

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI



SUDAN III MODİFİYE MANYETİK SORBENT KULLANILARAK
İNORGANİK KROM TÜRLEMESİ

ENES ALEGÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Feyzullah TOKAY (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Sema BAĞDAT

Prof. Dr. Elif TÜMAY ÖZER

BALIKESİR, HAZİRAN – 2026

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Sudan III Modifiye Manyetik Sorbent Kullanılarak İnorganik Krom Türlemesi**” 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.

Enes ALEGÖZ

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 224Z196 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**SUDAN III MODİFİYE MANYETİK SORBENT KULLANILARAK İNORGANİK
KROM TÜRLEMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ENES ALEGÖZ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. FEYZULLAH TOKAY)
BALIKESİR, HAZİRAN – 2026**

Krom türlerinin toksisiteleri ve biyolojik rolleri birbirinden farklı olduğundan, toplam krom miktarının belirlenmesi toksisite değerlendirmesi açısından yetersiz kalmaktadır. Cr(III) canlı metabolizması için gerekli bir eser element olarak kabul edilirken, Cr(VI) karsinojen olarak sınıflandırılmış son derece toksik bir türdür. Bu nedenle, çevresel güvenliğin sağlanabilmesi açısından doğru türleme analizleri büyük önem taşımakta olup, sulu matrislerde bu türlerin düşük derişimlerde bulunmaları nedeniyle duyarlı ayırma ve önderiştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, manyetik Fe₃O₄ nanopartikülleri oksidasyonu önlemek amacıyla inert azot atmosferi altında sentezlenmiştir. Manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiş ve sorpsiyon ile elüsyon parametreleri, Merkezi Kompozit Dizayn olarak bilinen çok değişkenli kemometrik yöntem kullanılarak optimize edilmiştir. Krom türlerinin derişimleri daha sonra FAAS kullanılarak belirlenmiştir.

SEM ve FT-IR analizlerinden elde edilen karakterizasyon sonuçları, manyetik nanopartiküllerin Sudan III ile başarılı şekilde yüzey modifikasyonunun gerçekleştirildiğini ve sorpsiyon süreci için uygun yapının sağlandığını doğrulamıştır. Ön denemeler sonucunda, pH 2’de Cr(VI) iyonlarının manyetik sorbent üzerinde kantitatif olarak tutulduğu, buna karşın Cr(III) iyonlarının sulu fazda kaldığı belirlenmiş ve böylece seçici ayırma gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu türleme prosedürünün yalnızca pH’a bağlı seçiciliğe dayanması sayesinde, analiz öncesinde herhangi bir ilave yükseltgen veya indirgen reaktif kullanımına ihtiyaç duyulmamıştır. Optimize edilen yöntem, yüksek geri kazanım değerleri ve etkili bir önderiştirme faktörü sağlamıştır.

Geliştirilen yöntem, çevresel su örneklerinde krom türlemesi için hızlı, düşük maliyetli ve çevre dostu bir analitik yaklaşım sunmaktadır.

ANAHTAR KELİMELER: FAAS, krom, manyetik katı faz ekstraksiyonu, merkezi kompozit dizayn, önderiştirme, Sudan III, türleme

ABSTRACT

INORGANIC CHROMIUM SPECIATION USING SUDAN III MODIFIED MAGNETIC SORBENT

MSC THESIS

ENES ALEGÖZ

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR: PROF. DR. FEYZULLAH TOKAY)

BALIKESİR, JUNE – 2026

The determination of total chromium is inadequate for toxicity assessment due to different roles of its species. Cr(III) is an essential nutrient, however Cr(VI) is classified as a highly toxic carcinogen. Therefore, accurate speciation analysis is crucial for environmental safety and requires sensitive separation and preconcentration techniques due to low concentrations of these species in aqueous matrixes.

In this study, magnetic Fe₃O₄ nanoparticles were synthesized under inert nitrogen atmosphere to prevent oxidation. A magnetic solid phase extraction method was developed, where sorption and elution parameters were optimized using multivariate chemometric approach known as Central Composite Design. The concentration of chromium species was subsequently determined using FAAS.

The characterization results obtained from SEM and FT-IR analyses confirmed successful surface modification of magnetic nanoparticles with Sudan III, providing appropriate structure for adsorption process. Preliminary experiments indicated that at pH 2, Cr(VI) ions were quantitatively retained on magnetic sorbent, allowing for their selective separation from Cr(III) ions which remained in aqueous phase. Significantly, this speciation procedure relied solely on pH-dependent selectivity, thus eliminating requirement for any auxiliary oxidizing or reducing reagents prior to analysis. The optimized method demonstrated high recovery rates and effective preconcentration factor for analysis.

The developed method offers a rapid, cost-effective and eco-friendly analytical approach for chromium speciation in environmental water samples.

KEYWORDS: FAAS, chromium, magnetic solid phase extraction, central composite design, preconcentration, Sudan III, speciation

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
KISALTMA VE SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Türlleme	1
1.2 Krom	2
1.3 Krom Türlmesi	3
1.4 Ayırma ve Önderiştirme Yöntemleri	5
1.4.1 Katı faz ekstraksiyonu.....	6
1.4.2 Manyetik katı faz ekstraksiyonu	9
1.5 Sudan III.....	13
1.6 Kemometri	15
1.6.1 Deneysel dizayn	16
1.6.1.1 Merkezi kompozit dizayn	17
1.7 Gerçekleştirilen Tez Çalışmasının Amacı ve Kapsamı	20
2. MATERYAL VE METOT	22
2.1 Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	22
2.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	23
2.3 Sudan III ile Modifiye Edilmiş Manyetik Nanoparçacıkların Sentezi.....	25
2.4 Manyetik Sorbentin Karakterizasyonu	26
2.5 Krom İyonlarının Ayrılması, Önderiştirilmesi ve Türlmesine Yönelik Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	27
2.5.1 Analit iyonlarının sorpsiyonunda pH etkisinin incelenmesi	27
2.5.2 Analit iyonlarının sorpsiyon ve elüsyonunda etkili parametreler için ön çalışmalar	27
2.5.2.1 Sorbent kütlesi	27
2.5.2.2 Sorpsiyon çalkalama süresi.....	28
2.5.2.3 Elüent çözeltisinin seçimi	28
2.5.2.4 Elüsyon çalkalama süresi	29
2.5.2.5 Örnek hacmi.....	29
2.5.3 Merkezi kompozit dizayn ile deneysel koşulların optimizasyonu	30
2.5.4 Yabancı iyonların girişim etkilerinin incelenmesi	32
2.5.5 Sorbent kapasitesinin belirlenmesi	33
2.5.6 Sorbentin tekrar kullanılabilirliği.....	33
2.5.7 Geliştirilen manyetik katı faz ekstraksiyonu yönteminin validasyonu	33
2.5.7.1 Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerlerinin belirlenmesi.....	33
2.5.7.2 Yöntemin doğruluk ve tekrarlanabilirliğinin değerlendirilmesi	34
2.5.8 Gerçek örnek uygulamaları.....	35
3. BULGULAR	36
3.1 Modifiye Manyetik Sorbentin Karakterizasyonu.....	36
3.1.1 FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi	36

İÇİNDEKİLER(devam)

3.1.2 SEM görüntülerinin değerlendirilmesi	37
3.2 Analit İyonlarının Sorpsiyonunda pH Etkisi.....	37
3.3 SDN3@Fe ₃ O ₄ Kütlesi Etkisinin Belirlenmesi.....	39
3.4 Sorpsiyon Süresinin Etkisinin İncelenmesi	41
3.5 Elüsyon Çözeltilisinin Seçimi	41
3.6 Elüsyon Süresinin Belirlenmesi.....	42
3.7 Örnek Hacminin Belirlenmesi	43
3.7 Merkezi Kompozit Dizayn ile Optimizasyon Deneyleri	45
3.8 Analitlerin Sorpsiyon ve Elüsyonunda Etkili Olan Parametrelerin Yanıt Yüzey Diyagramları	51
3.10 Analitlerin Sorpsiyon ve Elüsyonunda Etkili Olan Parametrelerin Varyans Analizi (ANOVA)	55
3.11 Girişimci İyonların Etkilerinin Belirlenmesi	60
3.12 Sorbent Kapasitesinin Belirlenmesi.....	61
3.13 SDN3@Fe ₃ O ₄ Sorbentinin Tekrar Kullanılabilirliği	62
3.14 Validasyon Çalışmaları.....	62
3.14.1 Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerlerinin belirlenmesi.....	62
3.14.2 Yöntemin doğruluk ve tekrarlanabilirliğinin değerlendirilmesi	63
3.14 Gerçek Örnek Uygulamaları	65
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	67
5. KAYNAKLAR.....	73
6. ÖZGEÇMİŞ	84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: SPE şematik gösterimi	7
Şekil 1.2: MSPE şematik gösterimi	10
Şekil 1.3: Sudan III	14
Şekil 1.4: Sudan III'ün kimyasal yapısı	14
Şekil 1.5: Kemometrinin uygulama alanları	16
Şekil 1.6: a) İki faktörlü dizayn, b) Üç faktörlü dizayn	18
Şekil 2.1: Farklı C ₂ H ₂ /Hava oranlarında 5 mg/L Cr çözeltisine ait FAAS sinyal değişimi	23
Şekil 2.2: Sorbent sentezinde kullanılan inert sentez ortamı	26
Şekil 3.1: Yalın Fe ₃ O ₄ , SDN3@Fe ₃ O ₄ ve Sudan III için elde edilen FT-IR spektrumları .	36
Şekil 3.2: a) Yalın Fe ₃ O ₄ , b) SDN3@Fe ₃ O ₄ için elde edilen SEM görüntüleri.....	37
Şekil 3.3: Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonunda pH etkisi.....	38
Şekil 3.4: Sorbent miktarı değişimine karşı % sorpsiyon verimi.....	40
Şekil 3.5: Süreye karşı % sorpsiyon verimi	41
Şekil 3.6: Elüsyon çözeltilerine ait % elüsyon verimleri	42
Şekil 3.7: Çeşitli sürelerdeki % elüsyon verimleri.....	43
Şekil 3.8: Cr(VI) ve toplam Cr'nin önderiştirilmesinde örnek hacminin etkisi.....	44
Şekil 3.9: Cr(VI) analitinin sorpsiyonunda etkili parametrelerin birbirleriyle ikili ilişkisi a) sorbent kütlesi ile sorpsiyon süresi arasındaki ilişki b) sorbent kütlesi ile örnek hacmi arasındaki ilişki c) sorpsiyon süresi ile örnek hacmi arasındaki ilişki	52
Şekil 3.10: Toplam Cr sorpsiyonunda etkili parametrelerin birbirleriyle ikili ilişkisi a) sorbent kütlesi ile sorpsiyon süresi arasındaki ilişki b) sorbent kütlesi ile örnek hacmi arasındaki ilişki c) sorpsiyon süresi ile örnek hacmi arasındaki ilişki	53
Şekil 3.11: Cr(VI) analitinin elüsyonunda etkili parametrelerin birbirleriyle ikili ilişkisi a) elüent hacmi ile elüent derişimi arasındaki ilişki b) elüent hacmi ile elüsyon süresi arasındaki ilişki c) elüent derişimi ile elüsyon süresi arasındaki ilişki	54
Şekil 3.12: Toplam Cr elüsyonunda etkili parametrelerin birbirleriyle ikili ilişkisi a) elüent hacmi ile elüent derişimi arasındaki ilişki b) elüent hacmi ile elüsyon süresi arasındaki ilişki c) elüent derişimi ile elüsyon süresi arasındaki ilişki	55
Şekil 3.13: SDN3@Fe ₃ O ₄ sorbentinin ardışık sorpsiyon/elüsyon döngülerindeki % geri kazanım değerleri	62
Şekil 4.1: Geliştirilen MSPE yönteminin şematik uygulama prosedürü.....	70

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: MSPE kullanılarak gerçekleştirilen çeşitli Cr türlene çalışmalarının karşılaştırmalı özeti.....	13
Tablo 1.2: Üç faktörlü MKD'de α değerlerinin hesaplanması	18
Tablo 1.3: Optimizasyon için kullanılacak üç faktörlü deney dizaynı	19
Tablo 2.1: Deneyde kullanılan cihaz listesi	22
Tablo 2.2: FAAS optimum çalışma koşulları	23
Tablo 2.3: Sentez, pH ayarlaması ve elüsyon işlemlerinde kullanılan kimyasallar	24
Tablo 2.4: Türlene analizinde standart olarak kullanılan krom tuzları	24
Tablo 2.5: Yabancı iyon çalışmasında kullanılan tuzlar	25
Tablo 2.6: Optimizasyonu gerçekleştirilen parametreler ve seviye değerleri	31
Tablo 2.7: Sorpsiyon parametrelerine ait deney dizaynı	31
Tablo 2.8: Elüsyon parametrelerine ait deney dizaynı	32
Tablo 3.1: Cr(VI) ve toplam Cr analitlerine ait önderiştirme katsayıları	45
Tablo 3.2: Cr(VI)'nın sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu	46
Tablo 3.3: Cr(VI) iyonlarının sorpsiyon ve elüsyon işlemleri için elde edilen y denklemleri ve türevleri.....	47
Tablo 3.4: Cr(VI) analitinin sorpsiyon ve elüsyon parametrelerine ait deneysel koşullar	48
Tablo 3.5: Toplam Cr iyonlarının sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu	49
Tablo 3.6: Toplam Cr iyonlarının sorpsiyon ve elüsyon işlemleri için elde edilen y denklemleri ve türevleri.....	50
Tablo 3.7: Toplam Cr analitlerinin sorpsiyon ve elüsyon parametrelerine ait deneysel koşullar	51
Tablo 3.8: Cr(VI) ve toplam Cr iyonlarının sorpsiyon ve elüsyon işlemleri için belirlenen optimum çalışma koşulları.....	51
Tablo 3.9: Sorpsiyon parametreleri için ANOVA tablosu	57
Tablo 3.10: Elüsyon parametreleri için ANOVA tablosu	59
Tablo 3.11: Cr iyonlarının sorpsiyonuna girişimci iyonların etkisi.....	60
Tablo 3.12: SDN3@Fe ₃ O ₄ sorbentinin iyon tutma kapasitesi.....	61
Tablo 3.13: Geliştirilen yönteme ait LOD ve LOQ değerleri.....	63
Tablo 3.14: Standart çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen doğruluk ve gün içi tekrarlanabilirlik çalışması sonuçları.....	63
Tablo 3.15: Standart çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen günler arası tekrarlanabilirlik çalışması sonuçları.....	64
Tablo 3.16: SRM analizi sonuçları	64
Tablo 3.17: Gerçek örnek uygulamalarına ait sonuçlar.....	65

KISALTMA VE SEMBOL LİSTESİ

ANOVA	: Varyans Analizi
ETAAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
GFAAS	: Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Tayin Sınırı
MKD	: Merkezi Kompozit Dizayn
MSPE	: Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu
RSM	: Yanıt Yüzey Metodolojisi
SDN3@Fe₃O₄	: Sudan III ile Modifiye Edilmiş Manyetit Sorbent
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SERS	: Yüzey Güçlendirilmiş Raman Spektroskopisi
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Difraktometresi

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimin ilk yıllarından yüksek lisans eğitimimin sonuna kadar geçen süreçte, yalnızca bir tez danışmanı değil, ihtiyaç duyduğum her an kapısını çalabildiğim, akademik hayatımda olduğu kadar hayatın diğer alanlarında da desteğini ve yol göstericiliğini hissettiğim, karşılaştığım zorluklarda bana her zaman güven, bilgi ve tecrübelerini büyük bir içtenlikle paylaşan, çalışma disiplini ve bilimsel bakış açısını kazanmamda çok büyük emeği olan ve öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum kıymetli hocam Prof. Dr. Feyzullah TOKAY'a çok teşekkür ederim.

Bana analitik kimyayı öğretip sevdiren, bilgi, birikim ve deneyimleriyle her zaman yol gösteren, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca akademik gelişimime önemli katkılar sağlayan, bilim sevgisini ve araştırma kültürünü aşılayan değerli hocam Prof. Dr. Sema BAĞDAT'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvara girdiğim ilk günden bu yana birlikte çalıştığım, yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen ekip arkadaşlarıma; tez sürecinin zorluklarını, heyecanını ve stresini birlikte paylaştığımız, destekleri ve dostluklarıyla bu uzun yolculuğu benim için daha anlamlı ve keyifli hale getiren değerli arkadaşlarım Cemre YILDIZ ve Şeyma ÇAM'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca aldığım her kararda yanımda olan, sevgi ve destekleriyle bana güç veren, bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, bana duydukları güvenle her zaman yanımda olan başta annem Döndü ALEGÖZ'e, hayatım boyunca varlığını ve sevgisini her zaman hissettiğim rahmetli babam Ahmet ALEGÖZ'e, değerli ablalarım Şehnaz ÇALIŞKAN ile Fatma ALEGÖZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın gerçekleştirilmesine sağladığı maddi katkılardan dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Balıkesir, 2026

Enes ALEGÖZ

1. GİRİŞ

Su ve çevresel örneklerde ağır metal derişimlerinin doğru ve kesin olarak belirlenmesi, su kaynaklarının kalitesinin değerdendirilmesi ve güvenli kullanımının sağlanması açısından büyük önem taşımaktadır. Ağır metaller genellikle yüksek atom kütesine ve yoğunluğa sahip elementler olup, biyolojik sistemlerde birikme eğilimi gösterirler. Bu elementlerin bir kısmı eser düzeylerde canlı metabolizması için gerekli olmasına karşın, bir kısmı da yüksek derişimlerde toksik etkilere neden olurlar.

Çevresel kirliliklerin izlenmesine yönelik yapılan analizler incelendiğinde, genellikle elementlerin toplam derişimlerinin belirlenmesine odaklanıldığı görülmektedir. Ancak bir elementin biyoyararlılığı veya toksisitesi, o elementin yükseltgenme basamağı ile doğrudan ilişkilidir. Örneğin $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$, $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ veya $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ /organik Sn^{2+} bileşikleri gibi farklı türlerin toksik özellikleri belirgin biçimde değişiklik göstermektedir. Bu nedenle, elementlerin fizyolojik işlevlerinin değerdendirilmesi veya toksik etkilerinin incelenebilmesi amacıyla türleme (speciation) analizleri, çevresel kirliliklerin izlenmesi ve gıda örneklerinde biyoyararlılık çalışmalarında önemli bir analitik yaklaşım olarak kullanılmaktadır. Günümüzde türleme analizleri çevre, gıda, biyoloji ve tıp gibi farklı alanlarda elementlerin biyoyararlılıklarının ve toksisitelerinin anlaşılmasına yönelik çalışmalarda yaygın biçimde uygulanmaktadır (Yan et al., 2023; Pechancová et al., 2019; Pyrzynska, 2022).

1.1 Türleme

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'a göre türleme, bir elementin bir matriks içerisindeki tanımlanmış kimyasal türlerinin (izotopik bileşim, yükseltgenme basamağı, kompleks veya moleküler yapı) dağılımını belirtmektedir. Türleme ile ilişkili ancak ondan kavramsal olarak farklı bir yaklaşım olan fraksiyonlama (fractionation) ise bir numunedeki analitin veya analitlerin fiziksel (boyut, çözünürlük gibi) veya kimyasal (bağ, reaktivite gibi) özelliklerine göre sınıflandırılmasıdır (Templeton et al., 2000).

Türleme analizleri, toplam tayinlerin gerçekleştirildiği analizlere kıyasla yüksek maliyetli olmakla birlikte son yıllarda daha önemli hale gelmiştir. Bu analizler, toplam element içeriklerinin belirlenmesinin yanı sıra elementin farklı formlarına ait derişimlerin de tayin edilmesini sağlamaktadır. Elementlere ait türlerin farklı kimyasal ve biyolojik aktiviteleri sebebiyle türleme analizlerinde elde edilen veriler, klinik analizlerde, eczacılıkta ve gıda

sektöründe, biyoyararlılık ve toksisite değerlendirmelerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Chung, 2024; Milačić and Ščančar, 2020).

1.2 Krom

Ağır metaller arasında yer alan krom (Cr) elementinin toksik etkilerinin yanında biyobozunur olmaması ve biyobirikim eğilimi göstermesi, çevresel açıdan önemli bir risk oluşturmaktadır. Krom, doğada en çok bulunan elementler arasında 7. sırada yer almakta olup, insan faaliyetleri sonucunda su ve topraktaki Cr kirliliğinde son yıllarda ciddi artışlar gözlenmektedir (Mondal et al., 2021).

Cr elementi doğada yaygın olarak bulunan ve genellikle +3 ile +6 yükseltgenme basamaklarında kararlı bileşikler oluşturan bir geçiş metalidir. Farklı yükseltgenme basamağına sahip bu iki Cr türü arasında kimyasal özellikler, biyolojik etkiler ve toksisite açısından önemli farklılıklar bulunmaktadır. Cr(III) genellikle canlı organizmalar için eser düzeylerde gerekli bir element olarak kabul edilmekle birlikte karbonhidrat, lipid ve protein metabolizmasında önemli rol oynamaktadır. Buna karşın Cr(VI) son derece toksik, mutajenik ve kanserojen bir türdür. Cr(VI) bileşikleri genellikle kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) anyonları şeklinde bulunur ve yüksek oksidasyon potansiyeli nedeniyle canlı organizmalarda ciddi zararlara yol açabilmektedir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA), +6 yükseltgenme basamağına sahip krom türünü canlı organizmalar için birincil kimyasal zehir ve tehdit olarak tanımlamıştır. Ayrıca Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC), Cr(VI) bileşiklerini insanlar için Grup 1 karsinojenleri arasında sınıflandırmıştır (Sel et al., 2018; IARC Monographs, 2024; Yang et al., 2024; Environmental Protection Agency, 2024).

Cr(VI)'nın çevreye salınımı başlıca elektrokaplama, paslanmaz çelik üretimi, boya, deri tabaklama, metal kaplama, pigment ve tekstil sanayileri gibi endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Bu tür endüstriyel atıkların uygun şekilde arıtılmaması, Cr(VI)'nın sulara ve topraklara geçmesine, dolayısıyla çevre ve insan sağlığı açısından ciddi riskler oluşmasına neden olmaktadır. Buna karşın Cr(III), doğada genellikle düşük çözünürlüklü hidroksit ve oksit formlarında bulunur ve biyolojik zararlılığı Cr(VI)'ya göre oldukça düşüktür. Ancak çevresel koşullar (pH, indirgenme/yükseltgenme potansiyeli, organik madde içeriği vb.) altında bu iki tür arasında indirgenme/yükseltgenme dönüşümü gerçekleşebilmektedir. Bu nedenle çevresel örneklerde toplam krom miktarının belirlenmesi

tek başına yeterli olmayıp, Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin ayrı ayrı tayini kritik öneme sahiptir (Zhang et al., 2022; Sharma et al., 2022; Losi et al., 1994; Filik ve Avan, 2019).

1.3 Krom Türlemesi

Literatürde, inorganik krom türlerinin tayinine yönelik çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen, analitik kimya alanında daha seçici, duyarlı, hızlı ve çevre dostu türleme yöntemlerinin geliştirilmesi amacıyla araştırmaların yoğun olarak sürdürüldüğü görülmektedir.

Khoshmaram and Mohammadi (2021) tarafından Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin belirlenmesine yönelik geliştirilen sıvı-sıvı ekstraksiyonu temelli yöntemde, analit tayini kolorimetrik olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, Cr(VI) iyonları asidik ortamda 1,5-difenilkarbazid ile kompleksleştirildikten sonra kloroform fazına ekstre edilmiştir. Yöntemin geliştirilmesi aşamasında, ekstraksiyon verimini etkileyen çözgen türü ve hacmi, kompleksleştirici reaktif miktarı, yüzey aktif madde derişimi ve asit derişimi gibi parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Türleme amacıyla Cr(III) iyonları yükseltgenerek Cr(VI) formuna dönüştürülmüş ve toplam krom derişimi belirlenmiştir. Daha sonra toplam Cr derişiminden Cr(VI) derişimi farkı alınarak Cr(III) miktarı hesaplanmıştır. Çalışmada, Cr(VI) için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 0,9 µg/L ve 3 µg/L olarak rapor edilmiştir. Geliştirilen yöntemin farklı su ve atık su örneklerine uygulanması sonucunda tatmin edici geri kazanım değerlerinin elde edildiği bildirilmiştir.

Gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, inorganik krom türlemesi için GFAAS ile doğrudan daldırmalı çift damla mikroekstraksiyonuna (DIDME) dayalı yeni bir ayırma ve önderiştirme yöntemi geliştirilmiştir. Yöntem, mikro enjektörler kullanılarak Cr(III)'ün 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazol-5-on ve Cr(VI)'nın dietilditiyokarbamat çözeltilerine eş zamanlı ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Çalışmada, hedef türlerin ayrılması ve önderiştirilmesini etkileyen bazı parametreler için uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında bu yöntemin LOD değerleri Cr(III) ve Cr(VI) için sırasıyla 1,1 ng/L ve 1,4 ng/L olarak hesaplanmıştır. Bu yöntem çevresel su örneklerinde ve sertifikalı referans malzemelerde Cr(III) ve Cr(VI)'nın ayrılması, önderiştirilmesi ve türlemesi için uygulanmış ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir (Yan et al., 2023).

Wang et al., (2020) tarafından raporlanan bir çalışmada, sıvı mikroekstraksiyon yöntemi Yüzey Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) tekniği ile bir araya getirilerek gıda ve çevre örneklerinde inorganik krom türlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Burada krom analiti klorokromat anyonu $[\text{CrO}_3\text{Cl}]^-$ olarak katyonik rodamin 6G boyası ile asidik ortamda kompleksleştirilmiş ve metanol-kloroform fazına ekstrakte edilmiştir. Daha sonra ekstrakte edilen faz nano-çiçek şeklindeki gümüş nanoparçacık tabakasının yüzeyinde biriktirilmiş ve SERS yanıtı 1505 cm^{-1} 'de ölçülmüştür. Analitik yöntem, optimize edilmiş deneysel koşullar altında $0,03\text{ }\mu\text{g/L}$ 'lik bir gözlenebilme sınırı ve %94,7-104,2 arasında geri kazanım değerleri göstermiştir.

Tokalioğlu et al., (2023) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, yeni bir sülfonamid bazlı polimerik sorbent hazırlanmış ve hazırlanan bu sorbent Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR), Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (FESEM-EDX), X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) ve zeta potansiyeli ölçüm cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan bu sorbent, dispersif katı faz mikro ekstraksiyonu (D-SP μ E) yöntemiyle çeşitli su örneklerinde ve marul ekstraktlarında krom önderiştirilmesi için ilk kez kullanılmıştır. Çalışmada analit tayini FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Elüsyon işlemi $5\text{ mL } 2\text{ mol/L HNO}_3$ çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) geri kazanımını etkileyen pH, temas süreleri, elüsyon koşulları, numune hacmi, yabancı iyonlar ve adsorpsiyon kapasitesi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimum koşullar göz önüne alındığında LOD değeri $2,9\text{ }\mu\text{g/L}$ olarak tespit edilmiştir. Yöntemin önderiştirme faktörü 8 olarak bulunmuş ve %90-100 aralığında geri kazanım değerlerine ulaşılmıştır.

Krom türlemesi için yapılan başka bir çalışmada, çeşitli su numunelerinde Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin belirlenmesi amacıyla, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) ile birlikte katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve doğrudan ultrasonik çamur örnekleme (direct ultrasonic slurry sampling) yöntemini birleştiren yeni bir analitik uygulama geliştirilmiştir. Çalışmada sorbent materyal olarak nano boyutlu zirkonyum dioksit (ZrO_2) kullanılmıştır. Cr(VI) ve Cr(III) türleri sırasıyla pH 2,5 ve pH 8,0 koşullarında önderiştirilmiştir. Geliştirilen yöntem elüsyon basamağına ihtiyaç duymaması sayesinde çevre dostu bir uygulama sunmaktadır. Optimum koşullar altında yöntemin gözlenebilme sınırı Cr(VI) için $0,27\text{ }\mu\text{g/L}$, Cr(III) için $0,48\text{ }\mu\text{g/L}$ olarak tespit edilmiştir. Yöntemin önderiştirme faktörünün 25 olduğu ve %91,3-109,2 aralığında geri kazanım değerlerine sahip olduğu raporlanmıştır.

Geliştirilen yöntem, sertifikalı referans madde ve çeşitli su örneklerine başarıyla uygulanmıştır (Procházková et al., 2019).

Cui et al., (2014) tarafından çevresel su örneklerinde Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin belirlenmesi amacıyla, kitosan modifiyeli manyetik nanoparçacıklar kullanılarak manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) yöntemi kullanılmıştır. Analitlerin tayini İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Cr(III)'ün pH 9'da, toplam kromun ise pH 6'da yüksek verimle sorbent yüzeyine tutunduğu belirlenmiştir. Optimum koşullarda yöntemin önderiştirme faktörünün 100 olduğu, Cr(III) ve toplam krom için LOD değerlerinin sırasıyla 0,02 ng/mL ve 0,03 ng/mL olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca geliştirilen yöntem, gerçek su örnekleri ve sertifikalı referans madde üzerinde başarıyla uygulanmış ve sonuçların sertifikalı değerlerle uyumlu olduğu belirtilmiştir.

