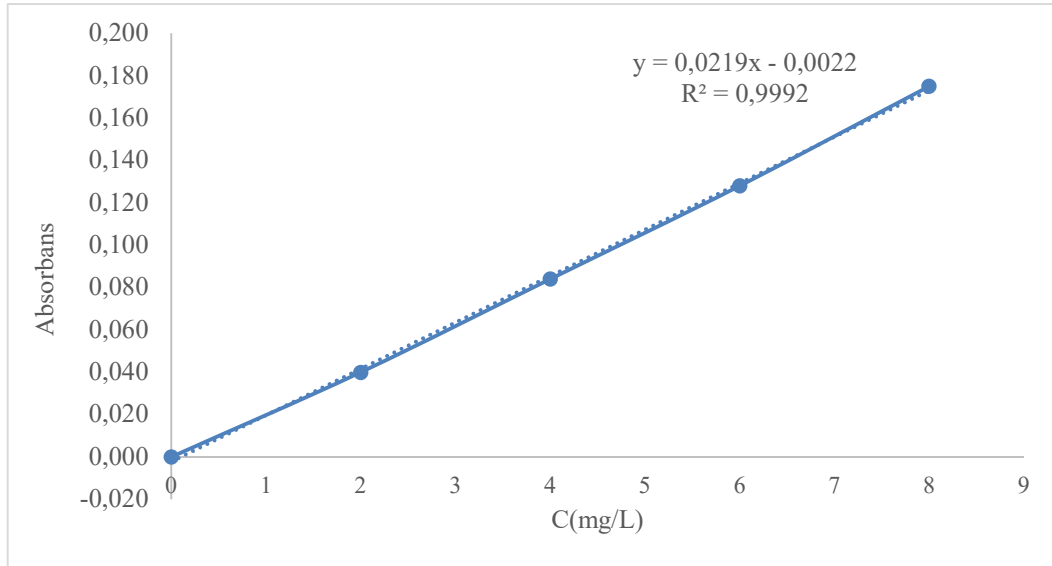
Sorbentin yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoduna göre azot gazı kullanılarak belirlenmiştir. Modifiye karbon kumaş için belirlenen yüzey alanı değeri 46,175 m²/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlardanda görülebildiği üzere modifikasyon işlemi sonucunda malzemenin yüzey alanının arttığı tespit edilmiştir.

3.2 Pb(II) ve Cr(III) İçin Dış Standart Kalibrasyonu

Sorpsiyon ve elüsyon işlemleri sırasında, efluent ve elüent çözeltilerindeki Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının derişimlerinin belirlenmesi için dış standart kalibrasyonu kullanılmıştır. Çalışmanın tamamında analitlerin kantitatif tayinlerinin yapılmasında kullanılan kalibrasyon grafikleri Şekil 3.3 ve Şekil 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.3: Pb(II) kalibrasyon grafiği



Şekil 3.4: Cr(III) kalibrasyon grafiği

FAAS ile Pb(II) ve Cr(III) için çizilen dış standart kalibrasyon grafiklerine ait bilgiler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

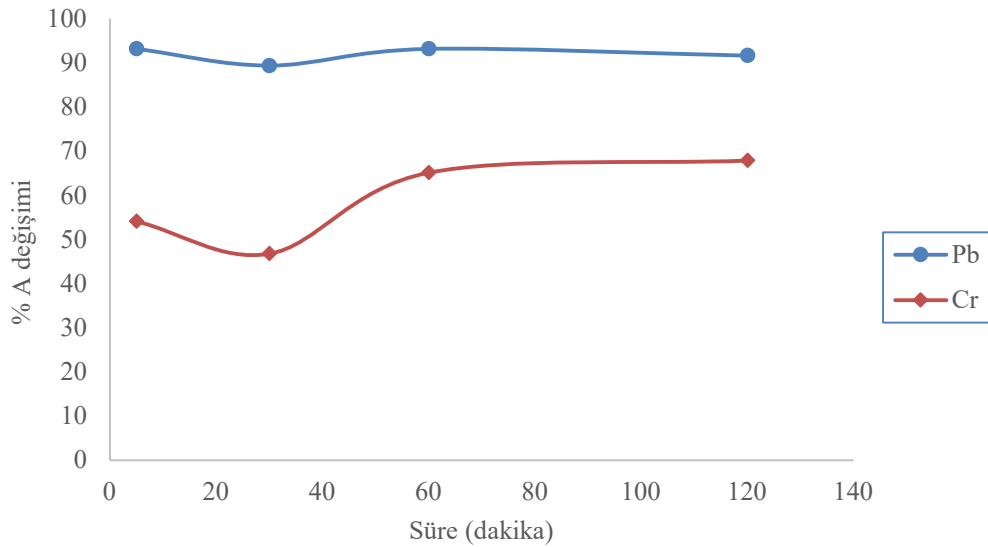
Tablo 3.1: Dış kalibrasyon grafiklerine ait doğru denklemleri ve regrasyon sabitleri

İyon	Doğru Denklemi	Regrasyon sabitleri
Pb(II)	$y = 0,0138x + 0,0012$	0,9992
Cr(III)	$y = 0,0219x - 0,0022$	0,9992

3.3 Sorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu İçin Ön Denemeler

3.3.1 Sorpsiyon süre çalışması

Pb(II) ve Cr(III) analitlerini içeren çözeltinin manyetik karbon kumaş sorbenti üzerine eklenmesi sonucu karıştırma işlemi yapılması, analitlerin sorbent üzerinde tutunmasını sağlamıştır. Analitlerin sorbent üzerinde sorpsiyonu, çözelti ile sorbentin temas süresine kesinlikle bağlıdır ve bu süreler sorbent ve analite bağlı olarak büyük değişkenlikler göstermektedir. Optimizasyonda karıştırma süresinin hangi aralıkta deneneceğine karar vermek amacıyla bazı ön denemeler yapılmış ve % sorpsiyon verimleri hesaplanmıştır. Şekil 3.5'te % absorbans değişimi karıştırma süresine bağlı olarak değişimi görülmektedir.



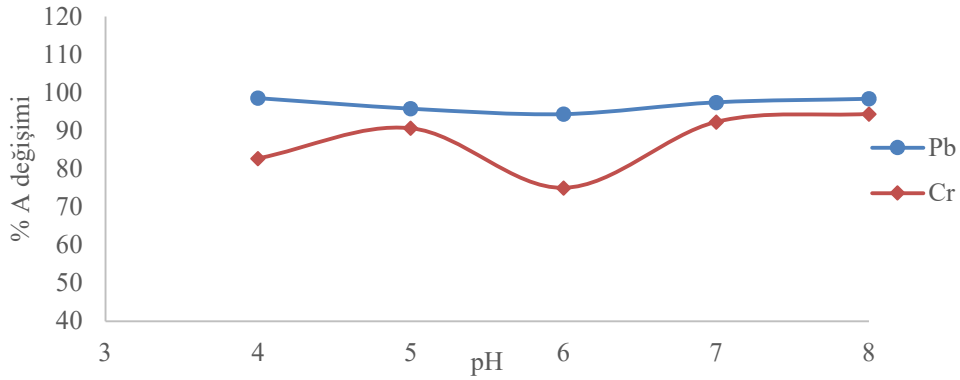
Şekil 3.5: Metal iyonlarının manyetik karbon kumaş malzeme üzerine sorpsiyonunun zamana bağlı değişimi

Grafikteki verilere göre, Pb(II)'nin manyetik karbon kumaş sorbent üzerine tutunması için 5 dk gibi kısa bir sürenin bile yeterli olduğu tespit edilmiştir. Cr(III) için % absorbans değişimleri nispeten daha düşük olmakla birlikte, deneysel koşulların optimizasyonu ile sorpsiyon verimleri daha da iyileştirileceğinden hareketle, başlangıç için uygun bulunmuştur. Ayrıca Cr(III) sorpsiyonunda 5 ve 60 dk karıştırma süreleri

için bulunan absorbans değişimleri arasında büyük farklar olmadığından, Pb(II) ile aynı zaman aralığında optimizasyon çalışılması uygun bulunmuştur. Bu ön denemelerde karıştırma süresinin kısa bulunması, laboratuvar çalışmalarındaki hız açısından çok elverişli olmuştur.

3.3.2 Sorpsiyon pH çalışması

Merkezi kompozit dizayn çalışmasında Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının manyetik karbon kumaş üzerine sorpsiyonunda pH aralığını daha hassas çalışabilmek için ön denemeler yapılmıştır. pH ön denemesi için 4-8 aralığı seçilmiştir. Manyetik karbon kumaş sorbent ile yapılan sorpsiyon işlemi sonucu elde edilen, pH'ya bağlı olarak % absorbans değişimlerinin değişimi aşağıdaki Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6: Sorpsiyon pH etkisi

Grafikte görüldüğü üzere Pb(II) için sorpsiyonun pH'dan bağımsızdır. Cr(III) için pH 5 ve sonrasında % absorbans değişiminin çok fazla değişmediği görülmektedir. Bu nedenle her iki analit için yüksek sorpsiyon değerlerinin elde edileceği pH değer aralığı benzer olduğundan, Pb(II) ve Cr(III) analitlerinin sorpsiyonunun optimizasyonunda aynı pH aralığında çalışılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir. Diğer koşulların da benzer çıkması durumunda, yöntemin bu iki analitin birlikte önderiştirilmesine imkan sağlaması da muhtemeldir.

