

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



MODİFİYE MANYETİK NANOPARÇACIK KULLANILARAK
KROM VE BAKIRIN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

MERVE YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sema BAĞDAT (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Elif TÜMAY ÖZER
Doç. Dr. Feyzullah TOKAY

BALIKESİR, ŞUBAT 2023

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Modifiye Manyetik Nanoparçacık Kullanılarak Krom Ve Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonu**” başlıklı tezde;

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

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

Merve YILMAZ

ÖZET

MODİFİYE MANYETİK NANOPARÇACIK KULLANILARAK KROM VE BAKIRIN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERVE YILMAZ

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. SEMA BAĞDAT)

BALIKESİR, ŞUBAT - 2023

Bu çalışma kapsamında, Coomassie Brilliant Blue ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 sorbenti (CBB@ Fe_3O_4) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Söz konusu sorbent kullanılarak su bazlı örneklerden Cr(III) ve Cu(II) iyonlarının önderiştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayini amaçlanmıştır.

Sentezlenen CBB@ Fe_3O_4 sorbentin karakterizasyonu FT-IR spektrometre ve SEM görüntüleme kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metal iyonlarının, CBB@ Fe_3O_4 üzerine sorpsiyonunda pH, sorbent kütlesi ve süre parametreleri, elüsyonunda ise süre, elüent hacmi ve elüent derişimi parametrelerini belirlemek için merkezi kompozit dizayn (CCD) optimizasyon prosedürü uygulanmıştır. Elde edilen verilerden yapılan hesaplamalar sonucunda Cr(III) ve Cu(II) metal iyonları için optimum pH 5,4; sorbent kütlesi 0,0500 g ve sorpsiyon süresi 30 s olarak tespit edilmiştir. Elüsyon işlemi için optimum parametreler ise süre 62 s, elüent hacmi 4,3 mL ve elüent derişimi 1,1 mol/L HNO_3 olarak elde edilmiştir. Bu yöntemin örnek frekansı 40 olarak bulunmuştur. Yabancı iyon girişim deneyleri de gerçekleştirilmiş ve Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} ve SO_4^{2-} iyonları için tolerans limiti analit derişiminin 5000 katı ve PO_4^{3-} için ise 1000 katı olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD), Cr(III) ve Cu(II) için sırasıyla 4,00 ve 9,00 $\mu g/L$ iken, tayin sınırı (LOQ) 13,00 ve 29,00 $\mu g/L$ olarak belirlenmiştir. Yöntemin validasyonu için TMDA 53,3 (Ontarion göl suyu) standard referans maddesi kullanılmıştır. Cr(III) ve Cu(II) iyonları için geri kazanım değerleri sırasıyla % 102,3 ve 99,4 olarak elde edilmiştir. Ayrıca yöntemin su bazlı numunelerde de uygulamaları yapılmış ve geri kazanımları Cr(III) ve Cu(II) için sırasıyla % 80,2 – 102,7 ve % 83,2 – 102,2 aralığında bulunmuştur. Sonuç olarak, sentezlenen ve karakterize edilen CBB@ Fe_3O_4 sorbentinden su bazlı numunelerden Cr(III) ve Cu(II) önderiştirilmesi için yararlanılabilir. Geliştirilen yöntem doğru, kesin ve duyarlı bir şekilde Cr(III) ve Cu(II) iyonlarının tayininde başarılı olarak kullanılabilir.

ANAHTAR KELİMELER: Katı faz ekstraksiyonu, önderiştirme, commasie brillant blue, manyetik Fe_3O_4 , modifiye manyetik sorbent, sorpsiyon

Bilim Kod / Kodları : 20102, 20117, 20118

Sayfa Sayısı : 56

ABSTRACT

SOLID PHASE EXTRACTION OF CHROMIUM AND COPPER USING WITH MODIFIED MAGNETIC NANOPARTICLES

MSC THESIS

MERVE YILMAZ

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. SEMA BAĞDAT)

BALIKESİR, FEBRUARY - 2023

In this study, magnetic Fe₃O₄ sorbent modified by Coomassie Brilliant Blue (CBB@Fe₃O₄) was synthesized and characterized. It was intended to preconcentration of Cr(III) and Cu(II) ions from water based samples using by mentioned sorbent and to determination by flame atomic absorption spectrometer (FAAS).

Synthesized CBB@Fe₃O₄ sorbent was characterized using with FT-IR spectrometer and SEM monitoring. pH, amount of sorbent and sorption time parameters which are effective on sorption, additionally elution time, volume and concentration of eluent parameters which are effective on elution were optimized using central composite design (CCD) optimization procedure. pH 5.4, 0.0500 g sorbent amount and 30 s sorption time were calculated as optimum sorption conditions. In case of elution, 62 s elution time, 4.3 mL eluent volume and 1.1 mol/L HNO₃ eluent concentration were obtained as optimum. The sampling frequency was obtained as 40 for improved method. Foreign ions interference experiments were carried out, the tolerance limit was determined as 5000 fold for Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ ions and 1000 fold for PO₄³⁻ ion higher than analyte concentration. The limits of detection (LODs) of the improved method were calculated as 4.00 and 9.00 µg/L for Cr(III) and Cu(II) respectively. The limit of quantifications (LOQs) were also determined as 13.00 and 29.00 µg/L for Cr(III) and Cu(II) respectively. The validation of the method was made using by TMDA 53.3 (Ontarion lake water) certified reference material. The recovery percentages were found as 102.28 and 99.35 % for Cr(III) and Cu(II) respectively. Additionally, the applications of the method on water based samples were achieved and the recovery percentages were obtained between 80.2-102.7 % and 83.2-102.2 % for Cr(III) and Cu(II) respectively. As a result, synthesized and characterized CBB@Fe₃O₄ sorbent can be utilize to preconcentration of Cr(III) and Cu(II) from water based samples. The improved method can be successfully used to accurate, precise and sensitive determination of Cr(III) and Cu(II) ions.

KEYWORDS: Solid phase extraction, preconcentration, commasie brillant blue, magnetic Fe₃O₄, modified magnetic sorbent, sorption.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Krom ve Bakır.....	1
1.1.1 Krom (Cr).....	1
1.1.2 Bakır (Cu)	2
1.2 Manyetik Nanoparçacık	3
1.3 Önderiştirme Teknikleri.....	5
1.3.1 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon.....	6
1.3.2 Elektrolitik Biriktirme.....	6
1.3.3 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu.....	7
1.3.4 Buharlaştırma	7
1.3.5 İyon Değişimi.....	7
1.3.6 Birlikte Çöktürme	8
1.3.7 Flotasyon	8
1.3.8 Katı Faz Ekstraksiyon (SPE).....	8
1.4 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	10
1.5 Kemometrik Metotlar ve Deneysel Dizayn	11
1.5.1 Deneysel Dizayn	12
1.5.2 Merkezi Kompozit Dizayn (Central Composite Design).....	13
1.6 Analitik Ölçümlerin Değerlendirilmesi	17
1.6.1 Doğruluk	17
1.6.2 Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik	17
1.6.3 Duyarlık.....	18
1.6.4 Doğrusal Aralık (Dinamik Çalışma Aralığı).....	19
1.6.5 Seçicilik.....	19
1.7 Çalışmanın İçeriği	19
2. MATERYAL VE METOT	20
2.1 Deneyde Kullanılan Cihazlar	20
2.2 Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	20
2.3 Modifiye Edilmiş Manyetik Nanoparçacık (Fe ₃ O ₄) Sentezi.....	22
2.4 Manyetik Sorbentin Karakterizasyonu	22
2.5 Manyetik Sorbent ile Katı Faz Ekstraksiyonu	23
2.6 Kinetik Çalışma	23
2.7 Batch Çalışmaları.....	23
2.7.1 Çalışma Çözeltisinin Derişiminin Belirlenmesi.....	23
2.7.2 pH Etkisinin İncelenmesi	24
2.7.3 Elüsyon Çözeltisi Seçimi	24
2.8 Merkezi Kompozit Dizayn ile Deney Koşullarının Optimizasyonu.....	24
2.8.1 Sorpsiyon Parametrelerinin Optimizasyonu	25

2.8.2 Elüsyon Parametrelerinin Optimizasyonu.....	26
2.9 Yabancı İyon Etkisi.....	28
2.10 Tekrar Kullanılabilirlik	28
2.11 Yöntemin Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırının (LOQ) Belirlenmesi	28
2.12 Standart Referans Madde (CRM) Uygulamaları.....	28
2.13 Gerçek Örnek Analizleri	29
3. BULGULAR.....	30
3.1 Manyetik Sorbent Fe ₃ O ₄ 'ün Karakterizasyonu.....	30
3.1.1 FT-IR Spektrumların Değerlendirilmesi	30
3.1.2 SEM Görüntüleme	32
3.2 FAAS Çalışmaları ve Kalibrasyon Grafikleri.....	33
3.3 Modifiye Edilmiş Manyetik Fe ₃ O ₄ Üzerine Batch Metodu ile Sorpsiyon Çalışmaları. 34	
3.3.1 Sorpsiyon Üzerine pH Etkisi Çalışmaları	34
3.4 Elüsyon Çözeltilerinin Seçimi	35
3.5 Merkezi Kompozit Dizayn Yöntemi ile Sorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu	36
3.6 Merkezi Kompozit Dizayn Yöntemi ile Elüsyon Koşullarının Optimizasyonu	38
3.7 Yabancı İyon Etkisi.....	41
3.8 Geliştirilen Önderiştirme Yönteminin Validasyonu	42
3.9 Gerçek Örnek Uygulamaları	43
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	45
5. KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	56

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Katı faz ekstraksiyon şeması.	10
Şekil 1.2: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi.	11
Şekil 3.1: Coomassie Brilliant Blue (CBB) molekül formülü.	30
Şekil 3.2: Fe ₃ O ₄ molekülü, sentezlenen CBB@Fe ₃ O ₄ sorbenti ve CBB yapılarının FT-IR spektrumu.	31
Şekil 3.3: Yalın Fe ₃ O ₄ 'e ait SEM görüntüsü.	32
Şekil 3.4: CBB@Fe ₃ O ₄ modifiye sorbentine ait SEM görüntüsü.	33
Şekil 3.5: Cr(III) kalibrasyon grafiği.	34
Şekil 3.6: Cu(II) kalibrasyon grafiği.	34
Şekil 3.7: Sorpsiyon üzerine pH etkisi.	35
Şekil 3.8: Elüsyon verimi-elüent çözelti ilişkisi.	35
Şekil 3.9: Cr(III) ve Cu(II) önderiştirme yöntemi ve FAAS ile tayinine yönelik metodun şematik diyagramı.	42
Şekil 4.1: Cr(III) iyonu sorpsiyon RSM diyagramları.	46
Şekil 4.2: Cu(II) iyonu sorpsiyon RSM diyagramları.	47
Şekil 4.3: Cr(III) iyonu elüsyon RSM diyagramları.	47
Şekil 4.4: Cu(II) iyonu elüsyon RSM diyagramları.	48

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Üç faktörlü deneysel dizayn.	14
Tablo 1.2: Değişken ve çalışma aralığındaki değerler ile oluşturulan matris.	15
Tablo 2.1: Deneyde kullanılan cihazlar.	20
Tablo 2.2: Alevli AAS çalışma koşulları.	20
Tablo 2.3: Sorbent sentezinde kullanılan kimyasallar.	21
Tablo 2.4: pH ve Elüsyon işlemlerinde kullanılan kimyasallar.	21
Tablo 2.5: Sentetik ve kalibrasyon çözeltileri hazırlanmasında kullanılan kimyasallar. ...	21
Tablo 2.6: Yabancı iyon çalışmalarında kullanılan kimyasallar.	22
Tablo 2.7: Metal iyonlarının optimizasyonu yapılacak parametreler ve çalışma aralıkları.	25
Tablo 2.8: Sorpsiyon parametrelerine ait kod ve seviye değerleri.	25
Tablo 2.9: CCD kapsamında yapılan sorpsiyon denemeleri.	26
Tablo 2.10: Elüsyon parametrelerine ait kod ve seviye değerleri.	26
Tablo 2.11: CCD kapsamında yapılan elüsyon denemeleri.	27
Tablo 3.1: Cr(III) ve Cu(II) metal iyonunun sorpsiyon CCD deney sonuçları.	36
Tablo 3.2: Optimum sorpsiyon koşulları.	38
Tablo 3.3: Cr (III) ve Cu(II) metal iyonunun elüsyon CCD deney sonuçları.	39
Tablo 3.4: Optimum elüsyon koşulları.	41
Tablo 3.5: Tolerans limit değerleri.	41
Tablo 3.6: Cr(III) ve Cu (II) için LOD ve LOQ değerleri.	42
Tablo 3.7: Ontario göl suyu analiz sonuçları.	43
Tablo 3.8: Su bazlı örneklerde Cr(III) ve Cu(II) tayinleri ve geri kazanımları.	44
Tablo 4.1: Manyetik sorbent kullanılarak yapılan çalışmalara ait karşılaştırma tablosu. ..	50

SEMBOL LİSTESİ

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
CBB	: Coomassie Brilliant Blue
CBB@Fe₃O₄	: Coomassie Brilliant Blue ile modifiye manyetik Fe ₃ O ₄ sorbenti
CCD	: Merkezi kompozit dizayn
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
FT-IR	: Fourier transform infrared spektrometresi
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optic emisyon spektrometresi
RSM	: Yüzey yanıt diyagramları
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope)
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu

ÖNSÖZ

Tez danışmanlığımı üstlenerek çalışmamın seçiminde, araştırmalarım ve deneylerimin yürütülmesinde, çalışmalarımın her aşamasında ve karşılaştığım problemlerin çözümünde bilimsel desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman yanımda hissettiğim değerli hocam Prof. Dr. Sema BAĞDAT'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Tezimin deneysel aşamalarında benimle, bilgi ve tecrübelerini içtenlikle paylaşan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Feyzullah TOKAY'a,

Ayrıca, manevi desteklerini her an yanımda hissettiğim, birlikte çalışmaktan keyif duyduğum Zenit Madencilik A.Ş. ailesine, Sındırgı Analiz Laboratuvar Müdürü Uğur KURT ve laboratuvar çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak benim bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olup maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annem Nuran YILMAZ, ablam Derya BAYRAM ve yeğenim Şeref Göktuğ BAYRAM'a sabır ve desteklerinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

Son olarak, bu çalışmayı canım babam Selahattin YILMAZ'a ithaf ediyorum.

Balıkesir, 2023

Merve YILMAZ

1. GİRİŞ

Elementler doğada farklı şekillerde bulunur ve bu elementler vücudun çeşitli işlevleri yerine getirmesi için çok önemlidir. Eser elementler, hücrelerin biyolojik, kimyasal ve moleküler düzeyde işleyişi için önemlidir. Bu elementler, vücutta hücresel düzeyde meydana gelen kimyasal olaylarda çok önemli bir rol oynar. Birçok enzim için kofaktör olarak hareket ederek, temel biyokimyasal reaksiyonlara aracılık ederler. Bu elementlerden bazıları eser elementler olarak adlandırılır ve hücre zarının reseptör bölgesindeki moleküllere bağlanarak veya belirli moleküllerin hücreye girmesini engellemek için zarın yapısını değiştirerek önemli biyolojik süreçleri kontrol ederler. Miktarları çok küçük olduğu için eser olarak adlandırılan bu elementler, hücresel yapıların stabilizasyonu için önemlidir ve eksiklikleri alternatif hücresel yolları uyarabilir ve hastalığa neden olabilir.

Son yıllarda eser elementlerin insan yaşamına ve çevreye olan etkileri göz önüne alındığında, gerekli tayin yöntemleri geliştirmek için yapılan araştırmalar artmaktadır. Eser elementler basit ayırma teknikleri ile matriks ortamından kolayca uzaklaştırılabilir de, önderiştirme yöntemleri ile hem analitleri numune matriksinden ayırmak hem de küçük bir hacim içine alarak daha derişik hale getirmek için kullanılır. Önderiştirme yöntemiyle birlikte düşük duyar bir ölçüm tekniği kullanılırsa, yöntemin daha düşük tayin sınırına ulaşabilmesi mümkün olur.

1.1 Krom ve Bakır

1.1.1 Krom (Cr)

Yaygın olarak kullanılan ağır metaller arasında yer alan krom ilk kez 1789 yılında Fransız L. N. Vauquelin tarafından keşfedilmiştir [1]. Sert ve kırılğan bir metal olan krom, sanayide değişik alanlarda kullanılmaktadır. Büyük bir kısmı metal, çelik üretimi ve ateşe dayanıklı çeşitli malzemeler (refrakter) üretimi olmak üzere, döküm, otomobil, metalurji sanayiinde, kağıt üretimi, boya ve deri endüstrisinde kullanılmaktadır [2, 3].

Krom metalinin ekonomik olarak üretilebildiği tek mineral ise kromittir. Kromit ($FeCr_2O_4$) minerali ve krom yatakları ultrabazik kayaçlar içinde bulunur. Saf kromite ender rastlanır. Krom cevherinin kimyasal bileşimi sanayideki kullanım alanını belirler.

Krom, Cr(III)'den Cr(VI)'ya kadar birçok oksidasyon basamağında bulunur [4]. Cr(IV) ve Cr(V) nadiren kararsız halde bulunsa da, çevrede bulunan kararlı krom türleri sadece Cr(III) ve Cr(VI)'dir. Cr(III), düşük veya yüksek oksidasyon durumuna geçtiğinde çok fazla enerji gerektirir. Bu nedenle Cr(III), oksidasyon basamağındaki en kararlı krom formu olarak görülmektedir [3, 5, 6].

Krom, çevre kirliliğine neden olan ve insan sağlığını tehdit eden en önemli ağır metallere biridir. Canlı organizmalarda metabolik aktivite sonucu oluşan bileşikler toksik ve zararlı olabilir. Örneğin, Cr(III) ve Cr(VI) farklı özelliklere sahiptir. Cr(III) insan vücudu için çok önemlidir ve kandaki insülin seviyesinin normal seviyede kalmasını sağlar. Ancak Cr(VI) toksik ve kanserojendir, dokulara difüze olur, birikerek çeşitli metabolik hastalıklara neden olur.

Amerika Çevre Koruma Teşkilatı (EPA)'na göre, içme suyunda izin verilen maksimum toplam krom miktarı 0,1mg/L iken Cr(III) ve Cr(VI) konsantrasyonu 5mg/L ve 0,05mg/L'dir. Krom alımı, insan vücudu için gerekli olan eşik seviyesini aşarsa, akut zehirlenme, gastrointestinal semptomlar, kan bozuklukları, konvülsiyonlar ve kardiyovasküler şok ölümü görülebilir.

1.1.2 Bakır (Cu)

Bakırın insanlık tarihinde kullanımı çok eski zamanlara dayanmaktadır. Doğada doğrudan kullanılabilir 200'den fazla bakır minerali bulunmasına rağmen, bunlardan sadece 20 tanesi endüstriyel olarak geliştirilmiştir [7]. Bakır, iyi bir ısı ve elektrik iletkenidir. Yumuşak bir metal olduğu için kolayca şekillendirilebilir. Aşınmaya ve korozyona yüksek direnç gösterir.