Zhu et al., (2019) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, karboksil grubu ile fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli silika (CFMS), SPE amacıyla ilk kez kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemde hedef analitlerin tayini ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir. Raporlanan çalışmada Cr(VI)'nın pH 1,0–9,0 aralığında sorbe edilemediği, buna karşılık Cr(III)'ün pH 5,0–9,0 aralığında kantitatif olarak sorbent yüzeyine tutunduğu belirlenmiştir. Optimum deneysel koşullarda CFMS'nin Cr(III) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 57,67 mg/g, önderiştirme faktörü 25 ve LOD ise 0,02 µg/ L olarak rapor edilmiştir. Geliştirilen yöntem yağmur, göl ve nehir suyu örneklerine başarıyla uygulanmış olup %91,9-102,0 aralığında geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

1.4 Ayırma ve Önderiştirme Yöntemleri

Literatürde rapor edilen çalışmalar incelendiğinde, çeşitli su ve gıda örneklerinde krom türlemesine yönelik çok sayıda çalışmanın gerçekleştirildiği görülmektedir. Bu çalışmalarda filtreleme, süzme, kurutma, mikrodalga destekli çözünürleştirme, çözücü ekstraksiyonu gibi yöntemler uygulanmış, ardından analitlerin tayini çoğunlukla FAAS, GFAAS, ICP-OES ve ICP-MS teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. İncelenen bu yöntemlerde çok basamaklı örnek hazırlama gerekliliği, zaman alıcı olması, yüksek miktarda kimyasal ihtiyacı ve matriks girişimlerine açık olması gibi bazı dezavantajlar içerdiği görülmektedir. Bu sebeple türleme ve önderiştirme çalışmalarında, belirtilen dezavantajların üstesinden gelinmesi amacıyla hızlı, seçici ve düşük maliyetli örnek hazırlama yaklaşımlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Literatürde, Cr türlerinin ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla katı faz ekstraksiyonu (Solid Phase Extraction, SPE), sıvı-sıvı ekstraksiyonu (Liquid-Liquid Extraction, LLE), çöktürme ve birlikte çöktürme (precipitation & coprecipitation), yüzdürme (flotasyon), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Cloud Point Extraction, CPE) ve elektrobiriktirme (electrodeposition) gibi çeşitli yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir. SPE yönteminin, yüksek ayırma verimi, kullanım kolaylığı ve düşük çözücü tüketimi gibi avantajları nedeniyle diğer ayırma ve önderiştirme yöntemlerine kıyasla daha yaygın olarak tercih edildiği bilinmektedir (Faiz et al., 2024; Sapyen et al., 2024; Türker, 2016; Yilmaz and Soylak, 2016).

1.4.1 Katı faz ekstraksiyonu

Eser düzeydeki analitlerin karmaşık matrikslerde tayini, analitik kimyanın en zorlayıcı problemlerinden birini oluşturmaktadır. Analit derişimlerinin cihaz tayin sınırlarının altına düşmesi veya matriks bileşenlerinin ölçümü engellemesi durumlarında, kullanılan analitik teknik çoğu zaman gerekli duyarlılık ve seçiciliği sağlayamamaktadır. Ayırma ve önderiştirme, hedef analitlerin örnek matriksinden kaynaklanan girişimci bileşenlerden ayrılmasını ve daha küçük bir hacimde yeni bir çözücü ortamına aktarılmasını ifade etmektedir. Bu sayede, ölçümlerde sinyal/gürültü (S/N) oranı artmakta ve yöntemin genel analitik performansı iyileşmektedir (Rossi et al., 2017; Tokay et al., 2021).

Katı faz ekstraksiyonu, analitik kimya uygulamalarında örnek hazırlama amacıyla yaygın olarak kullanılan ayırma ve önderiştirme yöntemleri arasında yer almaktadır (Duran et al., 2009; Tokay and Bağdat, 2022). Bu yöntem, analitler ile katı destek materyali arasındaki seçici etkileşimlere dayanarak, etkin ayırma ve önderiştirme olanağı sunmaktadır. SPE yöntemlerinin geniş uygulama alanı, kullanılan katı fazların çeşitli şelatlaştırıcı reaktiflerle modifiye edilebilmesi, farklı uygulama formatlarının (kolon, kartuş, disk vb.) bulunması ve modern analitik cihazlarla entegre edilerek kullanılabilme esnekliğinden kaynaklanmaktadır (Camel, 2003).

Sorbent temelli ayırma ve önderiştirme yöntemleri, matriks girişimlerinin uzaklaştırılması ve ardından uygun bir çözelti kullanılarak analitlerin geri kazanımını sağlayan sistematik bir iş akışına dayanmaktadır. Bu süreç, farklı uygulama formatlarına da uyarlanabilen beş temel basamaktan oluşmaktadır (Afonso-Olivares et al., 2017; Camel, 2003; Chen et al., 2019). Bu basamaklar;

1. *Katı Fazın Şartlandırılması*: Analit-sorbent arasındaki etkileşimin en üst düzeye çıkarmak için sorbent fonksiyonel gruplarının uygun çözücülerle hazır hale getirilmesi ve olası safsızlıkların yüzeyden uzaklaştırılması adımdır.

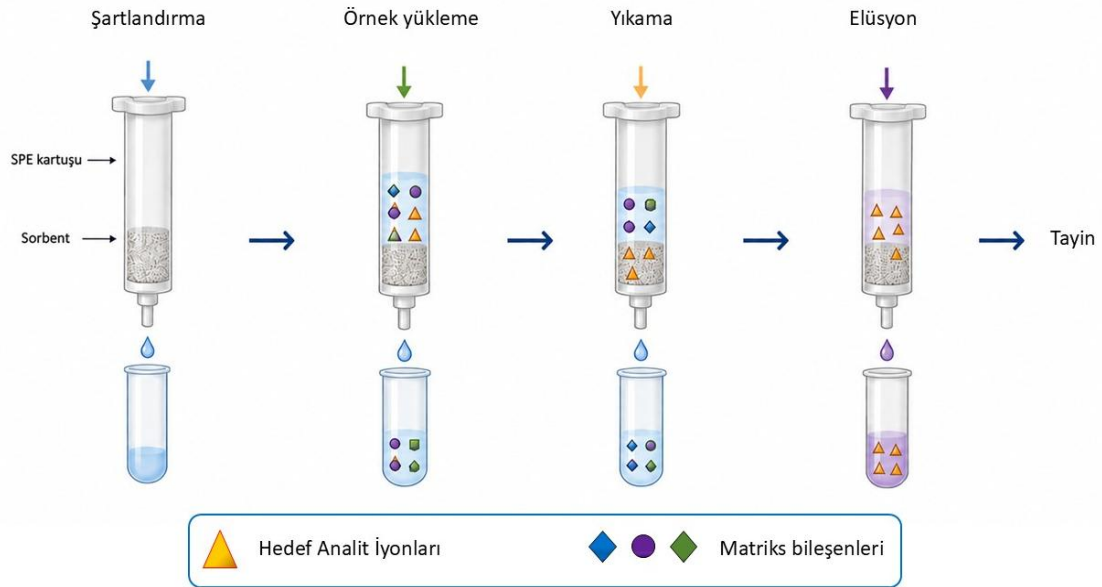
2. *Yükleme*: Örnek çözeltisi, hedef analitlerin sorbent yüzeyinde tutunmasını sağlamak amacıyla sorbent ile muamele edilir. Paketlenmiş sorbentlerin kullanıldığı uygulamalarda çözelti akışı, yerçekimi, vakum veya basınç altında sağlanırken; dağıtıcı (dispersive) SPE uygulamalarında sorbent örnekle birlikte doğrudan karıştırılmaktadır.

3. *Yıkama*: Yıkama basamağında, analitler katı faz üzerinde tutulurken, matriks bileşenleri ve sorbent ile zayıf etkileşen girişimciler uzaklaştırılmaktadır.

4. *Elüsyon*: Katı faz yüzeyine tutunmuş analitlerin, organik çözügen veya bir çözelti kullanılarak yıkama ile sorbent yüzeyinden sıyrılması adımdır. Düşük hacimli elüent kullanılarak gerçekleştirilen elüsyon işlemi, örnek hacmine bağlı olmakla birlikte yüksek önderiştirme faktörü sağlamaktadır.

5. *Tayin*: Elüat içerisindeki analitlerin uygun bir teknik ile belirlenmesi işlemidir.

SPE yöntemine ait şematik gösterim Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1: SPE şematik gösterimi

Son yirmi yıl içerisinde malzeme bilimi alanındaki gelişmeler, kimyasal analizler açısından oldukça önemli olan daha az enerji, düşük kimyasal sarfiyatı ve düşük maliyetli minyatürizasyon ve otomasyon uygulamalarını öne çıkarmıştır. Karbon nanoyapılar,

moleküler baskılanmış polimerler ve manyetik nanopartiküller gibi yeni nesil sorbent materyallerin geliştirilmesi, SPE uygulamalarının seçicilik ve etkinliğini artırmıştır (Dong et al., 2020; Jano et al., 2025; Martins et al., 2020). Bununla birlikte, artan çevresel farkındalık doğrultusunda; çözücü tüketimini azaltan, atık oluşumunu minimize eden ve sürdürülebilir malzemelerin kullanımını teşvik eden daha çevreci örnek hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır (Ma et al., 2023; Yuvali et al., 2020).

Ayırma ve önderiştirme yöntemlerinin performansı, kullanılan sorbent materyalin özelliklerine doğrudan bağlıdır. Sorbent seçimi; analitin tutunma mekanizması, seçicilik, kapasite ve analitik tekniklerle uyumluluk gibi parametreleri doğrudan etkilemektedir. Modern analitik kimyada farklı uygulamalara yönelik çeşitli sorbent materyaller kullanılmaktadır. Bu amaçla; aktif karbon, karbon nanotüp (CNT), çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), grafen, fullerenerler, metal-organik çerçeveler (MOFs), moleküler baskılanmış polimerler (MIPs), kriyojeller, iyon değiştirici reçineler, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ve manyetik nanoparçacıklar gibi çeşitli sorbentler, organik ve inorganik analitlerin ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. Bu sorbentler; geniş yüzey alanı, fonksiyonel gruplarla kolay modifiye edilebilirlik, mekanik dayanıklılık ve hedef analite özgü bağlanma noktaları sunma gibi özellikleriyle öne çıkmaktadır. İncelenen bu çalışmalarda, katı faz olarak kullanılan materyallerin doğrudan (mevcut yüzey fonksiyonel gruplarının analit etkileşimi için yeterli görüldüğü durumlarda) veya şelatlaştırıcı bir reaktif ile modifiye edilerek kullanıldığı görülmektedir (Felli et al., 2026; Giakisikli and Anthemidis, 2013; Izadpanah et al., 2024; Jagirani et al., 2025; Kaykhai et al., 2024; Sengane et al., 2025; Shakerian et al., 2016; Yilmaz et al., 2020).

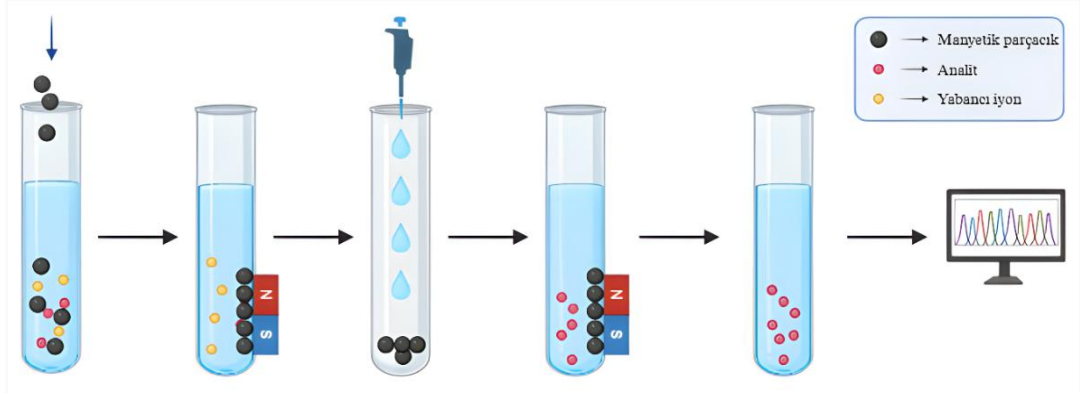
Düşük analit derişimi, organik ve inorganik analit çeşitliliği ve analizi gerçekleştirilecek örneklerin karmaşık matriks yapıları, kapasitesi artırılmış, mekanik dayanıklılığı ve seçiciliği yüksek yeni sorbent materyallerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Gerçekleştirilen literatür taraması, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip analitler için karmaşık matrikslerden etkin biçimde ayrılması ve önderiştirilmesine yönelik yeni sorbentlerin tasarlanması odaklı çalışmaların süreklilik gösterdiğini kanıtlamaktadır.

Kartuş ve kolon temelli SPE uygulamalarında, numunenin kolondan geçirilmesi, yıkama ve elüsyon basamaklarının ardışık olarak yürütülmesi akış hızlarına bağlı olarak analiz süresini

uzatabilmekte; koşullandırma ve elüsyon aşamalarında kullanılan çözücü hacimleri ise yöntemin maliyetini artırırken, oluşan atıklar çevresel açıdan olumsuzluklar oluşturabilmektedir. Özellikle partikül içeren veya yüksek viskoziteli matrislerde kolon tıkanması, akış hızının düşmesi ve basınç artışı gibi sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Ayrıca, paketlenmiş sorbentlerin kullanıldığı uygulamalarda, analit-sorbent temasının akış hızına bağlı gerçekleşmesi, temas kinetiğini sınırlayabilmektedir. Bahsedilen sınırlamalar doğrultusunda, çözücü tüketiminin azaltılması, örnek ve elüent hacimlerinin düşürülmesi, etkili sorpsiyon için yüzey alanı geniş nanomalzemelerin kullanımı ve analiz süresinin kısaltılması hedefleri, katı faz ekstraksiyonunda minyatürizasyon yaklaşımının geliştirilmesine zemin hazırlamıştır (Jano et al., 2025; Płotka-Wasyłka et al., 2023).

1.4.2 Manyetik katı faz ekstraksiyonu

MSPE, dağıtıcı katı-sıvı ekstraksiyonu prensibini temel alarak minyatürizasyon gereksinimlerini etkin biçimde karşılayan bir uygulama formatı sunmaktadır. “Manyetik katı faz ekstraksiyonu” terimi, analitik kimya alanında ilk kez safranin-O ve kristal viyole analitlerinin ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmada kullanılmıştır (Safarikova and Safarik, 1999). Manyetik parçacıkların örnek çözeltisi içerisinde homojen olarak dağılması, analit ile sorbent arasında maksimum temas yüzeyi oluşturarak, örnek çözeltisinden sorbent yüzeyine kütle transferini hızlandırmakta ve ekstraksiyon verimini artırmaktadır. Ardından uygulanan harici manyetik alan sayesinde, manyetik parçacıkların ortamdan hızlı ve kolay ayrılması mümkün olmakta, böylece filtrasyon ve santrifüj gibi zaman alıcı faz ayırma basamakları ortadan kaldırılmaktadır (Şekil 1.2). Uygulamanın bu avantajları, daha düşük örnek ve elüent hacimleri ile çalışma olanağı sağlarken, işlem basamaklarının sadeleşmesine ve toplam analiz süresinin kısılmasına katkı sunmaktadır. Bu durum, manyetik katı faz ekstraksiyonu uygulamalarına yönelik ilgiyi artırmaktadır (Herrero-Latorre et al., 2015).



Şekil 1.2: MSPE şematik gösterimi

Manyetik nanoparçacıklar, yüksek yüzey alanları ve fonksiyonel gruplarla kolay modifiye edilebilme özellikleri sayesinde, ayırma ve önderiştirme uygulamalarında önemli avantajlar sunmaktadır (Behrens and Appel, 2016; Giakisikli and Anthemidis, 2013; Yılmaz et al., 2024). Yüzeylerinin donör atom(lar) içeren çeşitli şelatlaştırıcı reaktiflerle modifiye edilebilmesi, seçiciliğin artırılmasını mümkün kılmaktadır (Chen et al., 2011; Zhao et al., 2016).

Manyetik sorbentler, biyoteknoloji ve tıp alanlarında hücrelerin ayrılması ile protein, enzim ve peptitlerin izolasyonu amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, manyetik partiküllerin eser metal iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi için gerçekleştirilen uygulamalarda da artan biçimde kullanıldığı görülmektedir. Özellikle mikro ve nano boyutlu manyetik partiküller kullanılarak farklı örnek türlerinde metal iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi ardından uygun bir teknik ile tayinine yönelik yöntemler raporlanmıştır.

Mirabi et al., (2015) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, ditiyooksamid ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 sorbenti, bakır iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Hazırlanan sorbentin morfolojik özellikleri Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntülemeleri ile incelenmiştir. Hedef analit iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi üzerinde etkili olan sorbent miktarı, elüent türü ve derişimi ile modifikasyonda kullanılan ligand miktarı gibi parametrelerin optimize edilmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Geliştirilen yöntemde, analit tayini için FAAS kullanılmış ve gözlenebilme sınırı 0,2 ng/mL, tekrarlanabilirlik (BSS, %) %1,8 ve

önderiştirme faktörü 100 olarak belirlenmiş ve çeşitli doğal su örnekleri için %94,3-104,3 aralığında geri kazanımlar elde edilmiştir.

Meyve ve meyve suyu örneklerinde organofosforlu pestisitlerin tayini amacıyla, manyetik imidazolyum bazlı poli(iyonik sıvı) ile modifiye edilmiş homoiyonik montmorillonit ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ImPIL@MMT}$) sorbenti kullanılarak MSPE ve Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) tekniğinin birlikte kullanıldığı yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemin 0,500–500 ng/g aralığında doğrusallık gösterdiği, düşük LOD ve LOQ değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Yöntemde, hedef analitler için 75–412 arasında değişen önderiştirme faktörleri ve %69,0–111,9 aralığında geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Yöntem gerçek örneklerle başarıyla uygulanmış ve bazı meyve ile meyve suyu örneklerinde pestisit kalıntıları tespit edilmiştir (Noorhisham et al., 2026).

Ruj örneklerinde sülfapiridin (SPY) ve sülfametazin (SMT) antibiyotiklerinin tayini amacıyla, silanize serin modifiyeli karbon noktaları (Sil-Ser-OCDs) kullanılarak manyetik dispersif katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Hedef analitlerin tayini HPLC ile ayrılması sonrasında UV dedektör ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sorbent miktarı, ekstraksiyon süresi ve pH gibi parametreler optimize edilmiş ve optimum koşullar sırasıyla 72 mg sorbent, 4,5 dakika ekstraksiyon süresi ve pH 6,0 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemde SPY ve SMT için %88,0–93,4 aralığında % geri kazanım değerleri elde edilmiş, gün içi ve günler arası bağıl standart sapma değerlerinin ise sırasıyla %4,2 ve %5,4'ün altında olduğu rapor edilmiştir. Sonuç olarak yöntemin yüksek doğruluk ve kesinliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Dai et al., 2025).

Krom türlemesi kapsamında yapılan çalışmalar incelendiğinde, Faiz et al. (2024) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, çift fonksiyonlu manyetik bir malzeme sentezlemiştir. FT-IR ve X-Işını Difraktometresi (XRD) kullanılarak karakterize edilen sorbent, inorganik krom türlerinin ayrılması ve önderiştirilmesi için kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemde analit tayini ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon ve elüsyon üzerinde etkili olan çeşitli parametrelerin optimize edildiği çalışmada önderiştirme faktörü 15 olarak belirlenmiştir. Cr(III) ve Cr(VI)'nın LOD değerleri sırasıyla 0,009 $\mu\text{g/L}$ ve 0,008 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemde, krom türlemesinin herhangi bir yükseltgenme veya indirgenme olmadan sadece pH'a bağlı olarak gerçekleştirilebilmesi, yöntemi öne çıkarmaktadır.

İnorganik Cr türlemesinin gerçekleştirildiği benzer başka bir çalışmada, manyetik nanokompozit malzeme kullanılarak Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının önderiştirilmesi ve türlemesi hedeflenmiştir. Çalışmada, nikel ferrit tabanlı yeni bir manyetik sorbent hazırlanmış ve sorbentin karakterizasyonu XRD, FE-SEM, FT-IR, TEM ve magnometri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yayında, analit iyonlarının sorpsiyon ve elüsyonunda etkili olduğu bilinen elüent tipi, derişimi ve hacmi, elüsyon süresi, pH etkisi, sorbent miktarı, sorpsiyon süresi ve örnek hacmi parametreleri için uygun çalışma koşulları deneysel olarak tespit edilmiştir. Analit iyonlarının türlendirilmesi amacıyla, Cr(III) iyonları H_2O_2 kullanılarak Cr(VI) iyonlarına yükseltgenmiştir ve toplam Cr miktarı tayin edilmiştir. Toplam Cr derişimi ve Cr(VI) derişimi arasındaki farktan yararlanılarak Cr(III) derişimi hesaplanmıştır. Analit iyonlarının tayini FAAS kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Abdolmohammad-Zadeh et al., 2021).

Yapılan bir diğer çalışmada, Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının türlemesi için manyetik bir nanoadsorban kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemde, çalışma prosedürü kuvvetli asidik ortamda yüksüz Cr(VI)-amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) şelatının ultrasonik destekli manyetik katı faz ekstraksiyonuna (UA-MSPE) dayanmaktadır. Çalışmada pH, ultrasonik muamele süresi, adsorban ve şelatlaştırıcı reaktifin miktarı, örnek hacmi ve elüsyon koşulları dahil olmak üzere çeşitli parametrelerin ekstraksiyon verimleri üzerindeki etkileri incelenmiş ve optimize edilmiştir. Yöntemin LOD değerleri Cr(VI) ve toplam Cr için sırasıyla 0,15 $\mu g/L$ ve 0,13 $\mu g/L$ olarak saptanmıştır. Geliştirilen yöntemin uygulaması musluk suyu, nehir suyu ve atık su örnekleri dahil olmak üzere çeşitli çevresel su örneklerinde gerçekleştirilmiş ve %92,4-%99,0 aralığında % geri kazanım sonuçları elde edilmiştir (Ghiasi and Malekpour, 2020).

Jiang et al. (2013) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin belirlenmesi amacıyla zincon ile modifiye edilmiş silika kaplı manyetik Fe_3O_4 nanopartikülleri kullanılarak MSPE ve GFAAS temelli bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışmada, Cr(III) iyonlarının pH 9,1’de, toplam Cr iyonlarının ise pH 6,5’te kantitatif olarak sorbent yüzeyinde tutulduğu belirlenmiştir. Sorbent yüzeyine tutunan krom türleri 2 mol/L HCl çözeltisi ile elüe edilmiş ve GFAAS ile tayin edilmiştir. Türleme amacıyla Cr(VI) derişimi, toplam Cr ve Cr(III) derişimleri arasındaki fark alınarak hesaplanmıştır. Yöntemin geliştirilmesi sürecinde pH, ekstraksiyon süresi, elüent derişimi ve hacmi, örnek hacmi etkisi gibi parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem için

gözlenebilme sınırları Cr(III) ve Cr(VI) için sırasıyla 0,016 ng/mL ve 0,011 ng/mL olarak rapor edilmiştir. Ayrıca yöntem, çevresel referans su örneği ile doğrulanmış ve göl ile musluk suyu örneklerine uygulanarak %88–109 aralığında % geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen krom türlemesine ilişkin literatürde yer alan çeşitli çalışmaların karşılaştırmalı özeti Tablo 1.1’de raporlanmıştır.

Tablo 1.1: MSPE kullanılarak gerçekleştirilen çeşitli Cr türleme çalışmalarının karşılaştırmalı özeti

Manyetik Sorbent	Hedef Analit	Teknik	Önderiştirme Faktörü	LOD (µg/L)	Referans
Fe ₃ O ₄ @GO	Cr(VI)	FAAS	200	0,1	Kazemi et al., (2017)
Fe ₃ O ₄ @Al ₂ O ₃ @TX-114	Cr(III)	FAAS	121	1,4	Tavallali et al., (2013)
Fe ₃ O ₄ @DA	Cr(III)	ICP-OES	120	0,5	Faraji et al., (2010)
Fe ₃ O ₄ @En	Cr(III)	FAAS	238	0,5	Babazadeh et al., (2015)
M@GO-ABS	Cr(VI)	ICP-OES	15	0,1	Morales-Benítez et al., (2023)
Fe ₃ O ₄ @ZrO ₂	Cr(III)	FAAS	25	0,7	Wu et al., (2012)

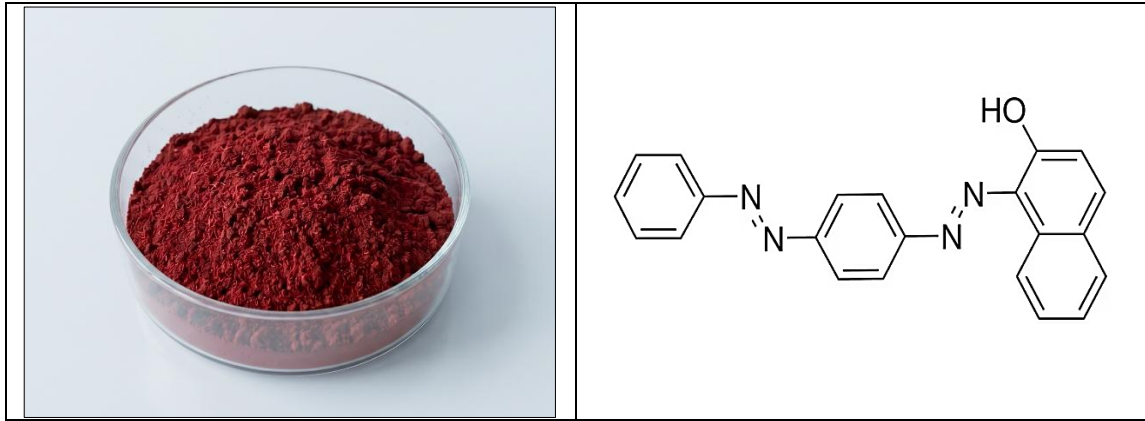
Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, manyetik Fe₃O₄ tabanlı sorbentlerin analitlere karşı seçiciliğini ve sorpsiyon performansını artırmak amacıyla farklı organik moleküller, ligandlar, nanomalzemeler ve fonksiyonel gruplarla modifiye edildiği görülmektedir. Yapılan bu modifikasyonlar sayesinde sorbent yüzeyindeki aktif bağlanma bölgelerinin artırılması ve analit-sorbent etkileşiminin güçlendirilmesi hedeflenmektedir.

1.5 Sudan III

Azoboyar maddeler; ilaçlar, plastikler, yağlar, başta baharatlar olmak üzere soslar, çeşitli gıda örnekleri, tekstil ürünleri, kozmetik ve kaplama işlemlerinde kullanılan sentetik endüstriyel boyalar sınıfını oluşturmaktadır. İlave olarak bu boyalar, moleküler biyoloji ve genetik alanında da kullanılmaktadır. IARC tarafından üçüncü sınıf kanserojen olarak

tanımlanan bu boyalar yasaklanmış olmakla birlikte birçok ülkede gıdaların renklendirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Avrupa Birliği, gıda ürünlerinde bulunan Sudan boyaları için 0,5 ile 1 mg/kg arasında değişen sınırlar belirlemiştir (Pan et al., 2012; Mohamed et al., 2016; Wang et al., 2018). Sudan III için ortalama öldürücü doz (LD_{50}) ağız yoluyla alımda sıçanlar için 5800 mg/kg ve tavşanlar için 250 mg/kg olarak raporlanırken, balıklar için öldürücü derişimin (LC_{50}) 5540 mg/L olduğu belirtilmiştir (Mohamed et al., 2016; Roth, 2024). Ek olarak, Sudan III'ün %0,1 veya daha yüksek seviyelerde kalıcı, biyobirikimli ve toksik olarak kabul edilen bileşenler içermediği de raporlanmıştır (Sigma Aldrich, 2025).

Azoboyar maddelerin metal iyonları ile kompleks oluşturabilme yetenekleri, kimyasal analizlerde özellikle metal iyonlarının tayinlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Sudan III azoboyar maddesi (Şekil 1.3), içerdiği azot donör atomları sayesinde (Şekil 1.4) çeşitli metal iyonları ile elektron çiftlerini paylaşarak kompleksler oluşturduğu ve bu kompleksleri üzerinden uygun tayin teknikleri kullanılarak metal iyonlarının miktarlarının tespit edildiği bilinmektedir (Rauf et al., 2003, 2004, 2005). Sudan III'ün kompleks oluşturma yeteneği analitik kimyada metal iyonlarının tayinine yönelik yeni yöntemlerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 1.3: Sudan III

Şekil 1.4: Sudan III'ün kimyasal yapısı

Margarin örneklerinde nikel tayinine yönelik geliştirilen bir çalışmada, manyetik Fe_3O_4 , Sudan III azo boyar madde ile modifiye edilmiştir. Raporlanan çalışmada, yağ içerisinde yer alan Ni(II) iyonlarının, yağ matriksinin çözünürleştirilmesine gerek duyulmadan sulu faza transferi MSPE ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel koşullar Merkezi Kompozit Dizayn (MKD) yöntemi ile optimize edilmiştir. Çeşitli margarin örneklerinin analizinin gerçekleştirildiği

yöntemde, Ni(II) tayini FAAS ile yapılmıştır. Yöntemin önderiştirme faktörü 3,2, LOD değeri 35,9 µg/kg, LOQ değeri 119,6 µg/kg, bağıl standart sapma (BSS, %) değerleri, gün içi (intra-day) tekrarlanabilirlik için %4,1 ve günler arası (inter-day) tekrarlanabilirlik için %4,0 olarak raporlanmıştır (Alegöz et al., 2025).