3.3.3 Pb(II) için sorpsiyon koşullarının optimizasyonu

Merkezi kompozit dizayn denemelerinde yapılan 20 deneyin seviye değerleri gerçek deneysel koşullar olarak, sonuçlar % sorpsiyon verimleri ve bu değerlerden hesaplanmış yanıt değerleri olarak Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Pb(II) sorpsiyon merkezi kompozit seviye değerleri, % sorpsiyon ve yanıt değerleri

Deney	Seviye değerleri		X ₃ (sorbent kütlesi)	% Sorpsiyon Verimi	Yanıt
	X ₁ (süre)	X ₂ (pH)			
1	10	4	0,05	91,51	0,1178
2	7	4	0,05	92,52	0,1338
3	3	6	0,05	58,88	0,0243
4	7	6	0,05	75,70	0,0412
5	3	4	0,15	91,59	0,1189
6	7	4	0,15	96,67	0,3000
7	3	6	0,15	83,18	0,0594
8	7	6	0,15	98,13	0,5350
9	5	5	0,1	100,00	0,0000
10	1,64	5	0,1	100,00	0,0000
11	8,4	5	0,1	90,57	0,1060
12	5	3,3	0,1	87,85	0,0823
13	5	6,7	0,1	95,33	0,2140
14	5	5	0,016	93,33	0,1500
15	5	5	0,18	100,00	0,0000
16	5	5	0,1	42,45	0,0174
17	5	5	0,1	99,07	1,0700
18	5	5	0,1	94,39	0,1783
19	5	5	0,1	90,00	0,1000
20	5	5	0,1	95,37	0,2160

Yukarıdaki tabloda Pb(II) için bulunan yanıt değerleri kullanılarak merkezi kompozit dizayn standart metodolojisine uygun hesaplamalar yapılmış ve aşağıda verilen y denklemini elde edilmiştir.

$$\begin{aligned}
 y = & 0,141057 + 0,069343x_1 + 0,160968x_2 \\
 & + 0,249637x_3 - 0,01149x_1^2 + 0,090388x_2^2 + \\
 & 0,127038x_3^2 - 0,03214x_1x_2 + 0,049597x_1x_3 + 0,072727x_2x_3
 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Elde edilen denklemin her bir değişkene göre birinci türevinin alınmasıyla elde edilen türev denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dy}{dx_1} = 0,069343 - 0,02298x_1 - 0,03214x_2 + 0,049597x_3 = 0 \quad (3.4)$$

$$\frac{dy}{dx_2} = 0,160968 + 0,180775x_2 - 0,03214x_1 + 0,074747x_3 = 0 \quad (3.5)$$

$$\frac{dy}{dx_3} = 0,249637 + 0,254076x_3 + 0,049597x_1 + 0,074747x_2 = 0 \quad (3.6)$$

Bu denklemlerin türevlerinin sıfıra eşitlenmesiyle optimum kod değerleri bulunmuş olmaktadır. Sonrasında bu kod değerleri gerçek değerlere dönüştürülerek optimum koşullar elde edilmiştir. Tablo 3.3'te Pb(II)'nin sorpsiyonu için bulunan optimum deneysel koşullar verilmiştir.

Tablo 3.3: Pb(II) için sorpsiyon parametrelerine ait optimum deney koşulları

	Pb(II)
Sorpsiyon süresi (dk)	7,0
pH	4,7
Sorbent Kütlesi (gram)	0,0450

Optimizasyon sonrası Pb(II) için yapılan tüm elüsyon çalışmaları öncesinde, yöntemin validasyonu ve gerçek örnek çalışmalarında sorpsiyon işlemleri bu koşullarda gerçekleştirilecektir.

3.4 Cr(III) İçin Sorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu

Standart merkezi kompozit dizayn prosedürü izlenerek yapılan ön deneme çalışmalarındaki 20 deneyin seviye değerleri gerçek deneysel koşullar olarak, sonuçlar % sorpsiyon verimleri ve bu değerlerden hesaplanmış yanıt değerleri olarak Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4: Cr(III) sorpsiyon merkezi kompozit seviye değerleri, % sorpsiyon verimleri ve yanıt değerleri

Deney	Seviye değerleri			% Sorpsiyon Verimi	Yanıt
	X ₁ (süre)	X ₂ (pH)	X ₃ (sorbent kütlesi)		
1	3	4	0,05	96,00	0,2500
2	7	4	0,05	100,00	0,0000
3	3	6	0,05	60,00	0,0250
4	7	6	0,05	60,00	0,0250
5	3	4	0,15	100,00	0,0000
6	7	4	0,15	100,00	0,0000
7	3	6	0,15	100,00	0,0000
8	7	6	0,15	100,00	0,0000
9	5	5	0,1	100,00	0,0000
10	1,64	5	0,1	100,00	0,0000
11	8,4	5	0,1	100,00	0,0000
12	5	3,3	0,1	100,00	0,0000
13	5	6,7	0,1	100,00	0,0000
14	5	5	0,016	95,83	0,2400
15	5	5	0,18	100,00	0,0000
16	5	5	0,1	72,00	0,0357
17	5	5	0,1	100,00	0,0000
18	5	5	0,1	100,00	0,0000

19	5	5	0,1	100,00	0,0000
20	5	5	0,1	100,00	0,0000

Yukarıdaki tabloda Cr(III) için bulunan yanıt değerleri kullanılarak merkezi kompozit dizayn standart prosedürüne uygun hesaplamalar yapılmış ve aşağıda verilen y denklemi elde edilmiştir.

$$y = 0,194809 - 0,01185x_2 + 0,049074x_3 - 0,01221x_1^2 - 0,00396x_2^2 - 0,03535x_3^2 - 0,05625x_2x_3 \quad (3.7)$$

Bu denklemin her bir deneysel değişkene göre birinci türevinin alınmasıyla elde edilen türev denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dy}{dx_1} = 0,203196 - 0,11994x_1 = 0 \quad (3.8)$$

$$\frac{dy}{dx_2} = 0,305148 - 0,13525x_2 - 0,41042x_3 = 0 \quad (3.9)$$

$$\frac{dy}{dx_3} = 0,441242 - 0,1132x_3 - 0,41042x_2 = 0 \quad (3.10)$$

Bu denklemlerin türevlerinin sıfıra eşitlenmesiyle optimum kod değerleri bulunmuş olmaktadır. Sonrasında bu kod değerleri gerçek değerlere dönüştürülerek optimum koşullar elde edilmiştir. Tablo 3.5'te Cr(III)'nin sorpsiyonu için bulunan optimum deneysel koşullar verilmiştir.

Tablo 3.5: Cr(III) için sorpsiyon parametrelerine ait optimum deney koşulları

	Cr(III)
Sorpsiyon süresi (dk)	1,8
pH	5,0
Sorbent kütlesi (gram)	0,0640

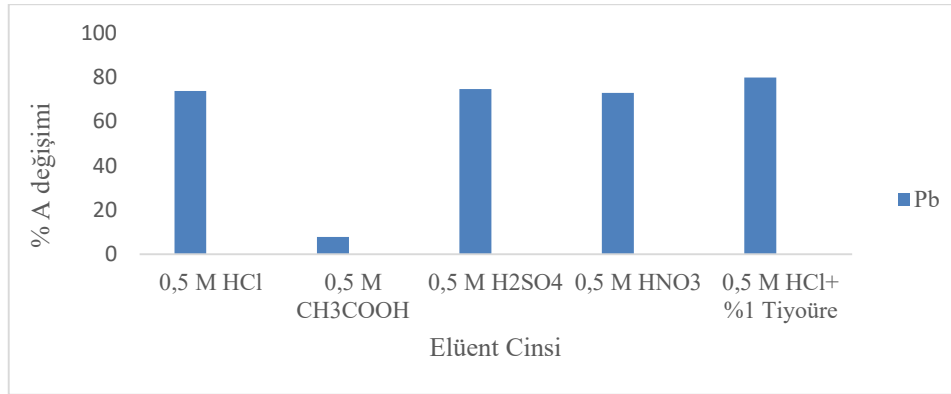
Optimizasyon sonrası Cr(III) için yapılan tüm sorpsiyon çalışmalarında bu koşullar kullanılmıştır.

3.5 Elüsyon Koşullarının Optimizasyonu İçin Ön Denemeler

3.5.1 Elüent cinsi

Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının sorpsiyonları gerçekleşikten sonra, daha küçük hacimli bir çözelti içerisine sıyrılmaları ile önderiştirilme yöntemi tamamlanmış olacaktır. Bu amaçla analit iyonları ile yüklenmiş sorbentin, uygun bir elüent ile temas ettirilmesi ve

sorbe edilmiş iyonların desorpsiyonunun sağlanması gereklidir. Desorpsiyon için elüent çözeltisinin asit ile sıyırma ve/veya kompleksleşme özellikleri gereklidir. Bu amaçla literatür verileri de kullanılarak farklı elüent çözeltileri seçilerek, elüsyon verimleri dikkate alınmıştır. Bu basamakta seçilecek olan elüent çözeltisi, elüsyon basamağının optimizasyonunda kullanılacak, elüent derişimi ve hacmi ise optimizasyon ile belirlenecektir. Yapılan ön denemelerde 0,5 M HCl, 0,5 M CH₃COOH, 0,5 M H₂SO₄, 0,5 M HNO₃ ve 0,5 M HCl+%1'lik tiyöüre çözeltileri kullanılmıştır. Yapılan ön denemeler Pb(II) için uygulanabilir iken Cr(III) için uygulanabilir olmamıştır. Pb(II) için bu elüentlerin kullanılmasıyla elde edilen % absorbands değişimlerini gösteren grafik aşağıda verilmiştir.



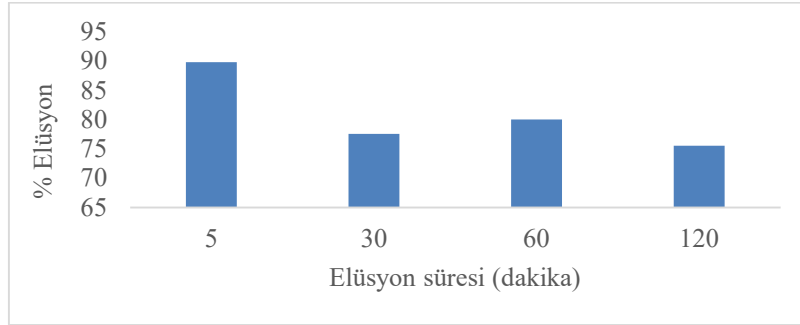
şekil 3.7: Elüsyon basamağı elüent cinsi etkisi

Grafikte elüsyon verimlerini ifade etmek için elüent çözeltilerinin absorbandsları ile standart analit çözeltilerinin absorbandsları kıyaslanarak, % A değişimleri hesaplanmıştır. Elüsyon verimleri optimizasyon denemelerinde hesaplanacağından, bu bölümde elüent cinsine karar vermek için absorbands değişimlerinden yararlanılmıştır. Grafikteki verilere dayanarak Pb(II)'nin elüsyonunda 0,5 M HCl+%1'lik tiyöüre çözeltisinin daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Cr(III) için uygun elüsyon çözeltisi bulunamadığından, elüsyonu gerçekleştirilememiştir. Pb(II) için bundan sonraki tüm deneysel çalışmalarda, elüent olarak 0,5 M HCl+%1'lik tiyöüre çözeltisi taze hazırlanarak, kullanılmıştır.