Bakır, elektrik-elektronik endüstrisi, endüstriyel makina parçaları, inşaat, otomotiv, basınçlı sistemler, boya ve kimya sanayisi, renkli cam yapımı gibi alanlarda kullanılır [8]. Bakır, tüm canlı organizmalar için yaşamsal önemi olan esansiyel elementlerden birisidir. Vücuttaki oksitleyici enzimlerin bir parçası olarak çok az miktarda bulunan bakır, sağlıklı yaşam için gereklidir. Erişkin bireylerde bakır ihtiyacı 2 mg/gün olarak kayıtlarda yer almaktadır [9]. Fazla miktarda alındığında bir tür metal zehirlenmesi olan bakır toksisitesine neden olabilir. Belirtileri karın ağrısı, mide bulantısı, kusma ve ishaldir. Daha ileri boyuttaki zehirlenmelerde ise düzensiz kalp atışı, düşük kan basıncı, koma, böbrek hasarı ve karaciğer hasarı görülebilmektedir [10, 11].

Hava ve sudaki bakır veya bakır bileşikleri her zaman toz parçacıklarına bağlanır. Bu toz parçacıkları solunum veya sindirim sistemindeki her bir basamağa kolayca katılır. Bakırın bu parçacıklara bağlı türü sağlığa daha fazla zarar verir [12].

1.2 Manyetik Nanoparçacık

Nanoteknolojinin temelini oluşturan ve sıra dışı özellikleriyle ilgi çeken nanopartiküller, bugün birçok araştırmaya konu olmaktadır. Son yıllarda tıp ve elektronik başta olmak üzere çeşitli araştırma alanlarında nano ölçekli sentezlenmiş malzemeler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Metal nanoparçacıkların yapısı, boyutu, şekli ve yüzey özellikleri uygun kimyasal yöntemlerle kontrol edilebilir. Ayrıca yüzeylerine çeşitli kimyasallar kullanılarak farklı fonksiyonel gruplar eklenerek yeni özellikler elde edilebilir [13, 14]. Manyetik nanoparçacıklar, 100 nm boyutuna kadar değişen boyutlarda, Co, Fe, Ni, Fe₃O₄ ve Fe₂O₃ metal ve metal oksitlerden elde edilebilmektedir [15-17].

Literatürde manyetik nanoparçacıklar kullanılarak Cr(III) ve Cu(II) tayinine yönelik az sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Hossein Tavallali ve arkadaşları [18] alümina kaplı manyetik demir oksit nanoparçacıkları kullanarak katı faz ekstraksiyon yöntemiyle su ve toprak örneklerinde Cr(III) tayinini gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilen bu yöntemde Cr(III) iyonunun su ve toprak örneklerinden geri kazanımı değerleri sırasıyla % 98,6 ila 100,8 olarak raporlanmıştır. Yöntemde, ekstraksiyon süresinin 8 dakika, mıknatıs ile sorbentin toplanma süresinin de 1 dakikadan az olduğu görülmüştür. Nan Zhang ve arkadaşları [19] çevresel su örneklerinde eser miktarda Cd(II), Cr(III), Mn(II) ve Cu(II)'nin katı faz ekstraksiyonu için yüksek manyetizasyonlu Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanoparçacıklarını sentezlemiştir. Analitlerin tayini endüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) ile yapılmıştır. Geleneksel kullanılan tampon çözeltiler yerine çözelti pH değerini ayarlamak için moleküler malakit yeşil karbinol baz (MGCB) uygulanmıştır. MGCB konsantrasyonu, maruz kalma süresi, numune hacmi, elüent koşulu ve girişim yapan iyonlar gibi ekstraksiyonu etkileyen parametreler ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Optimize edilmiş koşullar altında, Cd(II), Cr(III), Mn(II) ve Cu(II) için gözlenebilir sınırları sırasıyla 4,0, 2,6, 1,6 ve 2,3 ng/L olarak elde edilmiştir. Yi-Wei Wu ve arkadaşları [20] Fe₃O₄@ZrO₂ nanopartikülleri ile manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) ve sonrasında da alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) ile yedi çeşit çevresel ve biyolojik numunede Cr(III) tayini için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Çalışmada rapor edildiği üzere, Fe₃O₄@ZrO₂ nanoparçacıkları basit bir şekilde sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır ve Cr(III) ve Cr(VI)'nın Fe₃O₄@ZrO₂

nanoparçacıkları üzerindeki adsorptif davranışları değerlendirilmiştir. pH 8,0–9,0'da, Fe₃O₄@ZrO₂ nanoparçacıklarının Cr(III)'e karşı seçici olduğu, ancak Cr(VI)'ya pek seçici olmadığı görülmüştür. Çalışma bu yönüyle Cr(III) ve Cr(VI)'nın ayrı ayrı belirlenmesine yani türleştirme (spesiyasyon) analizi için uygun görülmektedir. Toplam krom tayini, Cr(VI)'nın askorbik asit ile Cr(III)'e indirgenmesinden sonra belirlenmiştir. Fe₃O₄@ZrO₂ nanoparçacıkları ile MSPE yöntemini etkileyen çeşitli parametreler sistematik olarak optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında, Fe₃O₄@ZrO₂ nanoparçacıklarının Cr(III) için adsorpsiyon kapasitesi 24,5 mg/g'dır. Zenginleştirme faktörü (EF) 25 olarak ve yöntemin gözlenebilirlik sınırı ise 0,69 ng/mL olarak raporlanmıştır. Qianqian Li ve arkadaşları [21] bu çalışmada, melamin bazlı triazin polimerlerini manyetik Fe₃O₄@SiO₂ nanoparçacıklarının yüzeyinde modifiye etmişlerdir. Böylece melamin bazlı kovalent manyetik triazin polimerleri (MCTP) hazırlanmıştır. Ortaya çıkan MCTP'ler, hızlı adsorpsiyon kinetiği (7 dakika) ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri (Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) için sırasıyla 38,3, 33,9 ve 49,7 mg/g) ile Cu²⁺, Cr³⁺ ve Pb²⁺ iyonları için iyi bir afinite gösterdiği bildirilmiştir. Ayrıca hazırlanan MCTP'lerin adsorpsiyon, desorpsiyon ve rejenerasyon adımlarından sonra tekrar kullanılabilir olduğu ve harici bir mıknatıs eklenmesi ile faz ayrımının da oldukça verimli olduğu raporlanmıştır. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin öncesinde, manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE-GFAAS) deneysel koşulları (pH, ekstraksiyon/elüsyon süresi, numune hacmi) optimize edilmiştir. Optimum şartlarda, kısa ekstraksiyon / elüsyon süresi (10/3 dak.), yüksek zenginleştirme faktörü (125 kat) ve düşük gözlenebilirlik sınırı (Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) için sırasıyla 2,9, 1,4 ve 6,1 ng/L) avantajları ile MCTP'lere dayalı MSPE-GFAAS yöntemi sunulmaktadır. Son olarak, önerilen yöntem musluk suyu, nehir suyu, göl suyu, insan idrarı ve insan saç örneklerinde eser miktarda Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) tayini için başarıyla kullanıldığı bildirilmiştir. Bu çalışmada Fallahi ve arkadaşları [22] Pb(II), Cd(II), Zn(II) ve Cu(II)'nin alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayininde guanidin ile modifiye edilmiş Fe₃O₄ sorbentini kullanmışlardır. Çalışmada sorbentin sentezi ve karakterizasyonu rapor edilmektedir. pH, elüent cinsi ve hacmi, numune hacmi ve bazı girişimci iyonların etkileri incelenerek, optimum deneysel koşullar bildirilmiştir. Yöntemin gözlenebilirlik sınırlarını Pb(II), Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonları için sırasıyla 4,78, 1,08, 7,6 ve 11,8 µg/L olarak raporlamışlardır. Yöntemi çeşitli su numunelerinde eser miktarda Pb(II), Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) tayini için uygulaması da sunulmaktadır. Samadi ve arkadaşları [23] geliştirdikleri yöntemde su ve gıda örneklerinde FAAS ile Cu(II) iyonu tayinini, 1-(2-tiyazolilazo)-2-naftol (TAN) ile modifiye edilmiş manyetik Fe₃O₄@C nanoparçacık kullanarak gerçekleştirmişlerdir. pH 4'te, 26 dakikada

yapılan sorpsiyon çalışmalarından sonra, elüsyon çözeltisi olarak 1 mol/L HNO₃ kullanıldığı bildirilmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı 1,5 µg/L olarak raporlanmıştır. Wu ve arkadaşları [24], Fe₃O₄@ZrO₂ manyetik nanoparçacığını kullanarak çevresel ve biyolojik örneklerde FAAS ile Cr(III) tayini için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. 0,050 g sorbent ile 20 dakikada, pH 8'de gerçekleşen ekstraksiyon işlemi sonucunda, elüent çözelti olarak 0,5 mol/L HNO₃ kullanıldığı görülmektedir. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0,69 µg/L olarak raporlanmıştır.

Manyetik katı faz ekstraksiyon sorbentlerinin analitik uygulamaları arasında bazı organik analitlerin ayrılması da bulunmaktadır. Lei Sun ve arkadaşları [25] sodyum dodesil sülfat ile modifiye edilen alüminayı yeni bir manyetik sorbent olarak kullanmış ve su bazlı farklı çevresel örneklerde trimetoprimi tayin etmişlerdir. 0,1 g sorbent kullanılarak yapılan çalışmada geri kazanım % 67 ve % 86 olarak raporlanmıştır. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme ve tayin sınırı sırasıyla 0,09 ve 0,24 µg /L olarak hesaplanmıştır. Hsu ve Whang [26], su ve guava meyve ekstraktlarından eser düzeydeki glifosat (GLY) ve aminometilfosfonik asitin (AMPA) önderiştirilmesi amacıyla alümina kaplı manyetik demir oksit nanoparçacıklarını kullanmışlardır. Yöntemin, su örneğindeki uygulamasında GLY ve AMPA analitleri için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,3 ve 30,0 ng/mL olarak raporlanmıştır. Yöntemin guava meyve ekstrakt örneğinde GLY analiti için uygulanmış ve gözlenebilme sınırı 0,01 µg/L olarak raporlanmıştır. Önderiştirme ve tayin için toplam analiz süresinin 1 saatten kısa olduğu bildirilmiştir.

1.3 Önderiştirme Teknikleri

Önderiştirme, orjinal matriksinde tayin edilemeyecek derişimde bulunan eser miktardaki bir analitin eklenmesi ve bu analitin tayini için uygun bir matrikse transferini anlatan genel bir tanımdır. Analiz sırasında uygulanan Önderiştirme işlemi ile;

1. Eser düzeydeki elementlerin derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi ve duyarlılığı artırılır (gözlenebilme sınırı düşer),
2. Tayin için yeni bir ortam (matriks) oluşturulur,
3. Eser elementler yeni bir matrikse alındığından, ortamdaki kaynaklı girişimler engellenir
4. Eser elementler bilinen bir matrikse alındığından, yöntemde kullanılan standartlar ile benzer matriks oluşturularak, kalibrasyon grafiğinin örnek için daha doğru kullanılması sağlanmış olur.

5. Yüksek doğrulukta sonuçlar elde edilir.

Eser elementlerin önderiştirilmesi analitik yöntemlere dayanmaktadır. Buharlaştırma, çöktürme/birlikte çöktürme, flotasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, bazı elektroanalitik teknikler, sıvı faz ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonu gibi yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan önderiştirme teknikleridir [27].

1.3.1 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyon, analitin birbirine karışmayan iki sıvı faz arasında çözünürlük farkına bağlı olarak dağılması ve buna bağlı olarak ayrılması işlemidir. Sıklıkla kullanılan bir ayırma ve önderiştirme tekniğidir. Genellikle fazlardan biri su iken diğeri ise su ile karışmayan organik çözdürdür. Bu organik çözdürlerin pek çoğu toksik özellik gösterdiğinden, son yıllardaki kullanımı kısıtlıdır.

Sıvı sıvı ekstraksiyonu, genellikle analiti içeren sulu bir çözeltilinin organik bir çözdür ile karıştırılması ve eser elementin seçici ayrılmasına dayanan yöntemdir. Eser elementlerin ayrılmasında, ekstraksiyon veriminin ve eser elementin organik fazdaki çözünürlüğünün artırılması için şelat adı verilen kompleksleştirici reaktifler de kullanılabilir [28, 29].

Sıvı sıvı ekstraksiyonu analitik kimyada ayırma amaçlı en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olmasına rağmen, çeşitli dezavantajlara sahiptir. Bunlar; işlemin uzun zaman alması, toksik organik çözdürlerin kullanılması, bu organik çözdürlerinin bertarafının pahalı olması, yöntemin çevre dostu olmamasıdır [30-32].

1.3.2 Elektrolitik Biriktirme

Elektrolitik biriktirme bir diğör önderiştirme yöntemidir. Bu yöntemde elektrot, uygun şartlar sağlanan ve eser miktarda ağır metal iyonları içeren bir çözeltiliye daldırılır. Ağır metal iyonları belirli bir süre elektroliz edilerek, elektrot üzerinde biriktirilir. Biriktirilmiş olan metal iyonları kimyasal ve fiziksel işlemlerle elektrot üzerinden sıyrılır. Eser metallerin elektrolitik biriktirilmesi, elektroliz hücresi, elektrot ve numune bileşen türüne bağlıdır [33, 34].

1.3.3 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu bir çok eser element için düşük maliyet ve yüksek kapasiteli bir ayırma tekniğidir.

Ayrılması istenen metal iyonunun uygun bir reaktif ile sulu çözelti ortamında metal kompleksi oluşturması sağlanır.

Bu ortama iyonik olmayan yüzey aktif madde konularak miseller oluşturulur. Metal iyonlarına bağlı olarak, oluşturulan özel koşullarda analit miseller içine hapsedilir. Bulutlanma noktası sıcaklığı da denilen uygun sıcaklığa kadar ortam ısıtılır, çözelti ortamında ayrı bir faz meydana getirilir. Çeşitli tekniklerle fazlar arasındaki viskozite farkı büyütülür ve fazların ayrılması sağlanır. Bu sayede analit ortamdan ayrılır, daha küçük bir hacme hapsedilerek önderiştirilmiş olur [35-37]

1.3.4 Buharlaştırma

Buharlaştırma yaygın olarak kullanılan en basit önderiştirme tekniğidir. Eser analit ile matriks arasında uçuculuk farkının yüksek olduğu durumlarda uygulanan bir yöntemdir. Yöntemde çözgen buharlaştırılması sayesinde toplam örnek hacmi azaltıldığı için analit açısından deriştirilme sağlanmış olur. Hızlı ve basit olması yöntemin avantajları iken, önderiştirme işlemi sırasında ortamda bulunan yabancı maddelerin eser element ile birlikte önderiştirilmesi yöntemin dezavantajı arasında yer almaktadır [27].

1.3.5 İyon Değişimi

İyon değişimi, eser bir elementin iyon değiştirici bir kolondan geçirilerek, iyon yüküne bağlı olarak ayrılmasını sağlayan bir yöntemdir. Eser element, uygun bir katyon değiştirici reçine kullanılarak, reçine üzerindeki başka bir katyon ile yer değiştirir. Katyon değiştirici reçine üzerine adsorbe olan iyonlar, eser elementlerin önderiştirilmesi için uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir. Eser element önderiştirilmesinde çoğunlukla katyon değiştirici reçineler kullanılmakla birlikte, uygun ligandlarla kompleksleştirilerek anyonik form kazandırılmış analitler için anyon değiştirici reçinelerin kullanımı da mümkün olabilmektedir [38, 39].

1.3.6 Birlikte Çöktürme

Eser elementlerin ayrılmasında yaygın olarak kullanılan kolay ve ucuz bir yöntemdir. Eser elementin çöktürme ile ayrılması ve daha küçük örnek hacmi olacak şekilde yeniden çözünürleştirilmesi şeklinde uygulanabildiği gibi, büyük yüzey alanına sahip organik ve inorganik çökelekler oluşturarak eser elementlerin bu çökelek yüzeyine adsorplanması esasına dayanan birlikte çöktürme şeklinde de uygulanabilir. Tayin edilecek eser elementler ayrı ayrı çöktürülebileceği gibi, birlikte de matriksten ayrılabilir. Bazı durumlarda ortam pH'sının ayarlanması veya çöktürücü reaktifin derişiminin kontrollü artırımı ile seçimli çöktürme de sağlanabilmektedir [35].

Bu yöntem ile ayırmada kullanılan taşıyıcılara kolektör adı verilmektedir. Adsorplayıcı özelliğinden yararlanan bu kolektörler ile eser elementlerin hem ortamda yer alan bileşenlerden ayrılması hem de önderiştirilmesi mümkündür.

Birlikte çöktürme, üç tür mekanizma ile gerçekleşebilir: Hapsolma, karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyon.

1.3.7 Flotasyon

Flotasyon bir diğer ismiyle yüzdürme, fizikokimyasal özellik (hidrofilik-hidrofobik özellik) farkına dayanarak gaz kabarcıkları yardımıyla askıda kalan maddelerin yüzdürülmesi esasına dayanan bir ayırma yöntemidir.

Bu yöntem ile hidrofobik ve hidrofilik maddeler ayrılabilir. Hidrofobik özellikte olan tanecikler gaz kabarcıkları ile yüzeyde toplanmaktadır. Hidrofilik maddeler ise ilk olarak yüzey aktif madde kullanılarak hidrofobik özellik kazandırılır, çözelti yüzeyinde toplanır ve ayrılması sağlanır [40].

1.3.8 Katı Faz Ekstraksiyon (SPE)

Katı faz ekstraksiyonu, karmaşık matriksli örneklerden eser elementlerin önderiştirilmesi ve ayrılması için kullanılan bir ayırma ve önderiştirme tekniğidir. SPE'de temel prensip, analitin (organik veya inorganik karakterli) çözeltiden, katı fazın en yakın aktif kısmına transferidir.

Yöntem basit olarak tayin edilecek olan elementin çözelti ortamında tüp, kartuş, disk ya da kolon halindeki katı bir sorbent ile temas ettirilmesi, analitin sorbent maddeye tutunması ve sonrasında analitin çözünürlüğünün yüksek olduğu elüsyon çözeltisine alınması esasına dayanmaktadır [41].

Katı faz ekstraksiyonu, klasik önderiştirme yöntemleri ile karşılaştırıldığında

- Basit ve ucuz bir yöntem olması
- Yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olması
- Çözücü tüketiminin az olması
- Doğruluğunun yüksek olması
- Akışa injeksiyona uygun olması

avantajları ile tercih edilmektedir [42, 43].

