

T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**DEMLENMİŞ MAMUL SİYAH ÇAY ATIKLARI KULLANILARAK KATI FAZ
EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİYLE ÇEVRESEL NUMUNELERDEN Cd(II)
İYONLARININ AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Nida TİLKİ

ARALIK-2021
GÜMÜŞHANE



**T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**DEMLENMİŞ MAMUL SİYAH ÇAY ATIKLARI KULLANILARAK KATI FAZ
EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİYLE ÇEVRESEL NUMUNELERDEN Cd(II)
İYONLARININ AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**SEPARATION AND PRECONCENTRATION OF Cd(II) IONS FROM
ENVIRONMENTAL SAMPLES BY SOLID PHASE EXTRACTION USING
BREWED MANUFACTURED BLACK TEA WASTES**

YÜKSEK LİSANS

Nida TİLKİ

**ARALIK-2021
GÜMÜŞHANE**



**T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**DEMLENMİŞ MAMUL SİYAH ÇAY ATIKLARI KULLANILARAK KATI FAZ
EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİYLE ÇEVRESEL NUMUNELERDEN Cd(II)
İYONLARININ AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**SEPARATION AND PRECONCENTRATION OF Cd(II) IONS FROM
ENVIRONMENTAL SAMPLES BY SOLID PHASE EXTRACTION USING
BREWED MANUFACTURED BLACK TEA WASTES**

YÜKSEK LİSANS

Nida TİLKİ

Danışman: Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ

**ARALIK-2021
GÜMÜŞHANE**

KABUL VE ONAY

Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ danışmanlığında, **Nida TİLKİ** tarafından hazırlanan “**Demlenmiş Mamul Siyah Çay Atıkları Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemiyle Çevresel Numunelerden Cd(II) İyonlarının Ayrılması ve Zenginleştirilmesi**” isimli bu çalışma, 31/12/2021 tarihinde yapılan lisansüstü tez savunma sınavı sonucunda **Oy Birliği** ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Celal DURAN (Başkan)

.....
Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ (Danışman)

.....
Dr. Öğr. Üyesi Murat KIRANŞAN (Üye)

Lisansüstü tez savunma sınavında başarılı bulunarak kabul edilen bu tezin ciltlenmiş hali,/...../..... tarihli ve / ...sayılı Enstitü Yönetim Kurulu toplantısında görüşülmüş ve Tez Yazım Kılavuzuna uygun bulunarak onaylanmıştır.

Doç. Dr. Serhat DAĞ

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlamış olduğum “**Demlenmiş Mamul Siyah Çay Atıkları Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemiyle Çevresel Numunelerden Cd(II) İyonlarının Ayrılması ve Zenginleştirilmesi**” isimli bu tezimin, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, alıntı yaptığım tüm çalışmaları kaynakçada belirttiğimi ve Gümüşhane Üniversitesi’nin lisanslı kullanıcısı olduğu intihal yazılım programı ile Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirttiği kıstaslara uygun olarak raporladığımı taahhüt ederim. Tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü arşivinde saklanmasına izin verdiğimi onaylarım.

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği’nin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim.

31/12/2021

.....
Nida TİLKİ

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve çalışmalarımın yürütölüp sonuçlandırılması sırasında her zaman yanımda olup fikirleriyle beni heyecanlandıran, bilimsel bakış açımı şekillendirip düşünme yeteneğimi boyutlandıran ve bilimsel kimliğiyle bende hayranlık uyandıran danışman hocam sayın Prof. Dr. Duygu Özdeş'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tez konumun şekillenmesi ve verilerimin yorumlanması konusunda yardımcı olan, her türlü laboratuvar imkanlarını bana sağlayan, engin tecrübe ve desteklerini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Celal Duran hocama teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, hayallerime ulaşmam konusunda her zaman beni destekleyip yanımda olan kıymetli aileme sonsuz minnettarım.

Nida TİLKİ
GÜMÜŞHANE-2021

ÖZET

Bu çalışmada, çeşitli gıda ve su numunelerinden Cd(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle (FAAS) tayinlerinden önce katı faz ekstraksiyonu (SPE) yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla literatürde ilk defa demlenmiş çay atıklarının (DÇA) adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. DÇA; FTIR, Boehm titrasyonu ve pH_{pzc} gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. SPE deneyleri kesikli sistemle yürütülmüş olup, Cd(II) iyonlarının desorpsiyonu için 5.0 mL 0.5 M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Cd(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için; çözelti pH'ı, DÇA miktarı, eluent türü ve derişimi, adsorpsiyon ve desorpsiyon denge süresi ve numune hacmi gibi temel deneysel değişkenler optimize edilmiştir. Cd(II) iyonları için gözlenebilme sınırı, bağıl standart sapma ve zenginleştirme faktörü sırasıyla $0.56 \mu g L^{-1}$, %3.03 ve 100 olarak hesaplanmıştır. Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyonunda, Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu görülmüş olup, bu durum DÇA yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerinin homojen dağılım gösterdiğine işaret etmektedir. DÇA'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeli kullanılarak $41.5 mg g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için ikinci mertebeden kinetik modelin uygun olduğu tespit edilmiştir. Yöntemin doğruluğu ekleme/geri kazanma çalışmaları ile test edildikten sonra yöntem; su numuneleri (dere ve deniz suyu) ve gıda numunelerine (patlıcan, marul, maydanoz, elma ve kayısı) Cd(II) derişimlerinin belirlenmesi için başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atomik absorpsiyon spektrofotometre, Ayırma ve zenginleştirme, Çay atığı, Kadmiyum, Katı faz ekstraksiyonu

SUMMARY

In the present study, the usability of brewed tea waste (DÇA) as an adsorbent was investigated for the first time in the literature in order to separate and preconcentrate Cd(II) ions from various food and water samples by solid phase extraction (SPE) method before their determination by flame atomic absorption spectrophotometer (FAAS). DÇA was characterized by FTIR, Boehm titration and pH_{pzc} . SPE experiments were carried out with a batch system, and 5.0 mL of 0.5 M HNO_3 solution was used for the desorption of Cd(II) ions. Basic experimental variables such as solution pH, DÇA amount, eluent type and concentration, adsorption and desorption equilibrium time, and sample volume were optimized for the quantitative recovery of Cd(II) ions. The detection limit, relative standard deviation and preconcentration factor for Cd(II) ions were calculated as $0.56 \mu\text{g L}^{-1}$, 3.03% and 100, respectively. The Langmuir isotherm model was found to be suitable for the adsorption of Cd(II) ions on the DÇA, indicating that the active adsorption sites on the DÇA surface are homogeneously distributed. The maximum adsorption capacity of DÇA was calculated as 41.5 mg g^{-1} using the Langmuir isotherm model. A second-order kinetic model was found to be appropriate to describe the adsorption kinetics of Cd(II) ions on DÇA. After testing the accuracy of the method with spike/recovery studies, the method was successfully applied to water samples (creek and sea water) and food samples (eggplant, lettuce, parsley, apple and apricot) for the determination of their Cd(II) concentrations.

Keywords: Atomic absorption spectrophotometer, Separation and preconcentration, Tea waste, Cadmium, Solid phase extraction

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	III
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI.....	IV
TEŞEKKÜR.....	V
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Önemi.....	1
1.2. Eser Ağır Elementlerin Önemi.....	3
1.2.1. Kadmiyum.....	4
1.2.2. Bakır	6
1.2.3. Kurşun	6
1.2.4. Krom.....	7
1.2.5. Çinko	7
1.2.6. Nikel.....	8
1.2.7. Demir.....	8
1.3. Eser Element Analizleri ve Zenginleştirme Yöntemleri	9
1.3.1. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyonu.....	10
1.3.2. İyon Değiştirme Yöntemi.....	11
1.3.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	11
1.3.4. Birlikte Çöktürme.....	12
1.3.5. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE).....	13
1.3.5.1. Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri	16
1.4. Zenginleştirme Yönteminde Sınırlamalar	17
1.5. Adsorpsiyon	17
1.5.1. Aktif Karbon	19
1.5.2. Amberlite XAD Reçineleri	19
1.5.3. Odun Talaşı.....	20
1.6. Eser Element Analizinde Kullanılan Yöntemler.....	20

1.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	20
1.6.1.1. Analitik Değerlendirme Ölçütleri	22
1.6.1.2. FAAS ile Elementlerin Analiz Yöntemleri	22
1.7. Cd(II) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonuna İlişkin Literatür Bilgisi	24
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
2.1. Materyal ve Metot	28
2.1.1. Adsorbanın Hazırlanması	28
2.1.2. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	28
2.1.3. Adsorbanın Karakterizasyonu	29
2.1.4. Model Çalışma	30
2.1.5. Çevresel Numunelerin Hazırlanması	30
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
3.1. Karakterizasyon Sonuçları	32
3.2. Geri Kazanım Üzerine Sulu Çözelti pH'ının Etkisi	33
3.3. Desorpsiyon Çözeltisinin Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi	35
3.3.1. DÇA Miktarının Cd(II) İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Etkisi	37
3.3.2. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi	38
3.4. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Üzerine Denge Süresinin Etkisi	39
3.4.1. Adsorpsiyon Kinetiği	41
3.4.2. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi	44
3.4.3. Adsorpsiyon İzotermi	45
3.5. Cd(II) İyonlarının Geri Kazanımına Yabancı İyonların Etkisi	49
3.5.1. Geliştirilen Metodun Analitik Ölçütleri	50
3.5.2. Metot Validasyonu ve Gerçek Numune Uygulamaları	50
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
KAYNAKÇA	55
ÖZGEÇMİŞ	68

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L ⁻¹ , desorpsiyon çözeltisi hacmi: 5.0 mL, adsorpsiyon denge süresi: 60 dakika, desorpsiyon denge süresi: 15 dakika).....	35
Tablo 2. Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyonunu için kinetik parametreler	44
Tablo 3. Adsorpsiyon izoterm parametreleri	48
Tablo 4.Cd (II) iyonlarının FAAS ile tayininden önce uygulanan literatürde bulunan SPE yöntemlerinin karşılaştırılması	49
Tablo 5.Yabancı iyonların Cd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L ⁻¹ , desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.5 M HNO ₃ , adsorpsiyon denge süresi: 60 dakika, desorpsiyon denge süresi: 15 dakika, pH:7.0).....	50
Tablo 6.Su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma testleri (Numune hacmi: 50 mL, eluent hacmi: 5.0 mL).....	51
Tablo 7.Katı numune matriksine analit ekleme/geri kazanma testleri (Eluent hacmi: 5.0 mL).....	51
Tablo 8.Su ve gıda numunelerindeki Cd(II) seviyeleri (Su numuneleri: 500 mL, katı numune: 0.75 g, eluent hacmi: 5.0 mL)	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Matriks katı faz dispersiyonu (MSPD)	15
Şekil 2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre'nin başlıca kısımları	21
Şekil 3. Kalibrasyon grafiği	23
Şekil 4. Standart ekleme grafiği	24
Şekil 5. DÇA için pH_{pzc} grafiği	32
Şekil 6. DÇA için FTIR spektrumu	33
Şekil 7. Cd (II) iyonlarının geri kazanımı üzerine sulu çözelti pH değerinin etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L^{-1} , desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: $5.0 \text{ mL } 0.5 \text{ M HNO}_3$, adsorpsiyon denge süresi: 60 dakika, desorpsiyon denge süresi: 15 dakika)	34
Şekil 8. Desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L^{-1} , desorpsiyon çözeltisi hacmi: 5.0 mL , adsorpsiyon denge süresi: 60 dakika, desorpsiyon denge süresi: 15 dakika)	36
Şekil 9. Cd (II) iyonlarının geri kazanımı üzerine 0.5 M HNO_3 çözeltisinin hacminin etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L^{-1} , pH: 7.0)	37
Şekil 10. DÇA miktarının Cd (II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: $5.0 \text{ mL } 0.5 \text{ M HNO}_3$, adsorpsiyon denge süresi: 60 dakika, desorpsiyon denge süresi: 15 dakika, pH:7.0)	37
Şekil 11. Cd (II) iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: $5.0 \text{ mL } 0.5 \text{ M HNO}_3$, pH:7.0)	39
Şekil 12. Cd (II) iyonlarının farklı derişimlerdeki adsorpsiyonu üzerine denge süresinin etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L^{-1} , pH:7.0)	40
Şekil 13. Desorpsiyon denge süresinin Cd (II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: $5.0 \text{ mL } 0.5 \text{ M HNO}_3$, pH:7.0)	41
Şekil 14. (a) Birinci mertebeden kinetik model (b) İkinci mertebeden kinetik model (c) Parçacık içi difüzyon modeli	43
Şekil 15. Cd (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L^{-1} , denge süresi: 60 dakika, pH:7.0) ...	45
Şekil 16. (a) Langmuir izoterm modeli (b) Freundlich izoterm modeli (c) D-R izoterm modeli	48