3.5.2 Elüsyon süresi

Pb(II) iyonunun önderiştirilmesi için geliştirilecek yöntemde, optimizasyon öncesinde optimizasyon süresinin hangi aralıkta çalışılacağına karar vermek için elüsyon süresi ön denemesi yapılmıştır. Elüent çözeltilerinin absorbands değişimlerinin zamana bağlı

olarak belirlenmesi, optimizasyon basamağında süre için orta değer seçilmesinde faydalı olmuştur. Aşağıda ilgili grafik verilmiştir.



Şekil 3.8: Elüsyon süre etkisi

Grafikte veriler incelendiğinde Pb(II) için optimum elüsyon çalışma süresi 5 dk olarak bulunmuştur. Çalışmada kısa sürede elüsyon işlemlerinin yapılması kolaylık sağlamıştır. Bundan sonraki optimizasyon çalışmaları ve örnek uygulamalarında bu koşullara uygun çalışılacaktır.

3.5.3 Pb(II) için elüsyon koşullarının optimizasyonu

Merkezi kompozit dizayn denemelerinde yapılan 20 deneyin seviye değerleri gerçek deneysel koşullar olarak, sonuçlar % elüsyon verimleri ve bu değerlerden hesaplanmış yanıt değerleri olarak Tablo 3.6' da verilmektedir.

Tablo 3.6: Pb(II) elüsyon merkezi kompozit seviye değerleri, % elüsyon verimleri ve yanıt değerleri

Deney	Seviye değerleri			% Elüsyon verimi	Yanıt
	X ₁ (elüent çözelti derişimi)	X ₂ (elüent çözelti hacmi)	X ₃ (elüsyon süresi)		
1	0,3	4	10	74,54	0,0393
2	0,7	4	10	66,76	0,0301
3	0,3	6	10	84,52	0,0646
4	0,7	6	10	86,61	0,0747
5	0,3	4	30	56,05	0,0228
6	0,7	4	30	57,04	0,0233
7	0,3	6	30	68,12	0,0314
8	0,7	6	30	84,55	0,0647
9	0,5	5	20	55,66	0,0226
10	0,16	5	20	57,67	0,0236
11	0,84	5	20	69,72	0,0330
12	0,5	3,32	20	54,53	0,0220
13	0,5	6,68	20	72,23	0,0360
14	0,5	5	3,18	98,39	0,6208
15	0,5	5	36,82	49,57	0,0198

16	0,5	5	20	60,00	0,0250
17	0,5	5	20	65,74	0,0292
18	0,5	5	20	59,55	0,0247
19	0,5	5	20	57,38	0,0235
20	0,5	5	20	51,85	0,0208

Yukarıdaki tabloda Pb(II) için bulunan yanıt değerleri kullanılarak merkezi kompozit dizayn standart metodolojisine uygun hesaplamalar yapılmış ve aşağıda verilen y denklemi elde edilmiştir.

$$y = 0,028503 + 0,00276x_1 + 0,000718x_2 - 0,00023x_3 + 0,000518x_1^2 + 0,000598x_2^2 - 0,00016x_3^2 - 0,00089x_1x_2 + 0,001057x_1x_3 + 0,001363x_2x_3 \quad (3.11)$$

Elde edilen denklemin her bir değişkene göre birinci türevinin alınmasıyla elde edilen türev denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dy}{dx_1} = 0,00276 + 0,001036x_1 - 0,00089x_2 + 0,001057x_3 = 0 \quad (3.12)$$

$$\frac{dy}{dx_2} = 0,000718 + 0,001195x_2 - 0,00089x_1 + 0,001363x_3 = 0 \quad (3.13)$$

$$\frac{dy}{dx_3} = 0,00023 - 0,00031x_3 + 0,001057x_1 + 0,001363x_2 = 0 \quad (3.14)$$

Bu denklemlerin türevlerinin sıfıra eşitlenmesiyle optimum kod değerleri bulunmuş olmaktadır. Sonrasında bu kod değerleri gerçek değerlere dönüştürülerek optimum koşullar elde edilmiştir. Tablo 3.7’de Pb(II)’nin elüsyon için bulunan optimum deneysel koşullar verilmiştir.

Tablo 3.7: Pb(II) için elüsyon parametrelerine ait optimum deney koşulları

	Pb(II)
Elüent Çözelti Derişimi (mol/L)	0,34
Elüent Çözelti Hacmi (mL)	5,46
Elüsyon Süresi (dk)	5,5

Optimizasyon sonrası Pb(II) için yapılan önderiştirme çalışmalarında, elüsyon işlemleri bu koşullarda gerçekleştirilmiştir.

3.6 Cr(III) İyonunun Elüsyonu

Cr(III) iyonu için denenen elüentler analitin sorbent yüzeyinden desorpsiyonu için yeterli olmamıştır. Muhtemel neden olarak +3 oksidasyon basamağına sahip olan analitin sorbent yüzeyine güçlü etkileşimlerle bağlanmış olmasıdır. Elüsyon basamağının yapılamamış olması nedeniyle, sorbent bu iyon için sadece giderim amaçlı kullanılabilir görünmektedir.

3.7 Yabancı İyon Etkisi

Katı faz ekstraksiyonu numune çözeltisi içindeki hedef analitlerin ayrıştırılması ve önderiştirilmesi için yaygın olarak kullanılan örnek hazırlama yöntemlerinden birisidir. Önderiştirme yönteminin etkin bir şekilde gerçekleştirilmesi, hedef analitlerin sorbent ile etkileşimlerine bağlıdır. Sorbent ile analitlerin etkileşimi numunede bulunan diğer anyon ve katyonların varlığından etkilenebilir. Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının manyetik karbon kumaş sorbentine sorpsiyonunda, örnek çözeltisi içerisinde bulunan hedef analitler dışındaki anyon ve katyonların etkileri incelenmiştir. Geliştirilen bu yöntemin uygulanabilir olması için yabancı iyonların etkilerinin incelenme gerekliliği olmuştur. Yabancı iyon etkisinin önderiştirme sorpsiyon basamağı için etkilerini incelemek adına, Na⁺, NO₃⁻, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻ çözeltileri kullanılmıştır. Yabancı iyon içeren analit çözeltileri, optimum sorpsiyon koşullarında sorbent ile karıştırılmış ve miknatis yardımı ile eflüent kısım ayrılmış, FAAS de tayin edilmiştir. Tayin sonucu elde edilen verilere göre 1000 kata kadar olan yabancı iyon etkisinin geliştirilen yöntemde olumsuz etki oluşturmadığı tespit edilmiştir. Yapılan deney çalışmaları sonucunda hesaplanan tolerans limiti değerleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.8: Tolerans limit değerleri

Yabancı İyon	Tolerans Limiti (C _{yabancı iyon} / C _{analit})	
	Pb(II)	Cr(III)
Na ⁺	1000	1000
NO ₃ ⁻	1000	1000
K ⁺	1000	1000
Mg ²⁺	1000	1000
Cl ⁻	1000	1000

Görüldüğü gibi analitlerin her ikisi için de çalışılan tüm yabancı iyonlar için tolerans limitleri 1000 olarak bulunmuştur. Yabancı iyonun analitin derişiminden 1000 kat veya daha yüksek olması durumunda ancak girişim etkisi yaptığı görülmektedir. Pek çok

gerçek örnekte çalışılan yabancı iyonların analitten bu kadar kat daha derişik olma ihtimali oldukça düşüktür. Geliştirilen yöntem için bu durum büyük bir seçicilik avantajı sağlamıştır.

3.8 Yöntemin Validasyonu

Manyetik olarak aktive edilmiş karbon kumaş sorbenti kullanılarak Pb(II) için ön deriştirilmesi için yöntem geliştirilmiş ve tayinleri FAAS ile yapılmıştır. Geliştirilen analiz metodunun gözlenebilme limiti (LOD) ve tayin limitinin (LOQ) belirlenmesi için, 0,1 ppm Pb(II) iyonu içeren çözeltinin sinyallerin standart sapması kullanılmıştır. Yöntemin Pb(II) için LOD ve LOQ değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.9: Pb(II) için LOD ve LOQ değerleri

	Pb(II)
Gözlenebilme Sınırı (LOD) (mg/L)	0,620
Tayin Sınırı (LOQ) (mg/L)	2,068

Geliştirilen yöntemin doğruluk ve kesinliğini belirlemek amacıyla, düşük ve nispeten yüksek derişimlerde Pb(II) içeren standart çözeltiler için yöntem optimum koşullarda uygulanmış ve Pb(II) tayinleri yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışma sonuçlarına göre % geri kazanımlar hesaplanmış olup, deneysel ve teorik değerlerin birbirine olan yakınlığı t testi yapılarak belirlenmiştir. Cr(III)'ün elüe edilememesi nedeniyle, önderiştirme yöntemi olarak uygulanabilir bulunmamıştır. Ancak Cr(III) iyonu ile sorbentin yüksek afiniteleri bu sorbentin Cr(III) giderimi amacıyla kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

Tablo 3.10: Yöntemin değişik derişimlerdeki Pb(II) çözeltileri için analiz sonuçları

Teorik Değer (mg/L)	Deneysel Değer (mg/L)	% Geri Kazanım	t_{deneysel}
2,00	2,05±0,61	102,4	1,00
5,00	4,81±0,92	96,1	1,68
10,00	10,13±0,33	101,3	0,48

Ölçümlerin birbirine olan yakınlığı ve tekrar eden sonuçlar arasındaki standart sapmanın düşük olması yöntemin kesinliğinin yüksek olduğunun bir kanıtı olmuştur.