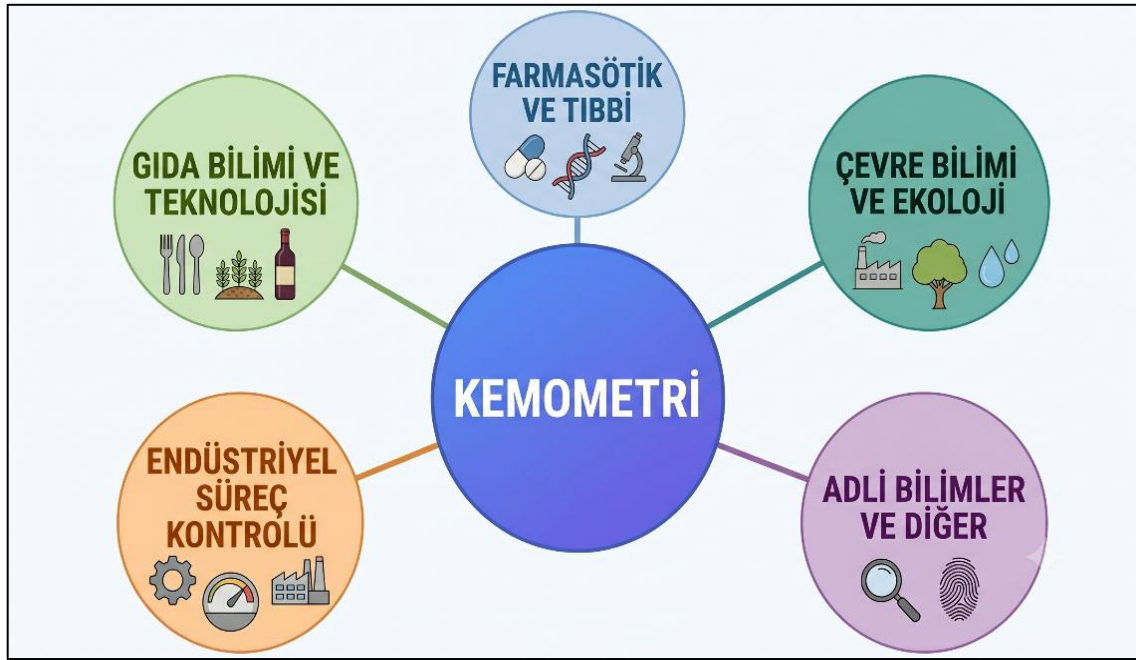
Sudan III'ün kullanıldığı bir diğer çalışmada, gıda örneklerinde Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının ayırma ve önderiştirilmesine yönelik bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmada ekstraksiyon ajanı olarak Triton X-114 kullanılmış ve Sudan III'ün pH 9'da metal iyonları ile oluşturduğu kompleks bileşikten yararlanılmıştır. Ekstraksiyon işlemi 85 °C'de 20 dakika süreyle gerçekleştirilmiş ve metal iyonlarının tayini spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde LOD değerleri Zn(II) ve Cd(II) için sırasıyla 0,035 ppm ve 0,042 ppm; LOQ değerleri ise sırasıyla 0,116 ppm ve 0,140 ppm olarak raporlanmıştır (Wannas et al., 2023).

Sudan III'ün metal iyonları ile etkileşimini inceleyen bir çalışmada, kitosan biyopolimeri, Eriochrome Black T (EBT) ve Sudan III ile fonksiyonelleştirilmiştir. Elde edilen ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile kompleks oluşturduğu belirtilmiştir. Gerçekleştirilen FT-IR analizleri, kitosan ile azo boyar madde arasında hidrojen bağı etkileşimlerinin oluştuğunu ve ligand yapısındaki azo grubunun (N=N) metal iyonları ile etkileşebildiğini göstermiştir. Ayrıca UV-Vis analiz sonuçları, sentezlenen ligandın düşük metal iyonu derişimlerinde dahi etkileşim gösterebildiğini ortaya koymuştur (Ejeromedoghene et al., 2018).

1.6 Kemometri

Kemometri, matematiksel ve istatistiksel modellemelerin kimya dalında kullanılmasıyla ortaya çıkan, farklı bilim dallarını (kimya, matematik, istatistik, bilgisayar vb.) bir araya getiren multidisipliner bir çalışma alanıdır. Literatürde "kemometri" (chemometrics) terimi ilk kez 1972 yılında İsveçli bilim insanı Svante Wold ve Amerikalı bilim insanı Bruce R. Kowalski tarafından kullanılmıştır. Kemometrinin başta deneysel prosedür ve kimyasal ölçümlerin optimizasyonu olmak üzere kalibrasyon ve validasyon testleri, kimyasal verilerin değerlendirilmesi gibi birçok uygulama alanı (Şekil 1.5) bulunmaktadır. Son yıllarda teknolojinin hızla gelişmesi ve değişmesiyle birlikte özellikle analitik kimyada enstrümental cihazların kullanımının artması ve buna bağılı olarak geliştirilen yeni yöntemlere ait verilerin

işlenmesi, kemometrinin gelişmesine çok büyük katkılar sağlamıştır. (Otto, 2016; Saha et al., 2025; Ferreira, 2019).



Şekil 1.5: Kemometrinin uygulama alanları

1.6.1 DeneySEL dizayn

DeneySEL dizayn (Design of Experiments, DoE), bir süreci veya sistemi etkileyen değişkenlerin eş zamanlı olarak incelenmesine ve bu değişkenler arasındaki etkileşimlerin değerlendirilmesine olanak sağlayan istatistiksel bir optimizasyon yaklaşımıdır. Geleneksel optimizasyon yöntemlerinde parametreler tek tek değiştirilerek incelenirken, deneySEL dizayn yöntemlerinde birden fazla değişken aynı anda değerlendirilmekte ve böylece daha kısa sürede daha fazla bilgi elde edilebilmektedir. Bu durum hem deney sayısının azaltılmasını hem de zaman, maliyet ve kimyasal tüketimi açısından önemli avantajlar sağlamaktadır (Müller et al., 2020; Leardi, 2009).

Analitik kimyada deneySEL dizayn yöntemleri; örnek hazırlama, ayırma ve önderiştirme işlemleri, analiz koşullarının optimize edilmesi ve enstrümantal cihazların analiz parametrelerinin belirlenmesi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle çok sayıda değişkenin analiz sürecindeki performansı üzerinde etkili olduğu çalışmalarda, değişkenler arasındaki bireysel ve ortak etkilerin belirlenebilmesi açısından deneySEL dizayn yöntemleri büyük önem taşımaktadır (Stalikas et al., 2009; Asfaram et al., 2017).

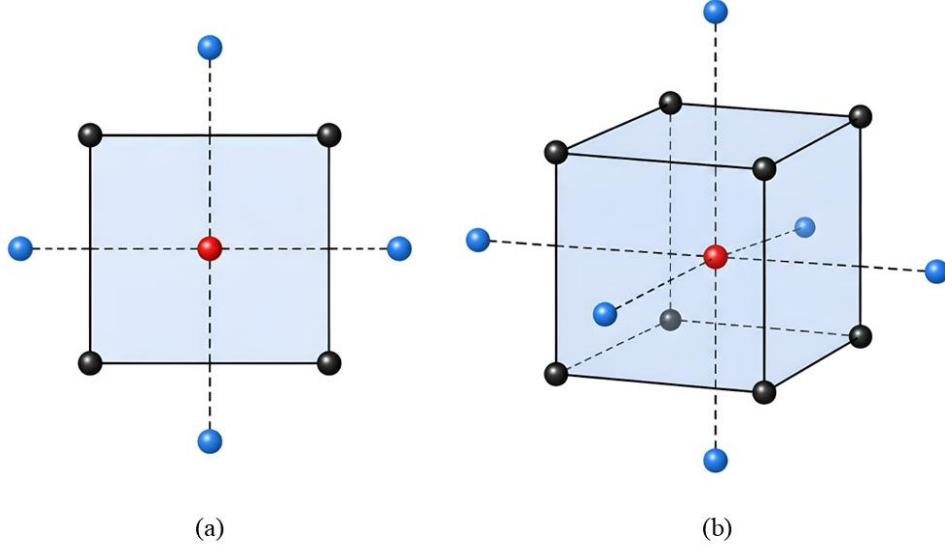
Son yıllarda çevre dostu, hızlı ve güvenilir analitik yöntemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmaların artmasıyla birlikte, kemometrik optimizasyon yöntemlerinin kullanımı da yaygınlaşmıştır. Bu kapsamda Merkezi Kompozit Dizayn, Box–Behnken Dizaynı ve faktöriyel deneysel tasarımlar gibi yanıt yüzey metodolojisine dayalı yaklaşımlar, analitik yöntem geliştirme çalışmalarında sıklıkla tercih edilmektedir (Taşpınar et al., 2020; Elik, 2022).

1.6.1.1 Merkezi kompozit dizayn

MKD, Box ve Wilson tarafından 1951 yılında tam faktöriyel deney tasarımlarına alternatif olarak geliştirilen ve yanıt yüzey metodolojisinde yaygın olarak kullanılan deneysel tasarım yöntemlerinden biridir. MKD, deneysel değişkenler ile yanıt arasındaki ilişkinin ikinci dereceden (quadratic) matematiksel modeller yardımıyla açıklanmasına olanak sağlamaktadır. Bu yönüyle kimyasal analiz parametrelerinin optimize edilmesinde etkili sonuçlar vermektedir (Tokay, 2014; Szpisják-Gulyás et al., 2023).

İki faktörlü MKD uygulamalarında deneysel noktalar genellikle iki boyutlu kare düzlem üzerinde gösterilmektedir. Bu gösterimde faktör noktalar karenin köşelerinde, star noktalar eksenler üzerinde ve merkez noktası ise düzlemin merkezinde yer almaktadır (Şekil 1.6a). Böylece bağımsız değişkenlerin hem doğrusal hem de ikinci dereceden etkileri ile değişkenler arasındaki etkileşimlerin değerlendirilmesi mümkün olmaktadır.

Üç faktörlü MKD uygulamalarında ise deneysel tasarım üç boyutlu küp yapısı üzerinde ifade edilmektedir. Bu durumda faktör noktalar küpün köşelerinde bulunurken, star noktalar her bir eksen boyunca küpün dışına yerleştirilmektedir. Merkez noktası ise küpün tam merkezinde bulunmaktadır (Şekil 1.6b). Bu geometrik gösterim sayesinde üç bağımsız değişkenin yanıt üzerindeki bireysel ve ortak etkileri ayrıntılı olarak incelenebilmekte ve sistemin optimum çalışma koşulları belirlenebilmektedir.



Şekil 1.6: a) İki faktörlü dizayn, b) Üç faktörlü dizayn

MKD’de gerçekleştirilecek toplam deney sayısı (N), faktör noktalar, star noktalar ve merkez noktalarının toplamı dikkate alınarak hesaplanmaktadır. Aşağıda deney sayısının belirlenmesinde kullanılan eşitlik (1.1) verilmiştir.

$$N = 2^f + 2f + x_c \quad (1.1)$$

Burada f, incelenen bağımsız değişken (faktör) sayısını, x_c ise tekrar deneylerinin sayısını ifade etmektedir.

MKD’de star (α) değerleri, deneyde çalışılacak parametrelerin alt ve üst limitlerinin tanımlanmasını sağlamaktadır. Aşağıda Tablo 1.2’de üç faktörlü MKD için α değerinin hesaplanmasına yönelik formüller verilmiştir.

Tablo 1.2: Üç faktörlü MKD’de α değerlerinin hesaplanması

Star değerinin hesaplanması	Formül	Star Değeri
Ortogonal	$\sqrt[4]{(\sqrt{2^f + 2f + x_c} - \sqrt{2^f})^2 \times \frac{2^f}{4}}$	1,524
Dairesel	$\sqrt[4]{2^f}$	1,682
Simetrik	$\sqrt{f}$	1,732

α değerinin 1'in dışında bir değere eşit olması halinde, gerçek değer aşağıda verilen Eşitlik 1.2 ile belirlenir.

$$\alpha = \frac{\text{gerçek değer} - \text{merkez değer}}{\text{merkez değer ile yakın değer arasındaki fark}} \quad (1.2)$$

Optimizasyon çalışmalarında gerçekleştirilen 20 adet deneye ait kod değerleri ile birlikte gösteren üç faktörlü deney dizaynı Tablo 1.3'de verilmiştir.

Tablo 1.3: Optimizasyon için kullanılacak üç faktörlü deney dizaynı

Deney	Seviye Değerleri			Deney	Seviye Değerleri		
	X ₁	X ₂	X ₃		X ₁	X ₂	X ₃
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

Tablo 1.3'de verilen deneysel dizayna ait sonuçlar, yanıt (response) değerleri olarak değerlendirilmektedir. Yanıt değeri, gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen ve sistem performansını temsil eden deneysel sonuç olarak tanımlanmaktadır. Optimizasyon çalışmalarında, yöntemin performansının artması durumunda daha yüksek yanıt değerleri elde edileceği beklenmektedir.

Deneysel sonuçların elde edilmesinin ardından, deney sayısı ve parametre sayısına bağlı olarak kodlanmış değişkenlerden oluşan matematiksel bir tasarım matrisi (D matrisi) oluşturulmaktadır. Bu matris; faktör noktalar, star noktalar ve merkez noktalarına ait kod

değerlerini içermekte olup, deneysel verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesinde kullanılmaktadır.

Tasarım matrisinin oluşturulmasının ardından, optimum koşulların belirlenmesi amacıyla standart MKD prosedürüne göre aşağıda verilen matematiksel işlemler uygulanmaktadır:

1. Oluşturulan D matrisinin transpozunu alınarak D^T matrisi elde edilir.
2. Daha sonra D matrisi ile transpoz matrisi çarpılarak $D \times D^T$ matrisi oluşturulur.
3. Elde edilen $D \times D^T$ matrisinin tersi alınarak $(D \times D^T)^{-1}$ matrisi hesaplanır.
4. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen % geri kazanım değerleri kullanılarak yanıt (y) değerleri aşağıdaki Eşitlik 1.3 yardımıyla hesaplanır.

$$y = \frac{1}{|100 - \% \text{ Geri Kazanım}|} \quad (1.3)$$

5. Yanıt değerleri ve oluşturulan matrisler kullanılarak b katsayıları aşağıdaki Eşitlik 1.4 yardımıyla hesaplanır.

$$b = y \cdot D^T \cdot (D \cdot D^T)^{-1} \quad (1.4)$$

6. Hesaplanan b katsayıları yardımıyla ikinci dereceden yanıt yüzey modeli (Eşitlik 1.5) oluşturulur.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (1.5)$$

7. Elde edilen model denkleminde x_1 , x_2 ve x_3 değişkenlerine göre türev alma işlemleri gerçekleştirilir ve türevler sıfıra eşitlenerek kod değerleri belirlenir.
8. Son aşamada, elde edilen kod değerler Eşitlik 1.2 yardımıyla gerçek değerlere dönüştürülerek optimum çalışma koşulları belirlenir.

1.7 Gerçekleştirilen Tez Çalışmasının Amacı ve Kapsamı

Bu tez çalışmasında, sulu örneklerde Cr(III) ve Cr(VI) analitlerinin türlemesine yönelik ayırma ve önderiştirme amacıyla yeni, hızlı ve çevre dostu bir manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Bu kapsamda manyetik Fe_3O_4 parçacıkları Sudan III ile modifiye edilmiş ve elde edilen SDN3@ Fe_3O_4 manyetik sorbentinin Cr türlerinin seçici sorpsiyon davranışı araştırılmıştır.

Geliştirilen yöntemde, Cr(VI) iyonlarının uygun pH koşullarında manyetik sorbent yüzeyine seçici olarak tutunması ve Cr(III) iyonlarından ayrılması hedeflenmiştir. Sorpsiyon ve elüsyon aşamalarında etkili olan parametrelerin optimizasyonu, MKD yöntemi kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Ayrıca geliştirilen yöntemin doğrusal çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, geri kazanım ve tekrarlanabilirlik gibi analitik performans özellikleri değerlendirilmiştir.

Çalışma kapsamında sentezlenen manyetik sorbentin karakterizasyonu FT-IR ve SEM kullanılarak gerçekleştirilmiş; geliştirilen yöntemin uygulanabilirliği, çeşitli gerçek su örnekleri üzerinde incelenmiştir. Böylece, Cr türlerinin tayinine yönelik düşük maliyetli, kolay uygulanabilir ve yüksek seçiciliğe sahip alternatif bir türleme yöntemi geliştirilmiştir.

2. MATERİYAL VE METOT

2.1 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

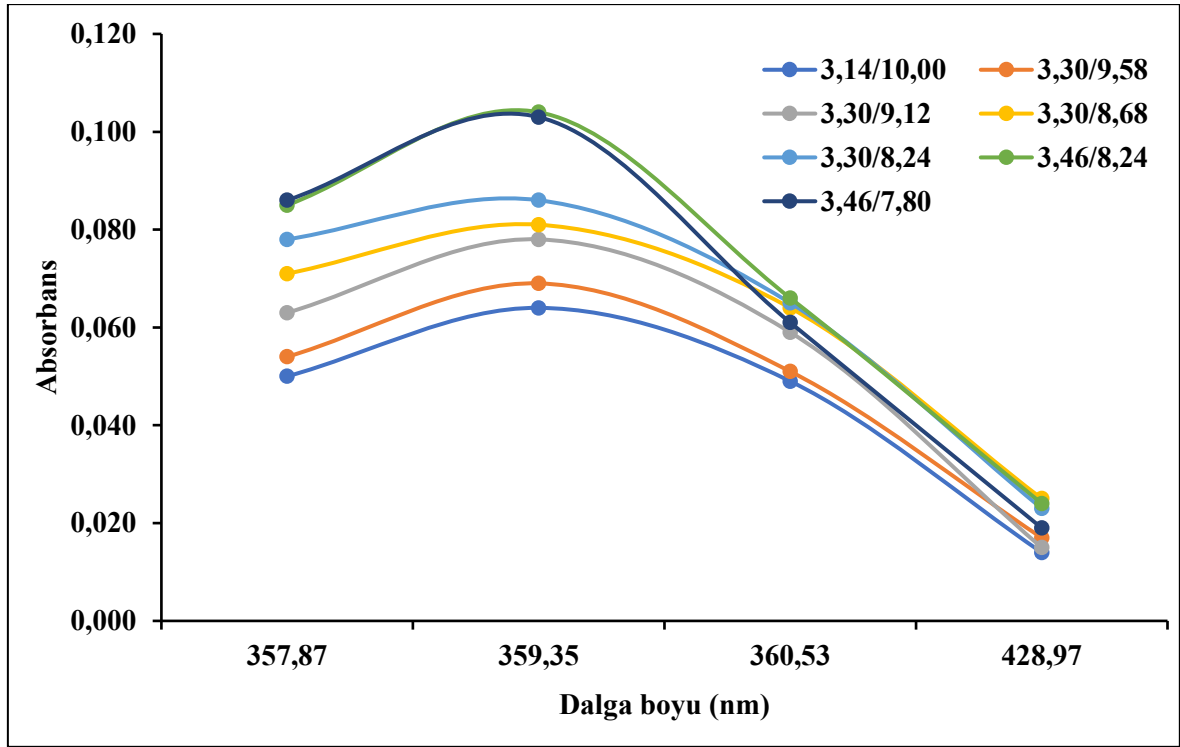
Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan cihazların isimleri, marka/model bilgisi ve kullanım amaçları Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Deneyde kullanılan cihaz listesi

Kullanılan Cihazın Adı	Marka / Model	Kullanım Gerekçesi
Analitik Terazı	Sartorius / TE 214 S	Tartım işlemlerinde kullanılmaktadır
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph / MR 3001 K	Çözeltilerin ısıtılması ve karıştırılmasında kullanılmaktadır
Etüv	Nüve / FN 400	Sorbentin kurutulması amacıyla kullanılmaktadır
pH metre	Thermo Scientific / Orion 3 Star	Çözeltilerin pH ayarlamalarında kullanılmaktadır
Vorteks	Vortex XH-C	Sorbent ile analitlerin muamele edilmesi amacıyla kullanılmaktadır
Orbital Karıştırıcı	Biosan Orbital Shaker / ES-20	Sorbent ile analitlerin muamele edilmesi amacıyla kullanılmaktadır
10-100 µL mikropipet	Isolab	Çözelti transferlerinde kullanılmaktadır
50-200 µL mikropipet	Biohit Proline	Çözelti transferlerinde kullanılmaktadır

Sulu çözeltilerdeki Cr iyonlarının FAAS’de tayini için ışık kaynağı olarak Lumina çoklu element oyuk katot lambası kullanılmıştır.

FAAS çalışma koşullarının optimize edilmesi amacıyla farklı dalga boyları ve farklı Asetilen(C₂H₂)/Hava oranlarında 5 mg/L Cr çözeltisine ait absorbans değerleri incelenmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Farklı C₂H₂/Hava oranlarında 5 mg/L Cr çözeltisine ait FAAS sinyal değişimi

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, en yüksek absorbans değerinin 359,35 nm dalga boyunda ve 3,46/8,24 C₂H₂/Hava oranında elde edildiği belirlenmiştir. Bu nedenle sonraki çalışmalarda optimum çalışma koşulu olarak Tablo 2.2'deki parametreler kullanılmıştır.

Tablo 2.2: FAAS optimum çalışma koşulları

Analit	Dalga Boyu (nm)	Bant Genişliği (mm)	Lamba Akımı (mA)	C ₂ H ₂ Akış Hızı (L/dk)	Hava Akış Hızı (L/dk)
Cr	359,35	2,7/0,80	30	3,46	8,24

2.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde, çözeltilerin hazırlanmasında ters osmoz yöntemi ile elde edilen saf su kullanılmıştır. Manyetik sorbentin sentez aşamasında oksitlenmenin önüne geçebilmek ve inert ortamın oluşturulması amacıyla analitik saflıkta (%99,99) azot gazı kullanılmıştır. Deneysel prosedürlerin uygulanması sırasında kullanılan kimyasal malzemeler Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3: Sentez, pH ayarlaması ve elüsyon işlemlerinde kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Marka	Katalog No
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	103883
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	103792
1-[4-(Fenilazo)fenilazo]-2-naftol (Sudan III)	Sigma Aldrich	S4131
NH_3	Merck	105422
Aseton	Merck	270725
Fenolftaleyn	Merck	105945
NaOH	Merck	106462
HCl	Merck	100314
HNO_3	Merck	100456
H_2SO_4	Merck	100731
CH_3COOH	Merck	100063

Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarına ait 1000 mg/L derişime sahip stok standart çözeltilerin hazırlanması için Tablo 2.4’de verilen kimyasallar kullanılmıştır.

Tablo 2.4: Türleme analizinde standart olarak kullanılan krom tuzları

Kimyasal	Marka	Katalog No
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	239259
K_2CrO_4	Merck	216615

Krom türlemesine yönelik validasyon çalışmalarında Cr(VI) ve Cr(III) Reference Standard Solution – UV (Lot No: 51503300126) sertifikalı referans malzeme kullanılmıştır.

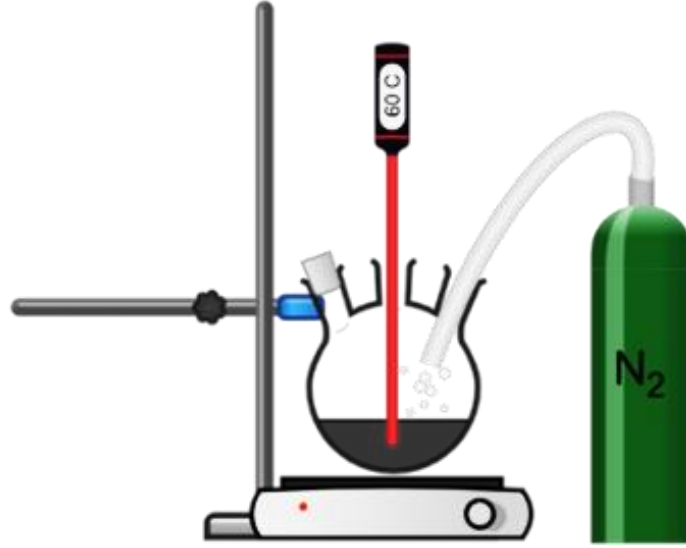
Çözelti ortamındaki potansiyel girişimci iyonların, krom türlerinin ayırma ve önderiştirilmesi üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen seçicilik çalışmasında kullanılan tuzlar Tablo 2.5’de verilmiştir.

Tablo 2.5: Yabancı iyon çalışmasında kullanılan tuzlar

Yabancı İyon	Kullanılan Tuz	Marka	Katalog No
K^+	KCl	Merck	104936
Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Merck	102121
Mg^{2+}	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck	105853
Na^+	$NaNO_3$	Merck	106537
Cu^{2+}	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Sigma Aldrich	61194
Pb^{2+}	$Pb(NO_3)_2$	Sigma Aldrich	228621
Ni^{2+}	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich	203874
Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich	228737
NO_3^-	$NaNO_3$	Merck	106537
Cl^-	KCl	Merck	104936
PO_4^{3-}	Na_3PO_4	Sigma Aldrich	342483
SO_4^{2-}	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	Merck	106648

2.3 Sudan III ile Modifiye Edilmiş Manyetik Nanoparçacıkların Sentezi

12,1273 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve 5,8837 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ tartılarak üç boyunlu balonun içine aktarılmış ve yaklaşık 300 mL oksijeni uzaklaştırılmış saf su içerisinde çözülmüştür. Sentez ortamı analitik saflıkta azot gazı ile beslenerek inert bir atmosfer oluşturulmuş ve reaksiyon ortamı 60°C'ye kadar ısıtılmıştır. Sentez sırasında azot gazı kullanılarak hazırlanan manyetik sorbentin oksitlenmesinin önüne geçilmesi hedeflenmiştir. Sorbentin hazırlanmasına yönelik inert sentez ortamını içeren görsel Şekil 2.2'de verilmiştir. Sıcaklık 60°C'ye ulaştığında, aseton içerisinde hazırlanan %0,06'lık Sudan III çözeltisinden damla damla 6 mL ilave edilmiştir. Ardından, yavaş yavaş 30 mL %25'lik NH_3 eklenmiştir. Bu aşamada, tuğla kırmızısı olan çözelti içinde siyah renkli çökelek oluşmuştur. Hazırlanan bu karışım bir süre mekanik olarak karıştırılmaya devam edilmiş ve sonrasında yaklaşık 2 saat süre ile inert ortamda dinlendirilmiştir.



Şekil 2.2: Sorbent sentezinde kullanılan inert sentez ortamı

Elde edilen sorbent, oksijeni uzaklaştırılmış saf su ile yıkanarak nötrleştirilmiştir. Nötrleştirme kontrolü için fenolftaleyn testi uygulanmıştır. Bu amaçla, yıkama sonrasında süzüntüden bir miktar alınarak üzerine fenolftaleyn çözeltisi damlatılmıştır. Yıkama işlemine süzüntüde indikatörün pembe rengi görünmeyene kadar devam edilmiştir. Nötrleştirilen manyetik nanoparçacıklar kurutma amacıyla 60°C ayarlı etüvde kurutulmuştur.

Kurutma sonrasında sorbent (SDN3@Fe₃O₄), polietilen bir kaba alınarak desikatör içerisinde ışık almayacak şekilde saklanmıştır.

2.4 Manyetik Sorbentin Karakterizasyonu

Hazırlanan sorbentin karakterizasyonu FT-IR ve SEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FT-IR ölçümleri yalnız Fe₃O₄, SDN3@Fe₃O₄ ve Sudan III için 500 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında incelenerek fonksiyonel gruplara bağlı olarak değerlendirme yapılmıştır. Aynı şekilde, sentezlenen manyetik sorbentin morfolojik değerlendirmesi çeşitli büyüme oranlarında çekilen SEM görüntüleri ile yapılmıştır.

2.5 Krom İyonlarının Ayrılması, Önderiştirilmesi ve Türlemesine Yönelik Gerçekleştirilen Çalışmalar

2.5.1 Analit iyonlarının sorpsiyonunda pH etkisinin incelenmesi

Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının türlemesi amacıyla geliştirilen yöntemde analitlerin manyetik sorbent üzerinde tutunmasında pH etkisi 1-6 aralığında incelenmiştir. $pH \geq 7$ olduğu durumlarda analit iyonlarının hidroksitleri halinde çökmesi sebebiyle çalışma bu aralıkta gerçekleştirilmiştir. Sulu çözeltilerin pH ayarlamaları seyreltik HCl ve seyreltik NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. Tam tartımı alınmış 100 mg sorbent üzerine pH ayarlaması yapılmış ve 1 mg/L analit içeren çözeltilerden 5 mL eklenmiş ve orbital karıştırıcıda 1 saat çalkalanmıştır. Analit iyonlarının manyetik sorbent üzerine tutunmasına ilişkin pH denemeleri Cr(III) ve Cr(VI) analitleri için ayrı ayrı ve 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Çalkalama işlemi tamamlandıktan sonra harici bir neodyum mıknatıs kullanılarak sorbent ve çözelti birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan süzüntüdeki analit derişimi FAAS ile belirlenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak her bir analit için pH'ya karşılık % sorpsiyon değerleri grafiğe geçirilmiştir. Çalışmada, her bir pH değeri için % sorpsiyon değeri Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

Burada, C_0 standart çözeltinin başlangıç derişimini, C_1 ise süzüntü içinde sorbent yüzeyine tutunmadan kalan analit derişimini ifade etmektedir.

2.5.2 Analit iyonlarının sorpsiyon ve elüsyonunda etkili parametreler için ön çalışmalar

2.5.2.1 Sorbent kütlesi

Ayırma ve önderiştirme çalışmalarında, analit iyonlarının sorbent üzerinde tutunması için yeterli aktif bölgelerin bulunması oldukça önemlidir. Aynı zamanda, sorbent miktarının gereğinden fazla kullanımı gereğinden fazla sorbent sarfıyatına sebep olurken, elüsyon için de daha fazla elüent kullanımını gerektirebilir. Analiz maliyetleri düşünüldüğünde kullanılacak sorbent kütlesi için uygun çalışma koşullarının belirlenmesi laboratuvar işlemlerinin sürdürülebilirliği açısından önem kazanmaktadır (Ghiasi and Malekpour, 2020). Bu kapsamda, 10, 30, 50, 70, 90 ve 100 mg sorbent kütleleri kullanılarak sulu çözeltilerdeki

Cr(VI) ve toplam Cr iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi üzerinde etkisi test edilmiştir. Cr(VI) için tam tartımı alınmış sorbent üzerinde pH=2'ye ayarlanmış 2 mg/L Cr(VI) içeren çözeltiden 5 mL ilave edilip 1 saat çalkalanmıştır.