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
AC	: Aktif Karbon
AFS	: Atomik Floresans Spektrometrisi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BSS	: Bağıl Standart Sapma
DÇA	: Demlenmiş Çay Atığı
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EDX	: Enerji Dağıtıcı X- ışını Spektrometrisi
ETAAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FTIR	: Fourier Transform-İnfrared Spektroskopisi
GS	: Gözlenebilme Sınırı
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MEPS	: Paketlenmiş Sorbent ile Mikro Ekstraksiyon
MDSPE	: Manyetik Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu
MSPE	: Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu
MSPD	: Matrikskatı Faz Dispersiyonu
ppb	: Milyarda kısım
ppm	: Milyonda kısım
SBSE	: Karıştırma Çubuğu Sorptif Ekstraksiyonu
SD	: Standart Sapma
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UV-Vis	: Ultraviole Görünür Bölge
XRD	: X Işınları Kırınımı
ZF	: Zenginleştirme Faktörü

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş ve Çalışmanın Önemi

Çeşitli endüstriyel, tarımsal ve teknolojik faaliyetler sonucunda çevredeki eser ağır metallerin derişimlerinde meydana gelen kaçınılmaz artış, bu metallerin canlı organizmalar üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle son yıllarda daha fazla dikkat çekmiştir. Yoğunluğu 5g/cm^3 'den daha büyük olan ağır metallerin pek çoğu düşük seviyelerde bulunması halinde bile toksik etki göstermektedir (Briffa vd., 2020). Bu nedenle çevresel numunelerde eser ağır metal analizlerinin doğru ve güvenilir bir şekilde yapılarak değişik alanlarda etkilerinin araştırılması büyük önem kazanmıştır. Demir, bakır, mangan ve selenyum gibi bazı eser elementlerin canlı organizmalarda önemli fonksiyonları olduğu bilinmektedir. Bunların birçoğu enzimlerin önemli bir kısmını oluştururlar. İnsan vücudunda eser seviyede bulunan bu elementlerin miktarı yaklaşık olarak 10 grama kadar ulaşabilir. Enzimler metabolik faaliyetlerde tekrar tekrar kullanılabilirler için bu elementlerin hücrelerde etkinlikleri çok düşük derişimlerde olsa bile devam eder. Bu tür esansiyel eser elementler, protein ve nükleik asitlerin sentezinde de görev alırlar. Canlılar için hayati öneme sahip olan eser elementler tolere edilebilir sınırdan daha fazla miktarda alındığı takdirde organizma üzerinde toksik etki gösterebilirler. Buna rağmen kurşun ve kadmiyum gibi eser ağır metallerin canlı organizmada hiçbir fonksiyonu olmayıp, enzimlerin biyolojik işlevlerinin inhibisyonuna hatta yok olmasına neden olurlar ayrıca sinir, üreme ve dolaşım sistemlerinde ciddi hasarlara neden oldukları için çok düşük seviyelerde bile zararlı etkileri olan ağır metaller arasındadır (Foley vd., 2021). Ayrıca insan vücudunda bu tür metallerin birikmesi beyin fonksiyonlarını bozabilir ve kanser hastalıklarını tetikleyebilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO)-Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından sebzelerde belirlenen maksimum izin verilen Cd(II) seviyesi 0.10 mg kg^{-1} iken, WHO tarafından önerilen içme suyunda bulunabilecek Cd(II) seviyesi 0.01 mg L^{-1} 'dir (Bigdeli ve Seilsepour, 2008; Behbahani vd., 2013). Bu nedenle, hem su hem de gıda numunelerindeki toksik metal iyonları seviyelerinin doğru ve hassas olarak belirlenmesi önem arz etmektedir.

UV-Görünür bölge spektrofotometri (UV-Vis), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrofotometri (ICP-MS), elektroanalitik yöntemler ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometri (FAAS) veya grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometrisi

(GFAAS) olmak üzere çok sayıda analitik teknik, eser ağır metal seviyelerinin rutin tespitinde kullanılmaktadır. Analiz edilecek ağır metal iyonlarıyla birlikte bulunabilecek çok sayıda katyon ve anyonun oluşturduğu karmaşık matris ve bahsi geçen enstrümantal tekniklerin tayin limitinden daha düşük ağır metal derişimleri, doğru ve hassas analizleri kısıtlamaktadır (Gouda, 2014). Bu sorunların üstesinden gelebilmek için analizden önce katı faz ekstraksiyonu (Kobylinska vd., 2020), birlikte çöktürme (Duran vd., 2014), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Duran vd., 2012), sıvı-sıvı ekstraksiyonu (Farajvand vd., 2019) ve membran filtrasyonu (Soylak vd., 2004) gibi uygun bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi uygulanmaktadır. Böylece analit sinyali artırılmakta ve bulundukları matriksin bozucu etkileri giderilmektedir. Bu yöntemler arasından katı faz ekstraksiyonu (SPE); basit ve hızlı uygulanabilirliği, proseste daha az organik çözücü kullanılması, düşük maliyetli ve etkili adsorbanların geliştirilmesine olanak sağlaması ve yüksek zenginleştirme faktörleri elde edilmesi açısından öne çıkmaktadır. Bu yönüyle çevresel numunelerde son derece düşük seviyede bulunan ağır metal iyon seviyelerinin tespit edilmesi amacıyla uygulanan çok yönlü ve verimli bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Zhao vd., 2021). SPE yönteminin performansı ise büyük ölçüde seçilen adsorbanın özelliğine bağlıdır. Bu amaçla daha önceki araştırmacılar tarafından palmiye atıkları (Alomar vd., 2021), dimerkaptosüksinik asit ile modifiye edilmiş polistiren kolon (Haseen vd., 2021), Fe_3O_4 - MoS_2 -chitosan nanokompozit (Khah vd., 2021), iyon baskılı polimerler (Yang vd., 2020), yumurta kabuğu (Khaleel vd., 2018) ve nişasta kaplı titanyum dioksit nanopartikülleri (Baysal vd., 2018) gibi adsorbanlar SPE yönteminde kullanılmıştır.

Bu çalışmada, gıda ve su numunelerinden Cd(II) iyonlarının FAAS ile tayinlerinden önce geliştirilen SPE yönteminde yeni ve etkili bir adsorban olarak literatürde ilk defa demlenmiş çay atığı (DÇA) kullanılmıştır. DÇA çeşitli yöntemlerle karakterize edildikten sonra Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyon verimlerini etkileyen önemli deneysel değişkenler değerlendirilmiş ve kantitatif geri kazanım değerleri elde etmek için şartlar optimize edilmiştir. Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi ve adsorpsiyon hızının yorumlanması için deneysel verilere çeşitli kinetik ve izoterm modelleri uygulanmıştır. Metot validasyonu yapıldıktan sonra geliştirilen yöntem çeşitli su ve gıda numunelerinden Cd(II) iyonlarının tayininden önce başarı ile uygulanmıştır. Böylece bu çalışma ile Cd(II) iyonlarının karmaşık matrikslerden tayini için geliştirilen hassas, etkili, ekonomik ve çevre dostu bir ayırma ve zenginleştirme tekniğinin literatüre kazandırıldığı düşünülmektedir.

1.2. Eser Ağır Elementlerin Önemi

Yer kabuğunda doğal olarak bulunan, bozunamayan ve yok edilemeyen ağır metaller çoğu düşük derişimlerde bile toksik etki gösterebilen elementlerdir (Duffus, 2002). Periyodik tabloda bulunan elementlerin 60'tan fazlası ağır metaldir. Teknolojik faaliyetlerin ve sanayileşmenin gelişmesi sonucunda ağır metallerin çevreye hızla yayılımı söz konusudur. Çeşitli nedenlerle çevreye etki eden bu tür metaller havaya, toprağa, yer altı suları ve içme sularına karışarak pek çok canlı türüne zarar vermektedir. Ağır metaller su kaynaklarına, endüstriyel atıklardan ya da asit yağmurlarının toprağın yapısındaki elementleri çözmesi neticesinde ulaşırlar. Sulara taşınan ağır metaller ortamda fazlaca bulunan karbonat, sülfat ve sülfür gibi iyonlarla çözünmeyen bileşikler oluştururlar. Böylece su tabanına çökerek bulundukları bölgede zenginleşirler (Ghosh vd., 2020).

Ağır metaller canlı vücuduna; beslenme, deri emilimi ve solunum yoluyla girebilir. Eser miktarda bile organizmaya girmeleri sonucunda metabolizmadan atılmaları çok uzun zaman aldığından zaman içerisinde organizmada birikerek tehlikeli dozlara ulaşırlar ve hücre içi metabolik süreçlerde olumsuz etkiler meydana getirirler (Prasad vd., 2020). Ağır metallerin vücutta oluşturacağı etkiler ağır metalin derişimine bağlı olmakla birlikte metal iyonunun kimyasal yapısına, çözünürlüğüne, kompleks oluşturma eğilimine, vücuda alınış şekline ve çevrede bulunma sıklığına bağlı olarak değişmektedir. Ağır metallerin toksik etkileri her metalin kimyasal özelliğine önemli oranda bağlı olarak değişmesine rağmen hepsinin ortak özelliği genellikle birden fazla organ ve sisteme etki etmeleridir (Qing vd., 2015). Ağır metaller insanlarda, ruhsal ve nörolojik etkilere bağlı olarak davranış bozukluklarına neden olmakta, sinir sistemine ve kemiklere zarar vermekte, önemli enzim gruplarının faaliyetlerini inhibe etmekte, kansere ve hatta ölümlere bile neden olmaktadır. Bu sebeple ağır metal içerikleri bakımından insanların sıklıkla tükettiği gıdaların kontrolü sürekli olarak yapılmalıdır (Jahandari, 2020; Adimalla, 2020). Ayrıca canlılar için büyük öneme sahip olan içme sularında kirleticilerin belirli seviyelerin üzerinde bulunması sağlık açısından ciddi sorunlar teşkil edeceğinden içme sularındaki limit değerleri bulunup, bu metallerin uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler uygulanmalıdır. Ağır metallerin çevresel örneklerdeki analizi; Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (Soylak ve Aydın, 2011), Atomik Floresans Spektrometrisi (Xue vd., 2012), Atomik Emisyon Spektrometrisi (Mitić vd., 2018), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (Ermolin vd., 2021), elektrokimyasal yöntemler ve X-Ray Floresans Spektrometrisi (Jaswal vd., 2019) gibi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilmektedir.