3.9 Gerçek Örnek Uygulamaları

Manyetik karbon kumaş sorbent kullanılarak, optimize edilen sorpsiyon ve elüsyon şartları uygulanarak, sulu örneklerde (maden suyu, makyaj temizleme suyu, çeşme suyu, zenzem suyu ve köy çeşmesi suyu) Pb(II) önderiştirmesi ve FAAS de tayini gerçekleştirilmiştir. Numuneler katım yapılmış (spike) ve katım yapılmamış (unspike) şekilde analiz edilmiş ve Pb(II) miktarı belirlenmiştir. Numuneler için bulunan deneysel sonuçlar ile teorik değerler karşılaştırılmış ve % geri kazanımları hesaplanmıştır. Gerçek örnek uygulamasına ait sonuçlar t testi yapılarak değerlendirilmiştir ve aşağıdaki tabloda verilmiştir.

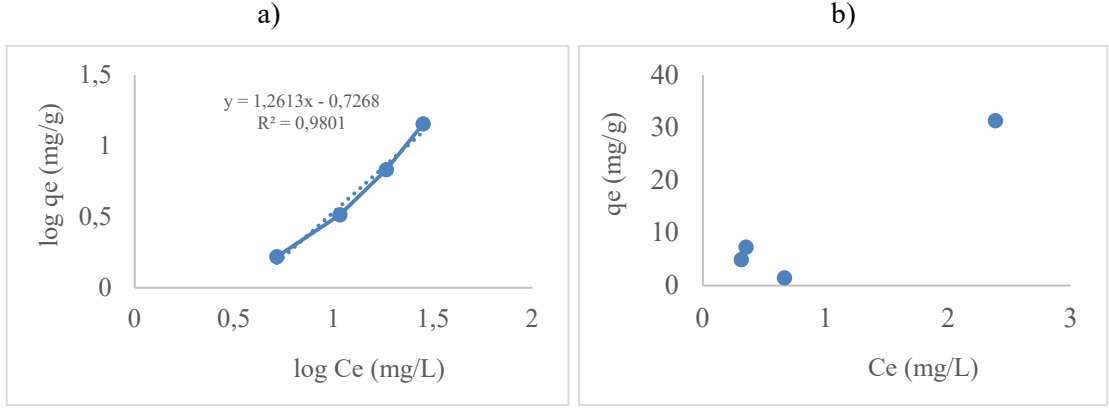
Tablo 3.11: Sulu örneklerde Pb(II) tayini ve geri kazanımları

Örnek Adı	İlave Edilen mg/L	Bulunan mg/L	% Geri Kazanım
Maden suyu	5	4,69±0,002	97,54
Makyaj Temizleme Suyu	5	4,49±0,002	93,33
Çeşme Suyu	5	4,08±0,0006	84,92
Zenzem Suyu	5	4,19±0,002	87,03
Köy Çeşmesi Suyu	5	4,29±0,002	88,98

Belirli miktarda Pb(II) metal iyonu ilave edilmiş su bazlı örneklerde geliştirilmiş yöntem başarılı bir şekilde uygulanmış ve % geri kazanım değerleri %84,92-97,54 aralığında bulunmuştur.

3.10 Adsorpsiyon İzotermeleri

Aşağıda Cr(III) iyonunun sorpsiyonunda deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmış grafikleri verilmektedir. Grafiklerden de görülebildiği gibi Cr(III) sorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Bu uyum sorbent yüzeyinin homojen olmadığı, daha çok heterojen yüzey özellik gösterdiği, aktif uçlara iyonun bağlanma enerjilerinin farklılıklar gösterdiği ve muhtemelen çok tabakalı bir adsorpsiyonun söz konusu olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.9: Cr(III) için a) Freundlich ve b) Langmuir adsorpsiyon izotermi

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.15)$$

Eşitlikten ve Freundlich izotermi için elde edilen grafiğin eğiminden n değeri 0,793 ve K_F değeri ise 0,188 mg/g olarak hesaplanmıştır. $n < 1$ olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunun bir göstergesidir. K_F değeri adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir.

4. TARTIŞMA SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, manyetik karbon kumaş malzeme kullanılarak Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının su bazlı numunelerden önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini için yeni bir analitik yöntemin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Tez kapsamında hedeflenen ve sonuçlandırılan çalışmalar madde madde anlatılacaktır.

- Karbon kumaş malzeme hali hazırda kompozit materyallerin hazırlanmasında hafif ve dayanıklı bir materyal olarak kullanılmaktadır. Karbon bazlı bir malzeme olduğu için adsorptif özellikleride bulunduğu tahmin edilmektedir. Tez çalışmasının kapsamında Fe₃O₄ ile karbon liflerinin bir araya getirilmesi sağlanarak, manyetik özelliğe sahip sorpsiyon kapasitesi olan bir malzeme sentezlenmiştir. Bu yönü ile malzemenin yeni olması literatüre bir katkı sağlamaktadır.
- Elde edilen manyetik karbon kumaş malzemenin yapısının aydınlatılması için FT-IR spektrumu ve SEM görüntülemelerden faydalanılmıştır. FT-IR spektrumunda, karbon kumaş malzeme içinde Fe-O titreşim bantlarının yerleştiği görülmektedir ve malzeme manyetik özelliktedir. Ayrıca SEM görüntülerinde yalın karbon kumaş malzemenin yüzeyinin manyetit molekülleri ile kaplandığı görülmektedir. Modifiye karbon kumaş malzemenin yüzey alanı 46,175 m²/g olarak belirlenmiştir.
- Sentezlenen sorbentin yüksek afinite gösterdiği iyonları tespit etmek amacıyla Ag(I), Al(III), B(III), Ba(II), Bi(III), Ca(II), Cd(II), Co(III), Cr(III), Fe(II), Cu(II), Ga(II), In(III), Mg(II), Mn(II), Na(I), Ni(II), Pb(II), Sr(II), Tl(III), Zn(II) iyonlarını içeren çözeltilerden sorpsiyonu denenmiştir. Yüksek sorpsiyon verimi Pb(II) ve Cr(III) iyonları için belirlendiğinden, çalışmada bu iyonlar analit olarak seçilmiştir.
- Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının sorpsiyon koşullarını optimize etmek amacıyla merkezi kompozit dizayn optimizasyon yöntemi kullanılması uygun görülmüştür. Ancak çalışmaya başlamadan önce optimizasyonda incelenecek olan çalışma aralıklarının doğru tespit edilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla sorpsiyon süresi ve pH'nın sorpsiyon verimine etkilerini incelemek amacıyla ön denemeler yapılmıştır. Bu ön denemelerde her iki analit için uygun pH 5 ve sorpsiyon için gerekli süre ise 5 dk civarında bulunmuştur. Bu deneysel parametreler daha sonra optimizasyon metodu ile daha kesin olarak belirlenecektir. Ancak optimizasyondaki çalışma aralığının belirlenmesinde kullanılmıştır.

- Yapılan sorpsiyon koşullarının optimizasyonu çalışmasında, pH, sorpsiyon süresi ve sorbent kütlesi deneysel parametrelerinin en önemli değişkenler olduğu tespit edilmiştir. Merkezi kompozit dizayn optimizasyon metodolojisi kullanılarak, Pb(II) iyonunun sorpsiyonunda sorpsiyon süresi 7,0 dk, pH 4,7, sorbent kütlesi 0,045 g olarak belirlenmiştir. Cr(III) için ise optimum sorpsiyon süresi 1,8 dk, pH 5, sorbent kütlesi 0,0640 g'dır.
- Elüsyon koşullarının optimizasyonu öncesi, sorpsiyon denemelerine benzer şekilde, çalışma aralıklarının doğru tespit edilmesi amacıyla, elüent cinsi ve elüsyon süresi ön denemeleri yapılmıştır. HCl+%1 tıyoüre çözeltisi elüent olarak seçilmiş ve 5 dk elüsyon süresinin uygun olduğu görülmüştür.
- Elüsyon koşullarının optimizasyonunda incelenecek olan parametreler, elüsyon çözeltisinin derişimi, elüsyon süresi ve elüent hacmi seçilmiştir. Merkezi kompozit dizayn optimizasyon metodu kullanılarak, 0,34 M HCl+%1 tıyoüre elüsyon çözeltisi derişimi, 5,5 dk elüsyon süresi ve 5,46 mL elüent hacminin Pb(II) için optimum olduğu belirlenmiştir.
- Cr(III) elüsyon çalışmaları, bu iyon ve sorbent arasındaki afinitenin yüksek olması nedeniyle gerçekleştirilememiştir. Cr(III) iyonu manyetik karbon kumaş sorbenti kullanılarak giderilebilir, ancak elüsyonun başarılammaması nedeniyle önderiştirilmesi mümkün değildir. Cr(III) iyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun davrandığı, adsorpsiyonun heterojen yüzeyde çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin 0,188 mg/g olduğu belirlenmiştir.
- Sorpsiyona yabancı iyonların varlığının etkisi incelenmiş, hem Pb(II) ve hem de Cr(III) iyonu için Na⁺, NO₃⁻, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻ iyonlarının örnek çözeltisinde bulunmasının analitlerin sorpsiyon verimi üzerine etkileri deneysel olarak çalışılmıştır. Söz konusu yabancı iyonların tolerans limitleri 1000 olarak belirlenmiştir. Bu iyonlar numunede analit derişiminden 1000 kat daha fazla olmaları durumunda dahi sorpsiyona etki etmemektedirler. Bu oran oldukça büyük olduğundan, sorpsiyonun yabancı iyon derişiminden bağımsız çalıştığı söylenebilir.
- Geliştirilen yöntemin validasyon çalışmaları kapsamında çeşitli hesaplamalar yapılmıştır. Yöntemin Pb(II) iyonunun önderiştirilmesi için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,620 mg/L ve 2,068 mg/L olarak hesaplanmıştır. % geri kazanım değerleri düşük ve yüksek derişimlerdeki numuneler için %96,1-102,4 aralığında bulunmuştur. Pb(II) iyonu için %BSS değeri ise %118,9 olarak tespit edilmiştir.