Toplam Cr için ise tam tartımı alınmış sorbent üzerine 4 mg/L (2 mg/L Cr(VI) + 2 mg/L Cr(III)) içeren çözeltiden 5 mL ilave edilip 1 saat çalkalanmıştır. Her bir deneme 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

İşlem sonunda, harici mıknatıs ile sorbent çözeltiden ayrılmış ve süzöntüdeki analit derişimi FAAS kullanılarak tayin edilmiştir. Sorpsiyon yüzdesinin hesaplanmasında Eşitlik 2.1 kullanılmıştır. Sorpsiyon yüzdesinin en yüksek olduğu sorbent kütlesi sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilmiştir.

2.5.2.2 Sorpsiyon çalkalama süresi

Analit iyonlarının sorbent yüzeyine tutunmasında sorbente ait aktif uçlar ve örnek çözeltisinin temas süresi etkili bir parametredir (Tokalıoğlu et al., 2023). Uygun sorpsiyon süresinin belirlenmesi amacıyla, önceki çalışmada uygun bulunan kütlerde sorbent alınarak üzerine pH = 2'ye ayarlanmış 2 mg/L Cr(VI) içeren çözeltiden 5 mL ilave edilip 1, 10, 30 ve 60 dakika boyunca çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Aynı işlemler pH=5'e ayarlanmış 4 mg/L (2 mg/L Cr(III) + 2 mg/L Cr(VI)) toplam Cr içeren çözeltiden 5 mL ilave edilip uygulanmıştır.

Belirlenen süreler sonunda çalkalama işlemine son verilerek harici mıknatıs yardımıyla sorbent ve standart çözelti ayrılmış ve süzöntüdeki analit derişimi FAAS ile belirlenmiştir. Sorpsiyon yüzdesinin hesaplanması Eşitlik 2.1'e göre gerçekleştirilmiş ve en yüksek olduğu çalkalama süresi sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilmiştir.

2.5.2.3 Elüent çözeltisinin seçimi

Katı faz ekstraksiyonu temelli ayırma, önderiştirme ve türleme çalışmalarında analitlerin sorbent yüzeyinden kantitatif olarak sıyrılması, tayinlerin doğruluk ve kesinliği üzerinde etkili bir parametredir (Tokay and Bağdat, 2022). Manyetik sorbent yüzeyine tutunmuş analit iyonlarının elüsyonu için çeşitli asit çözeltileri ile denemeler yapılmıştır. Bu amaçla, uygun çalışma koşullarında, üzerine 10 µg Cr(VI) ve 20 µg (10 µg Cr(III) + 10 µg Cr(VI)) toplam Cr yüklenmiş sorbent 5 mL 0,5 M HCl, HNO₃, H₂SO₄ ve CH₃COOH çözeltileri ile

1 saat boyunca muamele edilmiştir. Elüsyon işlemi sonunda sorbent, harici bir mıknatıs yardımıyla elüentten ayrılmış ve elüent içerisindeki analit derişimi FAAS ile tespit edilmiştir. Elüsyon veriminin hesaplanmasında Eşitlik 2.2 kullanılmıştır.

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{C_1}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

Burada, C_0 standart çözeltinin başlangıç derişimini, C_1 ise elüent içindeki analit derişimini ifade etmektedir.

2.5.2.4 Elüsyon çalkalama süresi

Analitlerin elüsyonunda, katı faz ile elüent çözeltisinin muamele süresi etkili bir elüsyon işlemi için test edilmesi gereken bir parametredir. Bu parametre, kantitatif sonuçlar elde edilmesinde etkili olduğu gibi toplam analiz süresinin belirlenmesinde de önemli rol oynamaktadır (Tokalıoğlu et al., 2023). Cr(VI) ve toplam Cr türlerinin kantitatif elüsyonu için önceki basamakta seçilen elüsyon çözeltisinin manyetik sorbent ile en uygun temas süresinin belirlenmesi amacıyla 10 µg Cr(VI) ve 20 µg (10 µg Cr(III) + 10 µg Cr(VI)) toplam Cr iyonları tutturulmuş sorbent, 5 mL hacimli 0,5 mol/L derişime sahip elüent ile 1, 10, 30 ve 60 dakika boyunca çalkalanmıştır. Bu çalışma 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve işlem sonunda elüent ve sorbent harici bir mıknatıs kullanılarak ayrılmıştır. Elüent içindeki analit derişimi FAAS kullanılarak belirlenmiştir. % Elüsyon verimi Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmış ve en yüksek verimin olduğu çalkalama süresi sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilmiştir.

2.5.2.5 Örnek hacmi

Sorbent yüzeyinin deforme olmadan ayırma ve önderiştirme gerçekleştirebileceği en yüksek çözelti hacminin belirlenmesi geliştirilen yöntemin uygulamaları açısından kritik bir role sahiptir. Aynı zamanda, seçilen çalkalama süresinde analit iyonlarının kantitatif sorpsiyonu örnek hacminden doğrudan etkilenebilmektedir (Abdolmohammad-Zadeh et al., 2021). Örnek hacminin Cr(VI) ve toplam Cr iyonlarının manyetik sorbent üzerine tutunmasında etkisinin belirlenmesi amacıyla, seçilen çalışma koşullarında Cr(VI) için 10 µg, toplam Cr için 20 µg (10 µg Cr(III) + 10 µg Cr(VI)) analit içeren standart çözelti ile çalışılmıştır. Deneysel olarak, 10, 25, 50, 75 ve 100 mL örnek hacimlerinde testler gerçekleştirilmiştir. Belirtilen hacimlerde gerçekleştirilmiş sorpsiyon çalışmaları sonunda, sorbent mıknatıs

yardımla çözeltiden ayrılmış ve ardından seçilen koşullarda elüsyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elüat içerisindeki analit tayini FAAS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kantitatif sonuçların elde edilebildiği en yüksek örnek hacmi, geliştirilen yöntemde uygulanabilecek en yüksek örnek hacmi olarak belirlenmiştir.

Her iki analit için önderiştirme faktörü, aşağıdaki Eşitlik 2.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Önderiştirme Faktörü} = \frac{V_{\text{örnek}}}{V_{\text{elüent}}} \times 100 \quad (2.3)$$

Verilen eşitlikte $V_{\text{örnek}}$, analizi gerçekleştirilebilecek olan en yüksek örnek hacmini; $V_{\text{elüent}}$ ise optimizasyon sonucu belirlenen elüent hacmini ifade etmektedir.

2.5.3 Merkezi kompozit dizayn ile deneysel koşulların optimizasyonu

Analiz parametrelerini kemometrik yöntemlerle optimize etmek, deneme sayısını azaltarak zaman ve maliyet bakımından tasarruf sağlamaktadır.

İnorganik krom türlerinin, su bazlı örneklerde ayırma, önderiştirme ve türlemesine yönelik geliştirilen yöntemde, hedef analitlerin sorpsiyonu üzerinde etkili olan sorbent kütlesi, çalkalama süresi ve örnek hacmi parametreleri ile elüsyonunda etkili olan elüent hacmi, elüent derişimi ve çalkalama süresi parametreleri standart MKD prosedürü uygulanarak optimize edilmiştir.

Çalışmada hem sorpsiyon hem de elüsyon basamakları için optimizasyon amaçlı üç değişken (faktör) seçilmiştir. Optimizasyonda her bir faktör beş farklı seviyede ($-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$) incelenmiştir. Her bir faktör için “0” seviyesi (orta değer), Bölüm 2.5.2’de gerçekleştirilen ön denemelerden seçilmiş çalışma koşullarından oluşmaktadır. MKD uygulamasında, 3 faktör optimizasyon amaçlı seçildiği için star değerinin hesaplanması Eşitlik 2.4’e göre gerçekleştirilmiştir.

$$\alpha = \pm \sqrt[4]{2^f} \quad (2.4)$$

Verilen eşitlikte; α star değerini ve f faktörleri temsil etmektedir. Buna göre kullanılacak star değeri $\alpha=\pm 1,682$ olarak hesaplanmıştır.

Aşağıda sorpsiyon ve elüsyon basamakları için optimizasyonu gerçekleştirilen parametreler ve seviyeleri Tablo 2.6’da verilmiştir.

Tablo 2.6: Optimizasyonu gerçekleştirilen parametreler ve seviye değerleri

İşlem	Faktör	Seviye Değerleri				
		-1,682	-1	0	+1	+1,682
Sorpsiyon	m (Sorbent kütlesi, mg)	33,2	40	50	60	66,8
	t_S (Çalkalama süresi, dk)	1,59	5	10	15	18,4
	$V_{\bar{O}}$ (Örnek hacmi, mL)	8,2	15	25	35	41,8
Elüsyon	V_E (Elüent hacmi, mL)	1,64	3	5	7	8,36
	C_E (Elüent derişimi, mol/L)	0,08	0,25	0,50	0,75	0,921
	t_E (Çalkalama süresi, dk)	4,77	15	30	45	55,23

Sorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu için planlanmış 20 adet deneyi gösteren deney dizaynı Tablo 2.7’de verilmiştir

Tablo 2.7: Sorpsiyon parametrelerine ait deney dizaynı

Deney	m	t_S	$V_{\bar{O}}$	Deney	m	t_S	$V_{\bar{O}}$
1	40	5	15	11	66,8	10	25
2	60	5	15	12	50	1,59	25
3	40	15	15	13	50	18,4	25
4	60	15	15	14	50	10	8,2
5	40	5	35	15	50	10	41,8
6	60	5	35	16	50	10	25
7	40	15	35	17	50	10	25
8	60	15	35	18	50	10	25
9	50	10	25	19	50	10	25
10	33,2	10	25	20	50	10	25

Analit iyonlarının elüsyonunda etkili olan elüent hacmi, elüent derişimi ve çalkalama süresi parametrelerinin optimizasyonu için planlanmış 20 adet deneyi gösteren deney dizaynı Tablo 2.8’de verilmiştir.

Tablo 2.8: Elüsyon parametrelerine ait deney dizaynı

Deney	V_E	C_E	t_E	Deney	V_E	C_E	t_E
1	3	0,25	15	11	8,36	0,50	30
2	7	0,25	15	12	5	0,08	30
3	3	0,75	15	13	5	0,921	30
4	7	0,75	15	14	5	0,50	4,77
5	3	0,25	45	15	5	0,50	55,23
6	7	0,25	45	16	5	0,50	30
7	3	0,75	45	17	5	0,50	30
8	7	0,75	45	18	5	0,50	30
9	5	0,50	30	19	5	0,50	30
10	1,64	0,50	30	20	5	0,50	30

Yukarıda verilen deney dizaynlarına göre gerçekleştirilen çalışmalarda, belirtilen koşullarda deneyler gerçekleştirilmiş ve elüsyon işlemleri sonunda analit derişimleri FAAS ile tespit edilmiştir. Bu denemeler sonucunda yanıt değerleri (Eşitlik 1.3'e göre) ve % geri kazanım değerleri (Eşitlik 2.2'ye göre) hesaplanmıştır.

2.5.4 Yabancı iyonların girişim etkilerinin incelenmesi

Geliştirilen yöntemde Cr iyonlarının sulu çözeltilerden manyetik sorbent kullanılarak ayrılması ve önderiştirilmesi sırasında çözelti ortamında bulunan potansiyel girişimci iyonlar (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , K^+ , Na^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) için tolerans limitlerinin belirlenmesi amacıyla, belirlenen optimum çalışma koşullarında 2 mg/L Cr içeren çözeltiler üzerine değişen miktarlarda yabancı iyonlar ayrı ayrı ilave edilmiş ve geliştirilen yöntemin uygulaması gerçekleştirilmiştir.

Manyetik sorbent ile muamele edilmiş ve edilmemiş çözeltiler arasındaki FAAS sinyalleri farkından yararlanılarak hedef analit için % geri kazanım değerleri Eşitlik 2.2'ye göre hesaplanmıştır. Yabancı iyon eklenmiş ve eklenmemiş çözeltilerinin sinyallerindeki farklılıklardan yararlanılarak her bir girişimci iyon için tolerans limiti değerleri belirlenmiştir. Analit iyonlarının tayininde $\pm 10\%$ bağıl hata değerini aşmayan en yüksek yabancı iyon derişimi, o girişimci iyon için tolerans limiti olarak kabul edilmiştir.

2.5.5 Sorbent kapasitesinin belirlenmesi

SPE temelli çalışmalarda sorbent kapasitesi, belirli miktardaki sorbent yüzeyine tutunabilen maksimum analit miktarını göstermesi açısından yöntemin performansını değerlendirmede önemli parametrelerden biri olarak kabul edilmektedir. (Akama et al., 2003; Günaydın, 2024).

Geliştirilen yöntemde, SDN3@Fe₃O₄ sorbentinin sorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla, tam tartımı alınmış 100 mg sorbent üzerine pH değeri 2'ye ayarlanmış 10 mg/L derişimindeki Cr(VI) çözeltisinden 10 mL ilave edilmiştir. Aynı işlem, pH değeri 5'e ayarlanmış 10 mg/L derişimindeki Cr(III) çözeltisi kullanılarak da gerçekleştirilmiştir (N=3). Elde edilen karışım, 24 saat boyunca orbital çalkalayıcıda 250 rpm hızla karıştırılmıştır. İşlem sonunda sorbent ve çözelti fazı, neodyum mıknatıs yardımıyla birbirinden ayrılmış ve süzüntüde kalan analit derişimleri FAAS ile belirlenmiştir. Sorbent kapasitesi, analit çözeltilerinin başlangıç ve son derişimleri arasındaki fark esas alınarak her bir analit için Eşitlik 2.5 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Sorbent Kapasitesi} = \frac{\text{Eklenen analit miktarı (}\mu\text{g)} - \text{Bulunan analit miktarı (}\mu\text{g)}}{\text{Sorbent miktarı (g)}} \quad (2.5)$$

2.5.6 Sorbentin tekrar kullanılabilirliği

Manyetik sorbentin tekrar kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla optimum deneysel koşullarda aynı sorbent kullanılarak art arda olarak 10 sorpsiyon/elüsyon döngüleri uygulanmıştır. Her bir elüsyon işlemi sonrasında manyetik sorbent nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanarak fenolftaleyn ile kontrolü yapılmıştır. Daha sonra diğer döngü benzer şekilde işleme konulmuştur. Elüat analizleri FAAS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir sorpsiyon-elüsyon döngüsünde analitler için geri kazanım (%) sonuçları Eşitlik 2.2 kullanılarak elde edilmiştir. Geri kazanım yüzdesinin kantitatif olarak kabul edildiği aralık (%90-%110) içerisinde kaldığı son döngüye kadar manyetik sorbentin tekrar kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

2.5.7 Geliştirilen manyetik katı faz ekstraksiyonu yönteminin validasyonu

2.5.7.1 Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerlerinin belirlenmesi

İnorganik krom türlemesi için geliştirilen yöntemde, standart Cr çözeltileri kullanılarak doğrusal çalışma aralığının belirlenmesinin ardından optimum çalışma koşullarında, kör

çözeltilerin (N=11) analizi gerçekleştirilmiş ve hedef analit iyonları için LOD ve LOQ değerleri belirlenmiştir. LOD ve LOQ değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 2.6 ve 2.7 (IUPAC, 2025) kullanılmıştır. Kullanılan eşitliklerde LOD değerinin hesaplanması için k=3, LOQ değerinin hesaplanması için k=10 olarak alınmıştır.

$$LOD = \frac{3s}{m} \quad (2.6)$$

$$LOQ = \frac{10s}{m} \quad (2.7)$$

Yukarıdaki eşitliklerde s; kör çözeltilerin analizinden elde edilen ölçüm sinyallerinin standart sapmasını ve m; geliştirilen yöntemde hazırlanan kalibrasyon grafiğinin eğimini ifade etmektedir

2.5.7.2 Yöntemin doğruluk ve tekrarlanabilirliğinin değerlendirilmesi

Geliştirilen yöntemin doğruluk ve kesinliğinin belirlenmesi için sertifikalı referans madde (Reference Standard Solution – UV) ve laboratuvar koşullarında hazırlanmış standart çözeltilerin analizleri optimum deneysel koşullarda gerçekleştirilmiştir (N=5). Bu kapsamda, geliştirilen deneysel prosedür uygulanarak elde edilen elüatlar, FAAS ile analiz edilmiştir. Analiz sonunda, geliştirilen yöntemin doğruluğu % geri kazanım değeri ile ifade edilmiş ve aşağıda verilen Eşitlik 2.8 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{C_1}{C_2} \times 100 \quad (2.8)$$

Eşitlikte C₁; analiz sonucunda deneysel olarak belirlenen toplam Cr derişimini, C₂ sertifika değerindeki Cr derişimini ifade etmektedir.

Geliştirilen yöntemin kesinliğinin ifadesinde % bağıl standart sapma (%BSS) değeri kullanılmıştır. %BSS değerinin hesaplanmasında Eşitlik 2.9 kullanılmıştır.

$$\% \text{ BSS} = \frac{s}{C_1} \times 100 \quad (2.9)$$

Bu eşitlikte s ve C_1 sırasıyla SRM analizlerinde tekrarlı analiz sonuçlarının standart sapmasını ve ortalamasını ifade etmektedir.

SRM analizinden elde edilen sonuçlar, yöntemin sistematik bir hata içerip içermediğinin belirlenmesi için de kullanılmıştır. Bu amaçla, Eşitlik 2.10'da verilen t-testi uygulanmıştır.

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu|}{\frac{s}{\sqrt{N}}} \quad (2.10)$$

Eşitlikte t ; deneysel verilerden hesaplanmış t değerini, $\bar{X}$; deneysel olarak elde edilen analiz sonuçlarının (derişim) ortalamasını, μ ; analitin sertifikalı derişim değerini, s ; deneysel olarak elde edilen analiz sonuçlarının standart sapmasını, N ; tekrarlı analiz sayısını ifade etmektedir. Hesaplanan deneysel t değeri, kritik t değeri ile kıyaslanmıştır.

2.5.8 Gerçek örnek uygulamaları

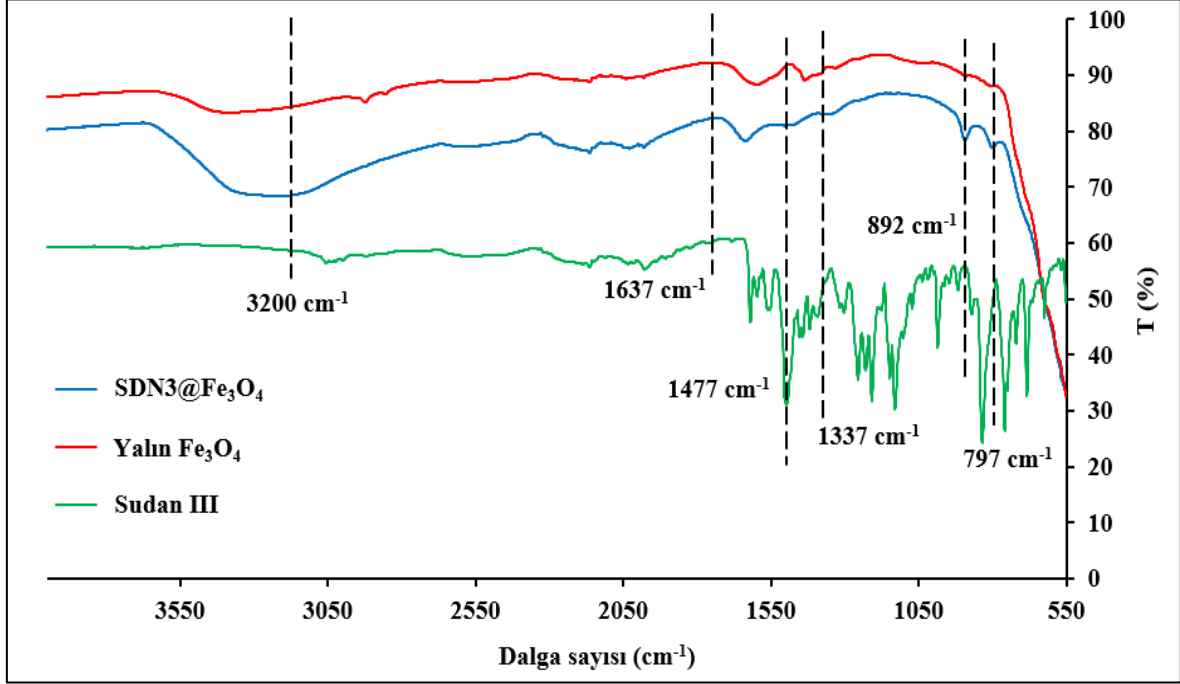
İnorganik krom türlerinin ayrılması, önderiştirilmesi ve türlemesi amacıyla geliştirilen yöntem, 2 mg/L Cr(VI) ve 4 mg/L (2 mg/L Cr(VI) + 2 mg/L Cr(III)) toplam Cr olacak şekilde iki farklı derişimde standart ilave edilmiş (spiked) ve edilmemiş (unspiked) gerçek örneklerle uygulanmıştır ($N=3$). Bu kapsamda, Balıkesir ilinde bulunan doğal su örnekleri, ticari olarak satılan maden suyu gibi örneklerin analizi gerçekleştirilmiştir. Numunelerin Cr(III) derişimi, toplam Cr derişiminden belirlenen Cr(VI) derişimi çıkarılarak hesaplanmıştır. Bilinen miktarda analit iyonu ilave edilmiş örneklerde % geri kazanım değerleri Eşitlik 2.2'ye göre hesaplanmıştır.

3. BULGULAR

3.1 Modifiye Manyetik Sorbentin Karakterizasyonu

3.1.1 FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

Şekil 3.1'de yalın Fe_3O_4 , Sudan III ve $\text{SDN3@Fe}_3\text{O}_4$ 'e ait FT-IR spektrumları verilmiştir.



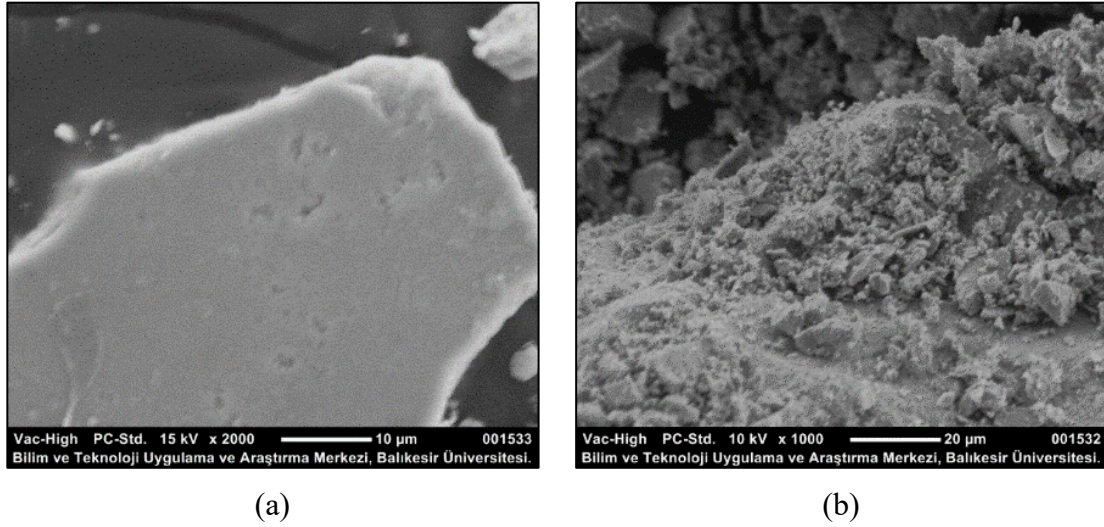
Şekil 3.1: Yalın Fe_3O_4 , $\text{SDN3@Fe}_3\text{O}_4$ ve Sudan III için elde edilen FT-IR spektrumları

Şekil 3.1'de yalın Fe_3O_4 , modifiye Fe_3O_4 ve Sudan III için elde edilen FT-IR spektrumları incelendiğinde modifiye sorbente ait spektrumda 797, 892, 1337, 1477 ve 1637 cm^{-1} dalga sayılarında görülen piklerin yalın Fe_3O_4 'e kıyasla yeni ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. $\text{SDN3@Fe}_3\text{O}_4$ 'e ait spektrumda gözlenen 797 ve 892 cm^{-1} dalga sayılarındaki piklerin $-\text{C}-\text{H}-$ gruplarının eğilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. $\text{SDN3@Fe}_3\text{O}_4$ spektrumunda, 1477 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pikin Sudan III molekülünün yapısında bulunan $-\text{N}=\text{N}-$ gerilme titreşimine ait olduğu değerlendirilmektedir. Ayrıca 1637 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pikin yine boyar madde molekülündeki aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gruplarına ait gerilme titreşimine ait olduğu tahmin edilmektedir. Bunun yanı sıra, $\text{SDN3@Fe}_3\text{O}_4$ spektrumundaki 1337 cm^{-1} dalga sayısındaki pik C-N gerilmesi ile ilişkilendirilmektedir. Ek olarak, yalın Fe_3O_4 spektrumu ile karşılaştırıldığında 3200 cm^{-1} dalga sayısındaki geniş pik, $\text{SDN3@Fe}_3\text{O}_4$ spektrumundaki Sudan III moleküllerinin $-\text{OH}$ grubuna ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca yalın Fe_3O_4 ve $\text{SDN3@Fe}_3\text{O}_4$ spektrumları için genel bir değerlendirme yapıldığında yalın Fe_3O_4 için geçirgenliğin daha yüksek olup

SDN3@Fe₃O₄ için geçirgenliğin azaldığı tespit edilmiştir. FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesiyle elde edilen bu veriler, Sudan III molekülünün hazırlanan manyetit üzerine başarılı bir şekilde modifiye edildiğini kanıtlamaktadır.

3.1.2 SEM görüntülerinin değerlendirilmesi

Yalın haldeki Fe₃O₄ ve Sudan III ile modifiye manyetik sorbente ait SEM görüntüleri Şekil 3.2’de verilmiştir.

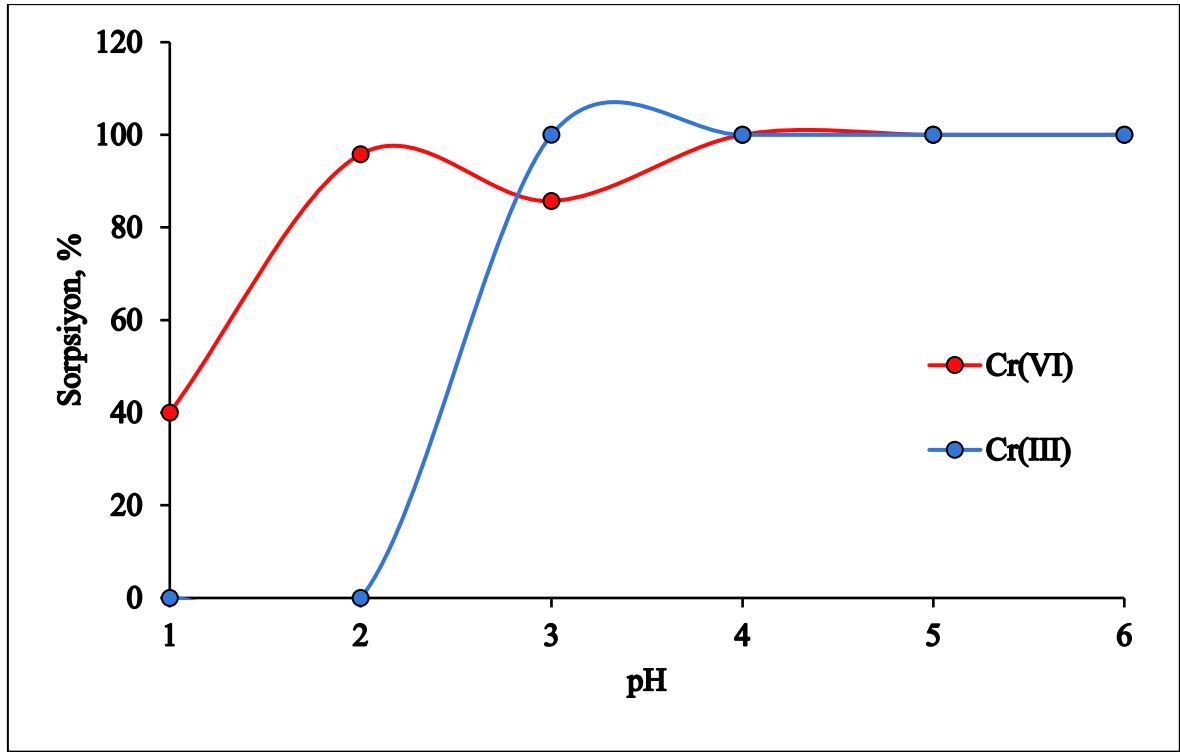


Şekil 3.2: a) Yalın Fe₃O₄, b) SDN3@Fe₃O₄ için elde edilen SEM görüntüleri

SEM görüntüleri değerlendirildiğinde, yalın Fe₃O₄’e kıyasla SDN3@Fe₃O₄’ün morfolojisinin homojen olmadığı görülmektedir. Şekil 3(b), yalın Fe₃O₄’e kıyasla SDN3@Fe₃O₄ yüzeyinin gözenekli hale geldiğini, küçük kıvrımlar ve derin oluklar oluştuğunu ortaya koymuştur. SDN3@Fe₃O₄ yüzeyinde düzensiz şekilde kümelenmiş, pürüzlü ve yoğun agromerasyon gösteren bu yapı karnabahar benzeri (cauliflower-like) bir morfolojinin olduğunu göstermektedir. Bu oluşumlar, Sudan III’ün Fe₃O₄ üzerinde çekirdeklenmesine bağlanabilir ve bu durumun daha geniş yüzey alanı sağlayacağı düşünülmektedir. Sonuç olarak, manyetik sorbentin Sudan III boyar maddesi ile başarılı bir şekilde modifiye edildiği gözlenmiştir.