Eser terimi genellikle 10^{-2} - 10^{-6} aralığında bulunan analit seviyesini ifade ederken, ultra eser terimi 10^{-6} 'dan daha düşük derişimler için kullanılmaktadır. Eser element analizleri; mg L^{-1} (ppm), $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) veya daha düşük seviyedeki analit seviyelerinin tayini olarak tanımlanabilir. Atmosferde bulunan eser elementler girdikleri tepkimelerin sonucuna göre verdikleri zararlar açısından birinci derece kirleticiler olarak bilinmektedir ve bu sebeple eser element analizleri analitik kimyanın en önemli araştırma alanlarından biri haline gelmiştir. Canlı metabolizmasında belirli derişimlerde bulunması gereken elementler organizma için oldukça önemlidir. Enzim, vitamin ve hormonların yapısında bulunan bu tür eser elementlerin metabolizmada çeşitli işlevleri vardır (Vandecasteele ve Block, 1997). Ancak bazı elementler belirli bir derişimden sonra toksik etki göstererek canlı yaşamını ve gelişimini olumsuz şekilde etkileyip ciddi sorunlara neden olabilirler. Eser elementler; bakır, mangan, demir ve çinko gibi canlıların yaşamlarını devam ettirebilmeleri için ihtiyaç duyulan eser elementler (esansiyel) ve kurşun, civa ve arsenik gibi ihtiyaç duyulmayan elementler (esansiyel olmayan) olarak sınıflandırılmaktadır. Esansiyel eser elementlerin besin yoluyla düzenli olarak alınmaları gerekli olup, canlı organizmalarda çeşitli reaksiyonlara katılırlar. Ancak bu tür elementler düşük seviyelerde canlılar için gerekli olmasına rağmen eşik seviyesini aştıkları takdirde toksik etki meydana getirirler. Esansiyel olmayan eser elementlerin ise çok düşük derişimlerde bile alınması halinde organizmaya olumsuz etkileri bulunmaktadır (Uluözlü, 2010). Eser elementlerin canlılar ve çevre üzerindeki etkilerini değerlendirmek için örneklerdeki toplam element derişiminin bilinmesinin yanı sıra kimyasal türlerinin de belirlenmesi önemlidir. Çünkü elementlerin toksik etkileri kimyasal türleri ile yakından ilişkilidir. Bazı eser ağır metallerin çevreye ve insan sağlığına etkileri sonraki bölümlerde kısaca verilmektedir.

1.2.1. Kadmiyum

Kadmiyum doğada saf halde bulunmayan genellikle çinko, bakır ve kurşun eldesinde yan ürün olarak bulunan ve endüstriyel alanda kullanımı oldukça yaygın olan bir metaldir (Özkarakaşoğlu, 2006). Kadmiyum ilk defa 1817 yılında, Friedrich Stromeyer tarafından Almanya'da keşfedilmiştir. Atom numarası 48 olup, periyodik tabloda 2B grubunda yer almaktadır. Endüstriyel alanda ise nikel-kadmiyum pillerinde, elektrolizle kaplamada, plastik endüstrisinde, boyamacılıkta ve cam yapımında kullanılır. Ziraat alanında kullanılan bazı gübrelerin yapısında bulunmaktadır. Kadmiyumun birçok sanayi alanında kullanılması nedeniyle hava, su ve toprak yoluyla besin maddelerine kolaylıkla geçtiği gözlenmiştir. Oldukça zehirli bir metal olması

nedeniyle, havada düşük seviyede bulunması halinde bile yaşamı tehdit edici etkiler açığa çıkarır. Kadmiyum metalinin, erime noktasının altında bile uçucu özellik göstermesi ve oksitlenmesi kolay olduğundan açığa çıkan kadmiyum oksit dumanı nedeniyle tehlike oluşturur. Kadmiyum canlı organizmalara solunum ve beslenme yoluyla girer ancak beslenme yolu ile alınan kadmiyum miktarı daha azdır. Hayvansal gıdalardan karaciğer ve böbreklerde kadmiyum oranı zengindir. Kadmiyum kirliliğinin olduğu ortamda yetişen bitkilerle beslenen hayvanlardan üretilen hayvansal gıdalar ve içme sularına karışan sanayi atıkları sonucunda insanlara ulaşır. Kadmiyumun suda çözünme özelliği diğer pek çok ağır metalden daha yüksektir. Böylece içme suları kolaylıkla kadmiyum tarafından kirlenmektedir. Organizma kadmiyumu kalsiyum olarak algılar ve bu durum kemiklerin kalsiyum eksikliğinden dolayı zayıflamasına ve hatta kırılmasına neden olur.

Sigara kullanımı insanlarda kadmiyum birikiminin en önemli sebebi olmakla birlikte, rafine edilmiş gıdalar, çay, kahve, gübre kullanımı, endüstriyel üretim sonucu açığa çıkan baca gazları, kadmiyum sülfür ve çinko üreten tesisler de önemli kadmiyum kaynakları arasındadır (Abeywickrama ve Wansapala, 2019; Herschy, 2012). Dünya Sağlık Örgütü verilerine göre 60 kg'lık bir kişi için haftalık 0.4 ile 0.5 mg kadmiyumun tolere edilebilir olduğu belirtilmiştir. Kadmiyumun insanlardaki yarılanma ömrü ortalama 16-33 yıl olarak belirtilmiş olup, vücutta birikim yapması nedeniyle sağlık üzerine olumsuz etkileri zaman içerisinde gözlenmektedir (Özkarakaşoğlu, 2006). Ayrıca kadmiyum kaplı eşyalardan vücuda geçen kadmiyumun mide rahatsızlıklarına neden olduğu bilinmektedir. Alkali akümülatör üretimi yapan fabrikalarda ve bakır-kadmiyum alaşımı yapılan yerlerde çalışan insanlarda devamlı kadmiyumlu buhara maruz kalınması sonucunda akciğer enfizemi oluşur. Bu yüzden bu meslek grubunda çalışan insanlarda meslek hastalığı olarak bilinen kadmiyumun zararlı etkileri görülmektedir.

Kadmiyum, toprağa insan faaliyetleri, endüstriyel nedenler ya da gübre uygulamaları sonucu ulaşmaktadır. Fosforlu gübre ve arıtma çamuru kullanımının yaygınlaşması sonucunda son yıllarda dünya çapında topraklarda kadmiyum içeriğinde önemli ölçüde artış meydana gelmiştir. İnsan sağlığı ve çevre üzerine olumsuz etkilerinden dolayı çevresel numunelerde bulunan kadmiyum doğru ve hassas bir şekilde tayin edilmesi son derece önemlidir (Abougabal vd., 2020).

1.2.2. Bakır

Periyodik tabloda 1B grubunda yer alan ve biyolojik sistemlerde hem 1+ hem de 2+ oksidasyon basamağında bulunan bakır, canlılar için yaşamsal önemi olan belli derişim seviyelerinde canlı metabolizmasına alınması gereken eser elementlerden biridir. İnsan metabolizmasının günlük bakır ihtiyacı 1.5-3 mg aralığındadır. Bakır gıdalarda ve içme sularında yaygın olarak bulunduğundan vücudumuzda emilimi belirli bir düzen içerisinde gerçekleşir. Belli bir değere kadar insan metabolizması için gerekli olmasına rağmen bu değerin üzerinde olması halinde çeşitli sağlık problemlerine yol açabilir. Vücutta fazla miktarda bulunduğunda Wilson hastalığı görülmektedir. Uzun süreli solunuma maruz kalınması durumunda ise birçok dokunun zarar görmesine, karaciğer hasarlarına ve hatta ölüme neden olabilmektedir. Bakır eksikliği durumunda ise demir absorpsiyonu zayıflayarak anemi hastalığı meydana gelir (Stern vd., 2007). Atmosfere salınan bakır çoğunlukla insan faaliyetleri sonucunda yayılmaktadır ve bu yayılımın yıllık olarak 22 000 ton olduğu bilinmektedir. Madencilik sektörünün bu yayılımda etkisi oldukça fazladır. Endüstriyel alanda alüminyum ve demirden sonra en yaygın kullanılan üçüncü metal olan bakır elementinin en önemli özelliği elektriği çok iyi ileten bir metal olmasıdır.

1.2.3. Kurşun

Kurşun, yerkabuğunda sülfür mineralleri halinde bulunup, ileri derecede toksik etki gösteren bir ağır metaldir. Endüstriyel alanda en fazla akü üretiminde kullanılan kurşun korozyona dayanıklı olması nedeniyle; aşındırıcı sıvıların depolama işlemlerinde, kaplamacılıkta, tel ve levha imalatında, kablo, alaşım ve boya sanayisi olmak üzere oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır. Elementlerin çoğu doğada bileşikleri halinde bulunurken kurşun saf metalik halde bulunur. Zayıf iletken olan kurşun parlak, mavimsi, beyaz bir metal olup, yumuşak ve dövülebilir yapıdadır.

Kurşun organizma tarafından kolaylıkla adsorbe olduğundan 10-20 g aralığında vücuda alınımı ölümlere neden olmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü verilerine göre ikinci sınıf kanserojen madde sınıfında yer almaktadır (Goldscmidt, 1958). Çok düşük seviyelerde bile kana karışması halinde kemik ve dişlere kolaylıkla dağılarak toksik etki göstermektedir. İnsan kanındaki kurşun seviyesi bulunduğu ortamdaki kurşun derişimi ve yaşadığı çevreyle yakından ilgilidir. Kurşun zehirlenmesine uğrayan kişilerde alyuvarların sentezi azalır. Ayrıca yüksek dozda kurşuna maruz kalınması sinir ve kan hücrelerine olumsuz etkiler oluşturduğu gibi anemi, felç, körlük, kısırlık, hafıza kaybı, karaciğer, böbrek ve kalp sorunları da meydana getirmektedir (Mushak, 2011).

Atmosferde bulunan kurşunun yağışlarla, yer altı ve yüzey suları ile toprağa karışması durumunda toprakta yetişen besinlere buluşarak canlılar için ciddi tehlikeler oluşturur. Bitkilerde oluşan kurşun kirlenmesi, atmosferde bulunan kurşun miktarı, yola olan yakınlık ve trafik yoğunluğu gibi etkilere kaynaklanmaktadır. Bu nedenle sanayi bölgelerinde kurşun seviyeleri yüksek orandadır.

1.2.4. Krom

Krom, doğada çoğunlukla 3+ ve 6+ yükseltgenme basamağında bulunur. Kanserojen etkiye neden olan Cr(VI); ağaçların, fosil yakıtların yanması ve krom içeren minerallerin oksidasyonu sonucunda oluşur. Hücre zarından kolaylıkla geçen Cr(VI)'nın DNA ile bağlandığı kabul edildiğinden dolayı DNA'nın onarımını ve duplikasyonunu değiştirecek etkiye sahiptir. Hatta yüksek dozda Cr(VI) bileşiklerine maruz kalınmasının ölümle sonuçlandığı bilinmektedir. Hücre zarından kolaylıkla geçemeyen Cr(III), Cr(VI)'ya oranla daha az zararlı etkiye sahiptir. Ayrıca Cr(III), belli seviyelerde canlı metabolizması için gerekli olan bir eser elementtir (Ceballos vd., 2021).

Krom günümüzde genellikle alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kauçuk, çimento, boya, kağıt ve farklı malzemeler için pigment olarak yararlanılmaktadır. Demir ve çelik gibi metallerin yüzeyleri krom ile kaplanarak dayanıklılığı artırılır. Ayrıca seramik sırlarında ve cam yapımında pigment verme amacıyla ve yiyeceklerin muhafaza işlemlerinde kullanılır (Erdal ve Yazıcıoğlu, 1999).

1.2.5. Çinko

Çinko yer kabuğunda yaygın olarak bulunan bir element olup, bileşiklerinde +2 değerlik alır ve oluşturduğu bileşiklerinde iyonik bağ yapar. Çinko metal, kaynama sıcaklığının düşük olmasından dolayı metal üretiminde önemli rol oynar. Sağlıklı bir insan vücudunda bulunması gereken ortalama çinko miktarı 2-3 gram aralığındadır. Canlılar için önemli olan birçok metabolik faaliyette rol alan çinko, başlıca protein üretiminde görev alır ve bağışıklık sisteminin dengelenmesini sağlar. Fakat belirli derişimin üzerinde olması durumunda vücuttaki demir ve bakır gibi elementlerin ayrıca enzimlerin miktarını düşürerek bağışıklık sisteminin zayıflamasına neden olur.