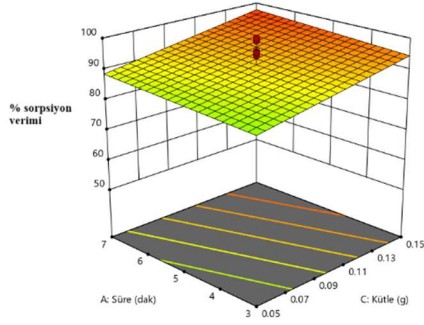
- Yöntem su bazlı çeşitli numunelere uygulanmış ve % geri kazanım değerleri belirlenmiştir. Maden suyu, makyaj temizleme suyu, çeşme suyu, zembem suyu ve köy çeşmesi suyu numunelerinde Pb(II) önderiştirilmesi ve tayini gerçekleştirilmiştir. Numunelerde standart ekimi yapılmadan, Pb(II) derişimleri tayin sınırı altında bulunmuştur. 5 ppm Pb(II) katımı yapılmış numunelerde % geri kazanım değerleri %84,92-97,54 aralığında bulunmuştur. t değerleri 0,48-1,68 aralığında değiştii görölmektedir. %95 güven seviyesinde $t_{kiritik}=4,30$ değeri aşılmadığından, elde edilen deneysel değerler teorik değerlere uyumludur. Teorik değer ile deneysel değerler arasındaki fark yalnızca rastgele hatalardan kaynaklanmaktadır, sistematik hata yoktur.
- Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının önderiştirilmesi amacıyla, yapılan son çalışmalara bakıldığında, katı faz ekstraksiyonun oldukça yaygın olarak kullanıldığı göze çarpmaktadır. Farklı sorbentlerin kullanıldığı önderiştirme çalışmalarının özeti aşağıdaki tabloda verilmektedir. Özellikle manyetik sorbentlerin ayırma kolaylığı nedeniyle, Pb(II) ve Cr(III) için elverişli metodolojiler sunduğu görölmektedir.

Tablo 4.1: Katı Faz Ekstraksiyon Önderiştirme alışmaları Tablosu

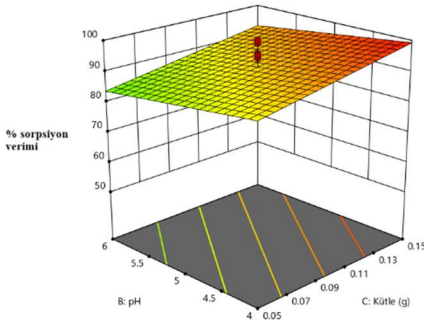
Çalışma No	Sorbent Adı	çalışılan metal iyonları	çalışılan Örnekler	Tayin Tekniği	%Geri Kazanım	Referans
1	N,N,N-trimetil-N-heksadesilamonyum ve N-alkilpiridinyum heksaflorofosfat ile modifiye edilmiş silika jel	Pb(II), Cd(II), Cr(III)	Su bazlı örnekler	ICP-MS	%74- %100,8	[78]
2	Manyetik polilinoleik asit-polistiren-polidimetilsiloksan (PSt-PLina-PDMS) hidrofobik aşı kopolimeri	Pb(II)	Su ve gıda örnekleri	FAAS	Yüksek geri kazanım	[79]
3	Stiren veya iki (stiren ve 4-vinilpiridin) fonksiyonel monomer kullanılarak Cr(III)-1,10-fenantrolin kompleksi (Cr(III)-phen) içeren iki iyon baskılı polimer	Cr(III)	Musluk suyu	ETAAS	%91,7- %93,9	[80]
4	1-alkil-3-metilimidazolium bis(triflorometilsülfonil)im id ve N-alkilpiridinyum bis(triflorometilsülfonil)im id ile modifiye edilmiş silika jel	Cr(III), Cd(II), Pb(II)	Çevresel örnekler	ICP-MS	%77,5-96,5	[81]
5	C18 adsorbantı	Cr(III + VI), Cd(II), Hg(II), Pb(II)	Nehir, gölet, musluk, içme suyu	ICP-MS-HPLC	%92-100	[82]

6	Manyetik nanosorbent Fe ₃ O ₄ @grafen oksit nanoküre	Cd(II), Pb(II)	Deniz suyu, çevresel su örnekleri	GFAAS	100%	[83]
7	Manyetik sülfidril fonksiyonlu (Fe ₃ O ₄ @UiO- 66-SH) sorbent	Cd(II), Pb(II)	Yüksek tuzlu gıda örnekleri	ICP-MS- AAS	%85,8- 100,5	[84]
8	Taç eter ile modifiye edilmiş silika jel	Pb(II)	Endüstri- yel atık su örnekleri	ICP- OES, ICP-MS	Yüksek geri kazanım	[85]
9	Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ , Fe ₃ O ₄ @G1 ve Fe ₃ O ₄ @G2 nanopartikülleri	Cr(III)	Su, bal ve hardaliye örnekleri	FAAS	99%	[86]
10	3-(karboksimetil)-1H- imidazol-3-ium (SiO ₂ - (CH ₂) ₃ -Im-CH ₂ -COOH) ile kaplanmış silika jel	Ni(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II), Co(II),	Musluk suyu	ICP-MS	%85-105	[87]
11	Pichia kudriavzevii JD2 immobilize mayası ile kaplanmış perlit sorbenti	Cr(III)	Musluk ve maden suyu	AAS	%100,1 ± %0,3	[88]
12	İyonik sıvı (BMIMPF ₆) emdirilmiş Sepabeads SP70 reçine	Pb(II)	Gıda ve su örnekleri	FAAS	%90-98	[89]
13	Manyetik olarak modifiye edilmiş çinko oksit (ZnO@Fe ₃ O ₄) nanopartikülleri	Pb(II), Cd(II)	Su örnekleri	FAAS	%99,2-101	[90]
14	Manyetik Luffa@TiO ₂ kompoziti	Pb(II)	Gıda ve su örnekleri	FAAS	%95 ± 4	[91]
15	L-Sisteinin Fe ₃ O ₄ @PbS Nanokompoziti	Pb(II)	Kaynak, kuyu, nehir, musluk suyu ve mineralli su	ETAAS	%95-100	[92]
16	Demir Oksit-Polianilin Nanokompoziti	Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II)	Su örnekleri	FAAS	95%	[93]
17	Silika kaplı manyetik grafen oksit (Fe ₃ O ₄ - GO@SiO ₂) kompozitleri	Cr(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I)	Çevresel su örnekleri	ICP-MS	%83-107	[94]
18	Poli(iyonik sıvı) (PIL) ile işlevselleştirilmiş manyetik nanopartiküller	Cd(II), Pb(II), Cu(II)	Su, meyve suyu	ETAAS	%93,6- 105,1	[95]
19	CoNiFe-LDH NFs/Bi ₂ MoO ₆ nanokompoziti	Pb(II)	Gıda, doğal ve atık su	FAAS	%95-99	[96]

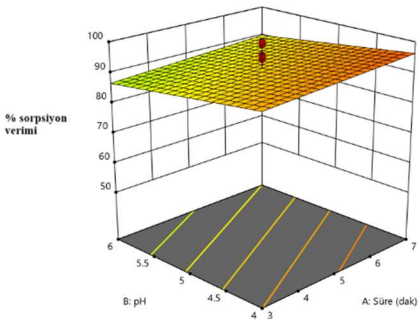
- Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının sorpsiyonunda incelenen deneysel parametrelerin birbirleri ile ikili ilişkileri de yüzey yanıt diyagramları ile değerlendirilmiştir. Aşağıda Şekil 4.1 Pb(II) için elde edilen ve Şekil 4.2 Cr(III) için elde edilen yüzey yanıt diyagramları görülmektedir.



- a) Pb(II) miktarı 10 mg/L;
sorpsiyon süresi 3-7 dk;
sorbent kütlesi 0,05-0,15 g.



- b) Pb(II) miktarı 10 mg/L;
sorbent kütlesi 0,05-0,15 g;
pH 4-6.



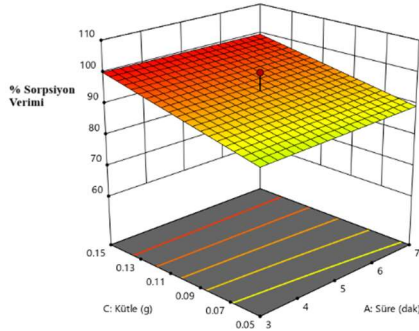
- c) Pb(II) miktarı 10 mg/L;
sorpsiyon süresi 3-7 dk; pH
4-6.

Şekil 4.1: Pb(II) iyonu sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi yüzey yanıt diyagramları a) Sorpsiyon Süresi-Sorbent Kütle etkisi b) Sorbent Kütle-pH etkisi c) Sorpsiyon Süresi-pH etkisi

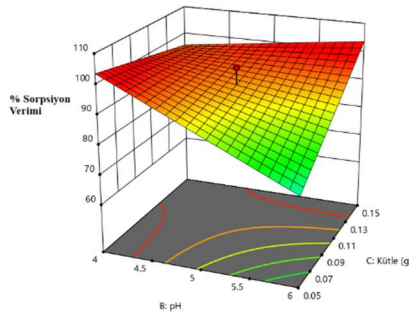
Pb(II) sorpsiyonunun optimizasyonu çalışmalarında kullanılan deneysel değişkenlerin % sorpsiyon verimleri üzerindeki ikili bileşke etkileri görülmektedir. Şekil 4.1.a'da sorpsiyon süresi-sorbent kütlesi ilişkisi incelendiğinde, sonuçların yüksek sorbent kütlesinde sorpsiyon süresinden bağımsız olarak arttığı görülmüştür. Şekil 4.1.b'de

sorbent kütlesi ve pH'nın sorpsiyon verimi üzerinde etkili olduğu, ancak sorbent kütlesinin belirgin bir fark yarattığı anlaşılmıştır. Şekil 4.1.c'de sorpsiyon veriminin pH ve sorpsiyon süresi ilişkileri değerlendirildiğinde, her iki değişkenin de etkili olduğu anlaşılmıştır.