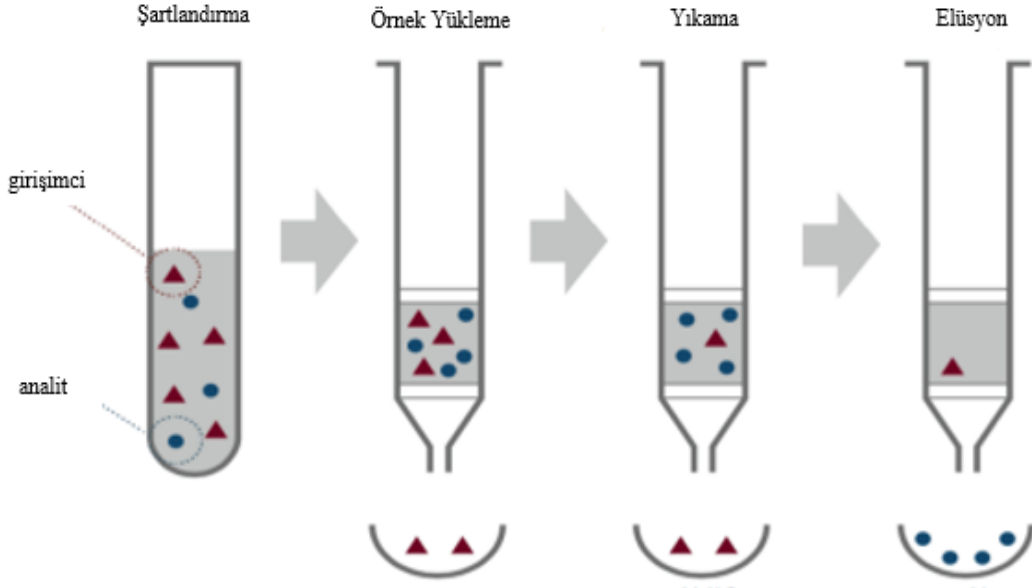
Kolon tekniği ile uygulanan katı faz ekstraksiyonu dört basamakta gerçekleştirilmektedir. Bunlar;

Şartlandırma: Bu basamak analit iyonları kolondan geçirme işleminden önce, katı fazın uygun bir çözelti ile şartlandırılmasıdır. Burada amaç, istenmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak ve sorbent yüzeyinin metal ile kompleks oluşturabilmesi için ortamı hazırlamaktır. Yani sorbent yüzeyinden safsızlıkların uzaklaştırılması ve yüzeyin bir çözücü filmi ile kaplanmasıdır.

Yükleme: Örnek içeren çözeltinin katı fazdan uygun bir hızda geçirilerek, eser miktarda bulunan analitin katı faz yüzeyindeki aktif gruplarla etkileşime girmesi ve bu sayede sorpsiyonu sağlanır.

Yıkama: Adsorbana bağlı olan matriks bileşenlerinin katı fazdan uzaklaştırılmasıdır. Burada kullanılan çözücü analiti etkilemeden, matriks bileşenlerini mühim ölçüde desorbe edebilmelidir.

Geri Alma: Katı faz üzerine tutunan analit iyonlarının daha küçük hacimdeki uygun bir çözücüye geri alınmasıdır [27].

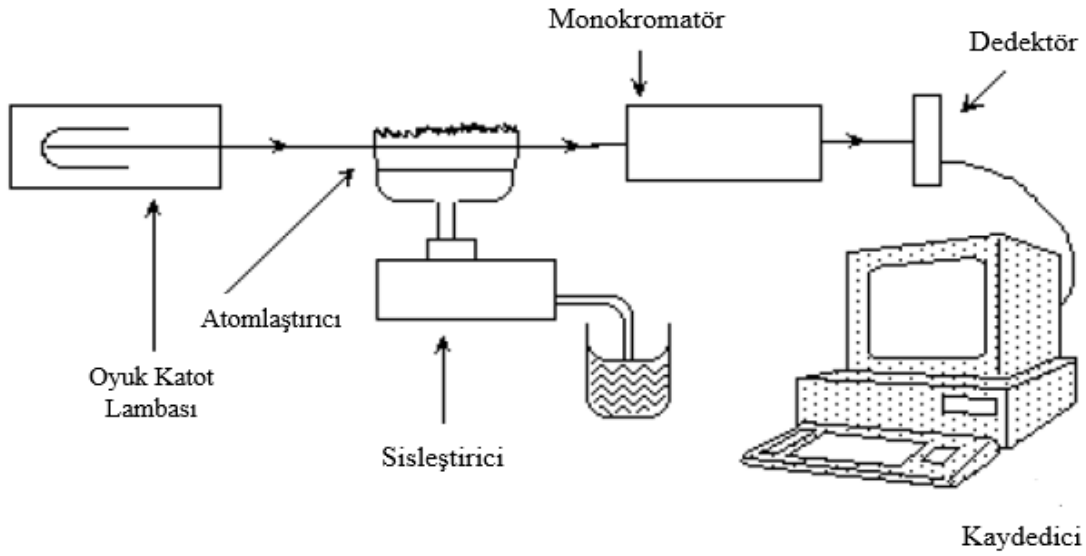


Şekil 1.1: Katı faz ekstraksiyon şeması.

1.4 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Spektroskopi, ışık-madde etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Etkileşim içinde olan madde (iyon, atom, molekül) ve etkileşimi ölçülen elektromanyetik spektrum bölgesine bağlı olarak farklı spektrometrik teknikler bulunmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, UV-GB ışık enerjisinin gaz fazında nötral atomlar tarafından absorplanması ve ölçülen absorbansın analit derişimine bağlı olması esasına dayanır. AAS tekniği bir çözeltideki analitin derişimini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, UV ve görünür bölgedeki ışının, gaz fazında nötral atomlar tarafından absorplanarak temel halden, uyarılmış hale geçmesi sonucu absorplanan miktarın ölçülmesi ilkesine dayanır. AAS spektrometresi ile periyodik çizelgedeki elementlerin yaklaşık 2/3'ü tayin edilebilmektedir. Aşağıda bir alevli AAS cihazınının şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 1.1: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi.

1.5 Kemometrik Metotlar ve Deneysel Dizayn

Günümüzde bilgisayar, yazılım, istatistik ve uygulamalı matematikteki gelişmeler, kimyadaki karmaşık sistemleri, özellikle analitik kimyayı çözmek için yeni bir kimya disiplininin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu gelişme, analitik kimya ve ilgili araştırmacılara analitik problemleri çözmek için yeni fırsatlar sunan çok boyutlu ve çok değişkenli kemometrik yöntemlerle yeni araştırma alanları yarattı. İlk 1971 yılında ortaya çıkan bir terim olan kemometri, kimyasal verilerin bilgisayarla işlenmesinin yanı sıra istatistik ve matematik içeren bir kimya dalıdır. Kemometri, gerçek bilgileri kimyasal bilgilerden ayırabilen veya gizli bilgileri ortaya çıkarabilen güçlü bir kimyasal analiz aracıdır. Kemometrinin ana uygulama alanlarından biri analitik kimyadır [44, 45, 48].

Kemometri, kimya ve analitik kimyada karmaşık numunelerin analizinde hızlı, kesin, güvenilir ve doğru sonuçlar elde edebilmek için çok yönlü çözümler sunar. Bilimsel araştırmalarda kemometrik yöntemleri kullanma eğilimini artırmaktadır [46-48].

Kemometrinin bazı özel alanları; deneysel tasarım, yapı tanıma, çok değişkenli kalibrasyon, istatistiksel yöntemler ve sinyal işleme yöntemleridir. [44, 45].

Bazı kemometrik metotlar aşağıda verilmiştir [46, 47]:

- Tanımlayıcı ve girişim istatistikleri

- Sinyal prosesi
- Deneysel dizayn
- Modelleme
- Optimizasyon
- Numune tanıma
- Sınıflandırma
- Yapay zeka metodları
- Görüntü prosesi

1.5.1 Deneysel Dizayn

Temel istatistiksel yöntemleri anlamak ve bunları araştırmalarda kullanmak çok önemlidir. İyi planlanmış ve doğru uygulanan yöntemlerle elde edilen sonuçlardan daha faydalı bilgiler elde edilebilir. Tasarım yöntemlerinin test sonuçlarına uygulanma sebepleri aşağıda verilmektedir.

1. **Gözleme:** Deneysel verileri işlemek için parametrelerin belirlenmesinde uygulanmaktadır.
2. **Optimizasyon:** Uygulanacak metodun optimum koşullarının belirlenmesi için uygulanmaktadır.
3. **Zaman kazanma:** Küçük ölçek verileri büyük ölçek verilere uygulayarak zaman kazanımı sağlanır.
4. **Kantitatif modelleme:** küçük ölçekli proseslerden büyük ölçekli kompleks proseslere kadar matematiksel modelleme ihtiyacını karşılamaktadır.

Sıklıkla kullanılan deneysel dizayn yöntemleri şunlardır:

Tek Faktör Dizayn: Randomize Blok Dizayn, Latin Kare Dizayn, Greco-Latin Dizayn

İzleme Dizaynları: Faktörel Dizayn, Fraksiyonel Faktörel Dizayn, Plackett-Burman Dizayn, Taguchi Dizayn

Üç Seviyeli Dizaynlar: Merkezi Kompozit Dizayn, Box-Behnken Dizayn, Doehlert Dizayn

Karışım Dizaynları: Basit Merkez Dizaynları, Basit Kafes Dizaynları, Bölünmüş Parseller Dizaynı [46, 47]

1.5.2 Merkezi Kompozit Dizayn (Central Composite Design)

Merkezi kompozit dizayn (CCD), diğer yöntemlere göre basit olması sebebiyle en çok kullanılan dizayndır. Bu dizayn yöntemi, her faktörün etkisinin incelenebilmesi, bu faktörler arasındaki ilişkiyi, tekrar deneylerindeki deneysel hataların bulunmasını sağlamaktadır.

Merkezi kompozit dizaynda deney sayısı (N) aşağıdaki formülle hesaplanır.

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

Formülde yer alan f, faktör sayısı, 2^f , full faktöriyel deney sayısı, 2f, star deney sayısı, x_c , tekrar deney sayısını ifade eder. Merkezi kompozit dizaynda deneysel hataları tespit etmek için yapılacak tekrar deney sayıları 3 ve 5 olarak görülmektedir.

Merkezi kompozit dizayn ile deney dizaynı oluşturulken 2^f ve 2f olarak kodlanmış değerler kullanılır. 2^f 'deki seviyeler 1 ve -1, $2f$ 'deki seviyeler $\pm\alpha$ ve x_c 'deki seviyeler 0 olarak alınır. Star değer olarak belirlenen α , çalışmadaki alt-üst limit değerlerini belirlemektedir. Üç faktörlü star değerler üç şekilde hesaplanmaktadır:

Dairesel dizaynda; $\alpha = \pm 1,682$

Ortogonal dizaynda; $\alpha = \pm 1,524$

Simetrik dizaynda; $\alpha = \pm 1,732$

Çalışma aralığındaki alt ve üst sınırları belirleyen star değerler, aşağıda yer alan eşitlikle hesaplanmaktadır.

$$\alpha = \pm \sqrt[4]{2^f} \quad (1.2)$$

Bu çalışmada, sorpsiyon ve elüsyon deneyleri için üçer değişken dikkate alınarak incelenmiştir. Dairesel dizaynda $\alpha = \pm 1,682$ olarak alınmıştır. “- α , -1, 0, +1, + α ” olmak üzere her bir faktör için beş seviyede CCD hazırlanmıştır. Üç faktörlü dizayn tablosu kod değerleri ile birlikte Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1: Üç faktörlü deneysel dizayn.

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

Merkezi kompozit dizayn optimizasyon yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarda ikinci dereceden bir modele verilen yanıtlara uyması için gereken tüm regresyon parametrelerinin tahmin edilmesini sağlar [49]. Yöntemde (f) değişkenleri ile (y) yanıtı arasındaki ilişki denklem (Eşitlik 1.3)'de verilen ikinci dereceden bir polinom modeli kullanılarak tahmin edilmektedir [49, 50].

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{j \leq i \leq 1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (1.3)$$

n = faktör sayısı

b_0 = kesim noktası

b_i, b_{ii}, b_{ij} = lineer, kuadratik ve etkileşim faktör etkileri için regresyon parametreleri

CCD yönteminde, her deney için değiştirilecek parametreleri tanımlayan matematiksel bir matris oluşturulur. Değişkenler ve çalışma alanı değerleri kodlanarak oluşturulan matris aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 1.2: Değişken ve çalışma aralığındaki değerler ile oluşturulan matris.

Deney	x0	x1	x2	x3	x11	x22	x33	x12	x13	x23
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
3	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1
4	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1
5	1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1
6	1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1
7	1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1
8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
9	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	1	-1,68	0	0	2,829	0	0	0	0	0
11	1	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0	0
12	1	0	-1,68	0	0	2,829	0	0	0	0
13	1	0	1,682	0	0	2,829	0	0	0	0
14	1	0	0	-1,68	0	0	2,829	0	0	0
15	1	0	0	1,682	0	0	2,829	0	0	0
16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

CCD yönteminin uygulanmasında yapılacak işlem basamakları sırasıyla aşağıda verilmektedir.

- 1- Faktörler belirlenir (x_1, x_2, x_3)
- 2- Her bir faktör için çalışma aralığı belirlenir.
- 3- Deney sayısı belirlenir.
- 4- Kod değerleri kullanılarak CCD tablosu oluşturulur.
- 5- CCD tablosunda yer alan deneyler yapılır ve sonuçlar yanıt (y) değerlerine dönüştürülür.
- 6- Faktörlerin direk etkilerini, birbirleri ile etkileşimlerini ve ikinci dereceden etkilerini gösteren 20x10 boyutunda bir matris (dizayn matrisi, D) oluşturulur.
- 7- D matrisinde Excel® kullanılarak şu işlemler sırasıyla uygulanır:
 - i) Matris transpozu alınır (D^T)
 - ii) Matrisin tranpozu ile kendisi çarpılarak bilgi matrisi elde edilir. ($D^T \times D$)
 - iii) Bilgi matrisinin tersi alınarak, dağılım matrisi elde edilir. ($(D^T \times D)^{-1}$)

- 8- Yanıt değerleri (y), D matrisinin transpozu ve dağılım matrisi kullanılarak regresyon (b) katsayıları hesaplanır

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

- 9- Yanıt değerleri (y) ile b değerleri kullanılarak y denklemini oluşturulur.

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

- 10- y denkleminin x_1, x_2, x_3 'e göre türevleri alınarak $(\frac{dy}{dx_1}, \frac{dy}{dx_2}, \frac{dy}{dx_3})$ elde edilen yeni denklemler sıfır (0)'a eşitlenerek x_1, x_2, x_3 değerlerinin yanıt değerlerini maksimum yapan seviyeleri bulunur.

$$\frac{dy}{dx_1} = b_1 + 2b_{11}x_1 + b_{12}x_2 + b_{13}x_3 = 0 \quad (1.6)$$

$$\frac{dy}{dx_2} = b_2 + 2b_{22}x_2 + b_{12}x_1 + b_{23}x_3 = 0 \quad (1.7)$$

$$\frac{dy}{dx_3} = b_3 + 2b_{33}x_3 + b_{13}x_1 + b_{23}x_2 = 0 \quad (1.8)$$

- 11- Elde edilen bu x_1, x_2, x_3 değerleri aşağıdaki eşitlik ile gerçek değerlere dönüştürülür ve optimum koşulları belirlenmiş olur.

$$x (kod) = \frac{x (\text{gerçek}) - \text{orta değer}}{\text{orta değerle yakın değerler farkı}} \quad (1.9)$$

1.6 Analitik Ölçümlerin Değerlendirilmesi

1.6.1 Doğruluk

Analiz sonucunun gerçek değere veya teorik kabul edilen değere ne kadar yakın olduğunun ifadesidir. İstatistiksel olarak doğruluk genellikle mutlak hata veya bağıl hata cinsinden ifade edilir. Mutlak hata analiz sonucunda bulunan değer ile doğru veya doğru olduğuna inanılan değer arasındaki farktır. Biraz farklı bir şekilde doğruluk, deneyle bulunan bir sonucu doğru değere yakınlık derecesi olarak da tanımlanabilir.

Doğruluğun derecesini ifade eden kavram hatadır. Mutlak hata (E), bağıl hata (E_r) veya %bağıl hata (%BH) deneysel sonuçlara ait hatalardır. Aşağıdaki eşitlikler mutlak ve bağıl hatayı ifade etmektedir.

$$E = X_i - X_t \quad (1.10)$$

$$E_r = \frac{X_i - X_t}{X_t} \quad (1.11)$$

$$\% BH = \frac{X_i - X_t}{X_t} \times 100 \quad (1.12)$$

Eşitliklerde yer alan X_i , deneysel değer iken X_t , doğru kabul edilen (teorik) değerdir [51].

1.6.2 Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik

Aynı yolla elde edilen deneysel sonuçların birbirine yakınlığı kesinlik olarak tanımlanır. Kesinlik, yöntemin tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Dağılım, sapma, ortalamadan sapma, bağıl ortalama sapma, varyans, standart sapma, bağıl standart sapma terimleri ile ifade edilebilir.

Kesinliğin belirlenmesinde çoğunlukla standart sapma kullanılır. Ancak standart sapma doğruluğun bir ölçüsü olarak kullanılmaz.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad (1.13)$$

Kesinlik ifadesinde kullanılan bağıl standart sapma (BSS) (Relative Standard Deviation, RSD) ve varyans (V) eşitlikleri aşağıdaki gibidir [52].

$$\text{Varyans (V)} = s^2 \quad (1.14)$$

$$\text{Bağıl Standart Sapma (BSS)} = \frac{s}{\bar{x}} \quad (1.15)$$

$$\% \text{ Bağıl Standart Sapma (\% BSS)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (1.16)$$

1.6.3 Duyarlık

Duyarlık, sinyalde görülen en düşük değişime karşılık gelen derişimdeki değişimdir. Duyarlık ikiye ayrılır: Ölçüm cihazı duyarlığı ile ilişkili olan kalibrasyon duyarlığı ve cihaz duyarlığı ile ilişkili olmayan analitik duyarlık.

Kalibrasyonun duyarlığı, sinyal-konsantrasyon değişimi grafiğindeki doğru eğimi (kalibrasyon grafiğindeki eğim) olarak elde edilir. Bu grafiğin eğiminin yüksek olması yüksek kalibrasyon duyarlığı anlamına gelmektedir.

Tayin sırasında, sinyalin geri plan gürültüden ayrılabilmesi için gereken en küçük analit derişim miktarına gözlenebilme sınırı (LOD) denir. Analitin, uygun doğruluk ve kesinlikle tayin edilecek en küçük derişim miktarı ise tayin sınırı (LOQ) olarak adlandırılır [51-54].

$$\text{LOD} = \frac{3s}{m} \quad (1.17)$$

$$\text{LOD} = \frac{10s}{m} \quad (1.18)$$

Eşitliklerde yer alan s , Standart sapma, m Kullanılan kalibrasyon eşitliğinin eğim değeridir

1.6.4 Doğrusal Aralık (Dinamik Çalışma Aralığı)

Analit miktarının kabul edilebilir bir doğrulukla belirlenebildiği aralık, doğrusal aralık veya dinamik çalışma aralığı olarak tanımlanır. Tayin sınırı ile doğrusallık sınırı arasındaki kalibrasyon eğrisinin konsantrasyon aralığı, bir analitik yöntemin doğrusal aralığıdır. Doğrusallık sınırı ise, kalibrasyon grafiğinin doğrusallıktan en fazla % 5 sapmaya başladığı noktadır [47].