3.2 Analit İyonlarının Sorpsiyonunda pH Etkisi

Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının SDN3@Fe₃O₄ üzerine tutunmasında analit çözeltisinin pH etkisi, pH 1-6 arasında incelenmiş ve bu çalışmaya ait sonuçlar Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3: Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonunda pH etkisi

Şekil 3.3 incelendiğinde, Cr(III) iyonları için pH 3–6 aralığında, Cr(VI) iyonları için ise $\text{pH} \geq 2$ ortamında kantitatif sorpsiyonun gerçekleştiği görülmektedir. Literatür incelendiğinde, Cr(VI)'nın sulu çözeltilerde asidik ortamda ($\text{pH} \leq 6$) HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anyonları halinde bulunduğu görülmektedir (Garcia-Sosa and Olguin, 2015). Ek olarak, manyetik sorbentin modifikasyonu için kullanılan Sudan III yapısında yer alan amin fonksiyonel gruplarının da düşük pH değerlerinde protonlanarak pozitif yük kazandığı bilinmektedir (Sakurai et al., 2016). Cr(VI) iyonu için pH 2-6 aralığında elde edilen kantitatif sorpsiyon verimi, negatif yüklü HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ türleri ile sorbent yüzeyi arasında elektrostatik etkileşime bağlı olarak gerçekleştiği değerlendirilmektedir. Çözelti pH değerinin 2'nin altında olduğu durumda ise sorbent yüzeyinin deformasyonuna bağlı olarak sorbent analit etkileşiminin azaldığı, buna bağlı olarak da sorpsiyon veriminin azaldığı düşünülmektedir.

Literatür verileri incelendiğinde, Cr(III) iyonlarının kuvvetli asidik ortamda baskın olarak Cr^{3+} , pH 5 civarında $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, pH 6 civarında baskın olarak $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, pH 8-10 aralığında $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ve kuvvetli bazik ortamda $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ olarak bulunduğu bildirilmektedir (Świetlik, 1998). Şekil 3.3'de Cr(III) için elde edilen veriler değerlendirildiğinde, $\text{pH}=3$ 'ün altında sorbent yüzeyine sorpsiyonun gerçekleşmediği görülmektedir. Söz konusu durumun, sulu

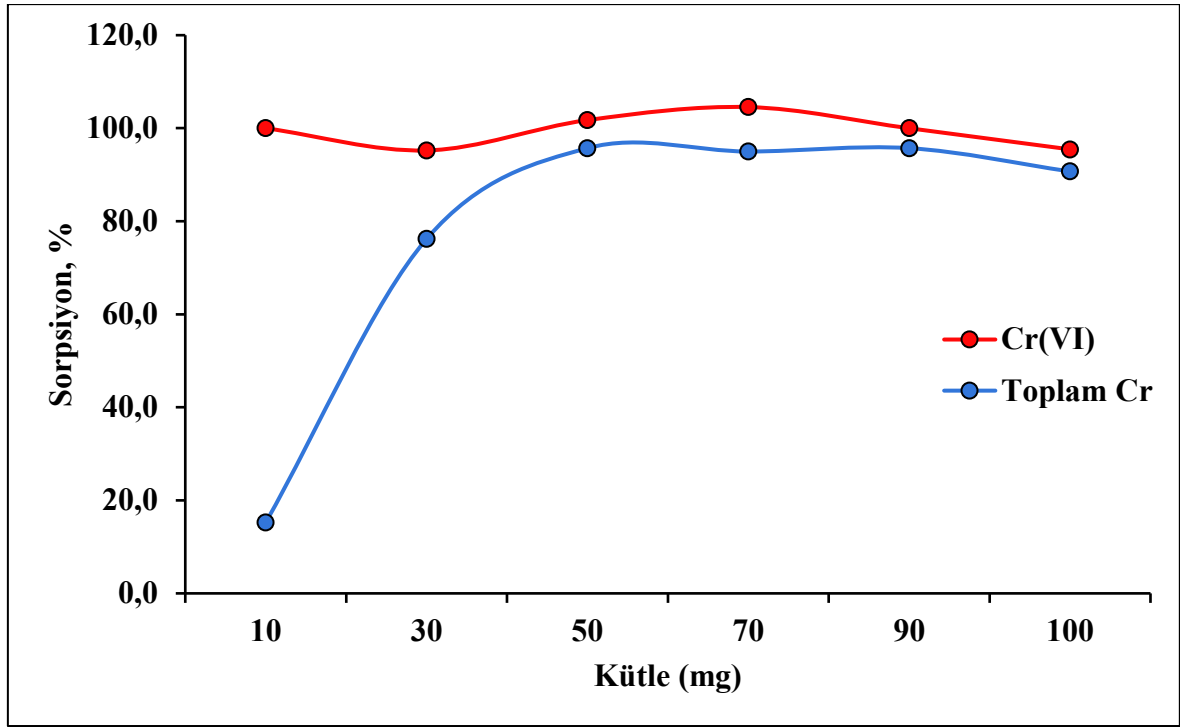
çözeltideki yüksek H_3O^+ iyonu derişimine bağı olarak sorbent yüzeyindeki aktif merkezlerin protonlanması ve bunun sonucunda Cr(III) iyonları ile H_3O^+ iyonları arasında oluşan rekabete bağı olduğu düşünölmektedir. Ek olarak düşük pH ortamında analit iyonlarının elüsyon eğiliminde olduğu da değeriendirilmektedir. Çözelti pH değeri 3 ve üzerine çıktığında Cr(III) iyonları için kantitatif ($\geq 95\%$) sorpsiyon verimlerine ulaşıldığı tespit edilmiştir. pH 3-6 aralığında $Cr(OH)^{2+}$ ve $Cr(OH)_2^+$ formlarında olduğu bilinen Cr(III) iyonlarının sorbent modifikasyonunda kullanılan Sudan III molekülünün N ve O donör atomlarıyla etkileştiğı düşünölmektedir.

Sonuç olarak, inorganik krom türlemesinin hedeflendiğı çalışmada Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonu için Cr(III) iyonlarının sorbent yüzeyine hiç tutunmadığı; Cr(VI) iyonlarının ise kantitatif olarak SDN3@Fe₃O₄ yüzeyine tutunduğı pH 2 seçilmiştir. Böylelikle seçilen pH ortamında Cr(VI) iyonlarının seçici olarak ayrılması ve önderiştirilmesi hedeflenmiştir. Ek olarak, Cr(III) iyonları için ise doğal su numunelerinin pH değeriilerine yakın olan ve hem Cr(III) hem de Cr(VI) iyonlarının sorbent yüzeyine kantitatif olarak tutunduğı pH 5 seçilmiştir. Sulu çözeltilerdeki Cr(III) derişimi, belirlenen toplam Cr derişiminden Cr(VI) derişiminin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

Geliştirilen türleme yönteminde, inorganik krom türlerinin ayrılması ve önderiştirilmesi işlemleri herhangi bir indirgenme-yükseltgenme reaktifi kullanılmadan yalnızca çözelti pH'ının değeriştirilmesiyle gerçekleştirilebilmektedir. Bu durum, yöntemin hem uygulama kolaylığı sağlamasına hem de kimyasal tüketimini azaltarak “yeşil” bir yaklaşım sunmaktadır.

3.3 SDN3@Fe₃O₄ Kütlesi Etkisinin Belirlenmesi

Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının türlemesi amacıyla geliştirilmesi planlanan yöntemde analit iyonlarının SDN3@Fe₃O₄ manyetik sorbenti ile önderiştirilmesinde kullanılacak en uygun sorbent kütlesinin belirlenmesine yönelik çalışma sonuçları Şekil 3.4’de verilmiştir.

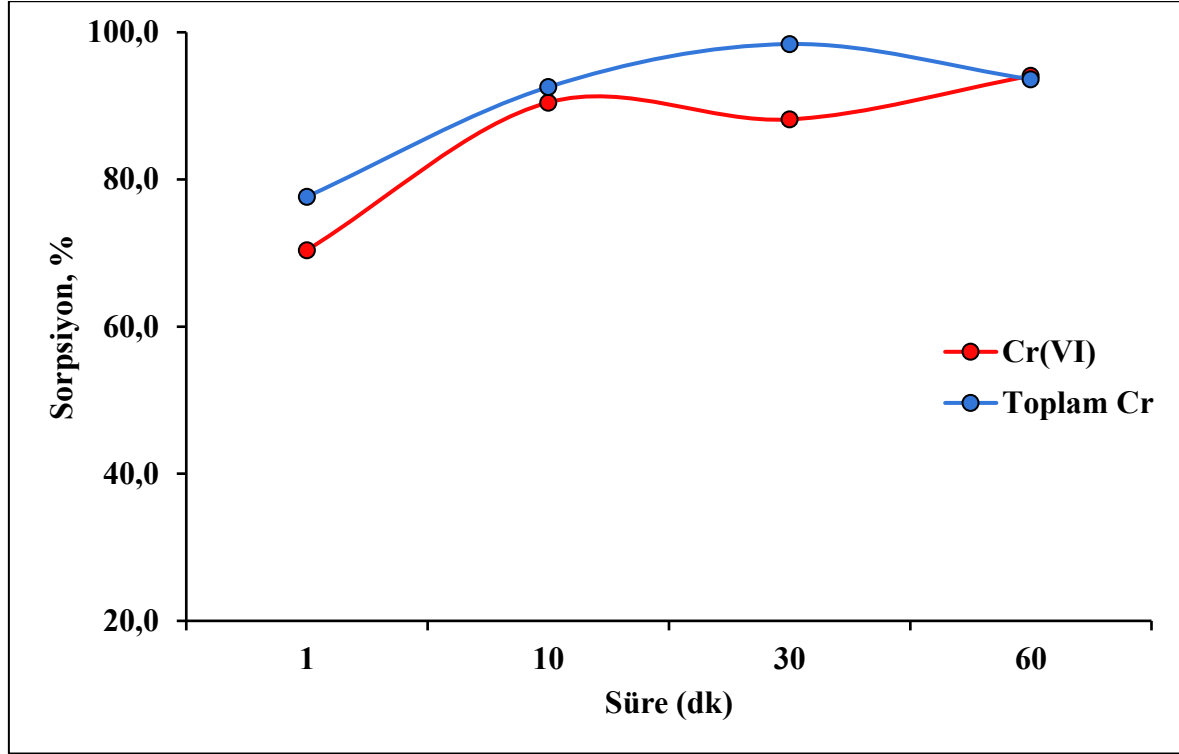


Şekil 3.4: Sorbent miktarı değişimine karşı % sorpsiyon verimi

Şekil 3.4’de verilen bulgular değerlendirildiğinde, toplam Cr türlerinin sorbent kütlesinin 50 mg’ın altında olduğu durumda kantitatif sorpsiyon verimine ulaşamadığı görülmektedir. Söz konusu durumun, sorbent miktarına bağlı olarak analit iyonlarının tutunabileceği aktif bölgelerin yetersiz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Toplam Cr tayinine yönelik yapılan kütle etkisi çalışmalarında 50 mg sorbent ve üzerindeki kütlelerde kantitatif sorpsiyon verimine ulaşıldığı görülmektedir. Cr(VI) iyonları için ise incelenen tüm sorbent kütlesi denemelerinde kantitatif sorpsiyon verimi elde edilmiştir. Aşırı sorbent kullanımına bağlı olarak ortaya çıkabilecek kimyasal israfın önlenmesi ve gerçek örneklerde bulunabilecek nispeten yüksek Cr(VI) derişimlerinin etkin şekilde tutulabilmesi amacıyla, Cr(VI) iyonlarının türleme ve önderiştirme çalışmalarında 50 mg sorbent kütlesinin kullanılmasına karar verilmiştir. Ayrıca bu değer, çok değişkenli optimizasyon çalışmalarında uygulanan MKD için orta seviye parametre değeri olarak belirlenmiştir. Benzer gerekçeler doğrultusunda, toplam Cr önderiştirilmesi için de kullanılacak sorbent kütlesi 50 mg olarak belirlenmiştir.

3.4 Sorpsiyon Süresinin Etkisinin İncelenmesi

Cr(VI) ve toplam Cr analitlerinin SDN3@Fe₃O₄ yüzeyine tutunmasında gerekli sürenin belirlenmesi amacıyla 1, 10, 30, ve 60 dk olmak üzere çeşitli sürelerde denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sorpsiyon grafiği Şekil 3.5’de verilmiştir.



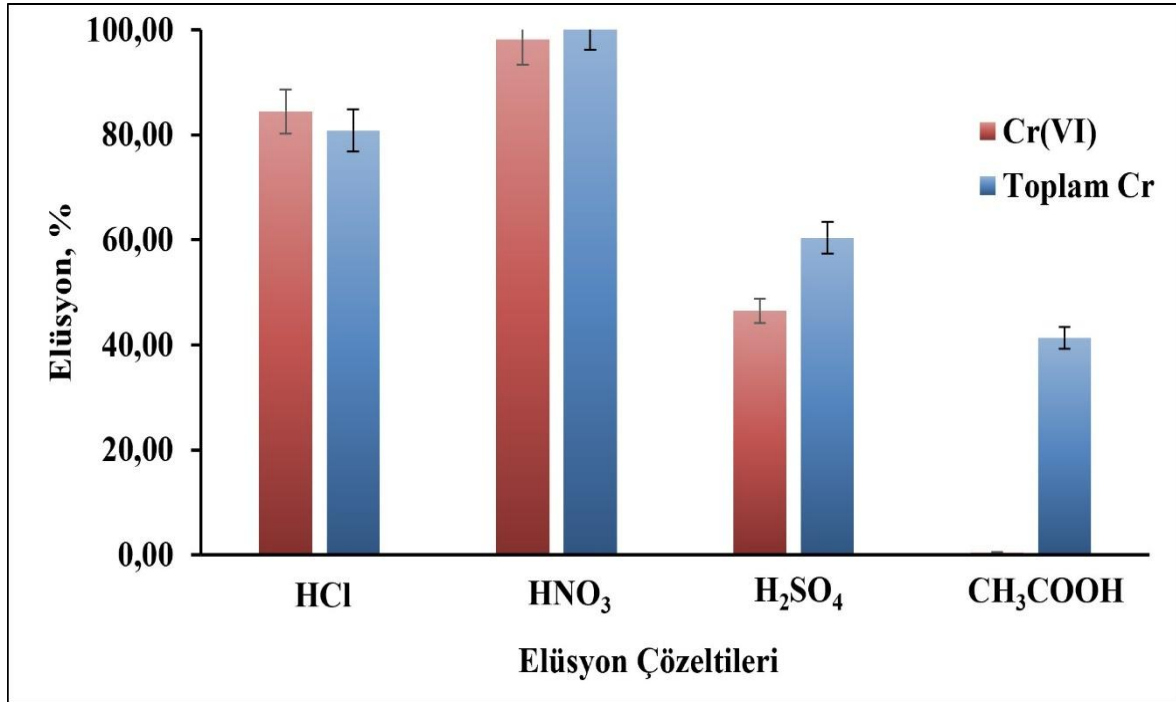
Şekil 3.5: Süreye karşı % sorpsiyon verimi

Grafik incelendiğinde, ilk 10 dakika içerisinde sorpsiyon veriminin hızla yükseldiği ve bu sürenin sonunda her iki analit türü için de yüksek verim değerlerine (>%90) ulaşıldığı görülmektedir. Bu bağlamda 10 dakika sorpsiyon süresinin, sonraki ön deneme çalışmalarında ve MKD optimizasyonunda merkez değer olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

3.5 Elüsyon Çözeltilisinin Seçimi

SDN3@Fe₃O₄ yüzeyine tutunan Cr(III) ve Cr(VI) analitlerinin yüzeyden sıyrılması amacıyla 0,5 mol/L derişime sahip HCl, HNO₃, H₂SO₄ ve CH₃COOH çözeltileri ile elüsyon denemeleri (N=3) gerçekleştirilmiştir. Her bir denemede üzerine bilinen miktarda analit tutturulmuş (Cr(VI) için 10 µg ve toplam Cr için 20 µg) sorbent üzerine 5 mL elüsyon çözeltisi eklenerek 1 saat boyunca çalkalanmıştır. İşlem sonunda, elüat, harici mıknatıs

yardımıyla ayrılarak FAAS ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda test edilen her bir elüent için % elüsyon verimleri hesaplanmış ve Şekil 3.6’da verilmiştir.

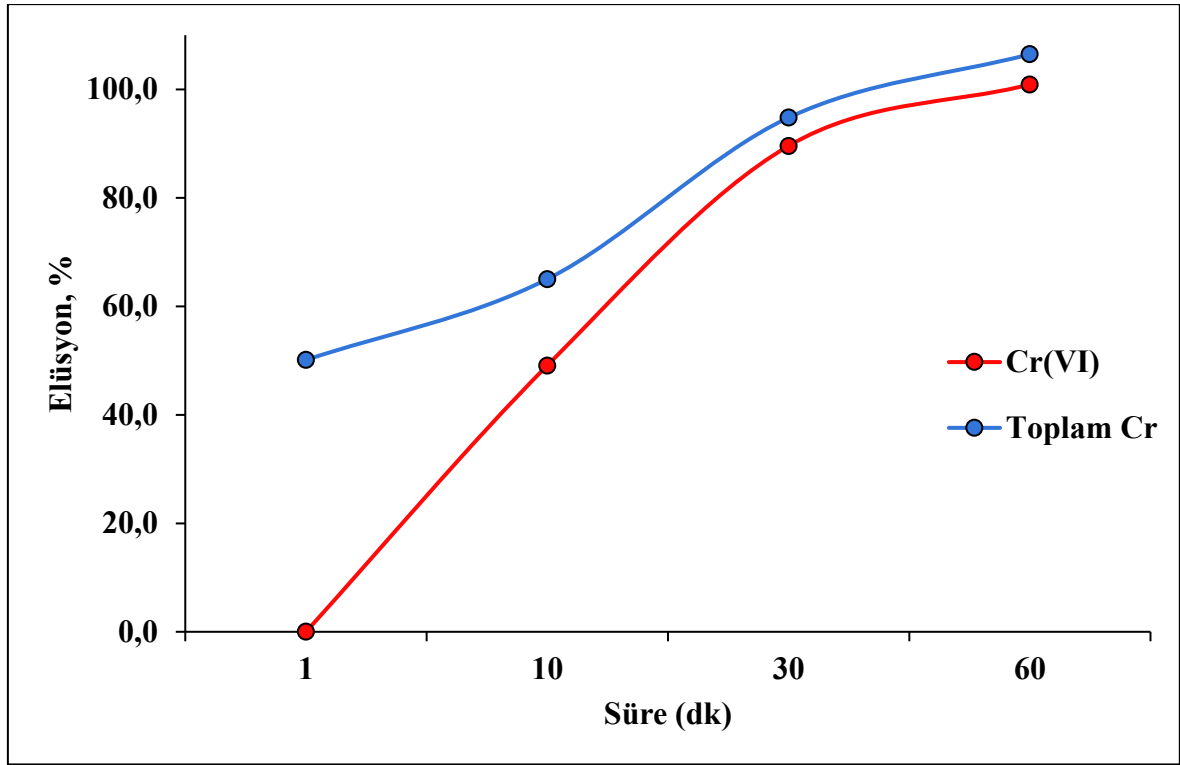


Şekil 3.6: Elüsyon çözeltilerine ait % elüsyon verimleri

Elde edilen elüsyon sonuçları değerlendirildiğinde, SDN3@Fe₃O₄ yüzeyinden Cr(VI) ve toplam Cr iyonlarının elüsyonunun yalnızca HNO₃ çözeltisi ile kantitatif olarak (>%95) gerçekleştiği görülmektedir. Bununla birlikte HCl, H₂SO₄ ve CH₃COOH çözeltilerinin elüsyon verimlerinin kantitatif olmadığı tespit edilmiştir. Buna göre hem Cr(VI) hem de Cr(III) iyonlarının elüsyonu için 5 mL 0,5 M HNO₃ çözeltisinin uygun olduğu belirlenmiştir. Elüsyon basamağının optimizasyonu çalışmasında, elüent hacmi ve derişimi parametreleri için merkez değerler sırasıyla 5 mL ve 0,5 M olarak seçilmiştir.

3.6 Elüsyon Süresinin Belirlenmesi

Hedef analit iyonlarının SDN3@Fe₃O₄ yüzeyinden sıyrılması için gerekli sürenin belirlenmesi kritik bir parametredir. Bu amaçla, 5 mL 0,5 M HNO₃ çözeltisi, bilinen miktarda analit tutturulmuş (Cr(VI) için 10 µg ve toplam Cr için 20 µg) SDN3@Fe₃O₄ ile 1, 10, 30 ve 60 dk sürelerde muamele edilmiştir. Çalışma sonunda, elüatlar harici mıknatıs yardımıyla ayrılıp FAAS ile analiz edilmiştir. Çalışılan her bir süre için elde edilen elüsyon verimleri Şekil 3.7’de verilmiştir.

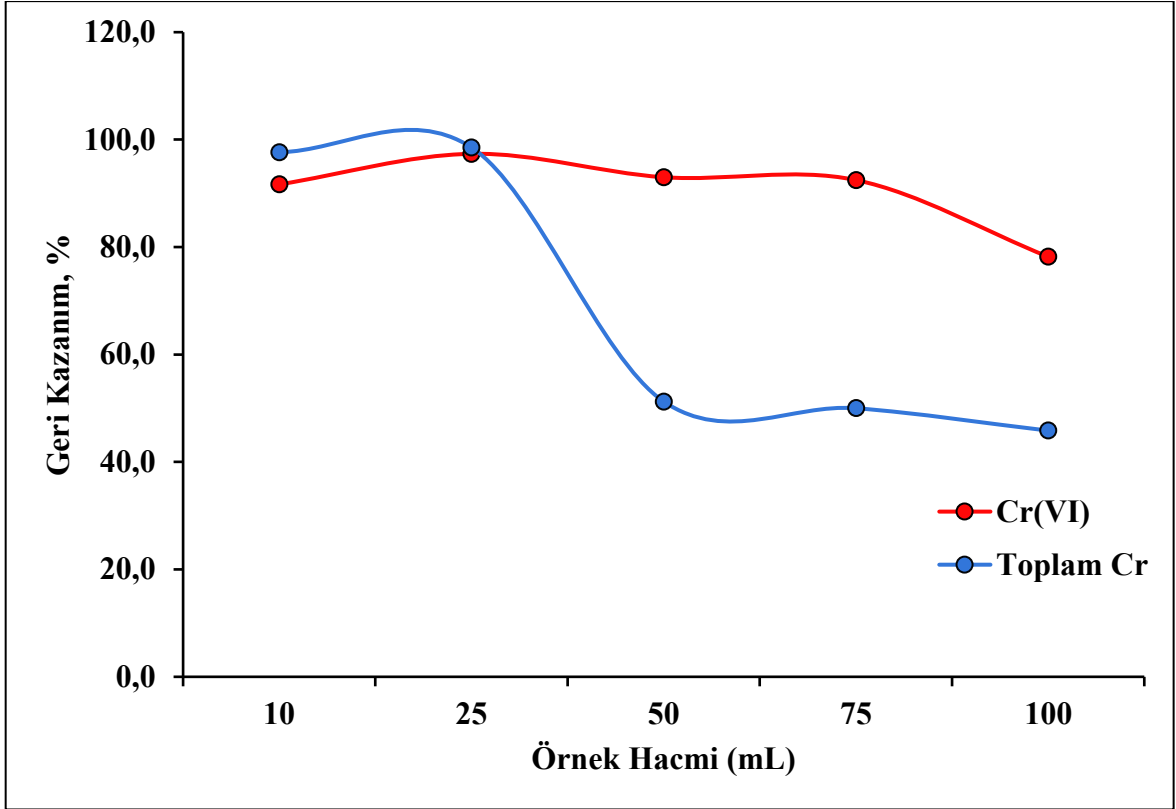


Şekil 3.7: Çeşitli sürelerdeki % elüsyon verimleri

Şekil 3.7’de verilen elüsyon süresi çalışmasına ait sonuçlar hem toplam Cr hem de Cr(VI) iyonlarının elüsyonu için sorbent ve elüent arasındaki temas süresinin kritik olduğunu görsel olarak ortaya koymuştur. Elüsyon için 30 dk’nın altındaki çalkalama sürelerinde, analitlerin sorbent yüzeyinden sıyrılması için temas süresinin yeterli olmadığı görülmektedir. Temas süresi 30. dakikaya ulaştığında elüsyon verimlerinin Cr(VI) için %89,6 ve toplam Cr için ise %94,8 olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda 30 dk’lık elüsyon süresinin MKD ile gerçekleştirilecek elüsyon basamağının optimizasyonunda merkez değer olarak seçilmesine karar verilmiştir.

3.7 Örnek Hacminin Belirlenmesi

Cr(VI) ve toplam Cr analitlerinin türlemesi ve önderiştirilmesi için geliştirilen yöntemde, analizi gerçekleştirilebilecek en yüksek örnek hacminin tespit edilmesine yönelik aynı miktarda analit (Cr(VI) için 10 µg ve toplam Cr için 20 µg) içeren çeşitli hacimlerdeki standart çözeltiler analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında, 10, 25, 50, 75 ve 100 mL hacimleri için testler gerçekleştirilmiş ve elde edilen % geri kazanım değerleri Şekil 3.8’de grafik olarak sunulmuştur.



Şekil 3.8: Cr(VI) ve toplam Cr'nin önderiştirilmesinde örnek hacminin etkisi

Şekil 3.8 incelendiğinde Cr(VI) iyonları için 10-75 mL aralığındaki örnek hacimlerinde kantitatif geri kazanım değerlerine (%91,7-%92,5) ulaşıldığı görülmektedir. Uygulama için örnek hacmi 100 mL'ye çıktığında ise % geri kazanımın %78,2'ye düştüğü görülmektedir. Elde edilen veriler, toplam Cr için değerlendirildiğinde kantitatif geri kazanım yüzdelerinin 25 mL hacme kadar elde edilebildiği belirlenmiştir. Çalışmada, 10 mL örnek hacmi için %97,6 ve 25 mL örnek hacmi için %98,5 olduğu tespit edilmiştir. Artan örnek hacimlerinde geri kazanım yüzdeleri dramatik şekilde azaldığı görülmüştür. Hem Cr(VI) hem de toplam Cr için geri kazanım yüzdelerindeki bu azalmaların artan örnek hacmine bağlı olarak sorbent yüzeyinde meydana gelebilecek deformasyonlardan veya yüksek hacimli çözeltilerde analit iyonlarının sorbentin fonksiyonel gruplarıyla yeterince etkileşime girememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sorpsiyon basamağının MKD ile optimizasyonu için faktör olarak seçilen örnek hacmi (V_0) parametresi için merkez değer olarak her iki analit için 25 mL hacmi seçilmiştir.

Her iki analit için de önderiştirme faktörü Eşitlik 2.3 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Cr(VI) ve toplam Cr analitlerine ait önderiştirme katsayıları

Analit	V_{örnek} (mL)	V_{elüent} (mL)	Önderiştirme Faktörü
Cr(VI)	75,00	5,31	14,12
Toplam Cr	32,00	5,78	5,54

3.7 Merkezi Kompozit Dizayn ile Optimizasyon Deneyleri

Tez kapsamında Cr(VI) ve toplam Cr iyonlarının türlemesine yönelik geliştirilen yöntemde sorpsiyon adımında etkili olan sorbent kütlesi, sorpsiyon süresi ve örnek hacmi; elüsyon adımında etkili olan elüsyon süresi, elüent hacmi ve derişimi parametreleri MKD kullanılarak optimize edilmiştir.

Cr(VI) için sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait % geri kazanım değerlerini ve yanıt değerlerini içeren sonuçlar Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Cr(VI)'nın sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu

Deney No.	Sorpsiyon				Elüsyon			
	Eklenen Cr(VI) (µg)	Bulunan Cr(VI) (µg)	% Geri Kazanım	Yanıt (y)	Eklenen Cr(VI) (µg)	Bulunan Cr(VI) (µg)	% Geri Kazanım	Yanıt (y)
1	10,00	8,00	80,00	0,0500	10,00	1,65	16,46	0,0120
2	10,00	7,00	70,00	0,0333	10,00	4,52	45,18	0,0182
3	10,00	12,00	120,00	0,0500	10,00	3,00	30,01	0,0143
4	10,00	9,99	99,99	100,0000	10,00	2,26	22,59	0,0129
5	10,00	5,00	50,00	0,0200	10,00	4,61	46,08	0,0185
6	10,00	8,00	80,00	0,0500	10,00	8,22	82,23	0,0563
7	10,00	10,83	108,33	0,1200	10,00	6,62	66,22	0,0296
8	10,00	11,00	110,00	0,1000	10,00	6,33	63,25	0,0272
9	10,00	6,00	60,00	0,0250	10,00	7,65	76,47	0,0425
10	10,00	7,00	70,00	0,0333	10,00	1,12	11,22	0,0113
11	10,00	10,42	104,17	0,2400	10,00	10,71	107,11	0,1406
12	10,00	10,83	108,33	0,1200	10,00	8,71	87,13	0,0777
13	10,00	7,00	70,00	0,0333	10,00	11,19	111,87	0,0842
14	10,00	2,00	20,00	0,0125	10,00	9,10	91,01	0,1112
15	10,00	10,77	107,70	0,1300	10,00	10,10	100,96	1,0368
16	10,00	8,75	87,50	0,0800	10,00	8,81	88,13	0,0842
17	10,00	9,99	99,99	100,0000	10,00	10,65	106,50	0,1540
18	10,00	9,17	91,67	0,1200	10,00	10,81	108,11	0,1233
19	10,00	11,54	115,38	0,0650	10,00	8,82	88,24	0,0850
20	10,00	9,00	90,00	0,1000	10,00	8,82	88,24	0,0850

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda, Cr(VI) için sorpsiyon verimlerinin %20,00- %120,00 aralığında, elüsyon verimlerinin ise %11,22-%111,87 aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmalardan elde edilen y değerleri kullanılarak, standart MKD prosedürü uygulanmış ve hem sorpsiyon hem de elüsyon basamakları için ikinci dereceden denklemler oluşturulmuştur. Optimum deneysel koşulların belirlenebilmesi amacıyla elde edilen bu denklemlerin her bir değişkene göre ayrı ayrı türevi alınmış ve türev ifadeleri sıfıra eşitlenmiştir. Hesaplanan ikinci dereceden denklemler ile değişkenlere ait türev eşitlikleri Tablo 3.3’de sunulmuştur.