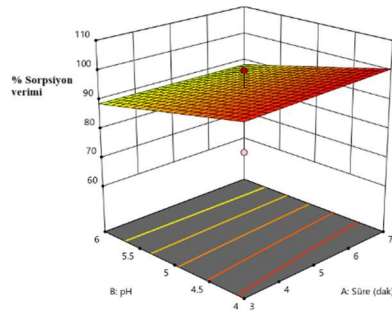
Cr(III) sorpsiyonunda, sorpsiyon verimi üzerinde etkili olan parametrelerin ikili ilişkilerinin incelendiği yüzey yanıt diyagramları aşağıda verilmiştir.



a) Cr(III) miktarı 10 mg/L;
sorbent kütlesi 0,05-0,15 g;
sorpsiyon süresi 3-7 dk.



b) Cr(III) miktarı 10 mg/L;
sorpsiyon süresi 5 dk; pH 4-6;
sorbent kütlesi 0,05-0,15 g.

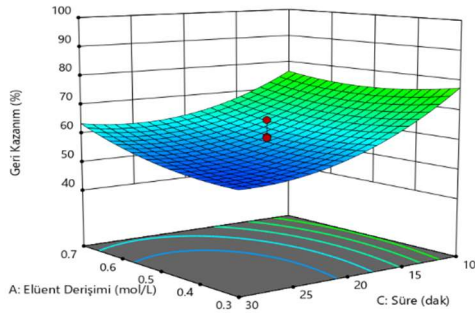


c) Cr(III) miktarı 10 mg/L;
sorbent kütlesi 0,1 g; pH 4-6;
sorpsiyon süresi 3-7 dk.

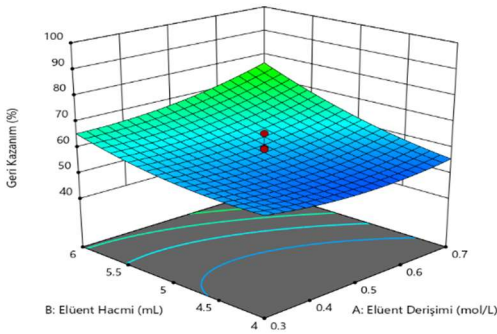
Şekil 4.2: Cr(III) iyonunun sorpsiyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a) Sorbent kütlesi-Sorpsiyon süresi b) pH-Sorbent kütlesi c) pH-Sorpsiyon süresi
Şekil 4.2.a'da sorpsiyon süresi ve sorbent kütlesine bağlı olarak sorpsiyon veriminin değişimi, yüksek kütlelerde süreden bağımsız olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.2.b'de pH ve sorbent kütlesinin sonuçlar üzerinde belirgin bir şekilde etkili olduğu görülmektedir. pH 4-5 arası ve sorbent kütlesinin 0,1 g ve üstü olduğu çalışmalarda kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 4.2.c'de süre ve pH'nın sorpsiyon verimleri üzerine bileşke etkisi

görülmektedir. pH'nın daha etkili parametre olduğu ve pH 4-5 aralığında sürenin sonuçlar üzerinde çok bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.

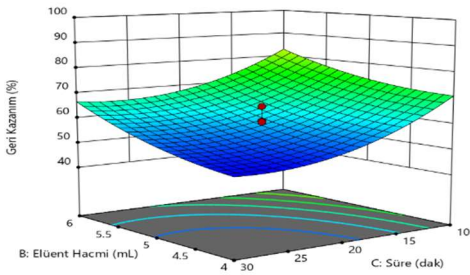
Elüsyon çalışmaları kapsamında sadece Pb(II) iyonu incelenmiştir. Aşağıda Pb(II) iyonunun elüsyonunda önemli parametrelerin ikili etkileri görülmüştür.



a) Pb(II) miktarı 10 mg/L; elüent hacmi 5 mL; elüent derişimi 0,3-0,7 mol/L; elüsyon süresi 10-30 dk.



b) Pb(II) miktarı 10 mg/L; elüsyon süresi 20 dk; elüent derişimi 0,3-0,7 mol/L; elüent hacmi 4-6 mL.



c) Pb(II) miktarı 10 mg/L; elüent derişimi 5 mol/L; elüent hacmi 4-6 mL; elüsyon süresi 10-30 dk.

Şekil 4.3: Pb(II) iyonunun elüsyon parametrelerinin birbiri ile ilişkisi a) Elüent derişimi-Elüsyon süresi b) Elüent hacmi-Elüent derişimi c) Elüent hacmi-Elüsyon süresi

Şekil 4.3.a'da %geri kazanım üzerinde, süre ve elüent derişiminin birleşik etkileri incelenmiş, elüsyon işleminin incelenen aralıktaki en kısa sürede tamamlanması gerektiği anlaşılmıştır. Bu durumun muhtemel nedeni, elüe edilen iyonun yeniden sorpsiyonudur. Şekil 4.3.b'de % geri kazanım üzerinde, elüent hacmi ve derişiminin birleşik etkileri incelenmiş, her iki parametrenin de çalışılan aralıktaki yüksek değerlerinin elüsyon veriminin arttırıcı etkisi olduğu görülmüştür. Şekil 4.3.c'de elüent

hacmi ve süre parametrelerinin birleşik etkileri incelendiğinde yüksek elüent hacmi ve kısa elüsyon süresinde verimin daha yüksek olduğu görülmüştür. Her iki parametrenin de elüsyon verimi üzerinde etkili olduğu anlaşılmıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] **P. Zhang, M. Yang, J. Lan, Y. Huang, J. Zhang, S. Huang, Y. Yang, and J. Ru**, “Water quality degradation due to heavy metal contamination: Health impacts and eco-friendly approaches for heavy metal remediation”, 2023.
- [2] **S. Akhigbe, G.J. Udom, and H.O. Nwankwoala**, “Impact of domestic and industrial waste on surface and ground water quality within slaughter area, trans-amadi industrial layout, port harcourt, Nigeria”, 2018.
- [3] **A. Alengebawy, S.T. Abdelkhalek, S.R. Qureshi, and M.Q. Wang**, “Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: Ecological risks and human health implications”, 2021.
- [4] **P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, and D.J. Sutton**, “Heavy Metal Toxicity and the Environment BT- Molecular”, in *Clinical and Environmental Toxicology: Environmental Toxicology*, A. Luch, Ed., Basel: Springer Basel, 2012, pp. 133–164. doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- [5] **A.S. Ayangbenro, and O.O. Babalola**, “A new strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents,” *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 14, no. 1, 2017. doi: 10.3390/ijerph14010094.
- [6] **P. Liang, and H. Sang**, “Speciation of chromium in water samples with kumaş point extraction separation and preconcentration and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry”, 2008.
- [7] **R.C. da S. Silva, B.C. Pires, and K.B. Borges**, “Double-imprinted polymer based on cross-linked poly(vinylimidazole–trimethylolpropane trimethacrylate) in solid phase extraction for determination of lead from wastewater samples by UV–vis spectrophotometry,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 99, no. 10, pp. 949–967, Aug. 2019, doi: 10.1080/03067319.2019.1616717.
- [8] **T. Özkan**, “Kahramanmaraş Bölgesindeki akarsu ve kaynak sularındaki demir, nikel, kobalt ve kromun birlikte çöktürme / ön zenginleştirme ve alev atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 2007.
- [9] **F. Yüncü ve M. Yüncü**, *Çevre ve İnsan*, Ankara: Yüncü Yayınları, 2000.

KAYNAKLAR (devam)

- [10] **E. Aksoy**, “Aminlenmiş amberlit XAD-4 reçinesi ile krom türlemesi”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 2015.
- [11] **H. Ernstberger, and K. Neubauer**, “Chromium speciation in drinking water by LC-ICP-MS”, Perkin Elmer, 2003.
- [12] **F.C. Tabuman**, *Endüstriyel, Evsel Atıksuların ve Alıcı Ortamların İzlenmesi*, İller Bankası Genel Müdürlüğü Yayını, 1995.
- [13] **E. Callender**, “11.3 - Heavy Metals in the Environment – Historical Trends,” in *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed. H. D. Holland and K. K. Turekian, Eds., Oxford: Elsevier, 2014, pp. 59–89. doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00903-7.
- [14] **M. das G.A. Korn et al.**, “Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review,” *Talanta*, vol. 69, no. 1, pp. 16–24, 2006, doi: 10.1016/j.talanta.2005.10.043.
- [15] **M. Soylak, I. Narin, M. de A. Bezerra, and S.L.C. Ferreira**, “Factorial design in the optimization of preconcentration procedure for lead determination by FAAS,” *Talanta*, vol. 65, no. 4, pp. 895–899, 2005, doi: 10.1016/j.talanta.2004.08.011.
- [16] **P. Vinas, M. Pardo-Martinez, and M. Hernandez-Cordoba**, “Rapid determination of selenium, lead and cadmium in baby food samples using electrothermal atomic absorption spectrometry and slurry atomization”, 2000.
- [17] **N. Aslan, and Y. Cebeci**, “Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals”, *Fuel*, vol. 86, pp. 90-97, 2007.
- [18] **F.K. Li, et al.**, “Determination of trace rare earth elements in fruits by microwave digestion coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry”, *Microchem. J.*, vol. 147, pp. 93-101, 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.02.060.
- [19] **Y.Z. Peng, Y.M. Huang, D.X. Yuan, and Z.B. Gong**, “Rapid analysis of heavy metals in coastal seawater using preconcentration with precipitation/co-precipitation on membrane and detection with x-ray fluorescence”, 2012.
- [20] **M. Tüzen, D. Çıtak, and M. Soylak**, “5-Chloro-2-hydroxyaniline–copper(II) coprecipitation system for preconcentration and separation of lead(II) and chromium(III) at trace levels”, 2008.