1.6.5 Seçicilik

Yöntem seçiciliği; matriksde bulunan ve analitle girişimde bulunabilecek diğer bileşenlerden bağımsız olarak, bir analit sinyalinin ölçülebilme yeteneğidir. Numune matrisinde bulunması gereken bileşenlere ek olarak, analiz yöntemlerinin seçiciliği, analiz edilen analitlerin doğru ve bireysel olarak belirlenmesi ile belirlenir [55, 56].

1.7 Çalışmanın İçeriği

Bu çalışmada manyetik Fe_3O_4 sorbenti sentezlenmiş ve Coomassie Brilliant Blue ile modifiye ($CBB@Fe_3O_4$) edilmiştir. Sentezlenen $CBB@Fe_3O_4$ sorbentinin manyetik özelliğinin olduğu tespit edilmiştir ve nanoparçacık olduğu literatürde rapor edilmektedir [57]. Modifikasyon işleminin gerçekleştiğinden emin olmak için FT-IR spektrumu alınmış ve SEM görüntüleri çekilmiştir. Yüksek lisans çalışması kapsamında yeni modifiye sorbentin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sentezlenen yeni sorbentin Cr(III) ve Cu(II) önderiştirilmesi amacıyla, su bazlı numunelerdeki uygulaması ve metodun çalışma koşullarının CCD ile optimizasyonu da gerçekleştirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Deneyde Kullanılan Cihazlar

Deneyde kullanılan cihazlar, kullanıldıkları amaca göre aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2.1: Deneyde kullanılan cihazlar.

Kullanım Amacı	Cihaz Adı	Marka / Model
Kütle ölçümleri	Analitik hassas terazi	Sartorius / TE 214 S
pH ölçümleri	pH Metre	Hanna / HI2002-02 Edge
Karıştırma ve ısıtma	Isıtcılı manyetik karıştırıcı	Heidolph / MR 3001 K
Çözelti transferi	10-100 µL mikropipet	Isolab
	50-200 µL mikropipet	Biohit Proline
	100-1000 µL mikropipet	Eppendorf Research
	500-5000 µL mikropipet	Vitlab
Çalkalama	Orbital çalkalayıcı	Biosan Orbital Shaker / ES-20
	Tekli çalkalayıcı	Vortex / XH-C
Karakterizasyon	IR Spektroskopisi	Perkin ELMER / Spectrum 65
	Taramalı Elektron Mikroskobu	SEM / JEOL Neoscope JCM-5000
Metal tayinleri	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS)	Perkin Elmer / AAnalyst 200

Cr ve Cu elementleri için ışın kaynağı olarak Fe, Cr, Co, Mn, Ni ve Cu Lumina multi element oyuk katot lamba kullanılmıştır. FAAS'da elementler için çalışma koşulları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Alevli AAS çalışma koşulları.

	Dalga Boyu	Bant Genişliği	Lamba Akımı	Akış Hızı (Asetilen)	Akış Hızı (Hava)
Cr(III)	357,87 nm	2,7/1,35 nm	30 mA	2,18 L/dak	10 L/dak
Cu(II)	327,75 nm	2.7/0,80 nm	30 mA	2,02 L/dak	10 L/dak

2.2 Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan saf su ters osmoz yöntemiyle elde edilmiştir.

Sorbent hazırlanmasında katı olarak Merck marka 103883 katalog numaralı $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (demir (III) nitrat nano hidrat) ve 103792 katalog numaralı $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (amonyum

demir (II) sülfat hekza hidrat) kullanılmıştır. Sorbent hazırlanırken, kullanılan diğer kimyasallar Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3: Sorbent sentezinde kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Adı	Marka	Katalog No
Coomassie Brilliant Blue G-250 Dye	Thermo	20279
CH ₃ OH	Merck	106035

Deneyleerde pH ayarlamaları ve elüsyon işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.4’te yer almaktadır.

Tablo 2.4: pH ve Elüsyon işlemlerinde kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Adı	Marka	Katalog No
HNO ₃	Merck	100456
HCl	Merck	100317
H ₂ SO ₄	Merck	100731
CH ₃ COOH	Merck	100063
H ₂ NCSNH ₂	Merck	107979

Sentetik çözeltiler ve kalibrasyon çözeltilerinin Tablo 2.5’ te yer alan metal tuzları ile hazırlanmıştır.

Tablo 2.5: Sentetik ve kalibrasyon çözeltileri hazırlanmasında kullanılan kimyasallar.

Metal İyonu	Metal Tuzu	Marka	Katalog No
Cu(II)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Merck	102753
Cr(III)	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Merck	102481
Ni(II)	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	106721
Co(II)	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	102536
Fe(III)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Merck	103883
Mn(II)	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Merck	105940
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	Merck	107398
Cd(II)	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Merck	A12228

Analit üzerinde girişim etkilerinin belirlenmesi için yapılan yabancı iyon çalışmalarında aşağıdaki tabloda yer alan kimyasallar kullanılmıştır.

Tablo 2.6: Yabancı iyon çalışmalarında kullanılan kimyasallar.

Yabancı İyon	Kullanılan Tuz	Marka	Katalog No
Na ⁺	NaNO ₃	Merck	106537
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Merck	100317
PO ₄ ³⁻	NaH ₂ PO ₄ .2 H ₂ O	Merck	106342
K ⁺	KCl	Merck	104936
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	105853
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	Merck	106648

2.3 Modifiye Edilmiş Manyetik Nanoparçacık (Fe₃O₄) Sentezi

12,1274 g Fe(NO₃)₃.9H₂O ve 5,8837g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O 300 mL saf su içerisinde çözüldü. Karışım ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla 60°C'ye gelene kadar ısıtıldı. İstenilen sıcaklığa ulaştığında karışım ısıtıcıdan alındı. Sırasıyla, içerisinde 0,0110 g Coomassie Brilliant Blue olan 10 mL metanol çözeltisi ve 30 mL amonyak çözeltisi ilave edildi ve karıştırma işlemine devam edildi. Sonra oluşan nanoparçacıklar mıknatıs yardımı ile çözeltilerden ayrıldı ve saf su ile tekrar tekrar yıkanarak nötrleştirildi. Yıkanan nanoparçacıklar 40 °C'de 24 saat süreyle kurutuldu. Sentezlenen koyu kahverengi nanoparçacıklar kuruduktan sonra havanda tanecik boyutu küçültüldü.

2.4 Manyetik Sorbentin Karakterizasyonu

Literatürde manyetik Fe₃O₄ sentezine yönelik çalışmalardan faydalanılarak sentezlenen sorbent sonrasında CBB ile modifiye edilmiştir. Manyetik malzemenin sentezi ve karakterizasyonuna ait literatür bilgilerinden faydalanılmıştır. CBB ile modifikasyonun başarılığınadır inceleme için FT-IR spektrumları alınmış ve SEM görüntüleme yapılmıştır. FT-IR ölçümleri ATR hücresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hem yalın Fe₃O₄ ve hem de CBB ile modifiye edilmiş Fe₃O₄ için 400-4500 cm⁻¹ frekans aralığında spektrumları çekilmiş ve fonksiyonel gruplara bağlı olarak spektrumlardaki değişimler incelenmiştir. SEM görüntüleme için püskürtmeli kaplama yöntemi ile yüzeyi karbon bant üzerinde altınla kaplanan sorbent, çeşitli büyütme faktörleri oranında büyütülerek görüntülenmiştir.

2.5 Manyetik Sorbent ile Katı Faz Ekstraksiyonu

Eser miktarda metal iyonları içeren çözeltilerden, bu iyonların manyetik nanoparçacık kullanılarak önderiştirilmesi amaçlanmıştır. Geliştirilmesi düşünülen yöntemin hangi metaller için uygun olduğunun belirlenebilmesi için Cu(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarının, sentezlenen manyetik sorbent yüzeyine sorpsiyon verimi FAAS tayinleri ile tespit edilmiştir. Metal tayinleri, FAAS ile dış standart kalibrasyonu kullanılarak yapılmıştır. Uygun analit iyonları belirlendikten sonra, bu metal iyonlarının nanoparçacık üzerinde sorpsiyonu ve elüsyonu için çeşitli deneysel parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sorpsiyon adımında, örnek hacmi (mL) ve analitin sorbent yüzeyine tutunması için gerekli süre (s) ve sorbent kütlesi (m); elüsyon adımında ise elüsyon için kullanılacak elüentin cinsi, derişimi ve sorbent-elüent çözeltilisinin teması için gerekli süre (s) parametreleri batch metodu kullanılarak belirlenmiş ve % geri kazanım değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{\text{Deneysel Değer}}{\text{Teorik Değer}} \times 100 \quad (1.19)$$

CCD kullanılarak optimum deneysel koşullar belirlenmiş ve bu optimum koşullarda, Sertifikalı Referans Madde (CRM) içinde Cu ve Cr tayinleri yapılarak, geliştirilen önderiştirme yönteminin doğruluğu ve kesinliği test edilmiştir. Yöntemin su bazlı gerçek örneklerle uygulaması da yapılmıştır.

2.6 Kinetik Çalışma

Sorpsiyon süresi için CCD çalışma aralığı ve orta değerinin belirlenilmesi amacıyla, batch yöntemi ile kinetik çalışma yapılmıştır. Bu amaçla; 30 sn, 1 dak, 15 dak, 30 dak, 60 dak ve 120 dak sürelerde katı faz ekstraksiyon çalışması yapılarak sorpsiyon yüzdeleri belirlenmiştir. Bu çalışma sayesinde CCD için çalışma aralığı ve orta değer kolaylıkla tespit edilebilmiştir.

2.7 Batch Çalışmaları

2.7.1 Çalışma Çözeltilisinin Derişiminin Belirlenmesi

Sorbentin, iyon tutma kapasitesi dikkate alınarak ve çoklu iyon önderiştirilmesine uygunluğu da göz önünde bulundurularak 1 mg/L analit çözeltileri ile çalışılmıştır.

2.7.2 pH Etkisinin İncelenmesi

Geliştirilen yönteme analit çözeltisinin pH'sının etkisini incelemek amacıyla pH 4-8 aralığında değiştirilerek, sorpsiyon verimlerine etkisi incelenmiştir. Örnek çözeltisinin pH'ı, metal iyonlarının katı faz sorbenti üzerinde etkileşimi ve tutunması üzerinde önemli bir faktördür. Analit-sorbent etkileşiminin en fazla olduğu pH değeri belirlenerek, sorpsiyon veriminin en yüksek olduğu pH seçilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, modifiye edilmiş manyetik Fe₃O₄ üzerine tutunan Cr(III) ve Cu(II) analitlerinin geri kazanımında pH etkisi, 4-8 aralığında incelenmiş ve diğer sorpsiyon parametrelerinin de etkisinin incelendiği CCD deneysel dizayn yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla, yapılan deneylerde uygun pH tamponları her deneme için 5 mL olarak eklenmiş ve karışım 250 rpm'de orbital çalkalayıcıda belirlenen uygun sürelerde çalkalanmıştır. pH ayarlamalarında tampon çözeltiler kullanılmakla birlikte, küçük düzeltmeler için pH-metre eşliğinde seyreltik HNO₃ ve NaOH çözeltileri ile kullanılmıştır. Mıknatıs yardımıyla dekante edilen eflüent çözeltilerinin sorbe edilmeden kalan analit iyonu derişimleri alevli AAS ile belirlenerek % sorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.

2.7.3 Elüsyon Çözeltisi Seçimi

Önderiştime çalışmalarında elüsyon işlemleri, çalışmanın doğruluğuna etki eden en önemli etkenler arasında yer almaktadır. Yüksek önderişirme faktörü için, bir elüsyon çözeltisi seçimi, elüsyon derişimi ve elüsyon çözeltisinin hacmi analitlerin sorbent yüzeyinden sıyırılması için oldukça önemlidir. HCl, HNO₃, CH₃COOH, H₂SO₄ asitleri ve günlük hazırlanmış 0,5 mol/L HCl içerisindeki %1 tiyoüre çözeltisi elüsyon amacı ile denenmiştir.

Sorpsiyonun maksimum olduğu miktarda iyon yüklenmiş 0,05 g sorbent üzerine , 5 mL, 0,5 mol /L elüent çözeltilerinden ilave edilmiş ve 250 rpm'de, orbital çalkalayıcı ile 15 dakika çalkalanmıştır. Mıknatıs yardımıyla dekante edilen elüent çözeltilerinin metal iyonu derişimleri FAAS ile belirlenmiş, elüsyon yüzdeleri hesaplanmıştır. Bu elüent çözeltileri arasından elüsyon verimi en yüksek olan seçilmiş ve uygun derişiminin tespiti CCD kapsamında yapılmıştır.

2.8 Merkezi Kompozit Dizayn ile Deneysel Koşullarının Optimizasyonu

Optimizasyon metotları daha az sayıda deneme yaparak, deneysel sonuçları üzerinde birbirine bağılı etkileri olan değişkenlerin bileşke etkilerinin dikkate alındığı ve uygun deneysel

koşulların tespit edildiği metotlardır. Metal iyonlarının, modifiye edilmiş manyetik Fe₃O₄ üzerine sorpsiyonunu etkileyen, pH, sorbent kütlesi ve karıştırma süresi değişkenlerinin etkisi ve çalışma aralıkları Tablo 2.7’te verilmektedir. Benzer şekilde elüsyon çalışmaları için de karıştırma süresi, elüsyon çözeltisinin derişimi ve hacmi incelenmiştir. Tablo 2.7’te sorpsiyon ve elüsyon için etkisi incelenen parametreler ve çalışma aralıkları görülmektedir.

Tablo 2.7: Metal iyonlarının optimizasyonu yapılacak parametreler ve çalışma aralıkları.

Metal İyonu	Sorpsiyon Parametreleri			Elüsyon Parametreleri		
	pH	Sorbent Kütlesi (mg)	Vorteks Süresi (s)	Vorteks Süresi (s)	Elüent Çözelti Hacmi (mL)	Elüent Çözelti Derişimi (mol/L)
Cr (III)	3,3-6,7	33-67	5,0-55,0	26,4-93,6	3,32-6,68	0,58-1,42
Cu (II)	3,3-6,7	33-67	5,0-55,0	26,4-93,6	3,32-6,68	0,58-1,42

Optimum değerleri belirlemek için sorpsiyon ve elüsyon işlemlerinde 3 faktörlü dairesel dizayn seçilmiştir ve $-\alpha$, -1, 0, +1, + α seviyelerinde inceleme yapılmıştır. α değeri $\pm 1,682$ olarak kullanılmıştır.

2.8.1 Sorpsiyon Parametrelerinin Optimizasyonu

Sorpsiyon işlemi optimizasyonu, Tablo 2.8’te verilen sorpsiyon parametreleri için 3 faktör ve $-\alpha$, -1, 0, +1, + α seviyelerinde incelenmiştir. α değeri $\pm 1,682$ olarak kullanılmıştır. Kod, gerçek değer ve seviyeleri içeren sorpsiyon parametrelerinin yer aldığı bilgiler Tablo 2.8’te verilmiştir.

Tablo 2.8: Sorpsiyon parametrelerine ait kod ve seviye değerleri.

		-1,682	-1	0	1	1,682
Cr(III)	pH (X_1)	3,3	4,0	5,0	6,0	6,7
	Sorbent Kütlesi (g) (X_2)	0,033	0,040	0,050	0,060	0,066
Cu(II)	Süre (s) (X_3)	5	15	30	45	55

Verilen seviye değerleri için yapılacak olan 20 tane CCD deneyi ilgili sorpsiyon parametrelerine bağlı olarak Tablo 2.9’da listelenmiştir. Cr(III) ve Cu(II)

önderiştirilmesinde, her bir deney için sorpsiyon verimleri hesaplanarak, CCD metoduna uygun olan yanıt (y) değerlerine dönüştürülmüştür.

Tablo 2.9: CCD kapsamında yapılan sorpsiyon denemeleri.

Deney	pH	Kütle (g)	Süre (s)
1	4	0,04	15
2	6	0,04	15
3	4	0,06	15
4	6	0,06	15
5	4	0,04	45
6	6	0,04	45
7	4	0,06	45
8	6	0,06	45
9	5	0,05	30
10	3.3	0,05	30
11	6.7	0,05	30
12	5	0,033	30
13	5	0,067	30
14	5	0,05	5
15	5	0,05	55
16	5	0,05	30
17	5	0,05	30
18	5	0,05	30
19	5	0,05	30
20	5	0,05	30

2.8.2 Elüsyon Parametrelerinin Optimizasyonu

Benzer şekilde elüsyon çalışmaları için kullanılan değişkenler, seviyeleri ve çalışma aralıkları Tablo 2.10'da verilmiştir. Çalışma aralıklarının tespitinde elüsyon öncesi yapılan ön denemelerden faydalanılmıştır.

Tablo 2.10: Elüsyon parametrelerine ait kod ve seviye değerleri.

		-1,682	-1	0	1	1,682
Cr(III)	Süre(sn) (X_1)	26,4	40,0	60,0	80,0	93,6
	Elüent Hacmi (mL) (X_2)	3,32	4,0	5,0	6,0	6,68
Cu(II)	Elüent Derişimi (mol/L) (X_3)	0,58	0,75	1,0	1,25	1,42

Verilen elüsyon parametreleri için çalışma aralığı içinde orta değer ve star değerleri hesaplanarak, yapılacak olan 20 adet CCD denemesinin koşulları Tablo 2.11’de verilmektedir. Yapılan deneyler sonucunda her bir denemeye ait elüsyon verimleri hesaplanarak, uygun yanıt (y) değerlerine dönüştürülmüştür.

Tablo 2.11: CCD kapsamında yapılan elüsyon denemeleri.

Deney	Süre (s)	Hacim (mL)	Derişim (mol/L)
1	40	4	0,75
2	80	4	0,75
3	40	6	0,75
4	80	6	0,75
5	40	4	1,25
6	80	4	1,25
7	40	6	1,25
8	80	6	1,25
9	60	5	1
10	26,4	5	1
11	93,6	5	1
12	60	3,32	1
13	60	6,68	1
14	60	5	0,58
15	60	5	1,42
16	60	5	1
17	60	5	1
18	60	5	1
19	60	5	1
20	60	5	1

CCD optimizasyonu metodunda sonuçlar üzerinde en etkili olan deneysel koşulun hesaplanmasında yanıt (y) değerleri kullanılmaktadır. Deney koşulunun uygun değere yaklaşmasının ölçüsü olarak yanıt değerinin artması gösterilmektedir. % sorpsiyon ve % elüsyon verimlerinin artması, bu değerler %100 değerini aştığında sağlıklı bir gösterge olarak kullanılamaz. Bu nedenle y değerinin seçiminde % sorpsiyon ve elüsyon değerlerinin 100 değeri ile olan farkına dayalı bir gösterge kullanılmıştır. Böylece y değeri %100 verim ile deneysel değer arasındaki farkın azalması ile artan bir sonuç verecektir.

$$y = \frac{1}{100 - \%geri kazanım} \quad (1.20)$$

Hesaplanan y değerleri kullanılarak D matrisi hazırlanmıştır ve standart CCD yöntemine uygun olarak ilgili hesaplamalar yapılıp, denklemler elde edilmiştir. Cr(III) ve Cu(II) için bu denklemlerin her bir deneysel parametreye bağlı olarak türevlerini sıfıra eşitleyen değerleri, yani o değişken için maksimum değerler bulunmuştur.