Tablo 3.3: Cr(VI) iyonlarının sorpsiyon ve elüsyon işlemleri için elde edilen y denklemleri ve türevleri

	$y = 16,2987 - 7,3429m + 7,3194t_s - 7,2956V_0 - 3,0259x_1^2 - 3,0471x_2^2 - 3,0490x_3^2 + 12,4896x_1x_2 - 12,4904x_1x_3 - 12,4771x_2x_3$
Sorpsiyon	$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = 7,3429 - 6,0518x_1 + 12,4896x_2 - 12,4904x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 7,3195 - 6,0943x_2 + 12,4896x_1 - 12,4771x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -7,2956 - 6,0981x_3 - 12,4904x_1 - 12,4771x_2$
	$y = 0,1030 + 0,0189x_1 - 0,0007x_2 + 0,1194x_3 - 0,0553x_1^2 - 0,0535x_2^2 + 0,1208x_3^2 - 0,0060x_1x_2 + 0,0038x_1x_3 - 0,0019x_2x_3$
Elüsyon	$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = 0,01887 - 0,1106x_1 - 0,0060x_2 - 0,0038x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = -0,0007 - 0,1070x_2 - 0,0060x_1 - 0,0019x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = 0,1194 + 0,2415x_3 + 0,0038x_1 - 0,0019x_2$

Türev denklemlerinin Microsoft Excel programı kullanılarak çözülmesi sonucunda Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonunda sorbent kütlesi (m), sorpsiyon süresi (t_s) ve örnek hacmi (V_0); elüsyonunda elüent hacmi (V_E), elüent derişimi (C_E) ve elüsyon süresi (t_E) parametreleri için kod değerleri belirlenmiştir. Elde edilen bu kod değerleri, Eşitlik 1.2’de yerine konularak parametrelere ait optimum gerçek değerlerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonuna ve elüsyonuna ilişkin belirlenen kod değerleri ile optimum gerçek değerler Tablo 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.4: Cr(VI) analitinin sorpsiyon ve elüsyon parametrelerine ait deneysel koşullar

		Kod Değer	Gerçek Değer
Sorpsiyon	m , Sorbent kütlesi (mg)	-0,39	46,10
	t_s , Sorpsiyon süresi (dk)	-0,39	8,10
	V_0 , Örnek hacmi (mL)	0,39	28,90
Elüsyon	V_E , Elüent hacmi (mL)	0,15	5,31
	C_E , Elüent derişimi (mol/L)	-0,01	0,50
	t_E , Elüsyon süresi (dk)	-0,50	22,50

Toplam Cr iyonları için sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine ait % geri kazanım değerlerini ve yanıt değerlerini içeren sonuçlar Tablo 3.5’de sunulmuştur

.

Tablo 3.5: Toplam Cr iyonlarının sorpsiyon ve elüsyon koşullarının optimizasyonu

Deney No.	Sorpsiyon				Elüsyon			
	Eklenen Toplam Cr (µg)	Bulunan Toplam Cr (µg)	% Geri Kazanım	Yanıt (y)	Eklenen Toplam Cr (µg)	Bulunan Toplam Cr (µg)	% Geri Kazanım	Yanıt (y)
1	20,00	8,71	43,55	0,0177	20,00	10,00	50,01	0,0200
2	20,00	14,62	73,12	0,0372	20,00	10,03	50,17	0,0201
3	20,00	15,48	77,42	0,0443	20,00	10,79	53,96	0,0217
4	20,00	12,04	60,22	0,0251	20,00	15,90	79,49	0,0488
5	20,00	7,10	35,48	0,0155	20,00	12,71	63,54	0,0274
6	20,00	5,81	29,03	0,0141	20,00	21,08	105,42	0,1844
7	20,00	20,32	101,61	0,6200	20,00	14,42	72,08	0,0358
8	20,00	15,05	75,27	0,0404	20,00	18,60	93,02	0,1433
9	20,00	22,90	114,52	0,0689	20,00	15,70	78,52	0,0466
10	20,00	20,32	101,61	0,6200	20,00	6,21	31,04	0,0145
11	20,00	16,77	83,87	0,0620	20,00	20,87	104,36	0,2293
12	20,00	14,84	74,19	0,0388	20,00	15,06	75,30	0,0405
13	20,00	18,06	90,32	0,1033	20,00	17,92	89,60	0,0961
14	20,00	20,32	101,61	0,6200	20,00	11,19	55,97	0,0227
15	20,00	19,03	95,16	0,2067	20,00	18,28	91,41	0,1164
16	20,00	17,10	85,48	0,0689	20,00	17,58	87,92	0,0828
17	20,00	16,77	83,87	0,0620	20,00	17,32	86,58	0,0745
18	20,00	15,48	77,42	0,0443	20,00	20,13	100,67	1,4888
19	20,00	17,42	87,10	0,0775	20,00	16,78	83,89	0,0621
20	20,00	18,06	90,32	0,1033	20,00	18,52	92,62	0,1355

Elde edilen veriler incelendiğinde toplam Cr analiti için sorpsiyon verimlerinin %29,03-%114,52 aralığında; elüsyon verimlerinin ise %31,04-%105,42 aralığında olduğu tespit edilmiştir

Standart MKD optimizasyon yöntemi ile sorpsiyon adımında sorbent kütlesi (m), sorpsiyon süresi (t_s) ve örnek hacmi (V_O); elüsyon adımında elüent hacmi (V_E), elüent derişimi (C_E) ve elüsyon süresi (t_E) değişkenlerinin yer aldığı matematiksel ifadeler elde edilmiş ve her bir değişkene göre ayrı ayrı türevler alınarak sıfıra eşitlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.6’da verilmiştir.

Tablo 3.6: Toplam Cr iyonlarının sorpsiyon ve elüsyon işlemleri için elde edilen y denklemleri ve türevleri

	$y = 0,0768 - 0,1112x_1 + 0,0552x_2 - 0,0095x_3 + 0,0563x_1^2 - 0,0391x_2^2 + 0,0819x_3^2 - 0,0771x_1x_2 - 0,0727x_1x_3 + 0,0770x_2x_3$
Sorpsiyon	$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = -0,1112 + 0,1127x_1 - 0,0771x_2 - 0,0727x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 0,0552 - 0,0782x_2 - 0,0771x_1 + 0,0770x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = -0,0095 + 0,1638x_3 - 0,0727x_1 + 0,0770x_2$
	$y = 0,3154 + 0,0478x_1 + 0,0067x_2 + 0,0321x_3 - 0,0704x_1^2 - 0,0893x_2^2 - 0,0889x_3^2 - 0,0028x_1x_2 + 0,0297x_1x_3 - 0,0079x_2x_3$
Elüsyon	$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 0 = 0,0478 - 0,1408x_1 - 0,0028x_2 + 0,0297x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_2} = 0 = 0,0067 - 0,1787x_2 - 0,0028x_1 - 0,0079x_3$ $\frac{\partial y}{\partial x_3} = 0 = 0,0321 - 0,1778x_3 + 0,0297x_1 - 0,0079x_2$

Türev denklemlerinin Microsoft Excel programı kullanılarak çözülmesi sonucunda toplam Cr analitlerinin sorpsiyonunda sorbent kütlesi (m), sorpsiyon süresi (t_s) ve örnek hacmi (V_O); elüsyonunda elüent hacmi (V_E), elüent derişimi (C_E) ve elüsyon süresi (t_E) parametreleri için kod değerleri belirlenmiştir. Elde edilen bu kod değerleri, Eşitlik 1.2’de yerine konularak parametrelere ait optimum gerçek değerlerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Toplam Cr iyonlarının sorpsiyonuna ve elüsyonuna ilişkin belirlenen kod değerleri ile optimum gerçek değerler Tablo 3.7’de listelenmiştir.

Tablo 3.7: Toplam Cr analitlerinin sorpsiyon ve elüsyon parametrelerine ait deneysel koşullar

		Kod Değer	Gerçek Değer
Sorpsiyon	m , Sorbent kütlesi (mg)	1,43	64,30
	t_s , Sorpsiyon süresi (dk)	-0,01	9,90
	V_0 , Örnek hacmi (mL)	0,70	32,00
Elüsyon	V_E , Elüent hacmi (mL)	0,39	5,78
	C_E , Elüent derişimi (mol/L)	0,02	0,51
	t_E , Elüsyon süresi (dk)	0,24	33,70

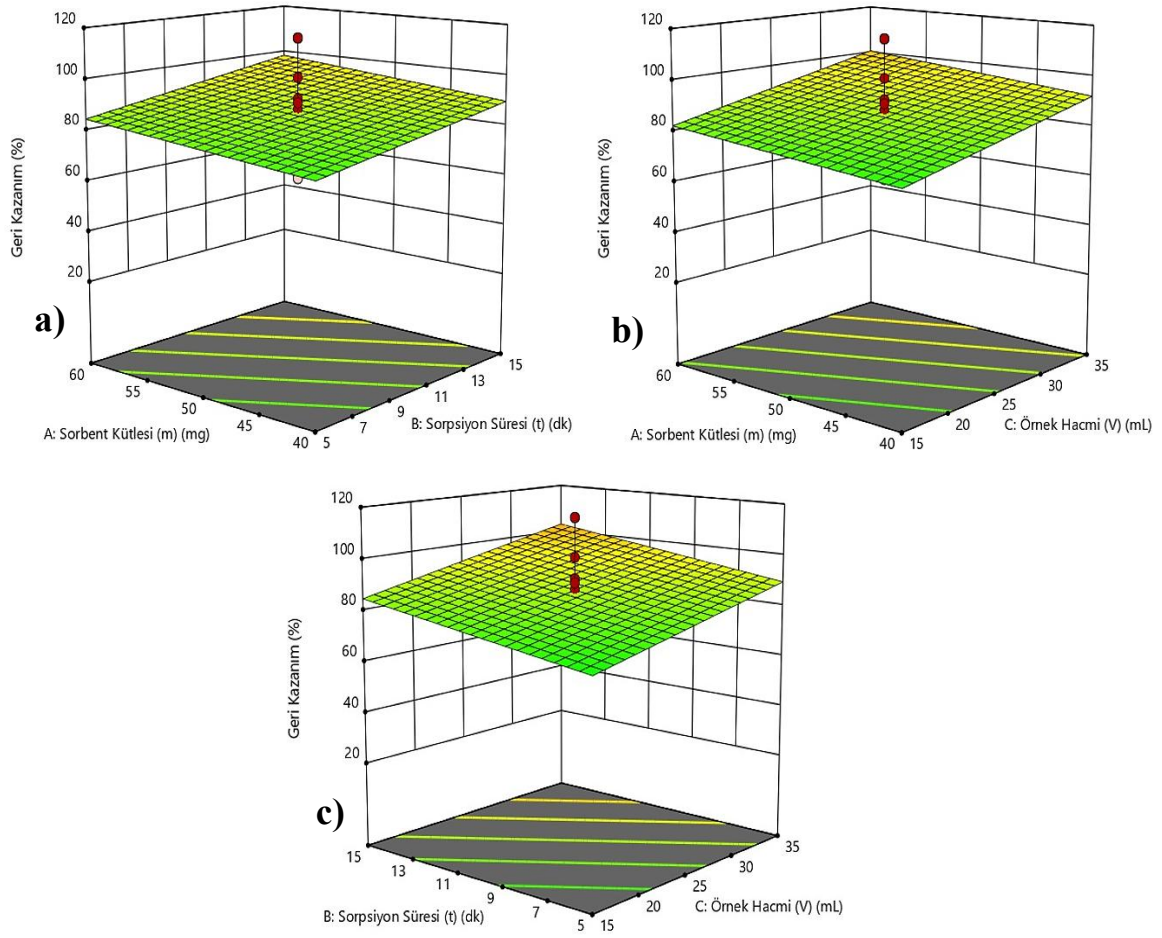
Cr(VI) ve toplam Cr iyonlarının sorpsiyon ve elüsyon basamaklarına ilişkin optimizasyon deneyleri sonucunda belirlenen optimum çalışma koşulları toplu halde değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.8’de özet olarak sunulmuştur.

Tablo 3.8: Cr(VI) ve toplam Cr iyonlarının sorpsiyon ve elüsyon işlemleri için belirlenen optimum çalışma koşulları

		Cr(VI)	Toplam Cr
Sorpsiyon	m , Sorbent kütlesi (mg)	46,10	64,30
	t_s , Sorpsiyon süresi (dk)	8,10	9,90
	V_0 , Örnek hacmi (mL)	28,90	32,00
Elüsyon	V_E , Elüent hacmi (mL)	5,31	5,78
	C_E , Elüent derişimi (mol/L)	0,50	0,51
	t_E , Elüsyon süresi (dk)	22,5	33,70

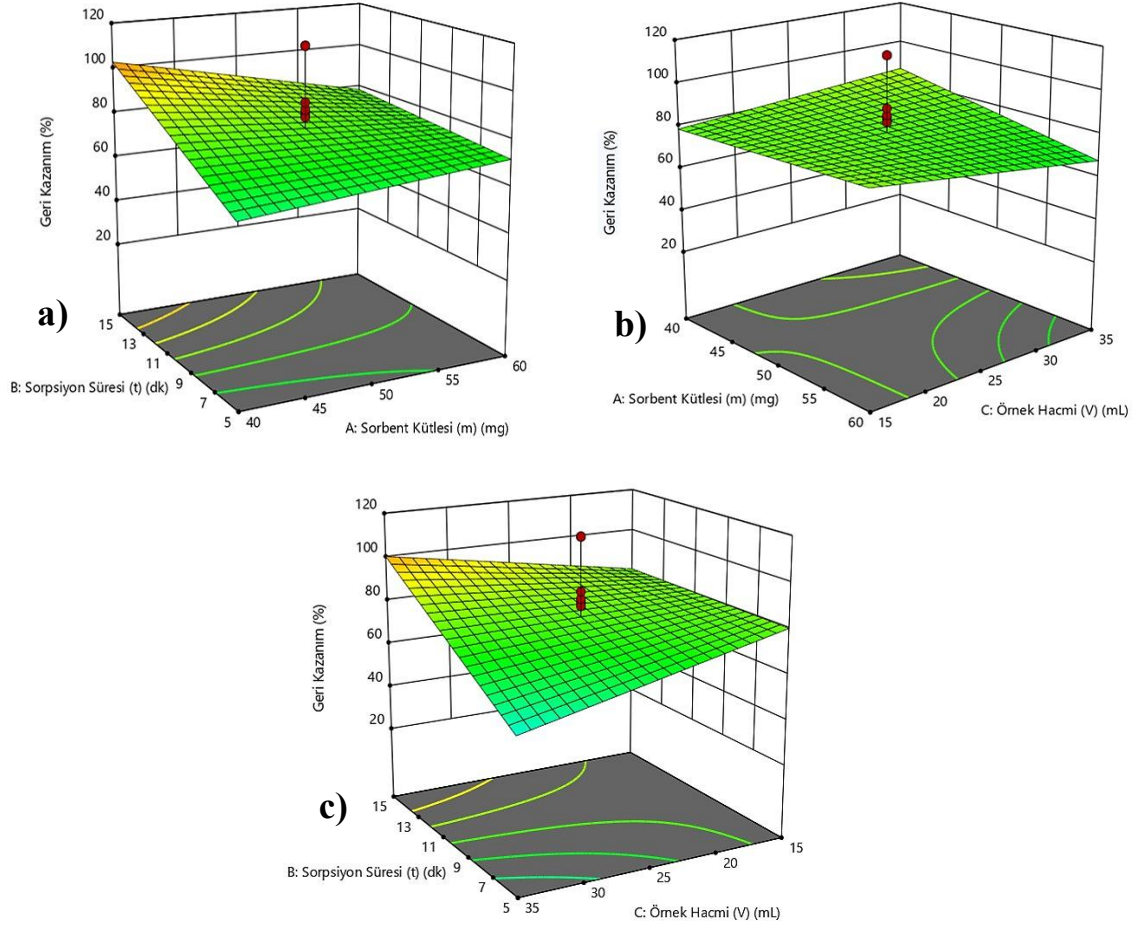
3.8 Analitlerin Sorpsiyon ve Elüsyonunda Etkili Olan Parametrelerin Yanıt Yüzey Diyagramları

Cr(VI) ve toplam Cr analitlerinin sorpsiyonuna etki eden sorbent kütlesi, sorpsiyon süresi ve örnek hacmi parametreleri arasındaki ikili etkileşimler, MKD sonucunda elde edilen matematiksel model kullanılarak yüzey yanıt diyagramları (Response Surface Methodology, RSM) ile incelenmiştir. Söz konusu parametrelerin Cr(VI) ve toplam Cr türlerinin geri kazanımı üzerindeki etkilerini gösteren yüzey yanıt diyagramları sırasıyla Şekil 3.9 ve Şekil 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.9: Cr(VI) analitinin sorpsiyonunda etkili parametrelerin birbirleriyle ikili ilişkisi a) sorbent kütlesi ile sorpsiyon süresi arasındaki ilişki b) sorbent kütlesi ile örnek hacmi arasındaki ilişki c) sorpsiyon süresi ile örnek hacmi arasındaki ilişki

Elde edilen diyagramlar incelendiğinde, tüm parametre çiftleri için geri kazanım değerlerinin çalışma aralığı boyunca yüksek seviyelerde kaldığı ve yüzeylerin belirgin bir eğrilik göstermediği görülmekle birlikte Şekil 3.9a ve Şekil 3.9b görsellerinde sorbent kütlesindeki azalmanın sorpsiyon verimini düşürdüğü anlaşılmaktadır. Aynı şekilde Şekil 3.9c’de ise sorpsiyon süresindeki azalma sorpsiyon veriminin düşmesine sebep olmuştur.

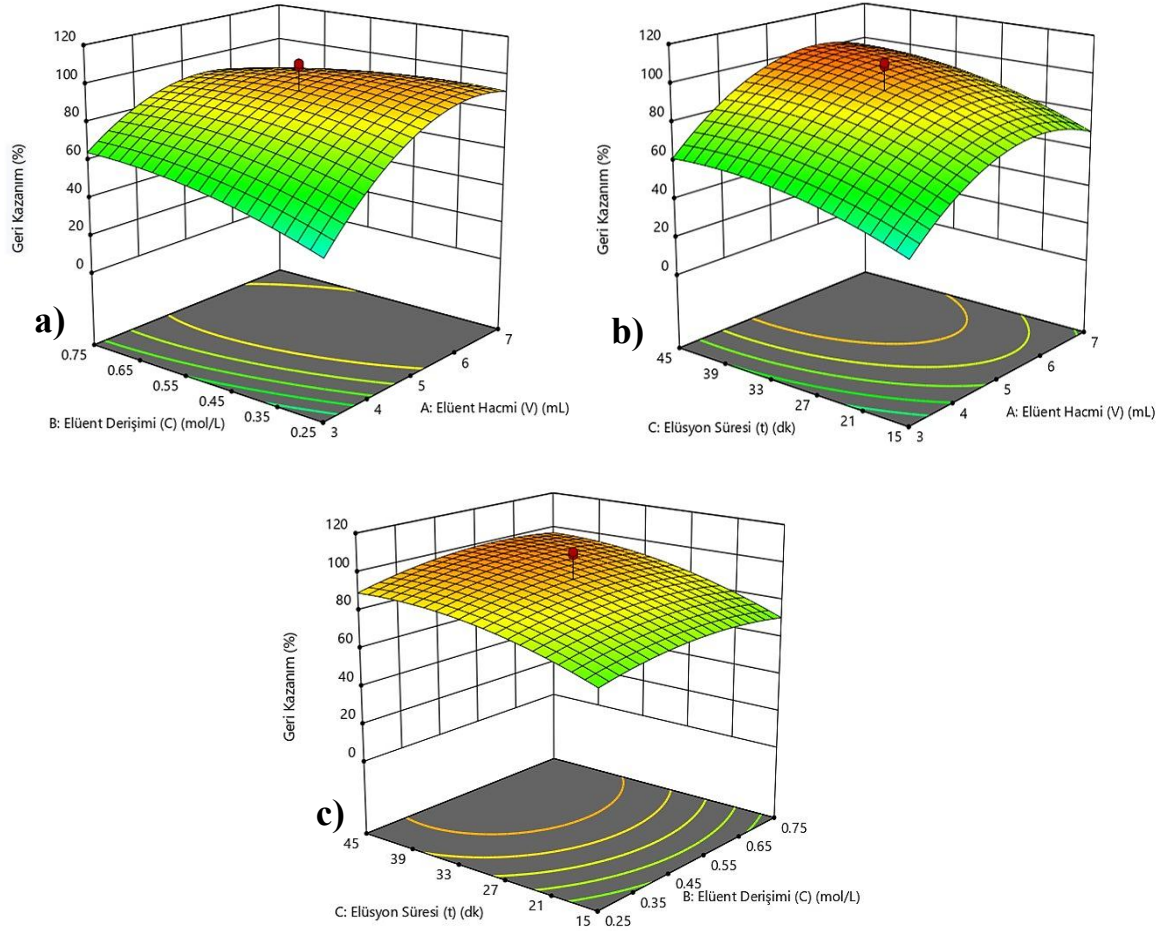


Şekil 3.10: Toplam Cr sorpsiyonunda etkili parametrelerin birbirleriyle ikili ilişkisi a) sorbent kütlesi ile sorpsiyon süresi arasındaki ilişki b) sorbent kütlesi ile örnek hacmi arasındaki ilişki c) sorpsiyon süresi ile örnek hacmi arasındaki ilişki

Sorbent kütlesi ile sorpsiyon süresi arasındaki ilişki incelendiğinde (Şekil 3.10a), düşük kütle aralıklarında sürenin artırılmasının geri kazanımı pozitif yönde etkilediği ve kantitatif verilere ulaştırdığı saptanmıştır. Sorbent kütlesi ile örnek hacminin etkileşimini gösteren Şekil 3.10b’de ise yüzeyin daha düz bir plato çizdiği, bu durumun seçilen çalışma aralığında sistemin kararlılığını ve kütle-hacim değişimlerine karşı toleransının yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Sorpsiyon süresi ve örnek hacmi arasındaki ikili ilişkinin değerlendirildiği Şekil 3.10c’de ise, analitin sorbent yüzeyine tutunması için yeterli zamanın sağlanması (artan süre) ve düşük örnek hacmi ikili ilişkisinin maksimum geri kazanım bölgesini (yüzeyin tepe noktası) oluşturduğu görülmektedir.

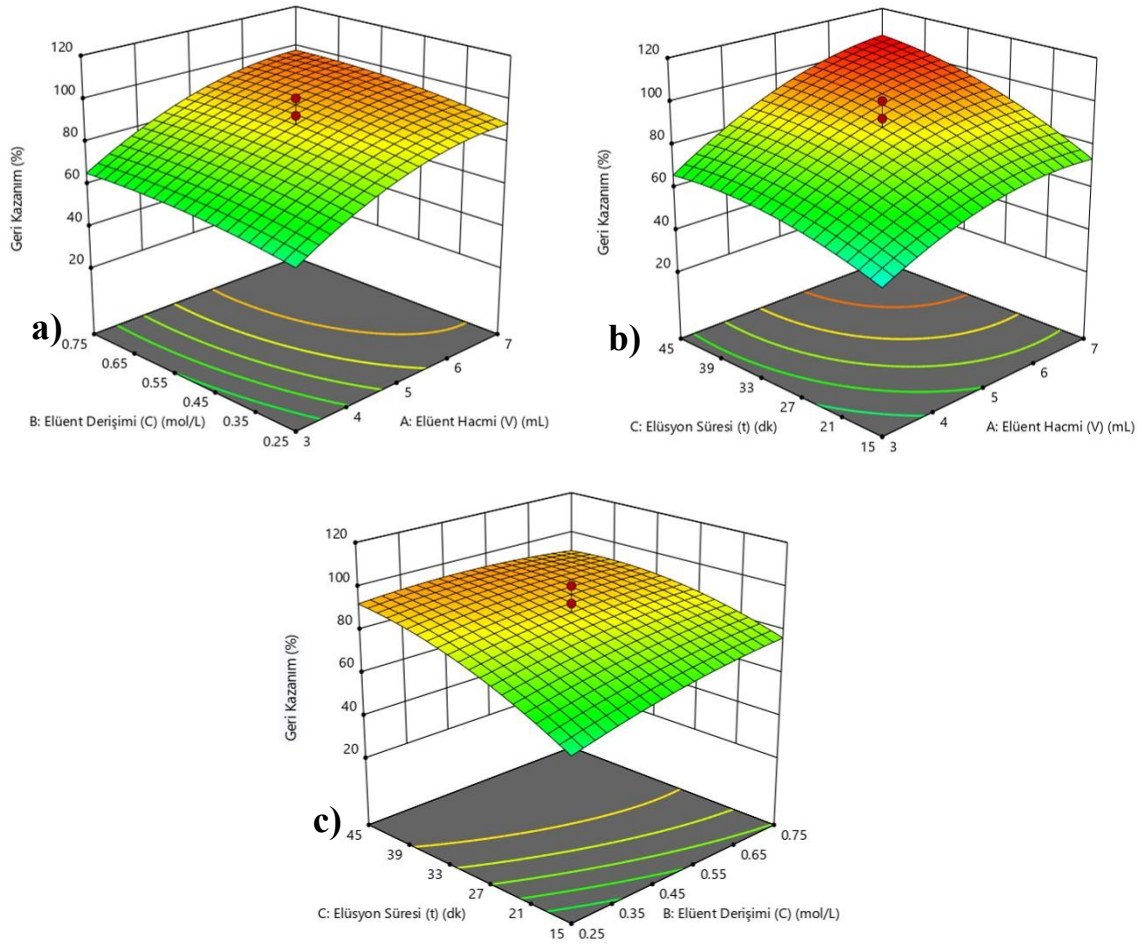
Cr(VI) ve toplam Cr analitlerinin elüsyonuna etki eden elüent hacmi, elüent derişimi ve elüsyon süresi parametreleri arasındaki ikili etkileşimler, yüzey yanıt diyagramları ile incelenmiştir. Söz konusu parametrelerin Cr(VI) ve toplam Cr türlerinin geri kazanımı

üzerindeki etkilerini gösteren yüzey yanıt diyagramları sırasıyla Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.11: Cr(VI) analitinin elüsyonunda etkili parametrelerin birbirleriyle ikili ilişkisi a) elüent hacmi ile elüent derişimi arasındaki ilişki b) elüent hacmi ile elüsyon süresi arasındaki ilişki c) elüent derişimi ile elüsyon süresi arasındaki ilişki

Şekil 3.11a’deki elüent hacmi ile elüent derişimi arasındaki ilişki incelendiğinde, en yüksek elüsyon veriminin, elüent hacminin 5 mL ve daha yüksek hacimde olduğu durumlarda elde edilebileceği görülmektedir. Elüent hacmi ve elüsyon süresinin karşılıklı etkisini gösteren Şekil 3.11b’de, yüzeyin belirgin bir kubbe yapısı oluşturduğu ve tabandaki kontur çizgilerinin tam ovallik sergilediği saptanmıştır. Bu geometrik eğilim, hacim ve süre parametreleri arasında analitik açıdan oldukça güçlü ve anlamlı bir ikili etkileşim olduğunu doğrulamaktadır. Elüent hacminin 5 mL ve üzerinde, elüsyon süresinin ise 25dk ve üzerinde olduğu koşullarda elüsyon veriminin kantitatif olduğu anlaşılmaktadır. Benzer şekilde, elüent derişimi ile elüsyon süresi etkileşiminin değerlendirildiği Şekil 3.11c’de yüksek elüsyon süresi ile yapılan çalışmalarda en yüksek geri kazanıma ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 3.12: Toplam Cr elüsyonunda etkili parametrelerin birbirleriyle ikili ilişkisi a) elüent hacmi ile elüent derişimi arasındaki ilişki b) elüent hacmi ile elüsyon süresi arasındaki ilişki c) elüent derişimi ile elüsyon süresi arasındaki ilişki

Elüent hacmi ile elüent derişimi arasındaki karşılıklı etkileşim incelendiğinde (Şekil 3.12a), en yüksek elüsyon veriminin elüent hacminin 5 mL ve üzerinde olduğu koşullarda, elüent derişiminden nispeten bağımsız olarak ulaşıldığı anlaşılmaktadır. Elüent hacmi ve elüsyon süresi arasındaki ilişkiyi gösteren Şekil 3.12b ile elüent derişimi ve elüsyon süresini değerlendiren Şekil 3.12c grafiklerinde, belirgin birer kubbe yapısı elde edilmiştir. Grafiklerin taban düzleminde gözlenen oval kontur çizgileri, özellikle süre parametresinin hem hacim hem de derişim ile olan ikili etkileşimlerinin istatistiksel olarak yüksek derecede anlamlı olduğunu kanıtlamaktadır.

3.10 Analitlerin Sorpsiyon ve Elüsyonunda Etkili Olan Parametrelerin Varyans Analizi (ANOVA)

Merkezi Kompozit Dizayn kullanılarak elde edilen deneysel veriler doğrultusunda oluşturulan ikinci dereceden denklem modellerinin istatistiksel uygunluğu ANOVA ile

değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, modele ait F ve p değerleri ile model terimlerinin anlamlılık düzeyleri incelenerek sorpsiyon ve elüsyon basamaklarına ilişkin matematiksel modellerin güvenilirliği değerlendirilmiştir.

Geliştirilen ikinci dereceden denklem modellerinin istatistiksel anlamlılığının değerlendirilmesine yönelik gerçekleştirilen ANOVA sonuçları, sorpsiyon ve elüsyon basamakları için sırasıyla Tablo 3.9 ve Tablo 3.10'da sunulmuştur.