KAYNAKLAR (devam)

- [21] **M. Tüzen, and D. Çıtak**, “Kumaş point extraction of copper, lead, cadmium, and iron using 2,6-diamino-4-phenyl-1,3,5-triazine and nonionic surfactant, and their flame atomic absorption spectrometric determination in water and canned food samples”, 2012.
- [22] **K. M. Diniz, and C.R.T. Tarley**, “Speciation analysis of chromium in water samples through sequential combination of dispersive magnetic solid phase extraction using mesoporous amino-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles and kumaş point extraction”, 2015.
- [23] **M. Ghaedi, A. Shokrollahi, K. Nikham, E. Nikham, A. Najibi, and M. Soylak**, “Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium (II), lead (II), palladium (II) and silver (I) in environmental samples”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, pp. 1022-1027, 2009.
- [24] **O.V. Ludovskaya, N.S. Medvedev, A.R. Tsygankova, A.V. Volzhenin, and A.I. Saprykin**, “Multi-element optical emission and mass-spectrometry analysis of high-purity cadmium with vacuum preconcentration by matrix volatilization”, 2021.
- [25] **K. Takeda, S. Ikushima, J. Okuzaki, S. Watanabe, and T. Fujimoto**, “Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of ultra-trace elements in electronic-grade water and chemicals using dulcitol”, 2001.
- [26] **A. Mizuike**, “Preconcentration techniques in inorganic trace analysis”, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1986.
- [27] **Ç.D. Koyutürk**, “Geri dönüşüm suyunun flotasyonu etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2019.
- [28] **A.M Abdallah, M.A. Kabil, M.A. Akl, and D.S. Ismael**, “Simultaneous preconcentration flotation-separation and spectrophotometric determination of thorium, lanthanum and yttrium in some geological and environmental samples”, 2004.
- [29] **G.L. Wang, Y.G. Zhou, J. Bian, J.J. Huang, G.Y. Du, and S.J. Zhang**, “Determination of trace heavy metals in seawater with 8-hydroxyquinoline solid phase extraction by ICP-OES”, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 344, no. 1, p. 012127, 2019, doi: 10.1088/1755-1315/344/1/012127.

KAYNAKLAR (devam)

- [30] **K. Mogolodi Dimpe, J.C. Ngila, and P.N. Nomngongo** “Preparation and application of a tyre-based activated karbon solid phase extraction of heavy metals in wastewater samples” *Physics and Chemistry of the Earth*, 2018.
- [31] **M. Ghaedi, H. Tavallali, A. Shokrollahi, M. Zahedi, M. Montazerozohoria, and M. Soylak**, “Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1,3-propanediimine chelates”, 2009.
- [32] **M. Eftekhari, M Gheibi, M. Akrami, and F. Iranzad**, “Solid-phase extraction of ultra-trace levels of lead using tannic acid-coated graphene oxide as an efficient adsorban followed by electrothermal atomic absorption spectrometry; response surface methodology-central composite design”, 2018.
- [33] **B. Feist**, “Selective dispersive micro solid-phase extraction using oxidized multiwalled karbon nanotubes modified with 1,10-phenanthroline for preconcentration of lead ions”, 2016.
- [34] **A. A. Gouda, and S. M. Al Ghannam**, “Impregnated multiwalled karbon nanotubes as efficient sorbent for the solid phase extraction of trace amounts of heavy metal ions in food and water samples”, 2016.
- [35] **Q. He, D. Yang, X. Deng, Q. Wu, R. Li, Y. Zhai, and L. Zhang**, “Preparation, characterization and application of N-2-Pyridylsuccinamic acidfunctionalized halloysite nanotubes for solid-phase extraction of Pb (II)”, 2013.
- [36] **M. Tüzen, K.Ö. Saygi, and M. Soylak**, “Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled karbon nanotubes”, 2007.
- [37] **H. Erdoğan, Ö. Yalçınkaya, and A.R. Türker**, “Determination of inorganic arsenic species by hydride generation atomic absorption spectrometry in water samples after preconcentration/separation on nano ZrO₂/B₂O₃ by solid phase extraction”, *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 391–396, 2011.
- [38] **M. Tüzen, D. Çıtak, Ö. Yıldız ve M. Soylak**, “Kurşun, demir ve bakırın katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi ve AAS ile tayinleri”, 2010.
- [39] **İ. Narin, A. Kars, and M. Soylak**, “A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples”, 2008.

KAYNAKLAR (devam)

- [40] **S. Saçmacı, Kartal., Saçmacı, and M., C. Soykan**, “Novel solid phase extraction procedure for some trace elements in various samples prior to their determinations by FAAS”, 2011.
- [41] **T. Daşbaşı, Ş. Saçmacı, N. Çankaya, and C. Soykan**, “Synthesis, characterization and application of a new chelating resin for solid phase extraction, preconcentration and determination of trace metals in some dairy samples by flame atomic absorption spectrometry”, 2016.
- [42] **C.R.T. Tarley, S.L.C. Ferreira, M. Aurelio, and Z. Arruda**, “Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS”, 2004.
- [43] **K. Pyrzynska, A. Kubiak, and I. Wysocka**, “Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples”, 2016.
- [44] **A.R. Türker** “Speciation of trace metals and metalloids by solid phase extraction with spectrometric detection: a critical review”, 2016.
- [45] **D. Ghadirimoghaddam, M. Gheibi, and M. Eftekhari**, “Graphene oxide-cyanuric acid nanocomposite as a novel adsorbent for highly efficient solid phase extraction of Pb²⁺ followed by electrothermal atomic absorption spectrometry; statistical, soft computing and mechanistic efforts,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 103, no. 2, pp. 469–490, Jan. 2023, doi: 10.1080/03067319.2020.1861260.
- [46] **M. Soylak, M. Tüzen, and İ. Narin**, “Solid phase extraction of iron and lead in environmental matrices on amberlite Xad-1180/Pv”, 2006.
- [47] **S. Sadeghi, and E. Sheikhzadeh**, “Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples”, 2009.
- [48] **M.B. Arain, H. Elzain, H. Ahmed, and M. Soylak**, “Functionalized nanodiamonds with NiCoFe layered double hydroxides used as a novel adsorbent in dispersive solid phase microextraction for Pb (II) determination in juice samples”, 2024.

KAYNAKLAR (devam)

- [49] **S. Bodur, S. Erarpat, İ. Kaym, and S. Bakırdere**, ‘Cadmium determination at trace levels in lake water samples by cold vapor generation-atomic absorption spectrometry after magnetic dispersive solid phase extraction’, 2023.
- [50] **S. Deveci**, ‘Bis (Salisilaldimin) bağlı polimer ile Pb (II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ve alevli AAS ile tayini’’, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [51] **M.R. Neyestani, F. Shemirani, S. Mozaffari, and M. Alvand**, ‘A magnetized graphene oxide modified with 2-mercaptobenzothiazole as a selective nanosorbent for magnetic solid phase extraction of gold (III), palladium (II) and silver (I)’’, 2017.
- [52] **M. Ghaedi, M. Montazerzohori, M. Sajedi, M. Roosta, M. Nickoosiar Jahromi, and A. Asghari**, ‘Comparison of novel sorbents for preconcentration of metal ions prior to their flame atomic absorption spectrometry determination’’, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 6, pp. 1781–1787, 2013.
- [53] **M.H. Mashhadizadeh, M. Amoli-Diva, M.R. Shapouri, and H. Afruzi**, ‘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*, vol. 151, pp. 300-305, 2014.
- [54] **M.E. Mahmoud, O.F. Hafez, A. Alrefaay, and M.M. Osman**, ‘Performance evaluation of hybrid inorganic/organic adsorbents in removal and preconcentration of heavy metals from drinking and industrial waste water’’, *Desalination*, vol. 253, no. 1–3, pp. 9–15, 2010.
- [55] **M. Yılmaz**, ‘Solid phase extraction of chromium and copper using with modified magnetic nanoparticles’ Msc Thesis, 2023.
- [56] **A. Samadi, and M. Amjadi**, ‘Magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles modified with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol as a novel solid-phase extraction sorbent for preconcentration of copper (II)’’, *Microchimica Acta*, vol. 182i no. 1-2, pp. 257-264, 2015.

KAYNAKLAR (devam)

- [57] **L. Suna, C. Zhangb, L. Chena, J. Liua, H. Jin, Ha. Xua, and L. Dinga**, “Preparation of alumina-coated magnetite nanoparticle for extraction of trimethoprim from environmental water samples based on mixed hemimicelles solid-phase extraction”, in *Analytica Chimica Acta 638*, Amsterdam: Elsevier, 2009, pp. 162–168.
- [58] **H. Tavallali, G. Deilamy-Rad, and P. Peykarimah**, “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*, vol. 185, pp. 7723–7738, 2013.
- [59] **K. Molaei, H. Bagheri, A.A. Asgharinezhad, H. Ebrahimzadeh, and M. Shamsipur**, “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*, vol. 167, pp. 607–616, 2017, doi: 10.1016/j.talanta.2017.02.066.
- [60] **Y. J. Li, H. J. Xu, Y. Zhang and J. J. Yao**, “Application of carbon fiber cloth in reinforcement of metro tunnel disease,” *Advanced Materials Research*, vol. 663, pp. 138–142, 2013.
- [61] **P. Wei**, “Application of Karbon Fiber Cloth in Lining Crack Repair of Road Tunnel”, in *Sichuan Architecture* (vol. 5, ch. 27), 2006.
- [62] **C.F. E. Mujica, J.C. Moreno-Pirajan, and S.E.M. Vargas**, “Pamuklu tekstillerden üretilen aktif karbon kumaşların elde edilmesi, karakterize edilmesi ve test edilmesi, sulu çözeltilerdeki pestisitlerin adsorpsiyonu için”, *Rev Ing*, pp. 68–75, 2006.
- [63] **M. Gineys, R. Benoit, N. Cohaut, F. Béguin and S. Delpeux-Ouldriane**, “Behavior of activated carbon cloths used as electrode in electrochemical processes,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 310, pp. 1–12, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.10.018.
- [64] **E. Sadıqov**, *Preconcentration of copper and cobalt by magnetic solid-phase extraction*, M.S. thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale Univ. Denizli, Türkiye, 2017.
- [65] **T.C. Milli Eğitim Bakanlığı**, *Kimya Teknolojisi: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi*, Modül No: 524KI0268, Ankara, Türkiye, 2012.