2.9 Yabancı İyon Etkisi

Yöntemin analit iyonlarına seğimliliği ve yabancı iyonların girişimlerinden bağımsız olarak tayin yapabilmek için yabancı iyon etkisi çalışmaları yapılmıştır. Numunelerde analite göre çok daha yüksek derişimlerde bulunması muhtemel olan iyonların girişim etkilerinin incelenmesi amacıyla, analit derişiminin 500-5000 katındaki derişimlerdeki etkileri incelenmiştir. Bu iyonlar, Na⁺, Ca²⁺, PO₄³⁻, K⁺, Mg²⁺ ve SO₄²⁻ olarak seğilmiştir. Mıknatis yardımıyla dekante edilen çözeltiler ile girişimci eklenmemiş çözeltilerin sinyalleri farkından yararlanarak, her bir iyon için girişim etkisi ve tolerans limit değerleri belirlenmiştir. Tolerans limiti değerleri standart analit çözeltilerinin sinyallerini % 5 değiştiren girişimci iyon derişimi olarak tespit edilmiştir.

2.10 Tekrar Kullanılabilirlik

Modifiye edilmiş manyetik Fe₃O₄ sorbentinin tekrar kullanılabilirliğini belirlemek için 0,05 g tartılan sorbent ile ard arda 9 kez sorpsiyon/elüsyon döngüsü denenmiştir. Elde edilen elüent çözeltilerinin analit derişimleri FAAS ile ölçölmüştür.

2.11 Yöntemin Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırının (LOQ) Belirlenmesi

0,05 g sorbent üzerine kör çözelti ilave edilerek belirlenen optimum koşullarda, geliştirilen metot uygulanmıştır. Her bir metal iyonu için 10 paralel deneme yapılarak, elüent çözeltilerinin sinyalleri FAAS ile ölçölmüştür. Sinyallerin standart sapmaları kullanılarak ile LOD ve LOQ değerleri eşitlik 1.17 ve 1.18 kullanılarak hesaplanmıştır.

2.12 Standart Referans Madde (CRM) Uygulamaları

Yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans madde olan TMDA-53.3 Ontario göl suyu (Lake Ontario Water) ile kontrol edilmiştir. Geliştirilen metot kullanılarak sertifikalı numunede optimum koşullarda, 3 paralel olarak Cr(III) ve Cu(II) iyonlarının önderiştirmesi ve tayinleri yapılmıştır. Sertifikalı değerler ile deneysel değerler kullanılarak t-testi (student t) yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

2.13 Gerçek Örnek Analizleri

Geliştirilen yöntem çeşme suyu, mineralli su, deniz suyu, lens temizleme çözeltileri ve endüstriyel atık su örneklerinde Cr(III) ve Cu(II) iyonlarının önderiştirilmesi için uygulanmıştır. Alınan örnekler +4°C'de ve polietilen kaplarda saklanmıştır. Atık su numuneleri korumalı olarak kullanılırken, çeşme suyu ve mineralli su numuneleri taze olarak alınıp, kullanılmıştır.

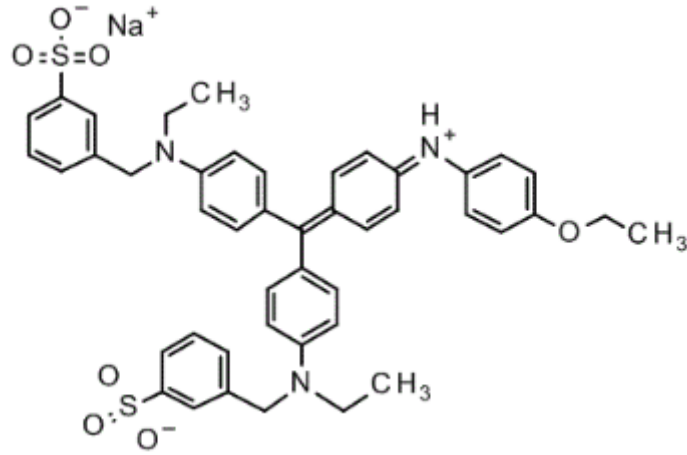
Alınan örnekler mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak filtre edildikten sonra pH 5,40 değerine tamponlanmıştır. Kullanılan metodun aynen uygulandığı numunelerin analit iyonu derişimleri FAAS ile tayin edilmiştir. Ayrıca gerçek örneklere analit standartları ile katımlar (spiked) yapılarak, katım yapılmamış (unspiked) numuneler ile karşılaştırılmış ve teorik ilave edilmiş analit derişimi referans alınarak % geri kazanımlar hesaplanmıştır.

3. BULGULAR

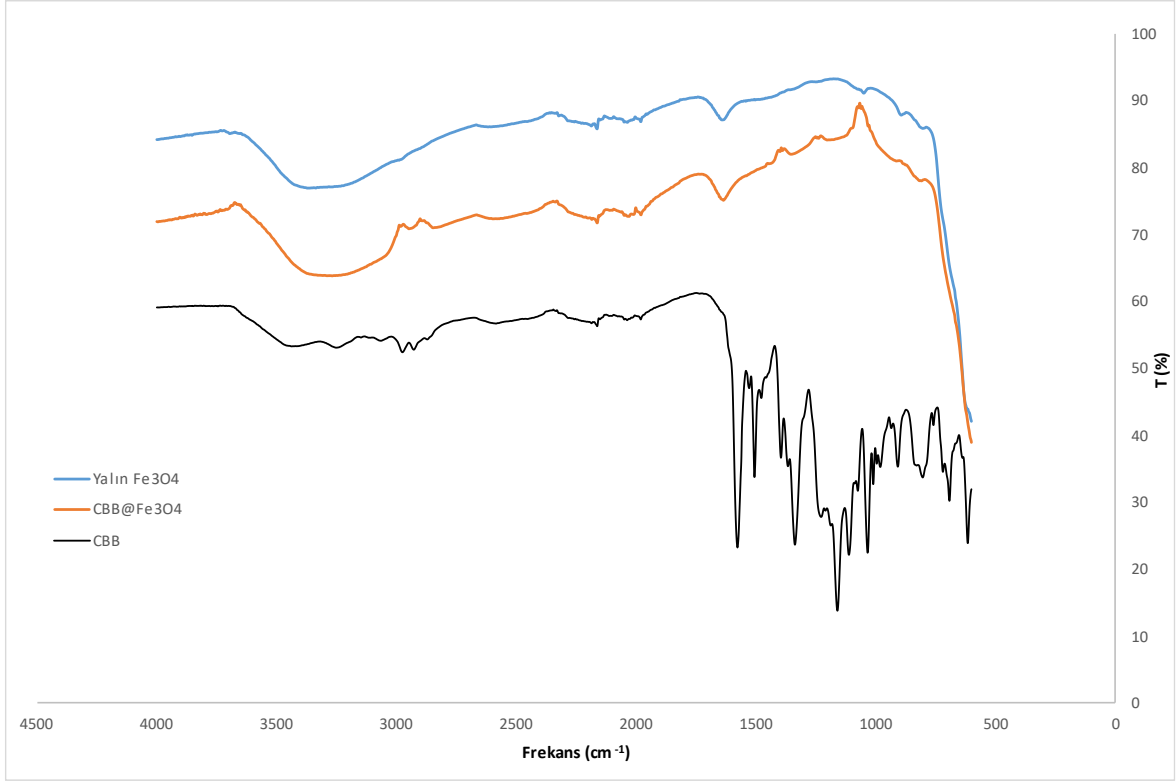
3.1 Manyetik Sorbent Fe₃O₄'ün Karakterizasyonu

3.1.1 FT-IR Spektrumların Değerlendirilmesi

Literatürde manyetik Fe₃O₄ nano parçacıklarının sentezi ile ilgili çalışmalara rastlanmaktadır [49-55]. Ancak bu literatürlerde ortak bahsedilen sorun manyetik parçacığın zamanla oksitlenmesi ve çözeltideki reaksiyon koşullarına dayanıklılığının düşük olmasıdır. Bu tür malzemelerle ilgili olarak malzemenin çeşitli organik moleküllerle kaplanması ve/veya sarılması ile malzemenin çözelti koşullarına dayanıklılığı artırılabilirdiği rapor edilmektedir [49-55]. Bu nedenle sentezlenen manyetik Fe₃O₄ Coomassie brilliant blue ile modifiye edilmiştir ve FT-IR spektrumu da aşağıda verilmektedir.



Şekil 3.1: Coomassie Brilliant Blue (CBB) molekül formülü.



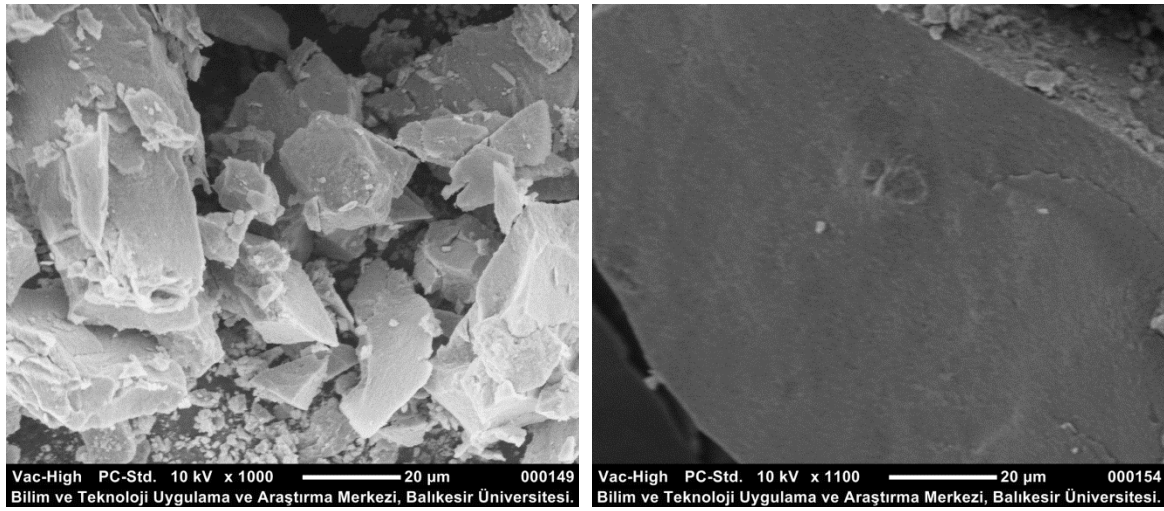
Şekil 3.2: Fe₃O₄ molekülü, sentezlenen CBB@Fe₃O₄ sorbenti ve CBB yapılarının FT-IR spektrumunu.

Yalın Fe₃O₄, CBB@Fe₃O₄ ve CBB yapılarına ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, 3595 – 3035 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gözlenen plato ve pik merkezinin genişlemesi Coomassie Brilliant Blue (CBB) yapısında bulunan N-H grubuna ait esneme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. CBB@Fe₃O₄ sorbentine ait spektrumda, CBB yapısında yer alan aromatik halkaya bağlı sülfonik asit gruplarına ait 1215 ve 1049 cm⁻¹ dalga sayısında yeni pikler gözlenmiştir. Benzer olarak yalın Fe₃O₄ yapısında gözlenmeyen, 1366 cm⁻¹'de aromatik tersiyer amin gruplarına ait yeni pikler modifiye sorbent spektrumunda tespit edilmiştir. Modifiye edilmiş sorbent spektrumunda 2983, 2972, 2934 ve 2903 cm⁻¹ dalga sayılarında yeni pikler gözlenmiştir, bu frekanslar alken yapısındaki C-H esneme titreşimlerine ait olduğu bilinmektedir. Yine sadece CBB@Fe₃O₄ spektrumunda gözlenen, 1415 cm⁻¹'de halka yapısındaki –C=C- konjuge çifte bağlara ait titreşim frekanslarıdır. Ek olarak 1159, 1242, 1246 cm⁻¹ frekanslarında –C-O-C- titreşimlerine ait yeni pikler görülmektedir. Yukarıda bahsedilen ve yalın Fe₃O₄ spektrumunda görülmeyen bütün bu yeni titreşim frekanslarına bakıldığında, CBB yapısına ait fonksiyonel grupların yapıya girdiği ve modifikasyonun başarılı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, yalın Fe₃O₄ ve CBB@Fe₃O₄ yapılarına ait spektrumlar kıyaslandığında, geçirgenliğin modifikasyon sonrasında azaldığı görülmektedir. Genel olarak spektrumda gözlenen bu sinyal şiddeti değişikliğinin

modifikasyonda organik molekül ile kaplanma nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir. FT-IR spektrumlarının incelenmesi ile elde edilen ve yukarıda belirtilen tespitler ve CBB spektrumunda fonksiyonel gruplara ait karakteristik piklerin CBB@Fe₃O₄ spektrumunda da gözlenmesi Fe₃O₄ yapısının, CBB kullanılarak modifiye edildiğini göstermektedir.

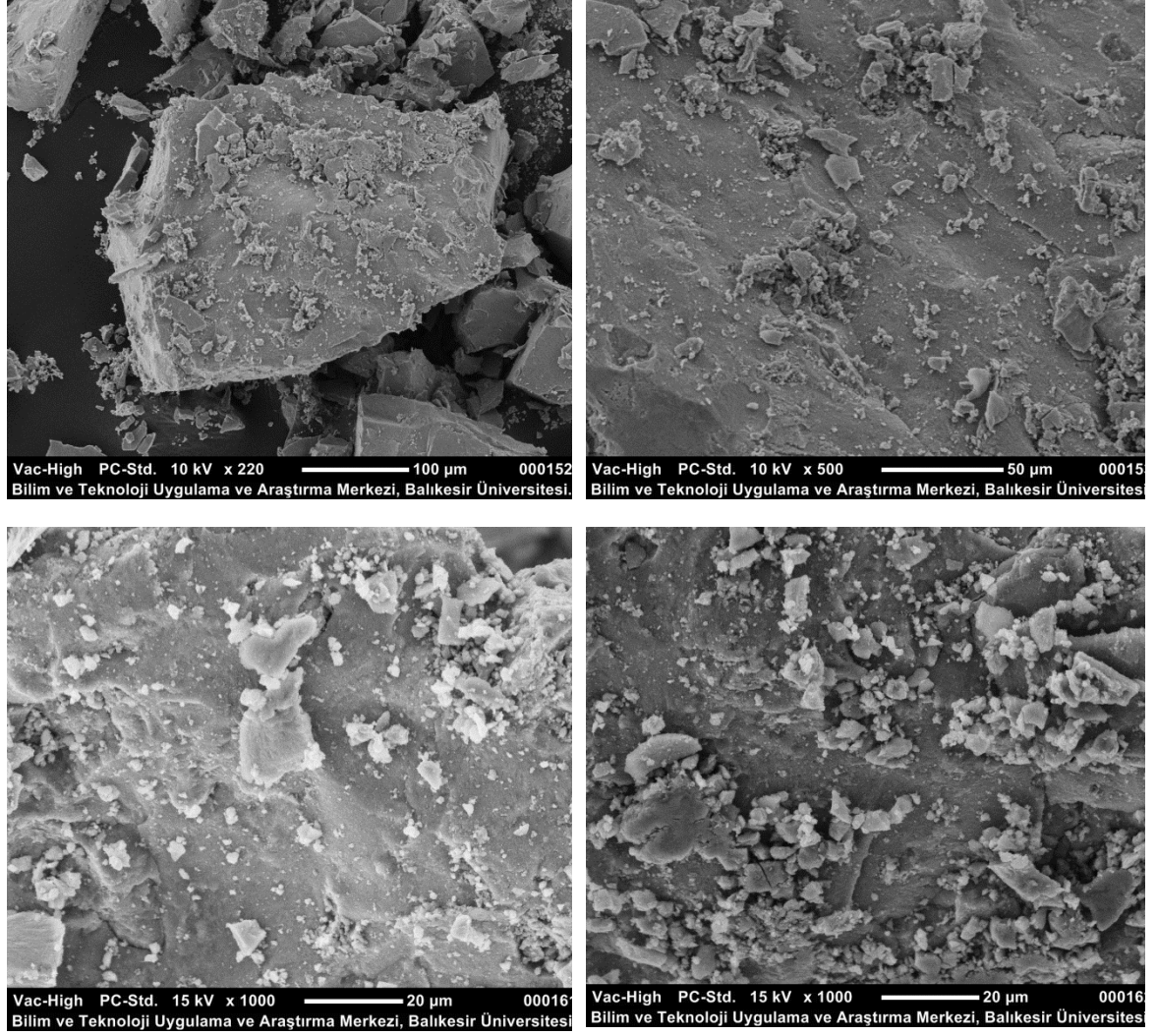
3.1.2 SEM Görüntüleme

Aşağıda verilen SEM görüntülerinde 10kV ve 1000-1100 kat büyütme, yalın Fe₃O₄ manyetik sorbentine ait resimler (Şekil 3.3) görülmektedir. Her iki görüntüden net olarak sorbent yüzeyinin temiz ve pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.3: Yalın Fe₃O₄'e ait SEM görüntüsü.

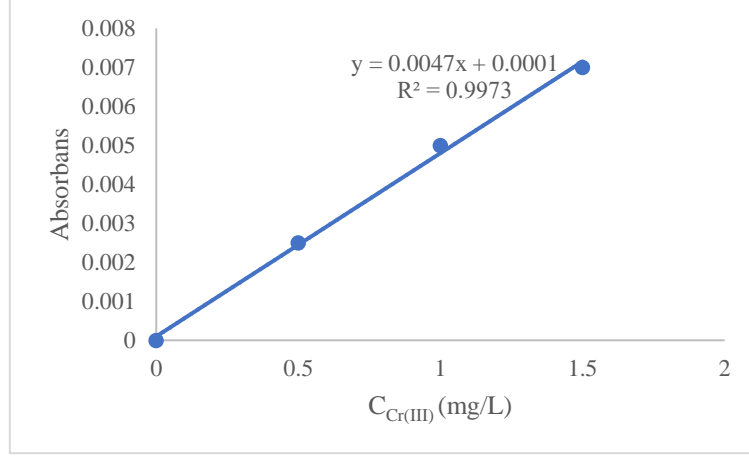
Modifiye CBB@Fe₃O₄ sorbenti için alınan aşağıdaki görüntüde (Şekil 3.4) ise CBB molekülünden kaynaklı yüzeyin buruşuk kağıt görüntüsü alması ve yüzey alanının genişlemesi etkisi farkedilmektedir. SEM görüntülerindeki gözle görülür farklılıklar, yüzeyin boya molekülleri ile kaplandığının ve kesin bir değişimin olduğunu görsel olarak kanıtlamaktadır.