Çinko, insan ve hayvan metabolizması için esansiyel bir element olmakla birlikte bitkilerde de önemli fonksiyonları bulunmaktadır. Bitkilerde fotosentez, solunum, protein ve karbonhidrat sentezinde rol oynayarak üretilen ürün miktarı ve kalitesinin üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Çinko; asit yağmurlarıyla, kanalizasyon suları ile

ve endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık sularla toprağa ulaşır ve çinko toksisitesine neden olarak bitkilerin klorofil sentezinin azalmasına neden olur. Ortamda aşırı miktarda bulunan çinko, bitkide yeterli miktarda demir bulunsa bile bitkinin bundan yararlanmasını engeller ve klorofilin merkezinde bulunan magnezyumun yerine geçebilir (Dehghani vd., 2021).

Endüstriyel anlamda da çinko önemli bir element olup metal kaplamada, alaşım oluşturmada, mürekkep, kozmetik, lastik, boya ve madencilik faaliyetlerinde çok geniş kullanım alanları vardır.

1.2.6. Nikel

Toprakta eser element olarak bulunan nikelin ortalama miktarı %0.008 olup toplam rezervinin ise yaklaşık olarak 13×10^7 ton olduğu bilinmektedir (Habashi, 1997). Nikel; alaşım ve paslanmaz çelik imalatında, elektrikli cihazların yapımında, taşıtların korozyona maruz kalan parçalarının üretiminde, kaplamacılıkta, kimya ve petrol sanayisinde ve pek çok mutfak aletinin üretiminde kullanılmaktadır. Nikel, belirli derişim seviyesinde vücut için gerekli olmasına rağmen aşırı doza maruz kalınması halinde sağlık için ciddi sorunların oluşmasına neden olmaktadır. İnsanlar, içme suları, çeşitli gıdalar ve solunum yoluyla nikel maruz kalabilmektedirler. Ayrıca bitkilerin nikel metalini depolamasıyla sebzelerden de nikel alınımı söz konusudur. Sigara içen insanların akciğerlerinde yüksek oranda nikel varlığı da yapılan araştırmalarda tespit edilmiştir. Fazla miktarda nikel metalinin vücuda girmesiyle akciğer, gırtlak kanseri ve solunum rahatsızlıkları meydana gelmektedir. Ayrıca ‘nikel kasıntısı’ olarak bilinen deri rahatsızlıklarının oluşması da söz konusudur (Genchi vd., 2020). İnsan faaliyetleri sonucunda oluşan nikel kirliliği çoğunlukla metal madenciliği, fosilli yakıtların kullanımı, nikel kaplama ve alaşım üretimi ile meydana gelmektedir. Ayrıca nikel-kadmiyum akü alanları, lağım boşaltım alanları ve kömür külü imha bölgeleri de yoğun olarak nikel içermektedir (Özer, 2007).

1.2.7. Demir

Yer kabuğunda en çok bulunan metallere biri olan demirin kullanımı oldukça yaygındır. Fiyatının ucuz olması ve dayanıklı olmasından dolayı demir, inşaat ve otomotiv sektörlerinde ve gemi gövdesi yapımında sıklıkla kullanılmaktadır. İnsan vücudunda olması gereken ortalama demir miktarı 3-5 g aralığındadır. İnsanlarda demir eksikliği de, demir fazlalığı da çeşitli sorunların oluşmasına neden olur. İnsan için toksik etki yapan doz miktarı vücut ağırlığı başına ortalama 200-250 mg demir olarak

açıklanmıştır (Akın, 2004). Vücuda gereğinden fazla demir alınması kalp krizi riskinin oluşmasına ve karaciğer rahatsızlıklarına neden olur. Ayrıca büyüme hormonu eksikliğine neden olarak büyümenin gerçekleşmesine engel olur. Kemiklerde ise fazla demir birikimi kalsiyum ve fosfor dengesini bozarak kas ağrıları ve krampların oluşmasını tetikler (Pietrangelo, 2007). Demir eksikliğinde ise anemi, yorgunluk ve dilde çatlama gibi rahatsızlıklar oluşur.

1.3. Eser Element Analizleri ve Zenginleştirme Yöntemleri

Teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesi ve endüstriyel faaliyetlerin artmasına paralel olarak eser elementlerin kullanımı da her alanda hızla artmış ve bu artış yaşanan çevre ve canlılar üzerinde olumsuz etkilere neden olmuştur. Bu nedenle eser element analizlerinin doğru, güvenilir ve hassas bir şekilde yapılması hem Kimya hem de diğer pek çok bilim alanında önem kazanmıştır. Eser element analizlerinde düşük miktarda bulunan analit, büyük miktarda ve çoğunlukla karmaşık bileşenlerden oluşan matrikste tayin edilir. Ortamın bozucu etkileri analizi olumsuz yönde etkileyerek örnek hazırlama aşamasında çeşitli sorunlar ortaya çıkar ve bu sorunlar yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınmasını önler. Enstrümantal tekniklerle analiz aşamasından önce uygun bir ayırma zenginleştirme yöntemi uygulanarak analit daha saf bir matrikse alınır ve derişimi artırılarak anlamlı sinyaller elde edilmesi sağlanır (Aydın, 2008; Divrikli, 1997; Erdoğan, 2005; Narin, 1996; Sungur Çay, 2006). Zenginleştirme yöntemlerinin uygulanmasıyla;

- Tayini yapılacak eser elementin derişimi artırıldığından yöntemin tayin kapasitesinin artması sağlanır.
- Analit, bileşimi bilinen bir ortama alındığından kalibrasyon standartları ile numune matriksinin benzetilmesi kolaylaşır.
- Uygun yöntemin uygulanmasıyla matriksin bozucu etkileri giderilip uygun ortam ile yer değiştirmesi sağlandığı için zemin girişimi azalır.
- Seçimliliğin artması sağlanır (Yebra-Biurrun vd.,1995).

Literatürde oldukça fazla sayıda ayırma ve zenginleştirme yöntemi mevcuttur. Uygun yöntemi seçerken; yöntem uygulandıktan sonra analit tayininde kullanılacak olan enstrümantal teknik, tayini yapılacak olan analit sayısı, numunede bulunan eser elementin gözlenebilme sınırı, yöntemin analit iyonlarının geri kazanımındaki etkinliği, zenginleştirme faktörü, numune büyüklüğü ve sayısı, zaman, maliyet ve laboratuvar şartları gibi hususları gözünde bulundurmak gerekir (Türker, 2009).

Zenginleştirme yöntemlerinin veriminin ve uygulanabilirliğinin değerlendirilmesinde, geri kazanım verimi dikkate alınmaktadır. Geri kazanım verimi Eşitlik 1 dikkate alınarak hesaplanır;

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (1)$$

Eşitlikte Q ; zenginleştirme sonrası eser element derişimi ve Q_0 ; zenginleştirmeden önceki eser element derişimini ifade eder. Kantitatif geri kazanım elde edilmesi için geri kazanım veriminin %95-%105 aralığında olması gerekmektedir.

Eser elementlerin bulundukları karmaşık matriksten ayrılmaları ve zenginleştirilmeleri amacıyla; sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değiştirme, birlikte çöktürme ve katı faz ekstraksiyonu son yıllarda yaygın olarak uygulanan yöntemler arasındadır.

1.3.1. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyonu

Basit ve hızlı olması açısından geniş uygulama alanına sahip olan sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde; biri çoğunlukla su, diğeri ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücü olmak üzere iki ayrı faz kullanılır. Sulu fazda bulunan analit iyonları şelatları ya da iyon çifti kompleksleri halinde organik faza alınır. Şelat sistemleri kararlı olmaları sebebiyle daha çok tercih edilir.

Eser elementlerin şelat ekstraksiyonunda; uygun sulu çözelti pH değerlerinde analit iyonlarının şelatları oluşturularak düşük hacimdeki organik faz içerisine ekstrakte edilir. Böylece derişimi artırılan analit iyonları tekrar sulu faza alınarak uygun enstrümantal tekniklerle tayinleri yapılır. Şelat ekstraksiyonunda en önemli aşama örneğin içerdiği elementlere uygun çözücünün seçilmesi olup, reaktifin istenilen elementlerle şelat oluşturmasıdır (Mane vd., 2016).

İyon çifti ekstraksiyonunda çoğunlukla organik kompleksler kullanılır ve anyonik komplekslerle H_3O^+ iyonu arasında gerçekleşirler. İyon çiftleri nötr yapıları olup, kuvvetli elektrolitler varlığında meydana gelir.

Dağılma katsayısı, birbiri içerisinde çözünmeyen iki çözücü arasında dağılımı belirleyen denge sabitidir. Organik bir çözünenin (X) sulu çözeltisi, organik bir çözücü ile çalkalandığında denge meydana gelir ve Eşitlik 2 ile açıklanır (Bulut, 2009).



Eşitlikte alt indis olarak belirtilen (org) ve (suda) sırasıyla organik ve sulu fazı ifade etmektedir. Her iki fazda bulunan X maddesinin oranı sabit kabul edilip bu oran X'in toplam miktarından bağımsız olarak hesaplanır. Herhangi bir sıcaklık için bağıntı Eşitlik 3 yardımı ile yazılır (Işıldar, 1992).

$$K_d = (X)_{org} / (X)_{suda} \quad (3)$$

Eşitlikte K_d denge sabiti olup dağılma katsayısını ifade eder. Bir analitin dağılma oranını ifade eden D değeri, analitin birbiri ile karışmayan iki çözücündeki analitik derişim oranını ifade eder (Hazer, 2003).

1.3.2. İyon Değişirme Yöntemi

Katı maddenin yüzeyinde yer alan çeşitli iyonların çözelti ortamında bulunan aynı yükteki iyonlarla yer değiştirmesi prensibine dayanan kimyasal bir yöntemdir. Organik veya inorganik karakterde olan, doğal veya yapay olarak elde edilen iyon değiştiriciler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük yapıli moleküllelerdir. Kil ve zeolitler bilinen en eski, inorganik karakterde iyon değiştiricilerdir. Organik karakterli iyon değiştiriciler; yapısında $-NR^+$, $-NR_2$, $-NHR$ ve $-NH_2$ gibi gruplar bulunduran anyonik iyon değiştiriciler ve yapısında $-SO_3H$, $-OH$ ve $-COOH$ gibi fonksiyonel grupları bulunduran katyonik iyon değiştiriciler olmak üzere iki gruba ayrılır. İyon değiştirici reçinelerin seçiminde; yapısında bulunan fonksiyonel grupların seçiciliğı, iyon değiştirme hızı, uygun desorpsiyon çözeltisi kullanımıyla rejenere edilebilmesi ve yer değiştirme kapasitesine dikkat edilmesi gerekmektedir (Yalçın ve Apak, 2004). İyon değiştirme yöntemi genellikle kolon tekniğıyle gerçekleştirilir ve amaca uygun tercih edilen reçine kolona doldurularak analit iyonlarını içeren çözelti kolondan geçirilir. Çözeltideki analit iyonları kolondan geçirildiğinde temas ettikleri reçinenin yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla yer değiştirilmesi sağlanır. Böylece reçineye adsorbe olan metal iyonları uygun bir çözelti ile desorbe edilerek analit iyonlarının analizi yapılır (Hussain ve Ali, 2021).

1.3.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) katyonik, anyonik ya da non-iyonik yapıda bulunan yüzey aktif maddelerin varlığında oluşturulan misel ortamında eser elementlerin ve hatta bazı organik yapıli türlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde yaygın olarak uygulanan düşük maliyetli, basit ve hızlı bir yöntemdir. Yöntemin

prensibi, yüzey aktif maddelerin sulu ortamda misel oluşturup bulutlanma noktası sıcaklığına kadar ısıtıldığında bulanıklık meydana getirmesine dayanır (Zheng ve Huang, 2014). Düşük hacme sahip yüzey aktif maddece zengin faz ve büyük hacimli sulu faz olmak üzere iki faz meydana gelir. Sulu çözelti içerisinde bulunan tayini yapılacak eser elementler uygun bir kompleksleştirici ajan ile kompleks oluşturduktan sonra yüzey aktif maddece zengin faza tutunur. Böylece, tayin edilecek madde küçük hacme deriştirilmiş olur. Sulu faz uzaklaştırılıp, yüzey aktif maddece zengin faz uygun bir çözücü ile çözünerek eser elementlerin tayini yapılır. Diğer ayırma ve zenginleştirme yöntemlerine kıyasla CPE’de elde edilen zenginleştirme faktörleri nispeten daha düşüktür, bu dezavantaj çevresel numunelerde çok düşük derişimlerde bulunan analit iyonlarının hassas şekilde tayinini sınırlamaktadır. Ayrıca sulu çözeltiden analit iyonlarının hapsedildiği yüzey aktif maddece zengin faz organik çözücü yardımıyla çözülerek analiz yapılmaktadır. Bu aşamada organik çözücünden kaynaklanan girişim etkisi de söz konusu olabilir.