Tablo 3.9: Sorpsiyon parametreleri için ANOVA tablosu

Cr(VI)						Toplam Cr				
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	p-değeri	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	p-değeri
Model	6270,16	9	696,68	0,5953	0,7759	0,5187	9	0,0576	1,84	0,1788
A (Sorbent kütlesi)	736,50	1	736,50	0,6294	0,4460	0,1690	1	0,1690	5,38	0,0428*
B (Sorpsiyon süresi)	731,81	1	731,81	0,6254	0,4474	0,0416	1	0,0416	1,33	0,2764
C (Örnek hacmi)	727,05	1	727,05	0,6213	0,4488	0,0012	1	0,0012	0,0391	0,8473
AB	1247,92	1	1247,92	1,07	0,3261	0,0476	1	0,0476	1,51	0,2466
AC	1248,08	1	1248,08	1,07	0,3261	0,0422	1	0,0422	1,35	0,2731
BC	1245,42	1	1245,42	1,06	0,3266	0,0475	1	0,0475	1,51	0,2470
A ²	131,90	1	131,90	0,1127	0,7440	0,0457	1	0,0457	1,46	0,2553
B ²	133,76	1	133,76	0,1143	0,7423	0,0220	1	0,0220	0,7021	0,4217
C ²	133,92	1	133,92	0,1144	0,7421	0,0967	1	0,0967	3,08	0,1098

* $p < 0,05$ olan ve anlamlı olarak kabul edilen parametreler

Tablo 3.9’da verilen Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonunda optimize edilen parametrelerin doğrudan kendileri, birbirleriyle olan etkileşimleri veya karesel terimleri istatistiksel olarak anlamlı çıkmamıştır ($p > 0,05$). Bu bulgular, incelenen seviyeler dahilinde sorbent kütlesi, sorpsiyon süresi ve örnek hacminin Cr(VI) geri kazanım verimi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir. Kuadratik model ile gerçekleştirilen ANOVA analizi sonucunda, test edilen koşullar altında prosesin sağlam (robust) olduğu belirlenmiştir ($F = 0,5953$, $p = 0,7759$). Benzer şekilde toplam Cr iyonlarının sorpsiyonuna yönelik elde edilen sonuçlar (Tablo 3.9), yalnızca sorbent kütlesi parametresinin anlamlı olduğunu ortaya koymuştur ($p = 0,0428$). Parametrelerin ikili etkileşimleri ve karesel terimleri $p > 0,05$ düzeyinde anlamlı bulunmamıştır. Elde edilen bu bulgular sorbent miktarının toplam Cr sorpsiyonu üzerinde belirleyici olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.10: Elüsyon parametreleri için ANOVA tablosu

Cr(VI)						Toplam Cr				
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	p-değeri	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F-değeri	p-değeri
Model	12263,43	9	1362,60	1,73	0,2028	7010,94	9	778,99	7,95	0,0016
A (Elüent hacmi)	3408,37	1	3408,37	4,33	0,0642	3285,41	1	3285,41	33,54	0,0002*
B (Elüent derişimi)	83,34	1	83,34	0,1058	0,7517	209,10	1	209,10	2,13	0,1747
C (Elüsyon süresi)	1881,38	1	1881,38	2,39	0,1533	1875,14	1	1875,14	19,14	0,0014*
AB	707,95	1	707,95	0,8986	0,3655	2,45	1	2,45	0,0250	0,8774
AC	17,63	1	17,63	0,0224	0,8841	172,31	1	172,31	1,76	0,2143
BC	13,00	1	13,00	0,0165	0,9003	172,31	1	172,31	1,76	0,2143
A ²	5664,39	1	5664,39	7,19	0,0230*	899,72	1	899,72	9,18	0,0127*
B ²	446,24	1	446,24	0,5664	0,4690	104,00	1	104,00	1,06	0,3271
C ²	668,06	1	668,06	0,8480	0,3788	481,94	1	481,94	4,92	0,0509

* $p < 0,05$ olan ve anlamlı olarak kabul edilen parametreler

Analit iyonlarının elüsyonuna yönelik optimizasyonundan elde edilen ANOVA sonuçları Tablo 3.10’da verilmiştir. Buna göre, Cr(VI) iyonunun elüsyonunda optimize edilen elüent hacmi, elüent derişimi ve elüsyon süresi parametrelerinden elüsyon hacmi parametresinin karesel teriminin anlamlı olduğu ($p = 0,0230$) tespit edilmiştir. Bu bulgu, elüent hacminin Cr(VI) elüsyonunda doğrusal olmayan bir etkiye sahip olduğuna işaret etmekte olup hesaplanan optimum elüent hacminin önemini ortaya koymaktadır. Parametrelerin doğrudan etkilerinin ve ikili etkileşimlerinin ise analit iyonlarının elüsyonunda anlamlı bir farka sebep olmadığı bulunmuştur. Elüsyon sonuçlarının toplam Cr için ANOVA değerlendirmesinde, elüent hacmi ($p = 0,0002$), elüsyon süresi ($p = 0,0014$) ve elüent hacminin karesel etkisi ($p = 0,0127$) optimizasyon modelinin anlamlı parametreleri olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, toplam Cr’nin başarılı bir şekilde elüe edilebilmesi için elüent hacmi ve elüsyon süresinin kritik öneme sahip olduğunu göstermektedir.

3.11 Girişimci İyonların Etkilerinin Belirlenmesi

Cr iyonlarının SDN3@Fe₃O₄ sorbenti kullanılarak türlemesi ve önderiştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, gerçek örneklerde bulunabilecek potansiyel girişimci iyonların, hedef analitlerin sorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her bir yabancı iyon için tolerans limit derişimleri Tablo 3.11’de verilmiştir.

Tablo 3.11: Cr iyonlarının sorpsiyonuna girişimci iyonların etkisi

Yabancı İyon	Yabancı İyon Derişimi (mg/L)	% Sorpsiyon
K ⁺	2000	90,0
Ca ²⁺	1000	93,6
Mg ²⁺	2000	100,0
Na ⁺	2000	93,9
Ni ²⁺	200	95,8
Cu ²⁺	200	94,3
Pb ²⁺	200	90,0
Zn ²⁺	200	95,6
NO ₃ ⁻	2000	90,9
Cl ⁻	2000	90,0
PO ₄ ³⁻	1000	97,1
SO ₄ ²⁻	2000	95,7

C_{Cr} = 2 mg/L

Çalışma sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde, K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NO_3^- , Cl^- ve SO_4^{2-} iyonlarının 2000 mg/L derişime kadar Cr iyonlarının sorpsiyonu üzerinde belirgin bir girişim etkisi oluşturmadiğı belirlenmiştir. Benzer şekilde, Ca^{2+} ve PO_4^{3-} iyonları için 1000 mg/L derişimlerinde yüksek sorpsiyon yüzdeleri elde edilmiştir. Geçiş metali iyonları arasında yer alan Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının ise 200 mg/L derişime kadar Cr iyonlarının sorpsiyonunu önemli ölçüde etkilemediğı görülmüştür. Özellikle geçiş metali iyonlarının d orbitallerine sahip olmaları nedeniyle sorbent yüzeyindeki aktif merkezlerle rekabete girebildikleri bilinmekle birlikte, elde edilen sonuçlar SDN3@Fe₃O₄ sorbentinin Cr iyonlarına karşı yüksek seçicilik gösterdiğini ortaya koymuştur. Genel olarak değerlendirildiğinde, geliştirilen yöntemin yüksek iyonik şiddete ve karmaşık matriks yapısına sahip gerçek örneklerde Cr iyonlarının önderiştirilmesi ve türlemesi amacıyla güvenilir şekilde uygulanabileceğı sonucuna varılmıştır.

3.12 Sorbent Kapasitesinin Belirlenmesi

Geliştirilen yöntemde kullanılan SDN3@Fe₃O₄ sorbentinin Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarına karşı sorpsiyon performansının değerlendirilmesi amacıyla sorbent kapasitesi çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 3.10’da verilmiştir.

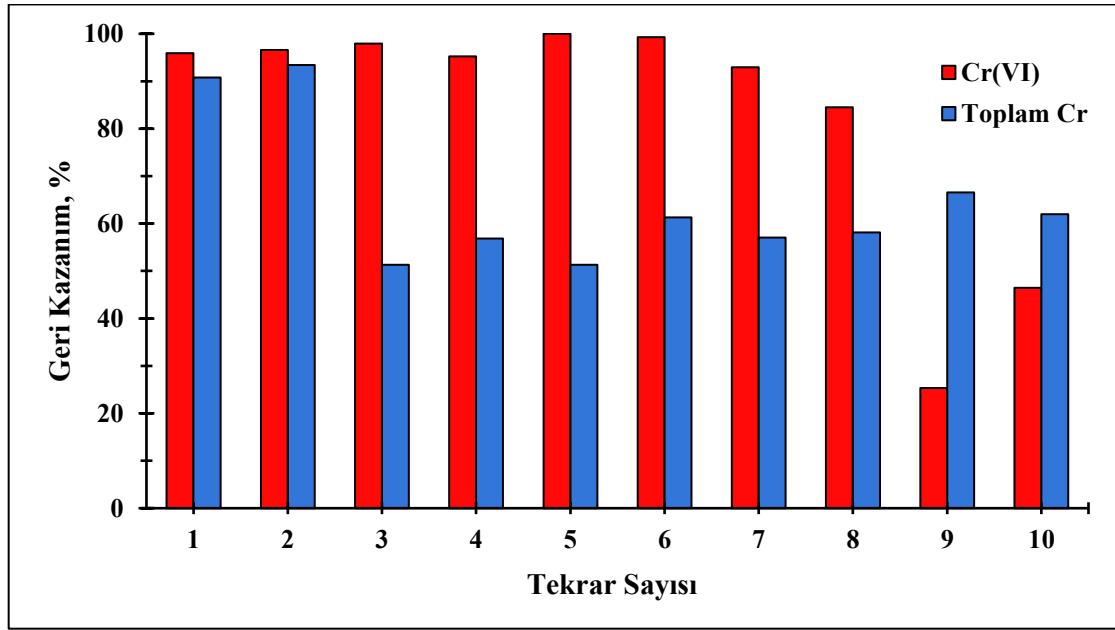
Tablo 3.12: SDN3@Fe₃O₄ sorbentinin iyon tutma kapasitesi

Analit	Kapasite	
	μg analit / g SDN3@Fe ₃ O ₄	mmol analit / g SDN3@Fe ₃ O ₄
Cr(III)	973,8±0,4	18,7±0,0
Cr(VI)	998,5±0,7	19,2±0,0

Tablo 3.12’de verilen sonuçlar incelendiğinde, SDN3@Fe₃O₄ sorbentinin Cr(III) ve Cr(VI) iyonları için yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Sorbent kapasitesi değerleri Cr(III) ve Cr(VI) için sırasıyla 973,8 $\mu g/g$ (18,7 mmol/g) ve 998,5 $\mu g/g$ (19,2 mmol/g) olarak belirlenmiştir. Cr(VI) için elde edilen kapasite değerinin Cr(III)’e kıyasla bir miktar daha yüksek olması, sorbentin Cr(VI) iyonlarına karşı daha yüksek afinite gösterdiğine işaret etmektedir. Elde edilen sonuçlar, SDN3@Fe₃O₄ sorbentinin krom türlerinin ayırma ve önderiştirilmesinin yanında giderim(removal) çalışmalarında da etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

3.13 SDN3@Fe₃O₄ Sorbentinin Tekrar Kullanılabilirliği

Geliştirilen yöntemde kullanılan SDN3@Fe₃O₄ sorbentinin tekrar kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla, optimum deneysel koşullarda aynı sorbent ile ardışık olarak 10 sorpsiyon/elüsyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Her döngü sonunda elde edilen % geri kazanım değerleri Şekil 3.13'de verilmiştir.



Şekil 3.13: SDN3@Fe₃O₄ sorbentinin ardışık sorpsiyon/elüsyon döngülerindeki % geri kazanım değerleri

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, Cr(VI) iyonları için geri kazanım değerlerinin ilk yedi döngü boyunca %90'ın üzerinde olduğu görülmüştür. Sekizinci döngüden itibaren geri kazanım değerlerinde belirgin bir azalma meydana gelmiş ve geri kazanım yüzdesi kantitatif kabul edilen sınırın (%90–110) dışında kalmıştır. Buna karşılık toplam Cr için elde edilen geri kazanım değerlerinin ise 2. döngüden sonra daha düşük ve değişken bir eğilim gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum, tekrarlanan sorpsiyon ve elüsyon işlemlerinde Δ pH değerinin (sorpsiyon için pH:5-elüsyon için 0,51 mol/L HNO₃) yüksek olmasına bağlı olarak sorbent yüzeyindeki aktif bölgelerinin zarar görmesi ile açıklanabilir.

3.14 Validasyon Çalışmaları

3.14.1 Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerlerinin belirlenmesi

Geliştirilen analitik yöntemin duyarlılığının değerlendirilmesi amacıyla, Cr(VI) ve toplam Cr analitleri için LOD ve LOQ değerleri belirlenmiştir.

Optimum deneysel koşullarda gerçekleştirilen kr çözelti analizlerinden (N=11) elde edilen veriler kullanarak hesaplanan LOD ve LOQ değerleri Tablo 3.13'de verilmiştir.

Tablo 3.13: Geliştirilen yönteme ait LOD ve LOQ değerleri

Analit	LOD (μg/L)	LOQ (μg/L)
Cr(VI)	8,19	27,31
Toplam Cr	19,25	64,17

Çalışma sonucunda Cr(VI) için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 8,19 ve 27,31 μg/L olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde, toplam Cr tayininde yöntemin LOD değerinin 19,25 μg/L ve LOQ değerinin 64,17 μg/L olduğu belirlenmiştir. FAAS ile doğrudan gerçekleştirilen ölçümlerin duyarlılığı ile geliştirilen yöntem için elde edilen analitik performans parametreleri birlikte değerlendirildiğinde, eser düzeylerde krom içeren örneklerin duyarlı bir şekilde analiz edilebilmesine olanak sağlayan bir yöntem geliştirilmiştir.

3.14.2 Yöntemin doğruluk ve tekrarlanabilirliğinin değerlendirilmesi

Geliştirilen yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliğinin değerlendirilmesi amacıyla, laboratuvar ortamında hazırlanan Cr(III) ve Cr(VI) standart zelteleri kullanarak optimum deneysel koşullarda (N=5) analizler gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen derişim değerleri, standart zeltelerin derişimleri ile karşılaştırılarak geri kazanım (%) değerleri hesaplanmıştır. Yöntemin tekrarlanabilirliği ise elde edilen sonuçlardan yararlanılarak hesaplanan %BSS değerleri ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçları Tablo 3.14'de sunulmuştur.

Tablo 3.14: Standart zelteler kullanarak gerçekleştirilen doğruluk ve gün içi tekrarlanabilirlik çalışması sonuçları

Analit	Eklenen miktar (mg/L)	Bulunan miktar (mg/L)	% Geri Kazanım	% BSS
Cr(VI)	2,00	1,96±0,09	97,82±4,41	4,51
Toplam Cr	2,00 Cr(VI) 2,00 Cr(III)	3,91±0,18	97,78±4,56	4,67

Tablo 3.14'de verilen sonuçlar incelendiğinde, Cr(VI) ve toplam Cr için elde edilen geri kazanım değerlerinin sırasıyla %97,82 ve %97,78 olduğu görülmektedir. Elde edilen geri

kazanım değerleri, geliştirilen yöntemin doğruluğunun yeterli düzeyde olduğunu göstermektedir. Yöntemin gün içi tekrarlanabilirliğini değerlendirmek amacıyla hesaplanan %BSS değerleri ise Cr(VI) ve toplam Cr için sırasıyla %4,51 ve %4,67 olarak bulunmuştur. %BSS değerlerinin %5'in altında olması, yöntemin tekrarlanabilirliğinin de iyi olduğunu göstermektedir.

Geliştirilen yöntemin günler arası tekrarlanabilirliğini değerlendirmek amacıyla standart çözeltiler kullanılarak farklı günlerde analizler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.15'te verilmiştir. Çalışma sonucunda Cr(VI) için %96,71±4,73 geri kazanım ve %4,89 BSS, toplam Cr için ise %96,68±4,07 geri kazanım ve %4,21 BSS değerleri elde edilmiştir. Her iki analit için geri kazanım değerlerinin kantitatif, BSS değerlerinin ise %5'in altında olması, geliştirilen yöntemin farklı günlerde gerçekleştirilen analizlerde iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu ve güvenilir sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Tablo 3.15: Standart çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen günler arası tekrarlanabilirlik çalışması sonuçları

Analit	Eklenen miktar (mg/L)	Bulunan miktar (mg/L)	% Geri Kazanım	% BSS
Cr(VI)	2,00	1,93±0,09	96,71±4,73	4,89
Toplam Cr	2,00 Cr(VI) 2,00 Cr(III)	3,87±0,16	96,68±4,07	4,21

Geliştirilen yöntemin analitik performansının doğrulanması amacıyla kalibrasyon amacıyla kullanılan 1000 mg/L sertifikalı Cr(VI) ve Cr(III) standart referans materyal ile optimum deneysel koşullarda analizler gerçekleştirilmiştir (N=5). Elde edilen sonuçlar, referans materyale ait sertifikalı değerler ile karşılaştırılarak yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği değerlendirilmiştir (Tablo 3.16).

Tablo 3.16: SRM analizi sonuçları

Analit	Sertifika değeri (mg/L)	Bulunan değer (mg/L)	% Geri Kazanım	t _{deneysel}
Cr(VI)	2,00	1,94±0,06	96,89±2,98	2,33
Toplam Cr	2,00 Cr(VI) 2,00 Cr(III)	3,91±0,18	97,47±4,49	1,26

t_{kritik}=2,57

Tablo 3.16’da verilen SRM analiz sonuçları incelendiğinde, Cr(VI) ve toplam Cr için elde edilen geri kazanım değerlerinin sırasıyla %96,89 ve %97,78 olduğu görülmektedir. Elde edilen geri kazanım değerleri, geliştirilen yöntemin sertifikalı referans materyaldeki krom derişimlerini doğru bir şekilde belirleyebildiğini göstermektedir.

Yöntemin doğruluğunun istatistiksel olarak değerlendirilmesi amacıyla hesaplanan $t_{deneyse}$ değerleri, Cr(VI) ve toplam Cr için sırasıyla 2,33 ve 1,26 olarak bulunmuştur. Her iki değer de %95 güven aralığında t_{kritik} değerinden küçük olduğundan, bulunan değerler ile sertifikalı değerler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen yöntemin Cr türlerinin tayininde yeterli doğruluk ve güvenilirliğe sahip olduğunu göstermektedir.

3.14 Gerçek Örnek Uygulamaları

SDN3@Fe₃O₄ kullanılarak geliştirilen önderiştirme ve türleme yönteminin, gerçek matrikslerde uygulanabilirliğinin test edilmesi amacıyla analit eklenmiş (*spiked*) ve eklenmemiş (*unspiked*) çeşitli doğal su örneklerinin analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler (N=3) sonucu elde edilen veriler Tablo 3.17’de verilmiştir.

Tablo 3.17: Gerçek örnek uygulamalarına ait sonuçlar

Örnek	Eklenen (mg/L)		Bulunan (mg/L)		Geri Kazanım (%)	
	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)
Çeşme suyu	0,00	0,00	0,13±0,04	< LOD	-	-
	1,00	1,00	1,04±0,08	0,98±0,15	91	98
İçme suyu	0,00	0,00	< LOD	< LOD	-	-
	1,00	1,00	0,92±0,12	0,97±0,06	91	97
Maden suyu	0,00	0,00	< LOD	< LOD	-	-
	1,00	1,00	0,92±0,01	1,03±0,05	91	103
Göl suyu	0,00	0,00	< LOD	< LOD	-	-
	1,00	1,00	0,93±0,05	0,95±0,03	92	95

LOD_{Cr(VI)}=8,19 µg/L, LOD_{Toplam Cr}=19,25 µg/L

Tablo 3.17’de verilen gerçek örnek analizlerinin sonuçları, geliştirilen yöntemin farklı su matrikslerinde uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Analit eklenmemiş örneklerde, çeşme suyunda Cr(VI) iyonları 0,13±0,04 mg/L düzeyinde belirlenirken; Cr(III) iyonları

gözlenebilme sınırının altında bulunmuştur. İçme suyu, maden suyu ve göl suyu örneklerinde ise her iki krom türünün de gözlenebilme sınırının altında olduğu tespit edilmiştir.

Analit eklenmiş örneklerde elde edilen geri kazanım değerleri Cr(VI) için %91–92, Cr(III) için ise %95–103 aralığında olduğu belirlenmiştir. Elde edilen geri kazanım değerlerinin %90–110 aralığında olması, geliştirilen yöntemin gerçek örnek matrislerinde krom türlerini doğru ve güvenilir şekilde tayin edebildiğini göstermektedir. Tabloda verilen geri kazanım değerleri, yöntemin seçiciliğinin yeterli düzeyde olduğunu ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, SDN3@Fe₃O₄ sorbenti kullanılarak geliştirilen ayırma, önderiştirme ve türleme yönteminin çevresel ve içme suyu örneklerinde Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin belirlenmesi için uygulanabilir ve güvenilir bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

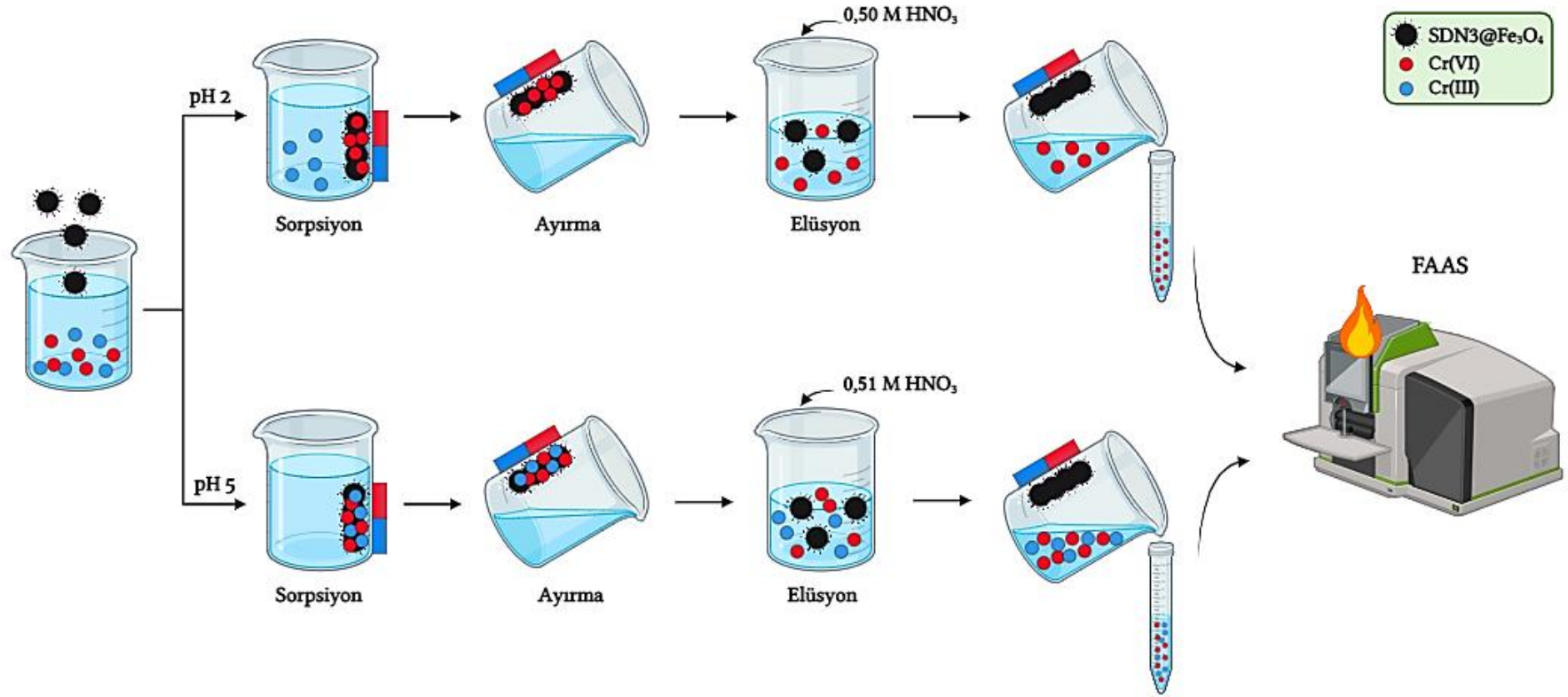
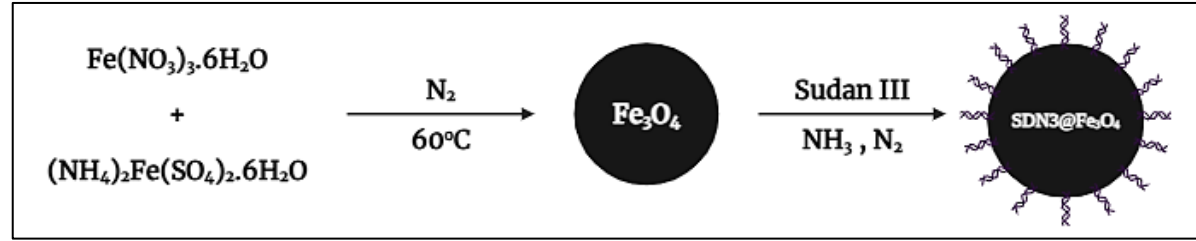
“Sudan III Modifiye Manyetik Sorbent Kullanılarak İnorganik Krom Türlemesi” başlıklı bu tez çalışması kapsamında, sulu örneklerde bulunan Cr(VI) ve toplam Cr türlerinin ayrılması, önderiştirilmesi ve türlemesi amacıyla manyetik katı faz ekstraksiyonu temelli yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde, sorpsiyon ve elüsyon basamaklarını etkileyen parametrelerin optimizasyonu Merkezi Kompozit Dizayn ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen deneysel bulgular ve optimizasyon sonuçları aşağıda verilmiştir.

1. Sulu çözeltilerde bulunan Cr türlerinin önderiştirilmesi ve türlemesi amacıyla Sudan III ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 (SDN3@ Fe_3O_4) sorbenti sentezlenmiştir.
2. Sentezlenen SDN3@ Fe_3O_4 sorbentinin karakterizasyonu FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen FT-IR spektrumları incelendiğinde, sorbent yüzeyinde bulunan karakteristik fonksiyonel grupların varlığı belirlenmiş ve modifikasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ortaya konulmuştur. Yalın Fe_3O_4 ve SDN3@ Fe_3O_4 ’e ait SEM görüntüleri değerlendirildiğinde, modifikasyon sonrası sorbent yüzeyinin daha pürüzlü ve homojen olmayan bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Yüzey morfolojisinde meydana gelen bu değişimlerin, sorbent yüzey alanının arttığını gösterdiği ve modifikasyon işleminin başarıyla gerçekleştirdiğini kanıtlamaktadır.
3. Gerçekleştirilen pH denemeleri sonucunda, Cr(VI) iyonlarının önderiştirilmesi ve türlemesi için optimum pH değerinin 2 olduğu belirlenmiştir. Toplam Cr için ise her iki krom türünün de kantitatif olarak sorbent yüzeyine tutunduğu pH 5 seçilmiştir. Ayrıca geliştirilen türleme yönteminde, Cr türlerinin herhangi bir yükseltgenme veya indirgenme basamağına ihtiyaç duyulmadan yalnızca çözelti pH’ının değiştirilmesiyle gerçekleştirilebildiği ortaya konulmuştur.
4. Geliştirilen yöntemde, Cr türlerinin önderiştirilmesi ve türlemesi üzerinde etkili olan parametrelerinin belirlenmesi için bazı çeşitli ön denemeler yürütülmüştür. Bu amaçla ilk olarak SDN@ Fe_3O_4 sorbent kütlesinin etkisi incelenmiş ve her iki analit için de yüksek sorpsiyon verimi sağlayan en düşük sorbent miktarı 50 mg olarak belirlenmiştir.

5. Sorpsiyon süresinin Cr(VI) ve toplam Cr iyonlarının SDN3@Fe₃O₄ yüzeyine tutunması üzerindeki etkisi çeşitli sürelerde incelenmiş ve gerçekleştirilen deneyler sonucunda, her iki analit için de ilk 10 dakika içerisinde %90'ın üzerinde geri kazanım değerlerine ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu nedenle 10 dk sorpsiyon süresi, sonraki optimizasyon çalışmaları için merkez değer olarak seçilmiştir.
6. SDN3@Fe₃O₄ yüzeyine tutunan Cr(VI) ve toplam Cr analitlerinin elüsyonu için çeşitli elüsyon çözeltileri incelenmiş ve gerçekleştirilen deneyler sonucunda yalnızca 0,5 M HNO₃ çözeltisi ile kantitatif elüsyon verimlerine ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu doğrultuda, her iki analit için de 5 mL 0,5 M HNO₃ çözeltisinin uygun elüent olduğu tespit edilmiş ve sonraki optimizasyon çalışmalarında elüent hacmi ve derişimi için merkez değer olarak seçilmiştir.
7. Elüsyon süresinin Cr(VI) ve toplam Cr iyonlarının SDN3@Fe₃O₄ yüzeyinden sıyrılması üzerindeki etkisi incelenmiş ve gerçekleştirilen deneyler sonucunda, 30 dk'nın altındaki sürelerde kantitatif elüsyon verimlerine ulaşamadığı belirlenmiştir. Temas süresinin 30 dk'ya çıkarılmasıyla birlikte Cr(VI) ve toplam Cr iyonları için yüksek elüsyon verimleri elde edilmiş ve bu nedenle 30 dk elüsyon süresi, optimizasyon çalışmalarında merkez değer olarak seçilmiştir.
8. Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının türlemesi için geliştirilen yöntemde örnek hacminin etkisi incelenmiş ve gerçekleştirilen deneyler sonucunda, Cr(VI) iyonları için 75 mL'ye kadar, toplam Cr iyonları için ise 25 mL'ye kadar kantitatif geri kazanım değerlerine ulaşıldığı belirlenmiştir. Daha yüksek örnek hacimlerinde geri kazanım yüzdelerinde belirgin düşüşler gözlenmiştir. Bu durumun, artan örnek hacmine bağlı olarak analit iyonlarının sorbent yüzeyindeki aktif bölgelerle yeterince etkileşime girememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışma sonucunda, MKD optimizasyonunda örnek hacmi parametresi için merkez değer olarak 25 mL seçilmiştir.
9. Geliştirilen yöntemde, Cr türlerinin sorpsiyon ve elüsyon verimleri üzerinde etkili olan parametreler standart MKD prosedürü kullanılarak optimize edilmiştir. Bu kapsamda; sorpsiyon basamağı için sorbent kütlesi (m), çalkalama süresi (t_s) ve örnek hacmi (V_o) parametreleri, elüsyon basamağı için ise elüent hacmi (V_E), elüent derişimi (C_E) ve

çalkalama süresi (t_E) parametreleri değerlendirilmiş ve hem Cr(VI) için hem de toplam Cr için optimum çalışma koşulları belirlenmiştir.