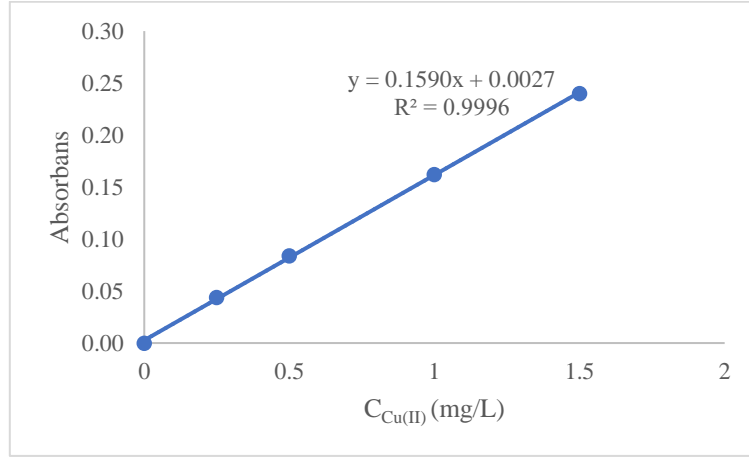
Şekil 3.4: CBB@Fe₃O₄ modifiye sorbentine ait SEM görüntüsü.

3.2 FAAS Çalışmaları ve Kalibrasyon Grafikleri

Çalışmalarda eflüent, elüent ve numuneler için okunan absorbanların derişimlere dönüştürülebilmesi için FAAS ile yapılan ölçümlerden elde edilen kalibrasyon grafiklerinden faydalanılmıştır. Cr(III) ve Cu(II) için elde edilen kalibrasyon grafikleri aşağıda verilmektedir. Regrasyon sabitleri Cr(III) ve Cu(II) için sırasıyla 0,9973 ve 0,9996 olarak belirlenmiştir. Doğru denklemleri grafik üzerinde görülmektedir. Cr(III) ve Cu(II) elementleri için FAAS tekniği ile elde edilen gözlenebilme ve tayin sınırı değerleri Tablo 3.6'da verilmektedir.



Şekil 3.5: Cr(III) kalibrasyon grafiği.

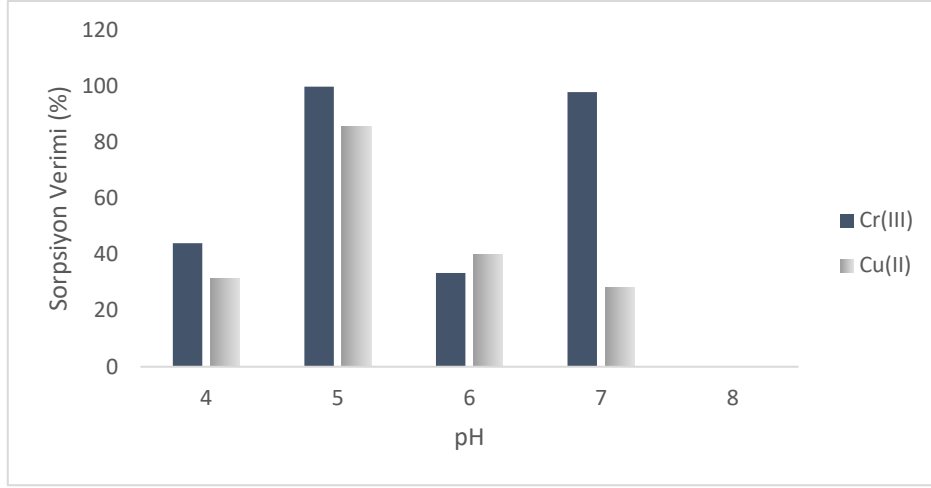


Şekil 3.6: Cu(II) kalibrasyon grafiği.

3.3 Modifiye Edilmiş Manyetik Fe₃O₄ Üzerine Batch Metodu ile Sorpsiyon Çalışmaları

3.3.1 Sorpsiyon Üzerine pH Etkisi Çalışmaları

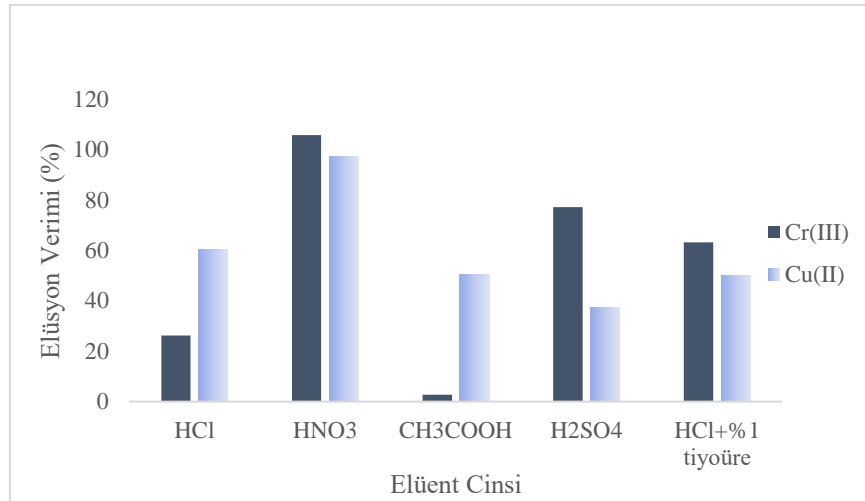
CCD denemelerinde çalışılacak pH aralığını belirleyebilmek için 4-8 pH aralığında ödenemeler yapılmıştır. Sorbent yüzeyinin bozucu etkilere maruz kalmaması ve analitin desorbe olmasını destekleyebileceği düşünülerek pH < 4 bölgesi çalışılmamıştır. Ayrıca pH > 8 değerleri ise analitin çökmesi ihtimali nedeni ile çalışılmamıştır. Yapılan ödenemeler için elde edilen sonuçlar aşağıdaki grafikte görülmektedir. En yüksek sorpsiyon verimleri pH = 5 değerinde elde edildiğinden ve iki analitin de birlikte çalışılmasına imkan vereceğinden bu pH değeri CCD denemelerinde orta değer olarak seçilmiştir.



Şekil 3.7: Sorpsiyon üzerine pH etkisi.

3.4 Elüsyon Çözeltilerinin Seçimi

Elüsyon çözeltisinin derişimi ve hacmi optimizasyon çalışmaları kapsamında incelenecektir. Ancak elüent cinsinin optimizasyondan önce belirlenebilmesi için 0,5 mol/L derişimlerde HCl, HNO₃, CH₃COOH, H₂SO₄ ve günlük hazırlanmış HCl içindeki %1 tiyoüre çözeltileri ile analitin sorbent yüzeyinden sıyrılması çalışmaları yapılmıştır. % elüsyon veriminin elüent cinsine bağlı olarak değişim grafiği aşağıdaki şekilde verilmektedir. Grafikten de görülebildiği gibi HNO₃ uygun elüent olarak seçilmiştir ve CCD denemelerinde bu elüente ait optimum hacim ve derişim çalışmaları sürdürülecektir.



Şekil 3.8: Elüsyon verimi-elüent çözelti ilişkisi.

3.5 Merkezi Kompozit Dizayn Yöntemi ile Sorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu

Cr(III) ve Cu(II) metal iyonları önderiştirilmesi için geliştirilen yöntemde merkezi kompozit dizayn optimizasyonu kullanılarak uygun denemeler yapılmış ve sorpsiyon için geri kazanımlar hesaplanmıştır. Modifiye edilmiş Fe₃O₄ manyetik nano parçacıkları kullanılarak geliştirilen önderiştirme yönteminde elüsyon için % geri kazanımlar Cr(III) ve Cu(II) için sırasıyla % 0,10 – 99,87 ve 0,10 – 85,60 aralığında değişmektedir. Hesaplanan % geri kazanım değerlerinden 1.19 eşitliğinden bulunan yanıt değerleri Tablo 3.1’de görülmektedir.

Tablo 3.1: Cr(III) ve Cu(II) metal iyonunun sorpsiyon CCD deney sonuçları.

Cr(III)					Cu(II)				
No	Eklene (mg/L)	Bulunan (mg/L)	Geri Kazanım (%)	y (yanıt)	No	Eklene (mg/L)	Bulunan (mg/L)	Geri Kazanım (%)	y (yanıt)
1	1,00	0,8	80,11	0,013	1	1,00	0,31	31,40	0,033
2	1,00	0,55	55,11	0,018	2	1,00	0,21	21,40	0,049
3	1,00	1,00	99,87	0,01	3	1,00	0,49	49,30	0,021
4	1,00	0,61	61,16	0,017	4	1,00	0,40	40,00	0,026
5	1,00	0,73	72,98	0,014	5	1,00	0,37	36,50	0,028
6	1,00	0,33	33,47	0,031	6	1,00	0,29	28,70	0,036
7	1,00	1,00	99,87	0,01	7	1,00	0,60	59,70	0,017
8	1,00	0,76	75,94	0,013	8	1,00	0,36	36,30	0,028
9	1,00	1,00	99,87	0,01	9	1,00	0,62	61,8	0,016
10	1,00	0,00	0,10	1,111	10	1,00	0,00	0,10	1,111
11	1,00	0,99	98,92	0,01	11	1,00	0,28	28,30	0,037
12	1,00	1,00	99,87	0,01	12	1,00	0,43	43,30	0,024
13	1,00	1,00	99,87	0,01	13	1,00	0,86	85,60	0,012
14	1,00	1,00	99,87	0,01	14	1,00	0,46	45,70	0,022
15	1,00	1,00	99,87	0,01	15	1,00	0,80	79,90	0,013
16	1,00	1,00	99,87	0,01	16	1,00	0,61	60,60	0,017
17	1,00	1,00	99,87	0,01	17	1,00	0,63	62,50	0,016
18	1,00	1,00	99,87	0,01	18	1,00	0,77	77,30	0,013
19	1,00	1,00	99,87	0,01	19	1,00	0,48	47,90	0,021
20	1,00	1,00	99,87	0,01	20	1,00	0,57	56,80	0,018

CCD optimizasyon prosedürüne göre hesaplanan yanıt değerlerinden de yararlanarak bulunan denklemler aşağıda verilmektedir.

Cr(III) yanıt değer denklemi:

$$y = 0,016192 - 0,1332 x_1 - 0,00188 x_2 + 0,000753 x_3 + 0,15474 x_1^2 - 0,03986 x_2^2 \\ - 0,03986 x_3^2 - 0,00163 x_1 x_2 + 0,000973 x_1 x_3 - 0,00211 x_2 x_3$$

Cu(II) yanıt değer denklemi:

$$y = 0,02291 - 0,12937 x_1 - 0,00544 x_2 + 0,00256 x_3 + 0,15474 x_1^2 - 0,03866 x_2^2 \\ - 0,03873 x_3^2 - 0,00098 x_1 x_2 - 0,00023 x_1 x_3 - 0,00208 x_2 x_3$$

Yukarıda verilen denklemlerin pH (X_1), sorbent kütlesi (X_2) ve süre (X_3) değişkenlerine göre ayrı ayrı türevleri alınıp, sıfıra eşitlenmiştir. Elde edilen Cr(III) ve Cu(II) türev eşitlikleri aşağıda verilmektedir.

Cr(III) için türev eşitlikleri:

$$\frac{dy}{dx_1} = -0,1332 + 0,30948 x_1 - 0,00163 x_2 + 0,000973 x_3 = 0$$

$$\frac{dy}{dx_2} = -0,00188 - 0,07972 x_2 - 0,00163 x_1 - 0,00211 x_3 = 0$$

$$\frac{dy}{dx_3} = 0,000753 - 0,07972 x_3 + 0,000979 x_1 - 0,00211 x_2 = 0$$

Cu(II) için türev eşitlikleri:

$$\frac{dy}{dx_1} = -0,12937 + 0,31584 x_1 - 0,00098 x_2 + 0,00023 x_3 = 0$$

$$\frac{dy}{dx_2} = -0,00544 - 0,07732 x_2 - 0,00098 x_1 + 0,00208 x_3 = 0$$

$$\frac{dy}{dx_3} = 0,00256 - 0,07746 x_3 + 0,00023x_1 + 0,00208 x_2 = 0$$

Bu türev eşitliklerinin çözümünden, maksimum yanıt değerine karşılık gelen kod değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen bu kod değerleri gerçek değerlere dönüştürülerek, Cr(III) ve Cu(II) için bulunan optimum sorpsiyon koşulları aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 3.2: Optimum sorpsiyon koşulları.

Analit	pH	Sorbent kütlesi (g)	Süre (s)
Cr(III)	5,43	0,05	30,23
Cu(II)	5,41	0,05	29,46

3.6 Merkezi Kompozit Dizayn Yöntemi ile Elüsyon Koşullarının Optimizasyonu

Cr (III) ve Cu(II) metal iyonları önderiştirilmesi için geliştirilen yöntemde merkezi kompozit dizayn optimizasyonuna uygun denemeler yapılmış ve elüsyon için geri kazanımlar hesaplanmıştır. Modifiye edilmiş Fe₃O₄ manyetik nano parçacıkları kullanılarak geliştirilen önderiştirme yönteminde elüsyon için % geri kazanımlar Cr(III) ve Cu(II) için sırasıyla % 56,05 – 111,35 ve % 25,26 – 116,53 aralığında değişmektedir. Hesaplanan % geri kazanım değerlerinden hesaplanan yanıt değerleri Tablo 3.2’de görülmektedir.

Tablo 3.3: Cr (III) ve Cu(II) metal iyonunun elüsyon CCD deney sonuçları.

Cr(III)					Cu(II)				
Deney No	Eklenen (mg/L)	Bulunan (mg/L)	Geri Kazanım (%)	y (yanıt)	Deney No	Eklenen (mg/L)	Bulunan (mg/L)	Geri Kazanım (%)	y (yanıt)
1	1,00	0,84	83,85	0,0121	1	1,00	0,28	27,72	0,0374
2	1,00	0,83	82,78	0,0122	2	1,00	0,28	27,94	0,0371
3	1,00	0,70	70,41	0,0144	3	1,00	0,37	36,98	0,0278
4	1,00	0,70	70,18	0,0145	4	1,00	0,36	36,19	0,0284
5	1,00	0,98	98,46	0,0103	5	1,00	0,27	27,3	0,038
6	1,00	0,88	88,36	0,0114	6	1,00	0,29	28,68	0,0361
7	1,00	0,56	56,05	0,0182	7	1,00	0,31	30,63	0,0337
8	1,00	0,74	74,28	0,0136	8	1,00	0,28	28,10	0,0369
9	1,00	1,08	107,67	0,0094	9	1,00	0,3	29,89	0,0346
10	1,00	0,89	89,24	0,0113	10	1,00	0,26	26,19	0,0397
11	1,00	1,05	105,32	0,0096	11	1,00	0,29	29,37	0,0353
12	1,00	0,83	82,95	0,0122	12	1,00	0,27	27,4	0,0379
13	1,00	1,01	100,81	0,01	13	1,00	0,29	29,34	0,0353
14	1,00	0,64	64,37	0,0158	14	1,00	0,25	25,26	0,0412
15	1,00	0,98	97,68	0,0103	15	1,00	0,26	26,32	0,0395
16	1,00	1,11	111,35	0,0091	16	1,00	0,34	33,99	0,0303
17	1,00	0,98	97,78	0,0103	17	1,00	0,31	31,48	0,0328
18	1,00	0,92	92,28	0,011	18	1,00	0,30	30,03	0,0345
19	1,00	0,96	95,70	0,0106	19	1,00	0,28	37,17	0,0276
20	1,00	0,95	95,24	0,0106	20	1,00	0,28	37,04	0,0277

CCD optimizasyon prosedürüne uygun olarak hesaplanan yanıt değerlerinden yararlanarak elüsyon işlemi için yanıt değerlerinin değişkenlere bağlı değişenleri gösteren denklemler aşağıda verilmektedir.

Cr(III) yanıt değer denklemi:

$$y = 0,01009 - 0,00044 x_1 - 0,00081 x_2 - 0,00064 x_3 + 0,00047 x_1^2 + 0,0007 x_2^2 + 0,00139 x_3^2 - 0,00073 x_1 x_2 - 0,00044 x_1 x_3 + 0,00069 x_2 x_3$$

Cu(II) yanıt değer denklemi:

$$y = 0,031394 - 0,00043 x_1 - 0,00192 x_2 + 0,00082 x_3 + 0,00349 x_1^2 + 0,001014 x_2^2 + 0,002346 x_3^2 - 0,00075 x_1 x_2 + 0,00012 x_1 x_3 + 0,00185 x_2 x_3$$

Yukarıda verilen denklemlerin süre (X_1), elüent hacmi (X_2) ve elüent derişimi (X_3) değişkenlerinin her birine göre türevleri alınarak, bu türev denklemlerini sıfıra eşitleyen değerler bulunmuştur. Elde edilen türev eşitlikleri Cr(III) ve Cu(II) için aşağıda verilmektedir.

Cr(III) için türev eşitlikleri:

$$\frac{dy}{dx_1} = -0,00044 + 0,00094 x_1 - 0,00073 x_2 + 0,00044 x_3 = 0$$

$$\frac{dy}{dx_2} = 0,00081 + 0,0014 x_2 - 0,00073 x_1 + 0,00069 x_3 = 0$$

$$\frac{dy}{dx_3} = -0,00064 + 0,00278 x_3 - 0,00044 x_1 + 0,00069 x_2 = 0$$

Cu(II) için türev eşitlikleri:

$$\frac{dy}{dx_1} = -0,00043 + 0,00698 x_1 + 0,00075 x_2 + 0,00012 x_3 = 0$$

$$\frac{dy}{dx_2} = -0,00192 + 0,00636 x_2 + 0,00075 x_1 + 0,00185 x_3 = 0$$

$$\frac{dy}{dx_3} = 0,00082 + 0,00902 x_3 + 0,00012 x_1 + 0,00185 x_2 = 0$$

Yukarıda verilen türev eşitlikleri çözümlenerek her bir değişkenin maksimum yanıt verdiği değerleri hesaplanmıştır. Bulunan kod değerleri gerçek değerlere dönüştürülerek, Cr(III) ve Cu(II) için bulunan optimum elüsyon koşulları Tablo 3.4'de görölmektedir.

Tablo 3.4: Optimum elüsyon koşulları.

Analit	Süre (s)	Elüent Hacmi (mL)	Elüent Derişimi (mol/L)
Cr(III)	61,94	4,26	1,11
Cu(II)	60,05	5,00	1,00

3.7 Yabancı İyon Etkisi

Sorbent-analit etkileşimi çözelti ortamındaki diğer katyonların varlığından etkilenebilir. Bu etkileşim ortamda bulunan yabancı iyonların analit ile sorbent yüzeyine tutunma konusunda bir yarış içinde olmaları ve/veya çözelti ortamında oluşturdukları iyonik şiddet etkisinden kaynaklanabilir. Yöntemin seçiciliği, analitin sorbente sorpsiyonunun ortamdaki yabancı iyonlardan az etkilenmesinin sonucudur. Gerçek numunelerde hedeflenen analitlerin tayinleri esnasında, numunenin doğal yapısına bağlı olarak farklı iyonlar ve organik moleküllerin bulunması gayet doğaldır. Standart çözeltiler ile yapılan çalışmalar ideal olsa dahi, eğer girişim yapıcı bileşenlerin etkileri fazla ise gerçek örnek uygulamalarında sorunlar yaşanabilmektedir. Yöntemin uygulanabilirliği açısından gerçek numunelerde olası yabancı iyon girişiminin etkisinin değerlendirilmesi önemlidir. Cr(III) ve Cu(II) metal iyonlarının modifiye edilmiş manyetik Fe₃O₄ üzerine sorpsiyonunda, Na⁺, Ca²⁺, PO₄³⁻, K⁺, Mg²⁺ ve SO₄²⁻ matriks iyonlarının etkisi, analit derişiminin 5000 kata kadar yabancı iyon varlığında incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda hesaplanan tolerans limiti değerleri aşağıda verilmektedir.