1.3.4. Birlikte Çöktürme

Birlikte çöktürme, sulu çözeltide normalde çözünen maddelerin, bir çökelek oluşumu esnasında, çeşitli mekanizmalarla oluşan çökeleğe tutunup, çökelek ile birlikte çökmesi şeklinde ifade edilir. Yöntemde çözeltide bulunan eser elementler, çok düşük miktarda oluşan organik ya da inorganik karaktere sahip taşıyıcı çökelek üzerine; yüzey adsorpsiyonu, hapsetme, mekanik sürüklenme ve karışık kristal oluşumu gibi mekanizmalar sonucu toplanmaktadır. Yüzey adsorpsiyonu, oluşan toplayıcı çökeleğin elektriksel yüke sahip olduğu durumlarda çözeltide bulunan zıt yüklü iyonların çökelek yüzeyine tutunmasıyla gerçekleşir. Karışık kristal oluşumu aşamasında ana çökeleğin oluşmasıyla yapısında var olan anyon veya katyonların çözeltide bulunan eser elementler ile yer değiştirmesi meydana gelir. Ancak yer değiştirmenin meydana gelebilmesi için yer değiştiren iyonların hem yükleri aynı olmalı hem de çap olarak birbirine yakın olması gereklidir. Hapsetme olayında ise çökelek büyümesi esnasında ya da küçük tanecikli çökeleklerin üst üste birikmesiyle yüzeylerine tutunan ya da arada kalan iyonların çökelek içerisine hapsolması ile oluşur (Duran vd., 2015).

Yöntemde inorganik çöktürücü olarak; hidroksitler, sülfürler ve oksitler, organik toplayıcılar olarak; bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligandlar kullanılmaktadır. Sulu çözeltide çok düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin geleneksel çöktürme yöntemiyle kantitatif olarak tayin edilme imkanı yoktur. Ancak birlikte çöktürmeyle oluşan çökelek uygun bir çözücüde çözüldükten sonra analit iyonları daha düşük bir

hacme alınarak deriştirilir ve kantitatif tayinleri yapılır. Yöntemde analit iyonları grup halinde veya spesifik olarak çöktürülebilir. Deneysel şartların özellikle pH değerin değıştirilmesiyle seçimlilik sağlanır (Divrikli, 2002). Birlikte çöktürme olayı saf bir çökelek elde edilmesi gerektiğinde istenilmeyen bir durumdur. Çünkü oluşan çökelek ortamda bulunan türler tarafından kirlenmektedir. Ancak eser elementlerin karmaşık matrikslerden ayrılması ve zenginleştirilmesinde tercih edilen basit ve hızlı bir yöntemdir.

1.3.5. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yönteminde çözücü ihtiyacının fazla olması ve kullanılan çözücünün de yeteri kadar uzaklaştırılamaması, uygulamaların uzun zaman alması ve maliyetin yüksek olması nedeniyle bu yöntem alternatif olarak SPE tekniğı geliştirilmiştir (Pichon, 2000). SPE yönteminde fazlardan biri katı diğeri ise sıvı olup, çözelti içerisinde bulunan eser ağır metal iyonlarının adsorban olarak bilinen katı faza tutunması ile ayırma ve zenginleştirme sağlanır. Tayini yapılacak olan maddelerin adsorban yapısında bulunan fonksiyonel gruplarla etkileşimi prensibine dayanan adsorpsiyona dayalı SPE tekniğı düşük maliyetli, hızlı ve kolay olması açısından en yaygın tercih edilen kimyasal reaktif kullanımının oldukça az olduğı çevre dostu yöntemler arasındadır (Ozdes ve Duran, 2014).

Bir katı ya da sıvının ara yüzeyindeki derişim miktarının değışmesi adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon işleminde en yaygın kullanılan adsorban aktif karbon olmasına rağmen pahalı oluşu ve adsorplanan maddelerin çoğunlukla kemisorpsiyon mekanizmasıyla tutundukları için desorpsiyon işleminin zor olması nedeniyle alternatif maddelerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Adsorpsiyon verimi; adsorbanın yüzey alanına, adsorbatın kimyasal yapısına, çözelti içerisindeki derişimine, ortam pH değerine ve sıcaklığa bağılı olarak değışir. SPE tekniğinin verimi önemli ölçüde kullanılan adsorbanın özelliğine bağılıdır. Adsorban olarak çoğunlukla geniş yüzey alanına ve analit iyonlarıyla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplara sahip ucuz, bol bulunan ve etkili maddeler tercih edilmektedir. Bu özellikleri dışında; geniş bir pH aralığında çok sayıda analitin seçimli olarak ayrılmasını sağlaması, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması, rejenerasyonunun mümkün olması ve kinetik açıdan adsorpsiyon işleminin hızlı meydana gelmesine imkan sağlaması gibi özelliklere de sahip olması gerekir (Karatepe, 2006). Analit iyonlarını içeren çözelti adsorban madde içeren kolondan geçirildikten sonra adsorbana tutunan analit iyonları uygun bir desorpsiyon çözeltisi kullanılarak katı fazdan elue edilirler.

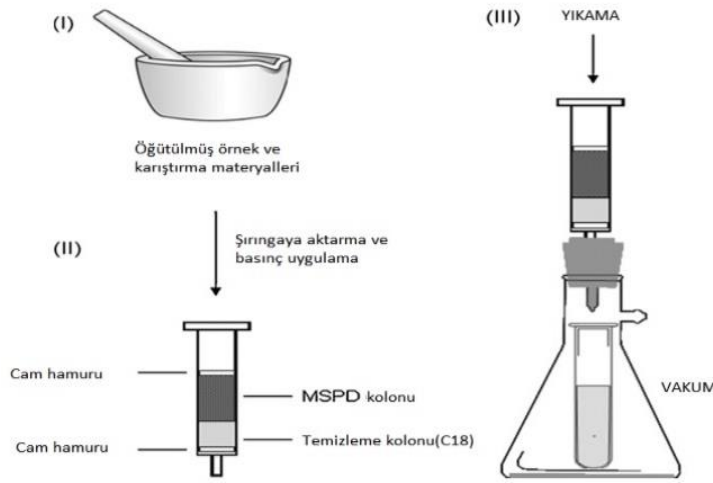
SPE yöntemi genel olarak üç aşamada gerçekleştirilmektedir. İlk aşamada; katı faz (adsorban) uygun bir çözücü ile yıkanarak safsızlıkların giderilmesi ve adsorbanın ıslatılması sağlanır. Kolona konulan adsorbanın aktifleştirilmesi için kolondan uygun bir çözücü geçirilir. Şartlandırma denilen bu işlemde polar yapıda olmayan (apolar) adsorbanlar polar çözücüler ile polar adsorbanlar ise apolar çözücülerle muamele edilir (Pichon, 2000). İkinci aşamada ise; analit iyonlarını içeren numuneler yer çekimi kuvveti etkisi ile veya vakum pompası aracılığıyla adsorban içeren kolondan geçirilir. Numunenin kolondan akış hızı çok yavaş ya da çok hızlı olmamalıdır. Yavaş olması zaman kaybına neden olurken, hızlı geçirilmesi durumunda analit iyonları adsorbana etkili bir şekilde tutunamaz (Poole, 2000). Üçüncü aşamada; uygun bir desorpsiyon çözeltisi kolondan geçirilerek, analit iyonlarının elue edilmesi sağlanır (Özdemir, 1999; Saraçoğlu vd., 2001).

SPE yönteminde tayini yapılacak olan maddenin, çözücü ve adsorban özelliklerine göre; normal ve ters faz, iyonun yapısına göre katyonik ya da anyonik değişme ve moleküler eleme gibi ayırma mekanizmaları rol oynar. SPE yönteminde kullanılan adsorban her zaman analizi yapılacak olan analit iyonu için spesifik olmayabilir. Bu durumda adsorbanlar farklı kimyasal yollarla modifiye edilerek seçiciliği artırılabilir.

Literatürde katı faz ekstraksiyon yönteminin pek çok çeşidine rastlanılmaktadır. Bunlar adsorbanın yapısına, kullanım şekline ve absorbe olan materyalin tipine göre sıralanabilir. Son yıllarda yaygın olarak kullanılan SPE yöntemleri şunlardır;

- Matriks katı faz dispersiyonu (MSPD)
- Dağıtıcı katı faz ekstraksiyonu (d-SPE)
- Katı faz mikroekstraksiyonu (SPME)
- Karıştırma çubuğu sorptif ekstraksiyonu (SBSE)
- Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE)

Matriks katı faz dispersiyonu (MSPD) ayırma işlemlerinde etkinliği kanıtlanmış yeni ve basit bir yöntem olup pek çok bileşiğin izolasyonu için kullanılmaktadır. MSPD yöntemi genel olarak katı, yarı katı ya da yüksek vizkoziteye sahip örneklerin ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmaktadır (Şekil 1). Numune matrikslerinin kolona doğrudan uygulanmasına olanak sağlayan bu yöntem, diğer yöntemlere göre daha az organik çözücü kullanılması ve daha kısa zamanda gerçekleşmesi nedeniyle daha avantajlıdır.



Şekil 1. Matriks katı faz dispersiyonu (MSPD)

Dağıtıcı katı faz ekstraksiyonu (d-SPE) yöntemi sulu örnekler için geliştirilmiş olmasına rağmen MSPD yöntemine benzer şekilde katı numuneler için de sorunsuz bir şekilde uygulanmaktadır (Bozorgzadeh vd., 2021). Katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) yöntemi, basit, hızlı, kolay uygulanabilir olması ve birçok işlemi tek bir basamağa indirgeyebilmesi açısından son yıllarda oldukça popüler bir yöntem haline gelmiştir (Khan vd., 2020).

Karıştırma çubuğu sorptif ekstraksiyonu (SBSE) yöntemi, çevre kirliliğinin kontrolü, gıda, farmasötik ve biyomedikal alanlarında kullanılmaktadır. SBSE yöntemi, SPME'ye benzer olsa da SBSE metodu bir karıştırma çubuğu, üzerine kaplanmış yüksek oranda ekstraksiyon fazı içermesiyle uygulanır ve ekstraksiyon ortamının daha geniş olmasından dolayı desorpsiyon süreci daha yavaştır. Kullanım açısından en çok tercih edilen ekstraksiyon fazı polidimetilsiloksandır. SBSE yöntemi biyolojik örneklerde, çevre ve gıda gibi pek çok alanda başarıyla uygulanabilse; kaplamalarının sınırlı ve pahalı oluşu ve ayrıca düşük seçiciliğe sahip olması yöntemin dezavantajı olarak görülmektedir (Hashemi vd., 2019). Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) yöntemi, analit iyonlarının büyük hacimli ve karmaşık matrikse sahip sulu çözeltilerden hızlı bir şekilde ayrılması ve zenginleştirilmesi için uygulanan etkili bir metottur. MSPE'de analit iyonlarını içeren çözelti içerisinde manyetik özelliği olan uygun bir adsorban ilave edilir. Optimum deneysel şartlar altında, adsorban, analit iyonlarını çözeltilerden adsorpladıktan sonra çözeltilerden ayrılması için santrifüj ya da filtrasyon işlemi uygulanmadan bir mıknatıs kullanılarak gerçekleştirilir. Çözeltilerden ayrılan adsorban uygun bir desorpsiyon çözeltisi ile muamele edilerek analit iyonlarının desorpsiyonu sağlanır (Zhao vd., 2021).