10. SDN3@Fe₃O₄ manyetik sorbenti kullanılarak Cr(VI) ve toplam Cr analitlerinin ayrılması, önderiştirilmesi ve türlemesine yönelik geliştirilen manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemine ait şematik gösterim Şekil 4.1’de verilmiştir.
11. MKD optimizasyonu sonucunda elde edilen verilere göre, optimum örnek hacmi değeri Cr(VI) tayini için 28,90 mL, toplam Cr tayini için ise 32,00 mL olarak belirlenmiştir.
12. Geliştirilen yöntemde önderiştirme faktörü değerleri, Cr(VI) ve toplam Cr analitleri için sırasıyla 14,12 ve 5,54 olarak hesaplanmıştır.
13. Cr iyonlarının sulu çözeltilerden ayrılması ve önderiştirilmesi sırasında çözelti ortamında bulunan potansiyel girişimci iyonların (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, K⁺, Na⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) etkileri incelenmiştir. Tolerans limitleri K⁺, Mg²⁺, Na⁺, NO₃⁻, Cl⁻ ve SO₄²⁻ iyonları için 1000 kat, Ca²⁺ ve PO₄³⁻ iyonları için 500 kat, Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ iyonları için 100 kat olarak belirlenmiştir.
14. Geliştirilen yöntemde kullanılan SDN3@Fe₃O₄ sorbentinin kapasitesi, Cr(III) ve Cr(VI) iyonları için sırasıyla 973,8 µg/g ve 998,5 µg/g olarak belirlenmiştir.
15. SDN3@Fe₃O₄ sorbentinin tekrar kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla optimum deneysel koşullarda ardarda olarak 10 sorpsiyon/elüsyon döngüleri uygulanmıştır. Cr(VI) için geri kazanım değerleri yedinci döngüye kadar kantitatif düzeyde korunurken, toplam Cr tayininde ise ilk iki döngüde yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Sonuçlar, manyetik sorbentin tekrar kullanılabilir yapıda olduğunu ve geliştirilen yöntemin analiz maliyetini azaltma potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymaktadır.
16. Geliştirilen türleme yönteminde, Cr(VI) ve toplam Cr analitlerinin LOD değerleri sırasıyla 8,19 µg/L ve 19,25 µg/L’dir. LOQ değerleri ise sırasıyla 27,31 µg/L ve 64,17 µg/L olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.1: Geliştirilen MSPE yönteminin şematik uygulama prosedürü

17. Geliştirilen yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği, standart çözeltiler kullanılarak elde edilen geri kazanım (%) ve bağlı standart sapma (%BSS) verileri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, Cr(VI) ve toplam Cr için geri kazanım değerlerinin sırasıyla %97,82 ve %97,78 olduğu belirlenmiştir. Aynı analitler için hesaplanan %BSS değerleri ise sırasıyla %4,51 ve %4,67 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen yöntemin krom türlerinin tayininde yeterli doğruluk ve tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermektedir. Yöntemin günler arası tekrarlanabilirlik sonuçları, Cr(VI) için %4,89 ve toplam Cr için ise %4,21 olarak belirlenmiştir.
18. Geliştirilen yöntemin validasyonu için sertifikalı Cr(VI) ve Cr(III) standart referans materyalinin analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar ile sertifikalı değerler student t-testi kullanılarak karşılaştırılmıştır. Cr(VI) ve toplam Cr için hesaplanan t_{deneysel} değerlerinin, %95 güven aralığında t_{kritik} değerinden küçük olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, bulunan değerler ile sertifikalı değerler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmadığını göstermektedir. Dolayısıyla geliştirilen yöntemde sistematik bir hatanın olmadığı ve gözlenen sapmaların rastgele hatalardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.
19. Geliştirilen yöntemin gerçek örneklerde uygulanabilirliğini değerlendirmek amacıyla çeşme suyu, içme suyu, maden suyu ve göl suyu örnekleri analiz edilmiştir. Bu kapsamda örnekler, analit ilave edilmiş ve edilmemiş koşullarda analiz edilmiş, yöntemin doğruluğu geri kazanım değerleri üzerinden değerlendirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, analit ilave edilmeyen örneklerde yalnızca çeşme suyunda $0,13 \pm 0,04$ mg/L düzeyinde Cr(VI) tespit edilirken, diğer örneklerde krom türlerinin derişimlerinin tayin sınırının altında kaldığı görülmüştür. Analit ilave edilen örneklerde ise Cr(VI) için %91–92, Cr(III) için %95–103 aralığında geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen yöntemin farklı su matrikslerinde Cr(VI) ve Cr(III) türlerinin tayininde güvenilir ve uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, sulu çözeltilerde inorganik krom türlemesi için yeni bir dağıtıcı manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem sayesinde, rutin analiz laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılan FAAS tekniği ile düşük derişimlerdeki kromun tayini gerçekleştirilebilmekte ve aynı zamanda Cr(III) ile Cr(VI) türlerinin türleme analizleri

yapılabilmektedir. Geliştirilen yöntem, literatürde türleme analizlerinde yaygın olarak kullanılan yükseltgenme basamağı değiştirme işlemleri için herhangi bir indirgenme veya yükseltgenme reaktifine ihtiyaç duymadan türleme analizinin gerçekleştirilebilmesine olanak sağlaması bakımından öne çıkmaktadır. Bu haliyle daha az kimyasal tüketimi, yeşil kimya uygulamaları açısından dikkate değerdir. Çevre açısından oldukça büyük riskler içeren analitlerin tayinini ucuz, hızlı ve daha az reaktif tüketen yeni bir analitik yöntem literatüre kazandırılmıştır.

5. KAYNAKLAR

Abdolmohammad-Zadeh, H., Ayazi, Z., and Veladi, M. (2021). Nickel oxide/nickel ferrite/layered double hydroxide nanocomposite as a novel magnetic adsorbent for chromium speciation. *Microchemical Journal*, 165, 106153.

Afonso-Olivares, C., Čadková, T., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J. J., and Nováková, L. (2017). Simplified solid-phase extraction procedure combined with liquid chromatography tandem–mass spectrometry for multiresidue assessment of pharmaceutical compounds in environmental liquid samples. *Journal of Chromatography A*, 1487, 54-63.

Akama, Y., Yamada, K., and Itoh, O. (2003). Solid phase extraction of lead by Chelest Fiber Iry (aminopolycarboxylic acid-type cellulose). *Analytica Chimica Acta*, 485(1), 19-24.

Alegöz, E., Bağdat, S., and Tokay, F. (2025). A novel solid-phase extraction method for separation and preconcentration of Nickel(II) in hydrogenated vegetable oils using Sudan III functionalized Fe₃O₄. *Talanta*, 294, 128164.

Asfaram, A., Ghaedi, M., and Dashtian, K. (2017). Rapid ultrasound-assisted magnetic microextraction of gallic acid from urine, plasma and water samples by HKUST-1-MOF-Fe₃O₄-GA-MIP-NPs: UV–vis detection and optimization study. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 561-570.

Babazadeh, M., Hosseinzadeh-Khanmiri, R., Abolhasani, J., Ghorbani-Kalhor, E., and Hassanpour, A. (2015). Solid phase extraction of heavy metal ions from agricultural samples with the aid of a novel functionalized magnetic metal–organic framework. *RSC Advances*, 5(26), 19884-19892.

Behrens, S., and Appel, I. (2016). Magnetic nanocomposites. *Current Opinion in Biotechnology*, 39, 89-96.

Camel, V. (2003). Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(7), 1177-1233.

Carl Roth. (2024). “Sudan III Safety Sheet”. <https://www.carlroth.com/com/en/a-to-z/sudan-iii-solution/p/1ee3.1> (Erişim tarihi: 5 Haziran 2026).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Chen, L., Wang, T., and Tong, J. (2011). Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(7), 1095-1108.

Chen, S., Yan, J., Li, J., and Lu, D. (2019). Magnetic ZnFe₂O₄ nanotubes for dispersive micro solid-phase extraction of trace rare earth elements prior to their determination by ICP-MS. *Microchimica Acta*, 186(4), 228.

Chung, S. W. (2024). Update on chromium speciation analysis in foods: a review of advances in analytical methods and dietary exposure assessment. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 41(7), 782-789.

Cui, C., He, M., Chen, B., and Hu, B. (2014). Chitosan modified magnetic nanoparticles based solid phase extraction combined with ICP-OES for the speciation of Cr(III) and Cr(VI). *Analytical Methods*, 6(21), 8577-8583.

Dai, X., Zhu, X., Li, S., Wu, Z., Zhao, C., Gao, X., and Zhao, L. (2025). Efficient extraction of two different sulfonamide antibiotics from lipstick by magnetic solid-phase extraction based on c-MMWCNT@ CDs/Fe₃O₄. *Journal of Chromatography A*, 1760, 466266.

Dong, X., Yang, J., Zhen, X. T., Chen, Y., Zheng, H., and Cao, J. (2020). Micellar extraction with vesicle coated multi-walled carbon nanotubes to assist the dispersive micro-solid-phase extraction of natural phenols in Dendrobium. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 188, 113461.

Duran, A., Tuzen, M., and Soylak, M. (2009). Preconcentration of some trace elements via using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 466-471.

Ejeromedoghene, O., Adeoye, M. D., and Adewuyi, S. (2018). Coordinative Interaction of Chitosan-Azo Dyes Towards Selected First Row Transition Metals. *Journal of Natural Sciences Engineering and Technology*, 17(1), 1-8.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Elik, A. (2022). Application of central composite design in parameters optimization of nano-structured supramolecular solvent based on liquid-liquid microextraction for determination of total lead in food, vegetables, grilled meat products, and water samples. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 29, 100801.

Environmental Protection Agency. (2024). “IRIS Toxicological Review of Hexavalent Chromium [Cr(VI)]”. <http://www.epa.gov/iris> (Erişim tarihi: 1 Haziran 2026).

Faiz, F., Pan, Y. F., Zhang, S., Dai, J., Qiao, J. Q., Lian, H. Z., Mao, L., and Cui, X. B. (2024). A novel zwitterionic magnetic nanocomposite developed for non-invasive speciation analysis of inorganic chromium. *Journal of Hazardous Materials*, 474, 134860.

Faraji, M., Yamini, Y., Saleh, A., Rezaee, M., Ghambarian, M., and Hassani, R. (2010). A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 659(1-2), 172-177.

Felli, N., Antonelli, L., De Cesaris, M. G., Bertini, G., Fanali, S., and Gentili, A. (2026). Sustainable sorbents for dispersive solid-phase extraction in environmental analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 198, 118759.

Ferreira, S. L. C. (2019). Chemometrics and Statistics | Experimental Design. In P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, and M. Miro (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science* ((Third Edition), pp. 420–424).

Filik, H., and Avan, A. A. (2019). Magnetic nanostructures for preconcentration, speciation and determination of chromium ions: A review. *Talanta*, 203, 168-177.

García-Sosa, I., and Olguín, M. T. (2015). Comparison between the Cr(VI) adsorption by hydrotalcite and hydrotalcite-gibbsite compounds. *Separation Science and Technology*, 50(17), 2631-2638.

Ghiasi, A., and Malekpour, A. (2020). Octyl coated cobalt-ferrite/silica core-shell nanoparticles for ultrasonic assisted-magnetic solid-phase extraction and speciation of trace amount of chromium in water samples. *Microchemical Journal*, 154, 104530.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Giakisikli, G., and Anthemidis, A. N. (2013). Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. *Analytica Chimica Acta*, 789, 1-16.

Günaydın, R. (2024). Eriokrom Siyahı-T ile modifiye Fe₃O₄ parçacıkları kullanılarak bazı nadir toprak elementlerinin ayrılması ve önderiştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi.

Herrero-Latorre, C., Barciela-García, J., García-Martín, S., Peña-Creciente, R. M., and Otárola-Jiménez, J. (2015). Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review. *Analytica Chimica Acta*, 892, 10-26.

IARC Monographs. (2012). “Arsenic, Metals, Fibres and Dusts”. <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Arsenic-Metals-Fibres-And-Dusts-2012> (Erişim tarihi: 10 Haziran 2026).

IUPAC. (2025). “IUPAC Compendium of Chemical Terminology”. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/L03540> (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2026).

Izadpanah, A., Nemati, S., and Nojavan, S. (2024). A comprehensive review on synthesis and applications of cryogel-based sorbents in solid-phase extraction techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 180, 117899.

Jagirani, M. S., Zhang, T., and Soylak, M. (2025). Current development in extraction methods using next-generation sustainable adsorbent materials: A comprehensive review. *Microchemical Journal*, 219, 115884.

Jano, A., Fuente-Ballesteros, A., Ares, A. M., and Bernal, J. (2025). Miniaturized solid-phase extraction techniques in sample preparation applied to food matrices: A review. *Microchemical Journal*, 213, 113794.

Jiang, H. M., Yang, T., Wang, Y. H., Lian, H. Z., and Hu, X. (2013). Magnetic solid-phase extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr (III) and Cr (VI) in environmental waters. *Talanta*, 116, 361-367.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kaykhaii, M., Hashemi, S. H., and Gębicki, J. (2024). Applications of metal organic framework adsorbents for pipette-tip micro solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 179, 117877.

Kazemi, E., Haji Shabani, A. M., Dadfarnia, S., and Izadi, F. (2017). Speciation and determination of chromium ions by dispersive micro solid phase extraction using magnetic graphene oxide followed by flame atomic absorption spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 97(11), 1080-1093.

Khoshmaram, L., and Mohammadi, M. (2021). Combination of a smart phone based low-cost portable colorimeter with air-assisted liquid-liquid microextraction for speciation and determination of chromium (III) and (VI). *Microchemical Journal*, 164, 105991.

Leardi, R. (2009). Experimental design in chemistry: A tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 652(1-2), 161-172.

Losi, M. E., Amrhein, C., and Frankenberger Jr, W. T. (1994). Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 13(11), 1727-1735.

Ma, X., Wang, L., He, Q., Sun, Q., Yin, D., and Zhang, Y. (2023). A review on recent developments and applications of green sorbents-based solid phase extraction techniques. *Advances in Sample Preparation*, 6, 100065.

Martins, R. O., Gomes, I. C., Telles, A. D. M., Kato, L., Souza, P. S., and Chaves, A. R. (2020). Molecularly imprinted polymer as solid phase extraction phase for condensed tannin determination from Brazilian natural sources. *Journal of Chromatography A*, 1620, 460977.

Milačič, R., and Ščančar, J. (2020). Cr speciation in foodstuffs, biological and environmental samples: Methodological approaches and analytical challenges—a critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 127, 115888.

Mirabi, A., Rad, A. S., and Khodadad, H. (2015). Modified surface based on magnetic nanocomposite of dithiooxamide/Fe₃O₄ as a sorbent for preconcentration and determination of trace amounts of copper. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 389, 130-135.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mohamed, S. S., Mahmoud, S. M., Elgawish, R. A., and Elhady, K. A. (2016). Sudan III azo dye: oxidative stress with possible geno and hepatotoxic effects in male rats. *International Journal of Science and Research*, 5(10), 1700-1704.

Mondal, M. H., Begum, W., Nasrollahzadeh, M., Ghorbannezhad, F., Antoniadis, V., Levizou, E., and Saha, B. (2021). A comprehensive review on chromium chemistry along with detection, speciation, extraction and remediation of hexavalent chromium in contemporary science and technology. *Vietnam Journal of Chemistry*, 59(6), 711-732.

Morales-Benítez, I., Montoro-Leal, P., García-Mesa, J. C., Guerrero, M. L., and Alonso, E. V. (2023). New magnetic chelating sorbent for chromium speciation by magnetic solid phase extraction on-line with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, 256, 124262.

Müller, A. L., de Oliveira, J. A., Prestes, O. D., Adaime, M. B., and Zanella, R. (2020). Design of experiments and method development. *Solid-Phase Extraction*, 589-608.

Noorhisham, N. A., Mohamed, A. H., Yahaya, N., Mohamad, S., Semail, N. F., Nishiyama, N., Sasaki, K., Li, X., and Othman, F. (2025). Magnetic solid-phase extraction of organophosphorus pesticides in fruits and fruit juices using imidazolium-based poly(ionic liquid) modified montmorillonite. *Food Chemistry*, 147700.

Otto, M. (2016). Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry. *John Wiley & Sons*.

Pan, H., Feng, J., He, G. X., Cerniglia, C. E., and Chen, H. (2012). Evaluation of impact of exposure of Sudan azo dyes and their metabolites on human intestinal bacteria. *Anaerobe*, 18(4), 445-453.

Pechancová, R., Pluháček, T., and Milde, D. (2019). Recent advances in chromium speciation in biological samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 152, 109-122.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Plotka-Wasyłka, J., Jatkowska, N., Paszkiewicz, M., Caban, M., Fares, M. Y., Dogan, A., Garrigues, S., Manousi, N., Kalogiouri, N., Nowak, P. M., Samanidou, V. F., and de la Guardia, M. (2023). Miniaturized solid phase extraction techniques for different kind of pollutants analysis: state of the art and future perspectives—PART 1. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 162, 117034.

Procházková, S., Kriegerová, K., Boháčová, I., and Halko, R. (2019). Speciation analysis of chromium in water samples using nanometer zirconium dioxide and direct ultrasonic slurry sampling with electrothermal atomic absorption spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 99(2), 157-171.

Pyrzyska, K. (2016). Chromium redox speciation in food samples. *Turkish Journal of Chemistry*, 40(6), 894-905.

Rauf, M. A., Akhter, Z., and Kanwal, S. (2003). Spectrophotometric studies of the complexation of sudan red B with Co^{2+} and Ni^{2+} ions. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 21(4), 577-581.

Rauf, M. A., Akhter, Z., and Kanwal, S. (2004). Photometric studies of the complexation of Sudan Red B with Mn^{+2} and Fe^{+3} ions. *Dyes and Pigments*, 63(2), 213-215.

Rauf, M. A., Akhter, Z., and Kanwal, S. (2005). Photometric studies of the complex formation of Cu^{2+} and Cr^{3+} ions with Sudan Red B. *Dyes and Pigments*, 67(1), 77-79.

Rossi, E., Errea, M. I., de Cortalezzi, M. M. F., and Stripeikis, J. (2017). Selective determination of Cr (VI) by on-line solid phase extraction FI-SPE-FAAS using an ion exchanger resin as sorbent: An improvement treatment of the analytical signal. *Microchemical Journal*, 130, 88-92.

Saha, P., Pandit, B., Pramanik, S., and Shrestha, B. (2025). A comprehensive review on the applications of chemometrics in analytical chemistry. *Journal of Applied Pharmaceutical Research*, 13(3), 1-16.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sakurai, T., Kurata, S., and Ogino, K. (2016). Color change of Sudan III against concentrated sulfuric acid in acetonitrile and quantification for a small amount of concentrated sulfuric acid. *Analytical Sciences*, 32(2), 129-133.

Sapyen, W., Jirattisak, J., Bhawawet, N., Praphairaksit, N., and Imyim, A. (2024). Dispersive liquid–liquid extraction of Cr (III) by using choline chloride-thymol deep eutectic solvent and its application for chromium speciation analysis. *Microchemical Journal*, 202, 110841.

Sel, S., Erulaş, F. A., Turak, F., and Bakırdere, S. (2019). Simultaneous determination of chromium species in water and plant samples at trace levels by ion chromatography–inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytical Letters*, 52(5), 761-771.

Sengane, M. V., Sihlahla, M., Nomngongo, P. N., and Mketi, N. (2025). Greener and rapid magnetic solid phase microextraction method using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AC}$ for chromatographic determination of neonicotinoid pesticides in vegetable oils. *Advances in Sample Preparation*, 13, 100152.

Shakerian, F., Kim, K. H., Kwon, E., Szulejko, J. E., Kumar, P., Dadfarnia, S., and Shabani, A. M. H. (2016). Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 83, 55-69.

Sharma, P., Singh, S. P., Parakh, S. K., and Tong, Y. W. (2022). Health hazards of hexavalent chromium (Cr (VI)) and its microbial reduction. *Bioengineered*, 13(3), 4923-4938.

Sigma Aldrich. (2025). “Sudan III Güvenlik Bilgi Formu”. <https://www.sigmaaldrich.com/TR/tr/sds/sigma/s4136?userType=anonymous&primary=false> (Erişim tarihi: 5 Haziran 2026).

Stalikas, C., Fiamegos, Y., Sakkas, V., and Albanis, T. (2009). Developments on chemometric approaches to optimize and evaluate microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1216(2), 175-189.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Świetlik, R. (1998). Speciation analysis of chromium in waters. *Polish Journal of Environmental Studies*, 7(5), 257-266.

Szpisják-Gulyás, N., Al-Tayawi, A. N., Horváth, Z. H., László, Z., Kertész, S., and Hodúr, C. J. A. A. (2023). Methods for experimental design, central composite design and the Box–Behnken design, to optimise operational parameters: A review. *Acta Alimentaria*, 52(4), 521-537.

Taşpınar, H., Elik, A., Kaya, S., and Altunay, N. (2021). Optimization of green and rapid analytical procedure for the extraction of patulin in fruit juice and dried fruit samples by air-assisted natural deep eutectic solvent-based solidified homogeneous liquid phase microextraction using experimental design and computational chemistry approach. *Food Chemistry*, 358, 129817.

Tavallali, H., Deilamy-Rad, G., and Peykarimah, P. (2013). Preconcentration and speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water and soil samples by spectrometric detection via use of nanosized alumina-coated magnetite solid phase. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(9), 7723-7738.

Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L. G., Muntau, H., van Leeuwen, H. P., and Lobinski, R. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry*, 72(8), 1453-1470.

Tokaloğlu, Ş., Shahir, S., Şenkal, B. F., and Akgül, E. T. (2023). Speciation of chromium in water samples and lettuce extracts in the unified bioaccessibility method (UBM) saliva solution by vortex assisted-dispersive solid phase microextraction. *Journal of Food Composition and Analysis*, 118, 105210.

Tokay, F. (2014). Bazı metal iyonlarının n, n'-bis-(4-metoksisalisiliden) etilendiamin modifiye silika jel ile önderiştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi.

Tokay, F., Günaydin, R., and Bağdat, S. (2021). A novel vortex assisted dispersive solid phase extraction of some trace elements in essential oils and fish oil. *Talanta*, 230, 122312.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tokay, F., and Bağdat, S. (2022). Schiff base functionalized silica gel for simultaneous separation and preconcentration of Cu (II), Ni (II), and Cd (II) in pharmaceuticals and water samples. *Turkish Journal of Chemistry*, 46(2), 459-474.

Türker, A. R. (2016). Speciation of trace metals and metalloids by solid phase extraction with spectrometric detection: A critical review. *Turkish Journal of Chemistry*, 40(6), 847-867.

Wang, J., Ahmad, W., Hassan, M. M., Zareef, M., Viswadevarayalu, A., Arslan, M., Li, H., and Chen, Q. (2020). Landing microextraction sediment phase onto surface enhanced Raman scattering to enhance sensitivity and selectivity for chromium speciation in food and environmental samples. *Food Chemistry*, 323, 126812.

Wannas, F. A., Azooz, E. A., Ridha, R. K., and Jawad, S. K. (2023). Separation and micro determination of zinc (II) and cadmium (II) in food samples using cloud point extraction method. *Iraqi Journal of Science*, 1049-1061.

Wang, Y., Li, J., Qiao, P., Jing, L., Song, Y., Zhang, J., Chen, Q., and Han, Q. (2018). Screening and application of a new aptamer for the rapid detection of Sudan dye III. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(6), 1700112.

Wu, Y. W., Zhang, J., Liu, J. F., Chen, L., Deng, Z. L., Han, M. X., Wei, X. S., Yu, A. M., and Zhang, H. L. (2012). Fe₃O₄@ZrO₂ nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples. *Applied Surface Science*, 258(18), 6772-6776.

Yan, J., Zhang, C., Wang, C., Lu, D., and Chen, S. (2023). A novel separation and preconcentration methodology based on direct immersion dual-drop microextraction for speciation of inorganic chromium in environmental water samples. *Talanta*, 255, 123902.

Yang, M., He, J., Liu, H., and Cao, J. (2025). Speciation analysis of Cr (III) and Cr (VI) in vegetables using a new family of hydrophobic deep eutectic solvents based vortex-assisted liquid-phase microextraction followed by ETAAS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 105(9), 2098-2110.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yilmaz, S., Hazer, B., and Tuzen, M. (2024). Extraction and preconcentration of lead (II) in various water and food samples by orbital shaker-assisted magnetic solid phase extraction method using a new magnetic poly linoleic acid-polystyrene-PDMS block copolymer. *Food Chemistry*, 457, 140114.

Yilmaz, E., and Soylak, M. (2016). Ultrasound assisted-deep eutectic solvent based on emulsification liquid phase microextraction combined with microsample injection flame atomic absorption spectrometry for valence speciation of chromium (III/VI) in environmental samples. *Talanta*, 160, 680-685.

Yilmaz, E., Salem, S., Sarp, G., Aydin, S., Sahin, K., Korkmaz, I., and Yuvali, D. (2020). TiO₂ nanoparticles and C-Nanofibers modified magnetic Fe₃O₄ nanospheres (TiO₂@Fe₃O₄@C–NF): a multifunctional hybrid material for magnetic solid-phase extraction of ibuprofen and photocatalytic degradation of drug molecules and azo dye. *Talanta*, 213, 120813.

Yuvali, D., Narin, I., Soylak, M., and Yilmaz, E. (2020). Green synthesis of magnetic carbon nanodot/graphene oxide hybrid material (Fe₃O₄@C-nanodot@GO) for magnetic solid phase extraction of ibuprofen in human blood samples prior to HPLC-DAD determination. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 179, 113001.

Zhang, X., Zhang, X., Li, L., Fu, G., Liu, X., Xing, S., Feng, H., and Chen, B. (2022). The toxicity of hexavalent chromium to soil microbial processes concerning soil properties and aging time. *Environmental Research*, 204, 111941.

Zhao, H., Huang, M., Wu, J., Wang, L., and He, H. (2016). Preparation of Fe₃O₄@PPy magnetic nanoparticles as solid-phase extraction sorbents for preconcentration and separation of phthalic acid esters in water by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 1011, 33-44.

Zhu, Q. Y., Zhao, L. Y., Sheng, D., Chen, Y. J., Hu, X., Lian, H. Z., Mao, L., and Cui, X. B. (2019). Speciation analysis of chromium by carboxylic group functionalized mesoporous silica with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 195, 173-180.

6. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Enes ALEGÖZ

Doğum tarihi ve yeri :

e-posta :

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi / Kimya ABD	2026
Lisans	Balıkesir Üniversitesi / Kimya	2023
Lise	Senem Aka Anadolu Lisesi	2017

Yayın Listesi

Alegöz, E., Bağdat, S., & Tokay, F. (2025). A novel solid-phase extraction method for separation and preconcentration of Nickel(II) in hydrogenated vegetable oils using Sudan III functionalized Fe₃O₄. *Talanta*, 294, 128164.

Alegöz, E., Bağdat, S., & Tokay, F. (2026). A non-destructive analytical protocol for simultaneous separation and preconcentration of Cd(II) and Cu(II) from edible oils prior to FAAS determination. *Food Chemistry*, 150447.

Bildiriler

Bağdat, S., Alegöz, E., & Tokay, F. (2025). Cd(II) and Cu(II) Profile of Commercially Available Essential Oils: A Solid Phase Extraction Preconcentration prior to Determination by FAAS. 20th Euro Fed Lipid Congress and Expo, Leipzig.

Tokay, F., Alegöz, E., & Bağdat, S. (2025). Comparative Assessment of Ni(II) Concentrations in Different Olive Oil Samples from Balıkesir, Türkiye. 20th Euro Fed Lipid Congress and Expo, Leipzig.

Alegöz, E., Bağdat, S., & Tokay, F. (2025). Cd(II) ve Cu(II) İyonlarının FAAS ile Tayini Öncesinde Yeşil Bir Yaklaşımla Yağ Matriksinden Ayrılması ve Önderiştirilmesi. 10. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Çanakkale.

Alegöz, E., Bağdat, S., & Tokay, F. (2026). Development of a Separation, Preconcentration, and Speciation Method for Cr(III) and Cr(VI) Ions in Aqueous Samples

Using Sudan III Modified Magnetic Nanoparticles. 6th International Congress on Analytical and Bioanalytical Chemistry, Antalya.

Alegöz, E., Bağdat, S., & Tokay, F. (2026). Müreksit Modifiye Silika Jel Kullanılarak Cr(III) Önderiştirilmesi, 7. Eser Analiz Kongresi, Denizli.