KAYNAKLAR (devam)

- [66] **E. Dinç**, “Kemometri çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri”, *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, cilt 27, sayı 1, 2007.
- [67] **C. Demir**, “Kemometri semineri ders notları”, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2004.
- [68] **G. Hanrahan, and F. A. Gomez**, *Chemometric Methods in Capillary Electrophoresis*, 2010.
- [69] **A.H. Aktaş**, *Kimyacılar için İstatistik ve Kemometri*, Ankara, 2021.
- [70] **E. Morgan**, *Chemometrics: Experimental Design*, Chichester: Jhon Wiley & Sons Ltd, 1991.
- [71] **F. Tokay**, “Bazı metal iyonlarının N,N’ – bis(4-metoksisalisilinden) etilendiamin modifiye silika jel ile önderiştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2012.
- [72] **M.F. Dupont, A. Elbourne, D. Cozzolino, J. Chapman, V. K. Truong, R.J. Crawford, and K. Latham**, “Chemometrics for environmental monitoring: A review”, 2020.
- [73] **D.A., Skoog, F.J. Holler, and M.W. Donald**, *Principles of Instrumental Analysis*, Philadelphia: Sounders Collage, 1980.
- [74] **J.N. Mler**, *Analitik Kimyacılar için İstatistik ve Kemometri*, çev. A. Uyanık. Pagem Akademi, 2012.
- [75] **P. Borman, and D. Elder**, “Q2 (R1) validation of analytical procedures: text and methodology,” *ICH Qual. Guidel. an Implement. Guid.*, pp. 127–166, 2017.
- [76] **E. Kılınç ve F. Köseoğlu**, *Analitik Kimya*, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1991.
- [77] **Ö.S. Ertaş**, “Evaluation of the analytical validation parameters of Atomic Absorption Spectrometry”, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 1997.
- [78] **L. D. Nguyen, T. T. Nguyen, N. H. Nguyen, C. T. G. Hua, T. H. L. Doan, L. T. H. Nguyen and P. H. Tran**, “Hexafluorophosphate ionic liquid-modified silica sorbent for selective separation and preconcentration of Pb²⁺, Cd²⁺, and Cr³⁺ in water samples,” *RSC Advances*, vol. 13, pp. 17678–17687, 2023.

KAYNAKLAR (devam)

- [79] **S. Yılmaz, B. Hazer and M. Tuzen**, “Extraction and preconcentration of lead (II) in various water and food samples by orbital shaker-assisted magnetic solid phase extraction method using a new magnetic poly linoleic acid-polystyrene-PDMS block copolymer,” *Food Chemistry*, vol. 448, Art. no. 140114, 2024, doi: 10.1016/j.foodchem.2024.140114.
- [80] **L. Trzonkowska, B. Lesniewska and B. Godlewska-Zylkiewicz**, “Development of solid phase extraction method based on ion imprinted polymer for determination of Cr(III) ions by ETAAS in waters,” *Water*, vol. 14, no. 4, Art. no. 529, 2022, doi: 10.3390/w14040529.
- [81] **L. D. Nguyen, T. X. H. Dao and C. T. G. Hua**, “Efficient solid-phase extraction of Pb²⁺, Cd²⁺, and Cr³⁺ using ionic liquid-based bis(trifluoromethylsulfonyl)imide grafted onto silica gel as a novel sorbent,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 389, Art. no. 123859, 2023, doi: 10.1016/j.molliq.2023.123859.
- [82] **Y. Song, F. Guo, P. Zeng, J. Liu, Y. Wang and H. Cheng**, “Simultaneous measurements of Cr, Cd, Hg and Pb species in ng L⁻¹ levels by interfacing high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 1224, Art. no. 339935, 2022, doi: 10.1016/j.aca.2022.339935.
- [83] **P. Montoro-Leal, J. C. Garcia-Mesa, M. T. Siles Cordero, M. M. Lopez Guerrero and E. Vereda Alonso**, “Magnetic dispersive solid phase extraction for simultaneous enrichment of cadmium and lead in environmental water samples,” *Microchemical Journal*, vol. 157, 2020, Art. no. 104796, doi: 10.1016/j.microc.2020.104796.
- [84] **P. Sarker, I. Rahman, K. Yunoshita, M. F. Alam, Y. Furusho, A. S. Mashio and H. Hasegawa**, “Monolithic vs. particle-based solid-phase extraction for selective separation of lead from aqueous matrices,” 2026, doi: 10.1039/D5VA00057B.

KAYNAKLAR (devam)

- [85] **P. Sarker, I. Rahman, K. Yunoshita, M. F. Alam, Y. Furusho, A. S. Mashio and H. Hasegawa**, “Monolithic vs. particle-based solid-phase extraction for selective separation of lead from aqueous matrices,” 2026, doi: 10.1039/D5VA00057B.
- [86] **Ç. Kurşun, E. Hasanoğlu Özkan, N. Akkurt, N. Kurnaz Yetim and C. Özcan**, “Chromium (III) ion determination and speciation in honey & hardaliye samples using magnetic solid-phase extraction and FAAS,” *Separation Science and Technology*, pp. 1723–1738, 2024, doi: 10.1080/01496395.2024.2401000.
- [87] **L. D. Nguyen, C. T. G. Hua, T. X. H. Dao and P. H. Tran**, “Novel imidazolium-based ionic liquid on silica gel for chelation-driven solid phase extraction of heavy metal ions from environmental water samples,” *Microchemical Journal*, 2025, Art. no. 114530, doi: 10.1016/j.microc.2025.114530.
- [88] **A. Amanzhol, Ö. Yalçinkaya, B. Çinar Acar and Z. Yuksekdağ**, “*Pichia kudriavzevii* (JD2) immobilized on acid activated perlite as a biosorbent for solid phase extraction of Cr(III) determination by AAS (atomic adsorption spectroscopy),” *Journal of Electron Microscopy Technique*, 2025, doi: 10.1002/jemt.24815.,
- [89] **S. Duman and M. Soylak**, “Micro-solid phase extraction of lead (II) on ionic liquid impregnated Sepabeads SP70 resin (IL-SP70) in water and food samples,” *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, Art. no. 106099, doi: 10.1016/j.jfca.2024.106099.
- [90] **Ş. Korkmaz, E. Hasanoğlu Özkan, D. Uzun, N. Kurnaz Yetim and C. Özcan**, “Magnetic solid phase extraction of lead (II) and cadmium (II) from water samples using ZnO@Fe₃O₄ nanoparticles combined with flame atomic absorption spectrometry determination,” *The Journal of Separation Science*, 2025, doi: 10.1002/jssc.70115.
- [91] **H. E. H. Ahmed, A. M. A. Mohammed ve M. Soylak**, “A magnetic solid phase extraction procedure for Pb(II) at trace levels on magnetic Luffa@TiO₂ in food and water samples,” *Food Chem.*, vol. 415, p. 136794, 2023, doi: 10.1016/j.foodchem.2023.136794.

KAYNAKLAR (devam)

- [92] **R. Sanmartín, V. Romero, I. Lavilla ve C. Bendicho**, “Ultrasound-assisted dispersive micro-solid phase extraction of Pb(II) in water samples with in situ synthesis of magnetic Fe₃O₄-PbS nanocomposites followed by electrothermal atomic absorption spectrometry determination,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 188, p. 106349, 2022, doi: 10.1016/j.sab.2021.106349.
- [93] **O. Çaylak, N. E. Sodan, S. A. Solangi, Ş. G. Elci ve L. Elçi**, “Iron Oxide-Polyaniline Nanocomposite as a Magnetic Adsorbent for the Magnetic Solid-Phase Extraction (MSPE) of Lead(II), Cadmium(II), Copper(II), and Cobalt(II) from Water Samples with Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS),” *Anal. Lett.*, pp. 1–19, 2025, doi: 10.1080/00032719.2025.2531184.
- [94] **L. Suo, X. Dong, X. Gao, J. Xu, Z. Huang, J. Ye, X. Lu ve L. Zhao**, “Silica-coated magnetic graphene oxide nanocomposite based magnetic solid phase extraction of trace amounts of heavy metals in water samples prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry,” *Microchem. J.*, cilt 149, s. 104039, Eyl. 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.104039.
- [95] **H. Sahebi, S. M. Bahrololoomi Fard, F. Rahimi, B. Jannat ve N. Sadeghi**, “Ultrasound-assisted dispersive magnetic solid-phase extraction of cadmium, lead and copper ions from water and fruit juice samples using DABCO-based poly (ionic liquid) functionalized magnetic nanoparticles,” *Food Chem.*, cilt 384, s. 133637, Ağu. 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.133637.
- [96] **M. Soylak, F. Oğuz ve H. E. H. Ahmed**, “CoNiFe-LDH nanoflowers combined with bismuth-based layered perovskite oxide (Bi₂MoO₆) for vortex-assisted micro-solid phase extraction of lead from food and water samples,” *Food Chemistry*, vol. 2025, Art. no. 145177, 2025, doi: 10.1016/j.foodchem.2025.145177.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Emel KARABULUT
Doğum tarihi ve yeri : 29/04/1989- Dursunbey
e-posta : emel_ercan1989@hotmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya/Bölümü	2026
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi/Kimya	2011
Lise	Bandırma Kemal Pireci Lisesi	2006