Örnek hazırlamada en sık karşılaşılan problemler; kantitatif geri kazanımın elde edilememesi, safsızlıkların önlenememesi ve maliyetin yüksek olmasıdır. Bu nedenle son zamanlarda analitik kimya alanında yeni ayırma zenginleştirme yöntemleri üzerine araştırmalar devam etmektedir. SPE metodunda diğer pek çok ayırma ve zenginleştirme yöntemine göre daha az çözücü kullanılmakta, uygulaması oldukça kolay olup yüksek zenginleştirme faktörlerine ulaşma imkanı sağlamakta ve analit iyonları için yüksek geri kazanım verimleri elde edilmektedir. Organik çözücü tüketiminin az olması nedeniyle çevreyi kirlletme riski daha az olup çevre dostu bir yöntemdir.

1.3.5.1. Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri

SPE yöntemi; çalkalama (kesikli sistem) ve kolon tekniği olmak üzere iki farklı şekilde uygulanabilir.

Çalkalama tekniğinde analit iyonlarını içeren çözeltiye uygun bir adsorban ilave edilerek adsorpsiyon dengesinin meydana gelebilmesi için belli bir süre mekanik veya ultrasonik karıştırma işlemi yapılır. Denge oluştuktan sonra adsorban, dekantasyon ya da filtrasyon işlemiyle çözeltiden ayrılır. Adsorbe olan eser elementler uygun bir çözücü ile desorbe edilip geri kazanılarak enstrümantal tekniklerle tayinleri gerçekleştirilir (Ozdes ve Duran, 2021).

Kolon tekniğinde 0.5–1 cm çapında, 10–15 cm uzunluğunda, adsorban yüklenmiş musluklu mini kolonlar kullanılır. Analit iyonlarını içeren çözelti uygun akış hızında kolondan geçirilip, iyonların adsorbana tutunması sağlanır. Daha sonra yine belli hacimde uygun bir desorpsiyon çözeltisi ile analit iyonlarının eluasyon sağlanır (Elvan vd., 2013).

1.3.5.2. SPE Yönteminin Avantajları

Katı faz ekstraksiyonu yöntemi kolon tekniği ile gerçekleştirildiği durumda analiti içeren numune çözeltisi kolondan hızlıca geçişi sağlanabilir. Adsorplanan analit iyonları uygun bir desorpsiyon çözeltisinin küçük bir hacmi hızlıca kolondan elue edilebilir. Kesikli sistemle yapılan SPE tekniğinde de benzer şekilde analit iyonlarının adsorpsiyonu ve desorpsiyonu kısa sürede gerçekleşir. Analitik ayırma işlemlerinde kullanılan büyük miktardaki organik çözücüler çeşitli çevre sorunlara ve tayin edilecek türün kirlenmesi riskine neden olabilmektedir. Bu sebeple SPE işlemleri akışa enjeksiyon tekniği ile birleştirilip kolayca uygulanması sayesinde üstünlükler sağlamaktadır. Ayrıca her ağır metal iyonu için uygun adsorbanın bulunması nedeniyle

ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde tercih edilen bir yöntemdir (Yavuz ve Aksoy 2006).

SPE metodunun avantajlarını kısaca özetlersek, az miktarda çözücü kullanılması nedeniyle ekonomik numune hazırlanmasına imkan sağlaması, kolay uygulanabilir olması, zenginleştirme faktörünün yüksek olması, sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemine göre daha hızlı sonuç verebilmesi ve emülsiyon oluşma sorununun olmaması, geri kazanımın yüksek olması, kararsız örnek oluşumunun nadir olması, organik çözücü kullanımının az olmasından dolayı çevreyi kirlletme riskinin az olması ve bu sebeple çevre dostu bir yöntem olmasıdır (Hemmati vd., 2018).

1.4. Zenginleştirme Yönteminde Sınırlamalar

Çok düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin analizini yaparken bazı sınırlamalar vardır.

Tayini yapılacak örneğe farklı kaynaklardan analit iyonlarını içeren yabancı maddeler bulaşabilir ve bu olay eser analizde karşılaşılabilecek en önemli sorunlardan birisidir. Bu kirliliğe kimyasal reaktifler, kullanılan diğer cihazlar ve kaplar hatta laboratuvar ortamı bile neden olabilir. Analiz yapılmadan önce ayırmanın tüm aşamaları uygulanarak kör denemeler yapılmalıdır.

Ayırma ve zenginleştirme işlemleri esnasında çözeltide meydana gelen buharlaşma, analizcinin dikkatsizliği, tam olarak yapılamayan ayırma işlemi ve kullanılan malzemelere adsorpsiyon ile bulaşmalar sonucunda analit miktarında kayıplar söz konusu olabilir ve buna bağlı olarak bağlı hata yüksek olabilir.

Uygulanan işlem basamaklarının artması hem zaman kaybının oluşmasına, hem de fazla reaktif kullanılmasından dolayı kirliliğin artmasına neden olur. Bu sorunların oluşmaması için analiz sırasında basamaklar mümkün olduğunca az tutulup, işlemler hızlı ve dikkatli bir şekilde yapılmalıdır.

1.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; bir katı veya sıvının ara yüzeyindeki derişim değişmesi olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon olayında adsorplayan katı maddeye adsorban ve adsorbe edilen maddeye de adsorbat denir. Adsorplanan taneciklerin çeşitli işlemlerden sonra adsorban yüzeyinden ayrılması ise desorpsiyondur (Pekin, 1985).

Adsorpsiyon işlemi, fiziksel (fizisorpsiyon) ve kimyasal (kemisorpsiyon) olmak üzere ikiye ayrılır. Kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıf kuvvetlerle oluşan fiziksel adsorpsiyon adsorplanan moleküllerin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki fonksiyonel

gruplar arasında Van der Waals çekim kuvvetleri meydana gelir ve adsorpsiyon verimi sıcaklıkla ters orantılı olarak değişir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan moleküller ile adsorban yüzeyi arasında kimyasal bağlanma meydana gelir. Bu olayda bazı kimyasal bağlar koparak bazı yeni bağların oluşumu söz konusu olup sıcaklık ile doğru orantılı olarak gerçekleşir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki en belirgin fark; fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak gerçekleşebilirken, kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir (Berkem ve Baykut, 1986). Adsorpsiyon işlemi üç aşamada gerçekleşmektedir. Film difüzyonu denilen ilk aşamada, adsorbanın yüzeyine tutunacak olan adsorbat moleküllerinin adsorbanın etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmin içerisinden geçişi sağlanır. Tanecik içi difüzyon olarak bilinen ikinci aşamada adsorban yüzeyine ulaşan adsorbatın gözenek içlerine difüzyonu gerçekleşir. Son aşamada ise denge meydana gelir.

Adsorpsiyon verimi ise, adsorbanın yüzey alanına, sulu çözelti pH değerine, sıcaklığa ve adsorbantın yapısına bağlı olarak değişir. Maksimum adsorpsiyon veriminin sağlanması için çoğunlukla toz halinde getirilmiş adsorbanlar tercih edilir (Pekin, 1985). Çünkü adsorbanın tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı da o derece artar ve bu da adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olur.

Adsorbanların yapısında bulunan fonksiyonel gruplar sulu çözelti pH değerinin değişmesiyle iyonlaşırlar. pH değeri azaldıkça adsorban yüzeyi pozitif yükle yükleneceğinden anyonik türlerin adsorpsiyonu, pH değeri arttıkça da adsorban negatif yükle yükleneceği için katyonik türlerin adsorpsiyon verimi daha da artar (Bıyıkoglu, 2005).

Sıcaklık etkisi adsorpsiyon işleminin ekzotermik ya da endotermik oluşuna göre değişmektedir. Ekzotermik olması durumunda sıcaklık artışı adsorplanan madde miktarının azalmasına neden olurken endotermik durumunda ise sıcaklık artışı adsorplanan madde miktarının artmasına neden olur.

Bir maddenin adsorpsiyon verimi bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğüyle ters orantılıdır. Çözünürlük arttıkça adsorpsiyon verimi azalır. Çözünür bileşikler çözücülerle kuvvetli etkileşime girerler ve bu sebeple çözünürlüğü fazla olan bileşikler daha zor adsorplanırlar (Atalay, 2007).

Aktif karbon, adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilecek geniş yüzey alanına ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorban olarak görülse de pahalı oluşu ve rejenerasyonunun zor olması nedeniyle kullanımı sınırlıdır. Bir adsorbanda istenilen özellikleri şöyle sıralayabiliriz:

- Ucuz ve kolay bulunabilir olmalıdır.
- Rejenere edilerek veya rejenere edilmeden tekrar kullanımı mümkün olmalıdır.
- Kimyasal reaksiyonlara girmemelidir.
- Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmalıdır.
- Suda çözünmemeli ve seçici özellikte olmalıdır.

1.5.1. Aktif Karbon

Aktif karbon, yüksek oranda karbon içeren maddelerin önce karbonizasyon ve ardından yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin genişletilmesi için uygulanan fiziksel veya kimyasal aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilmektedir. Aktif karbon elde etmek için pek çok doğal veya sentetik hammadde kullanılmasına rağmen daha çok inorganik bileşen miktarı az ve yüksek karbon içeriğine sahip düşük maliyetli maddelerin, üretim için en uygun hammaddeler olduğu düşünülmektedir. Son yıllarda kayısı, badem, fındık, fıstık, ceviz ve çeşitli ağaç kabukları gibi tarımsal atıklar aktif karbon üretiminde popüler hale gelmiştir. Ayrıca ticari olarak üretilen aktif karbon hammaddesi olarak çoğunlukla odun, kömür, turba ve linyit kullanılmaktadır. Günlük hayatımızda çeşitli amaçlarla kullandığımız, sağlık açısından zararsız olan aktif karbon; geniş yüzey alanı, mikrogözenekli yapıları ve önemli derecede yüzey aktivitesine sahip olmaları nedeniyle çoğunlukla organik veya inorganik kirleticilerin gideriminde veya SPE yöntemlerinde adsorban olarak kullanılmaktadır (Deliyanni vd., 2015). Ancak aktif karbonun pahalı oluşu ve geri kazanımındaki güçlükler nedeniyle son yıllarda araştırmacılar daha ucuz ve etkili adsorban geliştirme konusunda çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır.

1.5.2. Amberlite XAD Reçineleri

Son zamanlarda SPE yönteminde aktif karbona alternatif adsorban olarak, reçineler tercih edilmektedir. En yaygın kullanılan reçineler ise gözenekli yapıya ve geniş yüzey alanına sahip Amberlit türleridir. Bu adsorbanların kolon tekniğinde kullanımı daha yaygındır. Amberlite reçineleri iyon değiştirici ve adsorban olarak iki gruba ayrılır. İyon değiştirici reçinelere; Amberlit C6-400 ve IRC-718, adsorban reçinelere ise; Amberlit XAD 2000 ve Amberlit XAD 2010 gibi polimerik reçineler örnek verilebilir (Hazer, 2003). Amberlit XAD reçineleri homojen dağılımlı gözeneklere sahip olup, çapraz bağlı kopolimerdir. Organik çözücülere, asidik ya da bazik çözeltilere karşı dayanıklı olmaları ve gösterdikleri farklı polarite özelliklerinden

dolayı son zamanlarda adsorban olarak SPE yönteminde sıklıkla kullanılmaktadır (Baytak vd., 2018). Metal şelatların reçine üzerinde tutunmalarında immobilizasyon tekniği kullanılabilir. Bu teknikte, öncelikle şelat yapıcı madde, reçine ile reaksiyona sokularak reçineye kimyasal bağ ile tutunması sağlanır. Metal çözeltileri immobilize edilmiş reçineden geçirilerek, metal şelatlarının reçine üzerinde oluşması sağlanır. Uygun desorpsiyon çözeltileri ile reçine üzerine adsorplanan metal şelatları elüe edilir. Başka bir yöntemde ise reçine adsorban olarak kolona yerleştirilir ve metal şelatlarını içeren çözeltiler kolondan geçirilir.