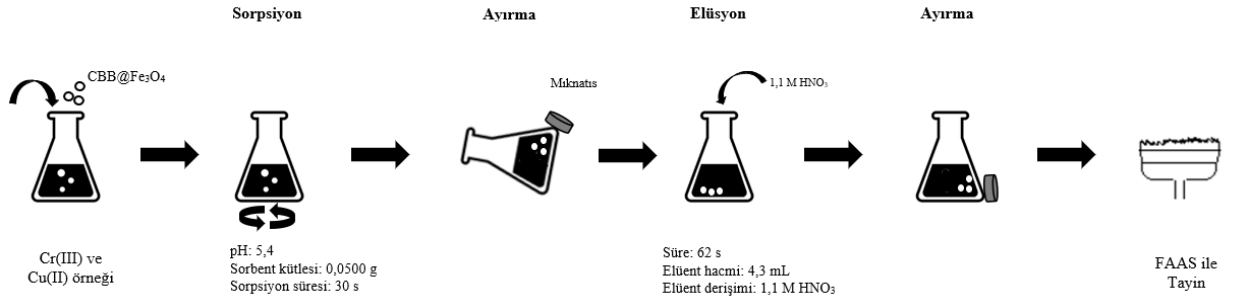
Tablo 3.5: Tolerans limit değerleri.

Yabancı İyon	Tolerans Limiti (C_{yabancı iyon} / C_{analit})	
	Cr(III)	Cu(II)
Na ⁺	> 5000	> 5000
Ca ²⁺	> 5000	> 5000
K ⁺	> 5000	> 5000
Mg ²⁺	> 5000	> 5000
SO ₄ ²⁻	> 5000	> 5000
PO ₄ ³⁻	< 1000	< 1000

Tablodan da görüldüğü gibi incelenen iyonlar için oldukça yüksek tolerans limiti değerleri bulunmuştur. Bu iyonların girişim etkileri, analit derişiminden 1000 ve 5000 kat daha büyük derişimde olduğu durumlarda ancak görülmektedir. İyon derişimleri arasında bu kadar büyük farkların olduğu numuneler çok rastlanılabılır değildir. Numunelerde eser düzeyde bulunan iyonlar için girişim etkileri ise olası görülmemektedir.

3.8 Geliştirilen Önderiştirme Yönteminin Validasyonu

Brillant Blue ile modifiye edilmiş manyetik Fe₃O₄ sorbenti kullanılarak Cr(III) ve Cu(II) önderiştirme yöntemi ve FAAS ile tayinine yönelik metodun şematik diyagramını gösteren şekil aşağıda verilmektedir.



Şekil 3.9: Cr(III) ve Cu(II) önderiştirme yöntemi ve FAAS ile tayinine yönelik metodun şematik diyagramı.

Metodun gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerlerinin belirlenmesinde, kör örnek için okunan sinyallerin standart sapması ($s_{kör}$) kullanılmıştır. Bu değerler için sırasıyla $3s_{kör} / m$ ve $10s_{kör} / m$ eşitlikleri kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Yöntemin her iki analit için bulunan gözlenebilme ve tayin sınırı değerleri aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 3.6: Cr(III) ve Cu (II) için LOD ve LOQ değerleri.

	Cr(III)	Cu(II)
Gözlenebilme Sınırı (LOD) ($\mu\text{g/L}$)	4,00	9,00
Tayin Sınırı (LOQ) ($\mu\text{g/L}$)	13,00	29,00

Yöntemin doğruluğu ve kesinliğinin belirlenebilmesi amacıyla TMDA-53.3 Ontario göl suyu (Lake Ontario Water) sertifikalı referans maddesinde, yöntem optimum koşullarda uygulanarak Cr(III) ve Cu(II) tayini yapılmıştır. Bulunan deneysel değerler ve sertifikalı

değerler karşılaştırılarak, t-testi uygulanmıştır. Cr(III) ve Cu(II) için 3 paralel deneme sonucunda bulunan deneysel t değerleri sırasıyla 0,46 ve 0,30 olarak bulunmuştur. % 95 güven seviyesinde serbestlik derecesi 2 için kritik t değeri 4,30 olduğundan, deneysel t değerleri kritik değeri aşmamaktadır. Aşağıdaki tablodan da görülebildiği gibi, % 95 güven seviyesinde deneysel ve teorik değerler arasında bir fark yoktur. Bu güven seviyesinde teorik ve deneysel değerler arasındaki farklar sadece rastgele hatalardan kaynaklanmaktadır, sistematik hata gözlenmemektedir. Sonuçların kesinliği için standart sapma ve % bağlı standart sapma değerlerine bakıldığında kesinliklerin oldukça iyi olduğu gözlenmektedir. Sertifikada yer alan standart sapma değerleri ile deneysel değerler F-testi ile kıyaslanmıştır. % 95 güven seviyesinde kesinlikler arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür.

Tablo 3.7: Ontario göl suyu analiz sonuçları.

Metal İyonu	Sertifika Değeri (µg/L)	N^a	Bulunan Değer (µg/L)	N^b	% Geri Kazanım
Cr(III)	340,00±13.60	160	347,97±30,41	3	102.3
Cu(II)	308,00±12.80	168	306,03±11,74	3	99.4

3.9 Gerçek Örnek Uygulamaları

Brillant Blue ile modifiye edilmiş manyetik Fe₃O₄ nanoparçacık (CBB@Fe₃O₄) kullanılarak ve optimize edilmiş sorpsiyon ve elüsyon koşulları uygulanarak, su bazlı örneklerde Cr(III) ve Cu(II) önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini gerçekleştirilmiştir. Numuneler katım yapılmadan (unspiked) ve standart katımları (spiked) yapılarak analiz edilmiş ve ilave edilen teorik derişimlerin deneysel olarak tespit edilebilirliğine bakılmıştır. Bu amaçla % geri kazanım testleri yapılmıştır ve sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 3.8: Su bazlı örneklerde Cr(III) ve Cu(II) tayinleri ve geri kazanımları.

	Cr(III)			Cu(II)		
	İlave edilen analit (mg/L)	Deneysel olarak bulunan (mg/L)	Geri kazanım (%)	İlave edilen analit (mg/L)	Deneysel olarak bulunan (mg/L)	Geri kazanım (%)
Çeşme Suyu	0	0,055	-	0	0,008	-
	1	0,857	80,2	1	0,840	83,2
Mineralli Su	0	0,022	-	0	0,008	-
	1	0,888	86,6	1	0,924	91,6
Deniz Suyu	0	0,081	-	0	0,010	-
	1	1,026	94,5	1	1,016	100,6
Lens Temizleme Çözeltisi	0	0,032	-	0	0,002	-
	1	1,059	102,7	1	0,972	97,0
Endüstriyel Atık Su	0	0,195	-	0	0,028	-
	1	1,041	84,6	1	1,050	102,2

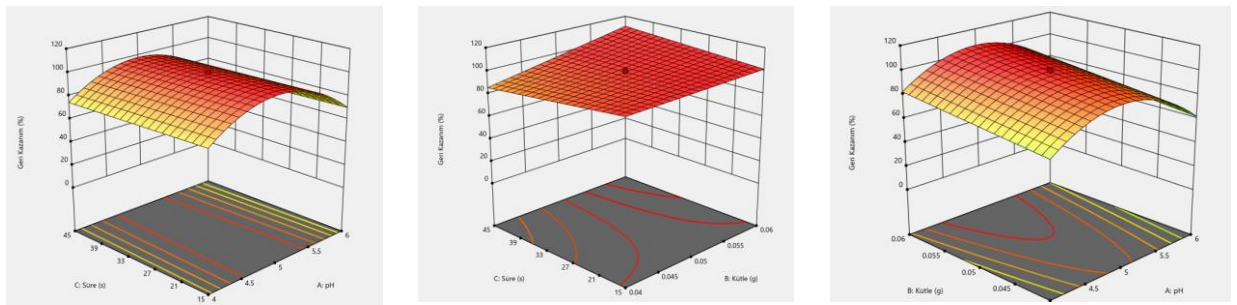
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, CBB ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 ($CBB@Fe_3O_4$) manyetik nanoparçacık kullanılarak, su bazlı numunelerden Cr(III) ve Cu(II) iyonlarının önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini amacı ile yapılmıştır. Çalışmada aşağıda özetlenen sonuçlar elde edilmiştir.

1. Literatürde pek çok çalışmada manyetik özellikli Fe_3O_4 sentezi ve uygulamalarına rastlanmaktadır. Bu malzemelerde bildirilen ortak sorun Fe_3O_4 'ün atmosferik koşullara dayanıklılığının düşük olması ve yüzey özelliklerinin değişmesidir. Çalışmamız kapsamında söz edilen manyetik malzeme CBB ile modifiye edilmiştir. Modifikasyonun başarılı olduğu FT-IR ölçümlerinde CBB molekülüne ait fonksiyonel grupların sorbent yüzeyinde tespit edilmesi ile ispat edilmiştir. FT-IR karakterizasyonu bölümünde bahsedilen ve organik moleküle ait karakteristik titreşim frekanslarının manyetik malzeme üzerinde gözlenmesi modifikasyonun başarılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca SEM görüntülerinde de görülebildiği gibi yalın Fe_3O_4 yüzeyi pürüzsüz iken, modifikasyon sonrası yüzeyde CBB molekülünden kaynaklanan gözenekler fark edilmektedir ve sorbentin yüzey alanının büyüdüğü görülmektedir.
2. Elde edilen modifiye $CBB@Fe_3O_4$ sorbentinin Cr(III) ve Cu(II) sorpsiyonu için yapılan öndenemelerde sorpsiyon süresinin oldukça kısa olduğu görülmüştür. Sorpsiyon süresinin oldukça kısa olması yöntemin sadece batch olarak değil, kolon uygulamaları için de elverişli olabileceğini göstermektedir. Ayrıca öndenemelerde her iki iyon için de $pH \cong 5$ değeri elde edilmiş, böylece su bazlı numuneler için doğal pH'larına yakın bir değer bulunmuş ve her iki iyonun aynı çözeltilerden birlikte geri kazanımı imkanı doğmuştur. Bu çalışmalarda incelenen zaman ve pH parametreleri daha sonra CCD deneylerinde optimize edilmekle birlikte çalışmalara kolaylık sağlaması açısından önemlidir.
3. Optimum sorpsiyon koşullarının belirlenebilmesi amacıyla pH (X_1), sorbent kütlesi (X_2), süre (X_3) değişkenleri kullanılarak standart CCD optimizasyon prosedürü uygulanmıştır. İlgili denklemler elde edilerek, yapılan hesaplamalar sonucunda optimum $pH=5,4$; sorbent kütlesi 0,0500 g ve süre 30 s olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde elüsyon için öndenemelerde HNO_3 elüenti kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda süre 62 s; elüent hacmi 4,3 mL ve elüent derişimi 1,1 mol/L

optimum deneysel koşullar olarak bulunmuştur. Hem sorpsiyon hem elüsyon için deney sürelerinin çok kısa olduğu dikkat çekmektedir. Çözeltide bulunan iyonlar ve sorbent yüzeyi arasındaki etkileşimlerin çok hızlı bir şekilde denge koşullarına ulaştığı görölmektedir. İyonların hızla sorbent yüzeyine sorpsiyonu ve elüsyonu sağlanabilmektedir. Ayrıca pH ve elüent derişimleri için kullanılacak tampon ve elüent çözeltiler aşırı yüksek derişimlerde olmadıklarından, sorbent yüzeyinin özelliklerini koruması açısından da elverişli görölmektedir.

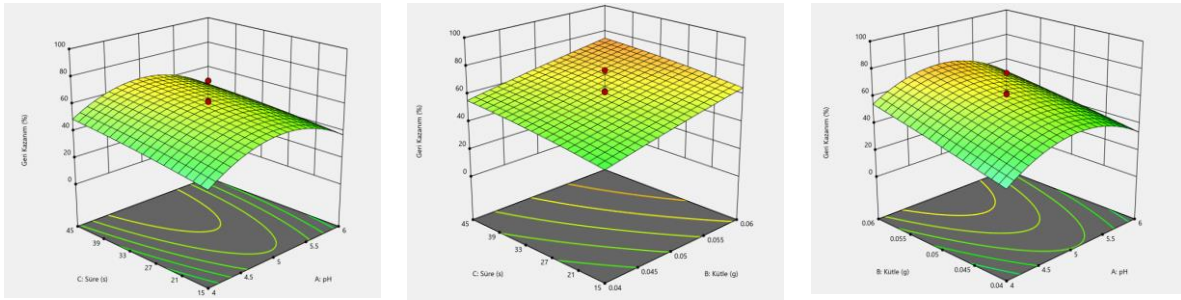
4. Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen sorpsiyon ve elüsyon süreleri özellikle dikkat çekicidir. Tayin yöntemlerinde sorpsiyon ve desorpsiyonun denge konumuna ulaşma süreleri genellikle bu yöntemde elde edilen kadar kısa değildir. Geliştirilen yöntemin hızlı önderiştirme sağlayabilmesi çarpıcı özelliklerinden birisidir. Optimizasyon sonucunda elde edilen 30 s sorpsiyon ve 62 s elüsyon süreleri dikkate alındığında bir numune için toplam önderiştirme süresi 92 s olmaktadır. Bir saatte çalışılabilecek örnek sayısı hesaplandığında örnek frekansının yaklaşık 40 olduğu görölmektedir. Literatürdeki örnek frekansı değerlerine göre oldukça tatmin edici bir değerdir.
5. Yüzey yanıt diyagramları (RSM) kullanılarak her bir analit için sorpsiyon ve elüsyon üzerinde etkili parametrelerin ikili etkileşimleri incelenmiştir.



şekil 4.1: Cr(III) iyonu sorpsiyon RSM diyagramları.

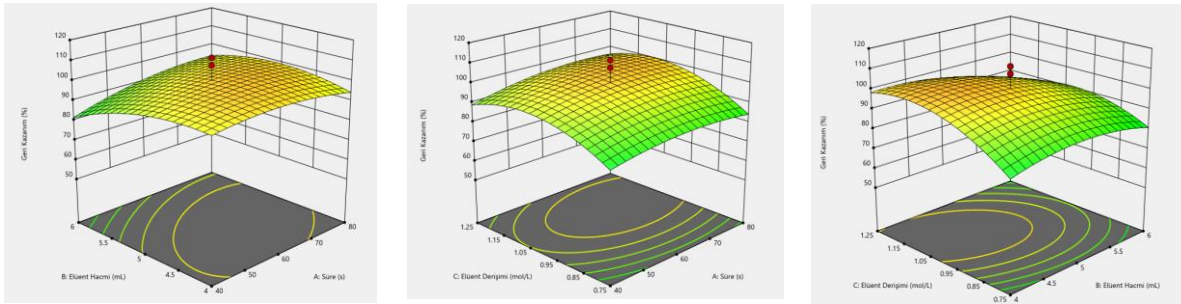
Cr(III) iyonunun sorpsiyonunda süre-pH değişimi incelendiğinde pH=5 değerinin özellikle ön plana çıktığı görölmektedir. Bu pH değerini seçildiğinde 15-45 s arasında seçilmiş olan sürenin % geri kazanım değerleri üzerinde ciddi bir etkisinin olmadığı görölmektedir. Sorbent kütlesi ve süre etkileşimine bakıldığında, sonuçlar üzerinde çok büyük değişim yaratmadıkları görölmektedir. Sorbent kütlesi-pH ikili etkileşimi yine

pH=5'in önemini vurgulamaktadır. Bu pH'da sorbent kütesinin artması da bir miktar sonuçları iyileştirmekle birlikte, asıl önemli parametre pH olarak ön plana çıkmaktadır.



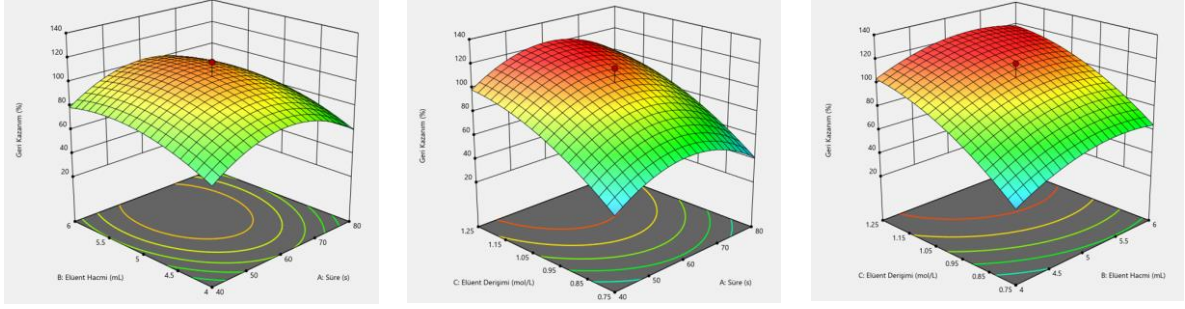
Şekil 4.2: Cu(II) iyonu sorpsiyon RSM diyagramları.

Cu(II) iyonu için sorpsiyon üzerinde etkili parametreler değerlendirildiğinde, pH-süre ikili etkileşiminde yine pH'nın özellikle önemli olduğu görülmektedir. pH=5'de yüksek olan geri kazanım verimlerinin sorpsiyon süresinin değişiminden özellikle etkilenmediği ortadadır. Kütle-süre ikili etkileşimi değerlendirildiğinde sonuçlar üzerinde büyük etkileri yoktur. Ancak doğal olarak yüksek kütle ve uzun sürenin geri kazanım verimlerini bir miktar iyileştirdiği ortadadır. pH-kütle etkileşimi incelendiğinde yine pH'nın büyük etkisi dikkat çekmektedir ve pH=5'de kütle artmasının az da olsa geri kazanım verimlerini artırdığı da gözlenmektedir.



Şekil 4.3: Cr(III) iyonu elüsyon RSM diyagramları.

Cr(III) iyonu için elüsyon hacmi ve süre bileşik etkisine bakıldığında özellikle süre parametresinin etkili olduğu görülmektedir. 60-70 s elüsyon süreleri aralığında bir maksimum görülürken, hacim değerlerinin alt ve üst sınırlarının elüsyon verimini düşürdüğü net bir şekilde gözlenmektedir. Elüent derişimi-süre bileşik etkisinde ise özellikle derişimin dominant etkiyi oluşturduğu, sürenin büyük bir fark yaratmadığı görülmektedir. Elüent derişimi-elüent hacmi ikili etkileşiminde yine derişimin çok etkili olduğu gözlemlenmiştir. Uygun elüent derişimi seçildiğinde hacim ikincil bir etki oluşturmaktadır.



Şekil 4.4: Cu(II) iyonu elüsyon RSM diyagramları.