1.5.3. Odun Talaşı

Odun talaşı, doğal polimerik yapıya sahip selüloz ve lignin içermesi nedeniyle ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan önemli bir endüstriyel hammaddedir. Kereste fabrikalarında atık olarak tonlarca meydana gelen talaş yakacak olarak ya da izolasyon maddesi olarak kullanılır. Odun talaşının doğal olarak ya da farklı kimyasal maddelerle modifiye edilerek ucuz ve etkili adsorban olarak kullanılması üzerine çalışmalar yapılmıştır (Meez vd., 2021).

1.6. Eser Element Analizinde Kullanılan Yöntemler

Eser elementler analizlerinde; Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (FAAS), Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (ETAAS), Atomik Floresans Spektrometrisi (AFS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasından FAAS; basit ve ucuz bir teknik olması, kullanımı için özel uzmanlık gerektirmemesi ve tekrarlanabilirliğinin yüksek olması nedeniyle en sık tercih edilen yöntemler arasında yer almaktadır (Merritt ve Setle, 1981).

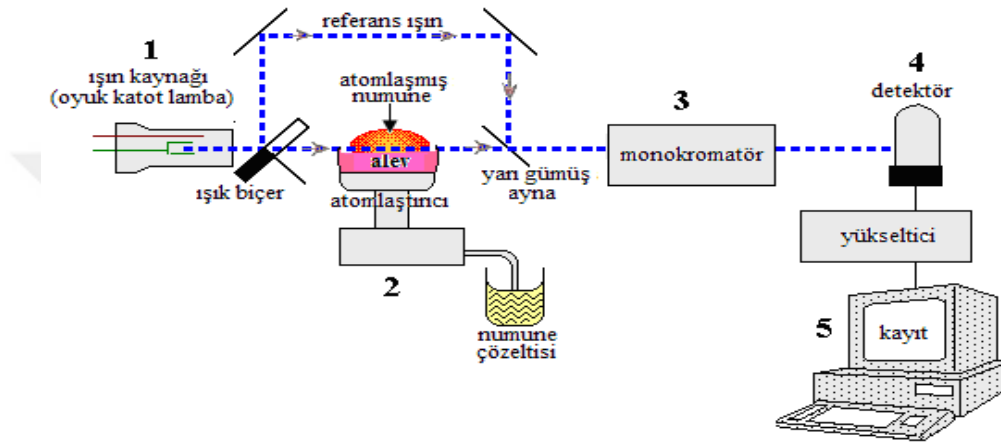
1.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, temel enerji seviyesinde gaz halinde bulunan nötr atomların görünür bölgedeki ışığı absorplaması prensibine dayanır. Atomlar elektromanyetik ışımayı absorplayınca ışıma şiddetinde bir azalma meydana gelir. Absorpsiyon yapan elementlerin derişimi ışıma şiddetinde meydana gelen azalmaya bağlı olarak değişir (Skoog vd., 1998).

Elektromanyetik ışımanın gaz haline getirilmiş atomlar tarafından absorplanmasıyla elektronik enerji düzeyleri arasında bir geçiş meydana gelmektedir.

Temel hal ile uyarılmış hal arasındaki geçiş rezonans geçiştir. Rezonans hattı; temel hal ile bir üst enerji seviyesi arasındaki en az enerji gerektiren geçişe karşılık gelen, atoma ait en şiddetli hat olup maksimum absorpsiyon göstermesi nedeniyle AAS’de kullanılan spektral hatlardır (Duran, 2000). FAAS yönteminde nicel analizin esası Lambert-Beer Kanunlarına dayanır. Alevli tekniklerin ucuz olması ve yöntemin kolay bir şekilde uygulanabilir olması yöntemin yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır.

Atomik Absorpsiyon Spektrometre ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedici olmak üzere 5 temel parçadan oluşur (Şekil 2).



Şekil 2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre'nin başlıca kısımları

Oyuk katot lamba ve elektrotsuz boşalım lambaları olmak üzere iki tür lamba ışın kaynağı olarak kullanılır. Atomlaştırıcılar ise alevli ve alevsiz olmak üzere iki gruba ayrılır. Alevli atomlaştırıcılar; numuneyi aerosol haline getirdikten sonra alev başlığına gönderen eş merkezli borulardan oluşan bir sisleştircidir. Grafit fırın ve hidrür oluşturma da alevsiz atomlaştırıcıların kullanıldığı tekniklerdir. Monokromatörler ışın kaynağından gelen çok dalga boylu ışıktan tek dalga boyunda (monokromatik) ışığın seçilerek örneğe gönderilmesini sağlayan sistem olup yapılarında slitler, mercekler, optik ağ veya prizmalar bulunur. Dedektör; ışın enerjisini elektrik sinyallerine çeviren cihazlardır. Kaydedici; dijital bir ortam veya bir bilgisayar gibi dedektörden çıkan sinyallerin belli bir düzende anlaşılabilir şekilde gösterildiği düzeneklerdir (Gündüz, 2004).

1.6.1.1. Analitik Değerlendirme Ölçütleri

FAAS'ta analitik değerlendirme ölçütleri olarak; duyarlık, doğruluk, kesinlik, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı ve doğrusal aralık açısından değerlendirme yapılır (Gündüz, 2004).

Duyarlık; absorbansa karşı standart çözeltilerin derişimleri kullanılarak çizilen kalibrasyon grafiğinin eğimidir. 0.0044 absorbans değeri veren derişim olarak ta tanımlanır.

Doğruluk, analiz sonuçlarının gerçek veya gerçek kabul edilen değere yakınlığıdır. Doğruluk, mutlak hata (Eşitlik 4) ya da bağıl hata (Eşitlik 5) terimleri ile ifade edilir.

$$\text{Mutlak hata} = E = x_i - x_t \quad (4)$$

$$\text{Bağıl hata} = E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times \% 100 \quad (5)$$

Burada x_i ; ölçülen değer, x_t ; söz konusu büyüklüğün gerçek veya gerçek kabul edilen değeridir.

Kesinlik, analiz sonuçlarının tekrarlanabilirliğini gösterir. Kesinliği ifade etmek için standart sapma, varyans ve varyasyon katsayısı terimleri kullanılır.

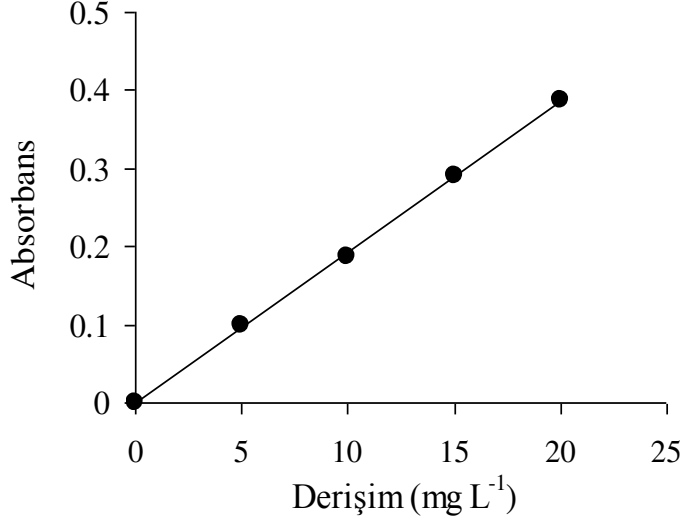
Gözlenebilme Sınırı (GS), analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olup, bir yöntemin analitik performansını belirleyen en önemli ölçüttür. GS, en az 10 tanık çözeltili için elde edilen standart sapmasının üç katı alınarak hesaplanır. Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek numune analizlerinde sonuçlar verilirken GS değerinin 3 katı alınarak hesaplanan tayin sınırı (TS) dikkate alınmaktadır.

Analitten elde edilen absorbansın derişimle doğrusal olarak değiştiği aralık dinamik (doğrusal) aralıktır. Yüksek derişimlerde bu aralık doğrusallıktan sapar ve duyarlık azalır. Doğrusal aralık, kalibrasyon grafiğinde tayin sınırı ile eğriselliğin başladığı nokta arası olarak kabul edilir.

1.6.1.2. FAAS ile Elementlerin Analiz Yöntemleri

Kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri FAAS'de elementlerin kantitatif tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır (Duran, 2000).

Kalibrasyon grafiği yönteminde, derişimleri bilinen standart çözeltiler hazırlanarak, cihazın saf su ile sıfır ayarı yapıldıktan sonra sırasıyla absorbansları tayin edilir. Absorbansa karşılık derişim grafiği çizilip kalibrasyon grafiği elde edildikten sonra örneğın absorbansı okunarak grafik yardımıyla analitin derişimi hesaplanır (Şekil 3).



Şekil 3.Kalibrasyon grafiği

Karmaşık bir matrikste analizi yapılacak olan analitin, numunedeki diğerk bileşenlerden tamamen etkilenmeden analiz edilmeleri güçtür. Matriks içerisinde bulunan diğerk türler analit sinyalleri artırarak ya da azaltarak girişime yol açarlar. Kalibrasyon grafiği elde etmek için kullanılan standart çözeltiler saf bir matrikse sahip olduğundan kalibrasyon grafiği yöntemi ile matriks bileşenlerinin girişim etkisi giderilemez. Matriksin bozucu etkilerini gidermek ve numune matriksi ile standart matrikslerini birbirine benzetmek için standart ekleme yöntemi uygulanmaktadır.

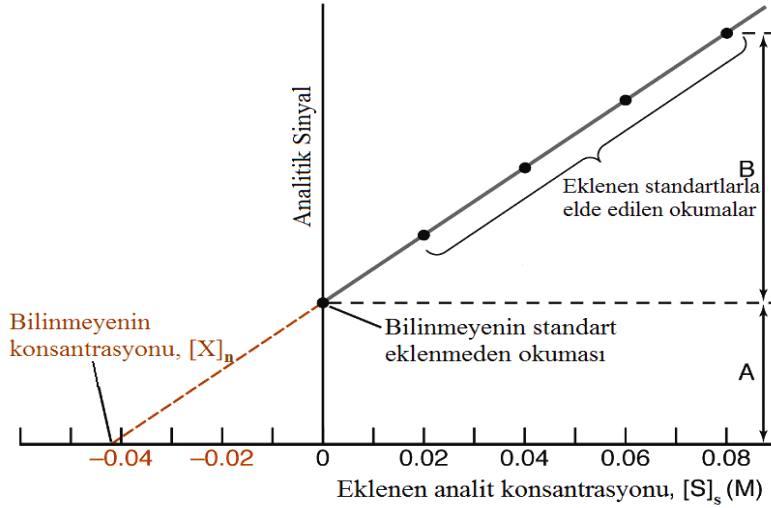
Yöntemde; numuneden bilinen hacimde örnek alınarak üzerine hacmi ve derişimi bilinen standart çözeltiler eklenir. Böylece standartlar ve numune matriksi birbirine benzetilir. Matriks, analiz edilecek numunedeki analit üzerinde olduğu gibi, eklenen standart çözeltideki analit üzerinde de aynı etkiye sahip olacağından bağıl olarak matriks etkisi giderilmiş olunur.

Standart ekleme yönteminde tek standart kullanılabilir. Ancak daha güvenilir sonuçlar elde etmek için eklenen standart sayısının artırılması gereklidir.

Çoklu standart eklemede balon jojelere bilinen hacimde numune çözeltisi konur. Sonra üzerlerine eşit hacimde ve giderek artan derişimlerde veya sabit derişimde ve

giderek artan hacimlerde standart çözeltiler ilave edilir. Son olarak tüm balon jojeler aynı hacme seyreltilir.

Böylece matriksleri birbirine benzetilerek elde edilen yeni çözeltilerin absorpsanları sırası ile ölçülür. Daha sonra alınan sinyallere karşılık eklenen standartların son derişimleri arasında doğrusal bir grafik çizilir (Şekil 4). Bu grafiğin x eksenini negatif bölgede kestiği nokta analitin seyrelmiş derişimini verir. Bulunan değer seyreltme katsayısı ile çarpılarak numunedeki analit derişimi hesaplanır.