Cu(II) iyonu için elüsyon hacmi-süre değişimi incelendiğinde özellikle sürenin baskın etki oluşturan parametre olduğu fark edilmektedir. Uygun süre seçimi, seçilen aralıktaki elüent hacmi etkisini çok azaltmaktadır. Elüent derişimi-süre bileşke etkisinde özellikle derişimin sonuçlar üzerinde baskın olduğu barizdir. Uygun derişim süre için alt ve üst sınırdaki süre değerleri dışındaki aralık derişimin minimum olduğu bölümdür. Benzer şekilde elüent derişimi ve hacmi bileşke etkisinde de elüentin derişimin daha önemli olan parametre olduğu çok açık ve nettir.

6. Yabancı iyon çalışmalarından da görüldüğü gibi, su bazlı numunelerde yüksek derişimlerde bulunması muhtemel olan Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} ve SO_4^{2-} iyonları için kullanılan sorbent ile geliştirilmiş olan SPE yönteminin tolerans limiti değerleri oldukça yüksektir. Sadece PO_4^{3-} iyonu için tolerans limiti analit derişimlerinin 1000 katından daha büyük olması durumunda bir girişim etkisi söz konusudur. Bu değer bile oldukça iyi bir tolerans limitidir. Görülebildiği gibi geliştirilen metot Cr(III) ve Cu(II) iyonlarının önderiştirilmesinde oldukça başarılı bir şekilde, girişim etkilerinden bağımsız bir şekilde çalışmaktadır. Önderişirme metotları özellikle gelişmiş tayin tekniklerinin alternatifleri olmakla kalmayıp, ICP-MS gibi girişim etkileri açısından hassasiyetleri olan tayin tekniklerine olası girişimcilerden bağımsız yanıt verebilmeleri özellikleri ile de avantajlı bulunmaktadır.
7. Yöntemin validasyonu çalışmalarında Cr(III) ve Cu(II) iyonlarının önderiştirilmesi yönteminde LOD değerleri sırasıyla 4,00 ve 9,00 $\mu\text{g}/\text{L}$ olarak bulunmuştur. Aynı iyonlar için LOQ değerleri ise 13,00 ve 29,00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'dir. Değerlerden de görülebildiği gibi önderişirme yöntemi kullanılarak neredeyse ICP-OES duyarlılığı seviyesinde tayinler yapmak mümkündür.

8. Yöntemin validasyonu çalışmaları kapsamında TMDA-53.3 Ontarion Göl Suyu standart referans maddesi analiz edilmiştir. Sertifikalı referans değerleri ile elde edilen deneysel değerler t-testi yapılarak karşılaştırılmıştır. Cr(III) ve Cu(II) için bulunan deneysel t değerleri sırasıyla 0,46 ve 0,30, kritik t değerinden (4,30) küçük olduğundan, teorik ve deneysel değerler arasında önemli bir fark bulunmamıştır. Geliştirilen yöntem ile yapılan analiz sonucunda yüksek kesinlik değeri ile sertifikalı değer doğru olarak bulunabilmiştir. Zaten % geri kazanım değerleri Cr(III) ve Cu(II) sırasıyla % 102,3 ve 99,4 olarak elde edilmiştir. Yöntemin doğru ve kesin olarak söz konusu iyonların su bazlı numunelerde tayinine yönelik validasyonu yapılmış olmaktadır.
9. Yöntemin gerçek örnek uygulamaları için çeşme suyu, mineralli su, deniz suyu, lens temizleme çözeltisi ve endüstriyel atık su numuneleri seçilmiştir. Numunelerin farklı matriks bileşenleri içermesi dikkate alınarak seçimi yapılmıştır. Geliştirilen yöntem kullanılarak Cr(III) için % 80,2 – 102,7 aralığında % geri kazanımlar elde edilirken, Cu(II) için ise % 83,2 - 102,2 aralığında bulunmuştur.
10. Geliştirilen yöntemin manyetik sorbentlerle yapılmış literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılması için aşağıdaki tablo verilmiştir. Tablo 4.1'den de görülebildiği gibi manyetik özellikteki sorbentlerle yapılan benzer ayırma işlemlerinde ağırlıklı olarak su bazlı numunelerle çalışılmıştır. Literatürde yer alan bu çalışmaların hepsinde analiz sürelerinin kısa ve gözlenebilir sınırlarının çok küçük olduğu görülmektedir. Önderiştirme işlemleri içeren bu yöntemlerle yapılan ve FAAS ile dedeksiyonun yapıldığı tayinlerin ICP-MS seviyesinde duyarlılıklarının olduğu söylenebilir. Literatürde yer alan yöntemler arasında daha düşük LOD değerlerine sahip yöntemler görülmekle birlikte, geliştirdiğimiz yöntemin en kısa analiz süresine sahip olduğu görülmektedir. Geliştirilmiş olan yöntem için 1 saatteki örnek frekansı 40 olarak hesaplanmıştır ve oldukça yüksek bir değerdir. Modifikasyonun ticari olarak kolayca elde edilebilecek bir reaktifle yapılmış olması da, sorbentin hazırlanmasındaki kolaylık açısından dikkat çekicidir. Ayrıca, yöntemin yabancı iyonlar açısından tolerans limitlerinin yüksek olması atık sular ve endüstriyel atık su analizleri açısından da oldukça elverişli görünmektedir.

Tablo 4.1: Manyetik sorbent kullanılarak yapılan çalışmalara ait karşılaştırma tablosu.

Analit	Örnek	Tayin Metodu	Açıklama	LOD	Referans
Cr(III)	Su ve toprak numuneleri	FAAS	Ekstraksiyon süresi 8 dakika, sorbent toplama süresi 1 dakikadan az	Su numuneleri için 1,4-3,6 ng/L arasında	18
Cd(II), Cr(III), Mn(II), Cu(II)	Çevresel su numuneleri	ICP-MS	Sorpsiyon: pH 8; sorbent kütlesi 40,0 mg; süre 3 dakika; Elüsyon: Elüsyon süre 1 dakika; elüent hacmi 0,5 mL; elüent derişimi 0,5 mol/L HNO ₃	Cd(II), Cr(III), Mn(II) ve Cu(II) için sırasıyla 4,0, 2,6, 1,6 ve 2,3 ng/L	19
Cr(III)	Çevresel ve Biyolojik numuneleri	FAAS	Zenginleştirme faktörü 25	0,69 ng/mL	20
Cu(II), Cr(III), Pb(II)	Musluk suyu, nehir suyu, göl suyu, insan idrarı ve insan saçı	GFAAS	Ekstraksiyon süresi 10 dakika, elüsyon süresi 3 dakika	Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) için sırasıyla 2,9, 1,4 ve 6,1 ng/L	21
Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II)	Su numuneleri	FAAS	Sorpsiyon: pH 6; sorbent kütlesi 10,0 mg; süre 10 dakika; Elüsyon: Elüsyon süre 5 dakika; elüent hacmi mL; elüent derişimi 0,5 mol/L EDTA	Pb(II), Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) için sırasıyla 4,78, 1,08, 7,6 ve 11,8 µg/L	22
Cu(II)	Su ve gıda numuneleri	FAAS	Sorpsiyon: pH 4; sorbent kütlesi 50,0 mg; süre 15 dakika; Elüsyon: Elüsyon süre 60 saniye; elüent hacmi 2 mL; elüent derişimi 1,0 mol/L HNO ₃	1,5 µg/L	23
Cr(III)	Çevresel ve biyolojik numuneler		0,050 g sorbent ile 20 dakikada, pH 8'de gerçekleşen ekstraksiyon işlemi sonucunda	0,69 µg/L	24
Cr(III), Cu(II)	Su bazlı numuneler	FAAS	Sorpsiyon: pH 5,4; sorbent kütlesi 0,0500 g, sorpsiyon süresi 30 s Elüsyon: süre 62 s, elüent hacmi 4,3 mL ve elüent derişimi 1,1 mol/L HNO ₃	Cr(III) ve Cu(II) için sırasıyla 4,00 ve 9,00 µg /L	Bu Çalışma

5. KAYNAKLAR

- [1] H. Mihçioğur, “Kromun Kimyasal Formlarının (Türlerinin) Zenginleştirilmesi Ve Spektrofotometrik Olarak Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri, 2007.
- [2] F. C. Tabuman, “Endüstriyel, Evsel Atıksuların ve Alıcı Ortamların İzlenmesi, İller Bankası Genel Müdürlüğü Yayını”, 48, 1995.
- [3] F. Yüncü, ve M. Yüncü, “Çevre ve İnsan”, Yüncü Yayınları, Ankara, 2000.
- [4] T. Özkan, “Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu Ve Kaynak Sularındaki Demir, Nikel, Kobalt Ve Kromun Birlikte Çöktürme / Ön Zenginleştirme Ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniv., Kahramanmaraş, 2007.
- [5] E. Aksoy, “Aminlenmiş Amberlit XAD-4 Reçinesi İle Krom Türlemesi”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniv., Denizli, 2015.
- [6] H. Ernstberger and K. Neubauer, “Chromium Speciation in Drinking Water by LC-ICP-MS”, Perkin Elmer, 2003.
- [7] F. Kamalak, “Kahramanmaraş bölgesindeki akarsu ve kaynak sularındaki kurşun, kadmiyum ve bakırın birlikte çöktürme/önzenginleştirme ve alev atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniv., Kahramanmaraş, 2006.
- [8] E. Sadiqov, “Manyetik katı faz ekstraksiyonuyla bakır ve kobalt önderiştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniv., Denizli, 2017.
- [9] K. J. Jenkins, “Effect of copper leading of prenuminant calves or intracellular distribution of hepatic copper, zinc, iron and molybdenum”, Journal of Dairy Science, 1989.
- [10] H. Karimi and M. Ghaedi, “2008: Investigation of seasonal physical and chemical fluctuations of the Bouyer Ahmad springs, Fresenius Environ. Bull”, 2008.
- [11] “Trace Elements In Human Nutrition and Health”, World Health Organization, Geneva, 1996.
- [12] E. Ölmezoğlu, “Topraktan izole edilmiş mikroorganizmalar ile farklı koşullarda bakır giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniv., Sakarya, 2009.
- [13] H. Köçkar, “Süperparamanyetik Nanoparçacık Sentezi ve Karakterizasyonu” Doktora Tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2008.

- [14] Z. Ban, Y. A. Barnakov, F. Li and V. O. Golub, "Connor C.J., 2005. The Synthesis of core-shell iron@gold nanoparticles and their characterization. *J. Mater. Chem.* 15, 2005, pp. 4660-4662.
- [15] G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley, Weinheim, 2004, pp. 7-20.
- [16] C. Koch and Carl, C. *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications*. New York: Noyes Publications, 2002.
- [17] S. Gürmen, B. Ebin, "Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri -1", İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, *Metalurji Dergisi* 150, 2008, pp. 31-38.
- [18] H. Tavallali, G. Deilamy-Rad and P. Peykarimah, "Preconcentration and speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water and soil samples by spectrometric detection via use of nanosized alumina-coated magnetite solid phase", *Environ Monit Assess*, 2013, 185 pp. 7723–7738.
- [19] N. Zhang, H. Peng, B. Hu, "Light-induced pH change and its application to solid phase extraction of trace heavy metals by high-magnetization $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanoparticles followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection", *Talanta* 94, 2012, pp. 278-283.
- [20] Y.W. Wu, J. Zhang, J.F. Liu, L. Chen, Z.L. Deng, M.X. Han, X.S. Wei, A.M. Yu, H.L. Zhang, " $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples", *Applied Surface Science* 258, Issue 18, 2012, pp. 6772-6776.
- [21] Q. Li, Y. Zhuo, S. You, Y. Zhang, B. Zhao, L. Xu, "Rapid preparation of melamine based magnetic covalent triazine polymers for highly efficient extraction of copper(II), chromium(III) and lead(II) ions from environmental and biological samples", *Microchemical Journal* 181, 2022, pp. 107698.
- [22] M. R. Fallahi, G. Khayatian, A. Rostami, O. Pourshiani, "Guanidine-Functionalized Magnetic Fe_3O_4 Nanoparticles As A New Sorbent For Preconcentration Of Metal Ions In Water Samples", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 11, 2016, pp. 853-863.
- [23] A. Samadi and M. Amjadi, "Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ nanoparticles modified with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol as a novel solid-phase extraction sorbent for preconcentration of copper (II)", *Microchimica Acta*, 182 (1-2), 2015, pp. 257-264.
- [24] Y. W. Wu, J. Zhang, J.F. Liu, L. Chen, Z. L. Deng, M.X. Mu-Xian Han, X.S. Wei, A.M. Yu and H.L. Zhang, " $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ nanoparticles magnetic solid phase extraction

- coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples”, *Applied Surface Science*, Vol. 258 (18), 2012, pp. 6772-6776.
- [25] L. Suna, C. Zhangb, L. Chena, J. Liua, H. Jin, Ha. Xua and L. Dinga, “Preparation of alumina-coated magnetite nanoparticle for extraction of trimethoprim from environmental water samples based on mixed hemimicelles solid-phase extraction”, *Analytica Chimica Acta* 638, Amsterdam: Elsevier, 2009, pp. 162–168.
- [26] C.C. Hsu and C.W. Whang “Microscale solid phase extraction of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water and guava fruit extract using alumina-coated iron oxide nanoparticles followed by capillary electrophoresis and electrochemiluminescence detection” *Journal of Chromatography A*, 1216, Amsterdam: Elsevier, 2009, pp. 8575–8580.
- [27] F. Tokay, “Bazı metal iyonlarının N,N’ – bis(4-metoksisalisilinden) etilendiamin modifiye silika jel ile önderiştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2012.
- [28] S. Goyal, A. V. Desai, R. W. Lewis, D. R. Ranganathan, H. Li, D. Zeng, D. E. Reichert and P. J. Kenis, “Thiolene and SIFEL-based microfluidic platforms for liquid-liquid extraction”, *Sensors Actuators B Chemistry* 190, 2014, pp. 634-644.
- [29] N. Alizadeh, “Liquid-liquid extraction of palladium (II) from hydrobromic acid media by hexadecylpyridinium bromide”, *Anal. Sci.* 18, 2002 pp. 307-3011.
- [30] N. Hirayama, “Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids as chelate extraction solvent with 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione”, *Talanta* 65, 2005, pp. 255-260.
- [31] M. Rezaee, Y. Yamini, M. Faraji “Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method”, *Journal of Chromatography A* 1217, Amsterdam: Elsevier, 2010 pp. 2342-2357.
- [32] J. Peng, L. Liang., “Liquid–liquid extraction combined with differential isotope dimethylaminophenacyl labeling for improved metabolomic profiling of organic acids”, *Analytica chimica acta* 803, Amsterdam:Elsevier, 2013, pp. 97-105.
- [33] M. Aydın, “Katı Faz Spektrofotometri ile Çevre Örneklerinde Çinko Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniv., Aydın, 2005.
- [34] A. M. Wachinski, “Environmental Ion Exchange: Principles and Design. Crc Press.”, 2016.

- [35] D. Çıtak, “Katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile bazı metallerin zenginleştirilmesi ve türlemesi”, Doktora Tezi, Gazi Osmanpaşa Üniv., Tokat, 2010.
- [36] J. Chen and K. C. Teo, “Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction”, *Analytica Chimica Acta* 450, Amsterdam: Elsevier, 2013, pp. 215-222.
- [37] Z. Han, H. Jiajia, L. Xingling, L. Shan, W. Meixia, Y. Bingyi and W. Mei, “Combination of sequential cloud point extraction and hydride generation atomic fluorescence spectrometry for preconcentration and determination of inorganic and methyl mercury in water samples”, *Microchemical Journal* 145, 2019, pp. 806-812.
- [38] J. Mincezweski, J. Chwastowska and Dybesynski, R., “Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis”, Ellis Horwood Ltd., New York, Chichester, 1982.
- [39] A. Mizuike, “Preconcentration Techniques in Inorganic Trace Analysis, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*”, 1986.
- [40] H. Hacifazlıoğlu, “Alternatif flotasyon yöntemlerinin tanıtılması”, *Madencilik*, 46(3), 2007, pp. 23-41.
- [41] H. Altundağ, “Katı Faz Ekstraksiyon Tekniği ile Talyum Türlendirme Çalışması”, Doktora Tezi, Sakarya Üniv., Sakarya, 2007.
- [42] V. Camel, “Solid phase extraction of trace elements”, *Spectrochim. Acta Part B*.58, 2003, pp. 1177-1233.
- [43] V. A. Lemos, L. S. G. Teixeria, M. D. A. Bezerra, A. C. S. Costa, J. T. Castro, L. M. A. Cardoso, D. S. Jesus, E. S. Santos, P. X. Baliza, and Santos, L. N., “New materials for solid-phase extraction of trace elements”, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 43(4), 2008, pp. 303-334.
- [44] Hacettepe Üniversitesi, *Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 27(1), 2007, pp. 61-92.
- [45] AKTAŞ, A. H., *Kimyacılar İçin İstatistik ve Kemometri*, Ankara, 2021.
- [46] E. K. Baran, “Yenilebilir yağlarda alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile bakır ve demir tayininde bazı schiff bazları ile ekstraksiyona dayalı yeni yöntemlerin geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2012.
- [47] F. Tokay, “Bazı metal iyonlarının N,N’ – bis(4-metoksisalisilinden) etilendiamin modifiye silika jel ile önderiştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2012.
- [48] E. Dinç, “Kemometri çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri”, *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 27(1), 2007, pp. 61-92.

- [49] ReliaSoft Corporation, "Chapter 9 - Response Surface Methods [online]", (10 May 2012), http://www.weibull.com/DOEWeb/rsm_designs.htm, 2012.
- [50] M. Akram, "Central composite designs robust to three missing observations" Ph.D Thesis, The Islamia University, Bahawalpur, 2002.
- [51] D. A. Skoog, F. J. Holler and Donald, M. W., Principles of Instrumental Analysis, Philadelphia: Sounders Collage, 1980.
- [52] J. N. Mler, Analitik Kimyacılar için İstatistik ve Kemometri, (Çev: A. Uyanık), Pagem Akademi, 2012.
- [53] T. Gündüz, Instrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, 607, 1990.
- [54] T. Gündüz, Kantitatif Analiz Ders Kitabı, Ankara, 478, 1996.
- [55] J. M. Green, "A practical guide to analytical method validation", Anal.Chem. News & Features, May 1, 1996.
- [56] Y. S. El-Saharty, "Simultaneous high- performance liquid chromatographic assay of furosemide and propranolol HCl and its application in a pharmacokinetic study", Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 33(4), 2003, pp. 699-709.
- [57] D. Vishnu and B. Dhandapani, "Integration of Cynodon dactylon and Muraya koenigii plant extracts in amino-functionalised silica-coated magnetic nanoparticle as an effective sorbent for the removal of chromium(VI) metal pollutants", IET Nanobiotechnology, Vol. 14, Issue 6, 2020, pp. 449-456.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : MERVE YILMAZ
Doğum tarihi ve yeri : **BALIKESİR / 22.10.1989**
e-posta : merve.yyilmaz01@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya Bölümü	2023
Lisans	Adnan Menderes Üniversitesi/Kimya Bölümü	2012
Lise	Adnan Menderes Lisesi	2007