Şekil 4. Standart ekleme grafiği

1.7. Cd(II) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonuna İlişkin Literatür Bilgisi

Iqbal vd. (2021) ifade ettiği üzere, atıl durumda bulunan elektronik cihazların liç çözeltilerinden Cd(II) ve diğer bazı ağır metal iyonlarının geri kazanımı için geliştirdikleri SPE yönteminde, adsorban olarak odun talaşından sentezledikleri aktif karbonu 1-(2-piridilzo)-2-naftol (PAN) ile modifiye ederek kullanmıştır. Adsorbanın yüzey modifikasyonunun uygun bir şekilde gerçekleştiğine karar verebilmek için elementel analiz, FTIR, TGA/DSC, BET, SEM ve EDX gibi çeşitli enstrümantal teknikler kullanılmıştır. SPE deneyleri için kolon yöntemi kullanılmış ve geri kazanım üzerine pH, numune hacmi ve akış hızı, eluent tipi ve akış hızı, yabancı iyonların etkisi ve başlangıç metal derişimi gibi farklı analitik parametrelerin etkileri incelenmiştir. Ağır metal iyonlarının analizleri ICP-OES ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan adsorbanın Cd(II) adsorpsiyon kapasitesi 23.8 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur (Iqbal vd., 2021).

Moallaei vd. (2020) ifade ettiği üzere, *Fusarium* sp. ile immobilize edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpleri adsorban olarak kullanıp, Cd(II), Zn(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının ıspanak, marul, domates, bisküvi, balık ve et gibi gıda numunelerinden ve

kaynak suyu, musluk suyu ve nehir sularından SPE yöntemiyle ayrılması, zenginleştirilmesi ve ICP-OES yöntemiyle analiz edilmeleri için yöntem geliştirmiştir. SPE deneyleri için polietilen mini kolonlar kullanılmış olup geri kazanım üzerine sulu çözelti pH'ı, iyonik şiddet, desorpsiyon çözeltisi türü, hacmi ve akış hızı ile numune hacminin etkisi incelenmiştir. Metot validasyonu için sertifikalı referans materyaller kullanılmıştır. Cd(II) iyonları için gözlenebilme sınırı ve zenginleştirme faktörü sırasıyla $0.025 \mu\text{g L}^{-1}$ ve 115 olarak hesaplanmıştır (Moallaei., vd 2020).

Spies ve Wewers (2020)' a göre, Cd(II) iyonlarının SPE yöntemiyle ayrılması, zenginleştirilmesi için stiren akrilik ester polimer reçinesi olan Amberchrom CG-300m'yi literatürde ilk defa adsorban olarak incelenmiştir. Polimer türü adsorban, etkinliğinin artırılması için ditizon ile emprenye edilerek modifiye edilmiştir. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri deneysel verilere uygulanmıştır. Kinetik değerlendirme ise birinci ve ikinci mertebeden kinetik model ile tanecik içi difüzyon modeli uygulanarak yapılmıştır. Modifiye edilmiş polimerin maksimum Cd(II) adsorpsiyon kapasitesi 0.551 mg g^{-1} olarak hesaplanmış ve Langmuir izoterm modelinin uygulanmasıyla belirlenen R_L değerlerinin 0 ile 1 aralığında olduğu görülmüştür. Böylece çalışılan şartlarda adsorpsiyon işleminin uygun olduğu sonucuna varılmıştır (Spies ve Wewers, 2020).

Kaur vd. (2020) ifade ettiği üzere, sulu çözeltilerden Cd(II)'nin uzaklaştırılması ve geri kazanılması için $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ - Schiff's baz nano-hibrit adsorban kullanmıştır. Cd(II)'nin adsorpsiyonunu ve geri kazanımını etkileyen; sulu çözelti pH'ı, eluent derişimi ve hacmi, adsorban miktarı ve ultrasonikasyon süresi gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Adsorplanan Cd(II) iyonları desorbe edildikten sonra spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Adsorbanın maksimum Cd(II) adsorplama kapasitesi 98 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir. Önerilen yöntemin $0.741 \mu\text{g L}^{-1}$ seviyesindeki gözlenebilme sınırı ile Cd(II) iyonları için seçici ve güvenilir bir metot olduğu sonucuna varılmıştır (Kaur vd., 2020).

Tavallali vd. (2019) ifade ettiği üzere, glutarik dihidrazid (GDH) ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpleri FTIR tekniği ile karakterize ettikten sonra Cd(II) ve diğer bazı eser elementlerin SPE yöntemi ile zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanmıştır. Deneylerde kesikli yöntem (batch) kullanılmıştır. Analit iyonlarının adsorpsiyonu için optimum pH 4.0 olarak belirlenmiştir. Desorpsiyon çözeltisi olarak 4.0 mL hacminde 1.5 M derişiminde HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Optimum numune hacmi 400 mL olarak belirlenmiş ve buna bağlı olarak ta zenginleştirme faktörü 100

olarak hesaplanmıştır. Yöntem, tatmin edici sonuçlarla toprak, kuyu suyu ve atık su örneklerinde analit iyonlarının tayini için uygulanmıştır (Tavallali vd., 2019).

Eskandarpour vd. (2019) ifade ettiği üzere, Cd(II) iyonlarının çeşitli gıda ve su numunelerinden tayini için geliştirdikleri SPE yönteminde; öncelikle Cd(II) iyonlarının N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamine (BSE) ile kompleks yapmasını sağlamış, daha sonra oluşan kompleksin adsorpsiyonu için Fe₃O₄ ile kaplanmış grafen oksit nanokompoziti adsorban olarak kullanmıştır. Yöntem üzerine etkili olan sulu çözelti pH değeri, adsorban miktarı ve ligand derişimi gibi parametreleri optimize etmek için merkezi kompozit tasarım tekniği uygulanmıştır. Gözlenebilme sınırı 0.4 µg L⁻¹ ve zenginleştirme faktörü de 150 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem için deneysel parametreler optimize edildikten sonra yöntem musluk suyu, atık su, marul, havuç, salatalık ve patates numunelerinde Cd(II) iyonlarının tayini için uygulanmıştır. Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon mekanizmasının yorumlanması için uygulanan modellerden en uygunu olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin de ikinci mertebeden kinetik model ile açıklanabileceği sonucuna varılmıştır (Eskandarpour., 2019).

Dias vd. (2019) ifade ettiği üzere, çevresel numunelerden Cd(II) iyonlarının FAAS ile tayinlerinden önce ayrılması ve zenginleştirilmesi için geliştirdikleri SPE yönteminde adsorban olarak CoFe₂O₄ nanopartikülü kullanmıştır. Ekstraksiyon süresi, nanopartikül kütlesi, pH, eluent derişimi ve desorpsiyon süresi faktöriyel tasarım kullanılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan optimum adsorban miktarı, pH ve eluent derişimi sırasıyla 25 mg, 10.0 ve 1.2 M olarak tespit edilmiştir. Gözlenebilme sınırı 0.24 µg L⁻¹, bağıl standart sapma %3.33 ve zenginleştirme faktörü 31 olarak belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans materyal analizleri ile test edildikten sonra istiridye ve su numunelerine uygulanmış ve Cd(II) derişimi bu numunelerde sırasıyla 4.6-7.8 mg kg⁻¹ ve 2.75-4.8 µg L⁻¹ aralığında bulunmuştur (Dias vd., 2019).

Sa'adi ve Es'haghi (2019)'a göre, pirinç, arpa ve balık numunelerinde Cd(II) iyonlarının ICP-OES ile tayinlerinden önce geliştirdikleri SPE yönteminde azo-fenol ligandı (2((E)-(naftalen-1-ylimino)metil)-4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil) fenol) ile modifiye edilmiş manyetik grafen oksiti adsorban olarak kullanmıştır. Sulu çözelti pH'ı, adsorban miktarı, eluent derişimi ve sonikasyon süresi gibi geri kazanımı etkileyen ana faktörler, ekstraksiyon işlemini optimize etmek için araştırılmıştır. Kantitatif geri kazanım için optimum pH 7.0, adsorban miktarı 0.5 g L⁻¹, ekstraksiyon süresi 2 dakika, desorpsiyon çözeltisi 0.5 M HCl ve desorpsiyon denge süresinin 10 dakika olduğu

görülmüştür. Adsorpsiyon dengesi verilerinin Freundlich izoterm modeline uyduğu ve kinetik verilerin ise ikinci dereceden kinetik modelle uyum halinde olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ise 288–328 K sıcaklık aralığında, 54.94–73.5 mg g⁻¹ aralığında değişim gösterdiği tespit edilmiştir (Sa'adi ve Es'haghi, 2019).

Tunçeli vd. (2019) ifade ettiği üzere, Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının su numunelerinden FAAS ile tayinlerinden önce ayrılması ve zenginleştirilmesi için kolon tekniği kullanarak SPE yöntemi geliştirmiştir. Analit iyonlarının ekstraksiyonu için katı faz olarak Amberlyst 15 kullanılmıştır. Optimum ekstraksiyon koşulları olarak pH; 4.0, eluent; 5 mL 2.0 M HNO₃, numune akış hızı; 1 mL min⁻¹ ve Cd(II) iyonları için numune hacmi; 100 mL olarak belirlenmiştir. Cd(II) iyonları için gözlenebilme sınırı 0.23 µg L⁻¹, bağıl standart sapma %3'ten küçük ve geri kazanım değerleri %104 ± 1 olarak bulunmuştur. Metot validasyonu numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları ve sertifikalı referans materyal uygulamalarıyla gerçekleştirilmiştir (Tunçeli vd., 2019).

Soylak ve Erbas (2018)'a göre, Cd(II) ve diğer bazı ağır metal iyonlarının vorteks destekli SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde adsorban olarak 1-Nitro-2-naftol-3,6-disülfonik asit disodyum tuzu (Nitroso-R salt) emprenye edilmiş magnetik Amborsorb-563 reçinesinin kullanılabilirliğini araştırmıştır. Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine sulu çözelti pH değeri, eluent hacmi ve derişimi ve numune hacmi gibi deneysel faktörlerin etkileri incelenmiş ve ayrıca gerçek numunelerde analit iyonlarıyla bir arada olabilecek çeşitli türlerin geri kazanım üzerine etkileri incelenmiştir. Analit iyonlarının eş zamanlı olarak kantitatif geri kazanımı için optimum pH 7.0, adsorban miktarı 100 mg, numune hacmi 30 mL ve desorpsiyon çözeltisi de 4.0 mL hacminde %10'luk asetonda hazırlanmış 2.0 M HNO₃ olarak belirlenmiştir. Yabancı iyonların geri kazanım üzerinde kayda değer etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Cd(II) iyonları için gözlenebilme sınırı 1.4 µg L⁻¹ olarak hesaplanmış ve yöntemin doğruluğu test edildikten sonra çevresel su numunelerinden analit iyonlarının FAAS ile tayinlerinden önce başarıyla uygulanmıştır (Soylak ve Erbaş, 2018).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Metot

2.1.1. Adsorbanın Hazırlanması

Cd(II) iyonlarının katı ve sıvı numunelerden katı faz ekstraksiyonu (SPE) yöntemiyle ayrılması, zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrik (FAAS) yöntemle tayinleri amacıyla; atık şeklinde oldukça fazla miktarda oluşan, ucuz ve etkili bir adsorban olarak, demlenmiş çay atığı (DÇA) kullanılmıştır. DÇA toplandıktan sonra belli bir süre açık atmosferde bekletilmiş ve daha sonra 105°C sıcaklıkta etüvde 24 saat boyunca bekletilerek kurutulmuştur. DÇA herhangi bir kimyasal ön işleme tabi tutulmadan doğal olarak kullanılmıştır. SPE deneylerinde kullanılacak olan DÇA blender kullanılarak öğütülmüş ve 0.15 mm'den daha küçük boyuttaki tanecikler adsorban olarak kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck (Darmstadt, Germany) veya Fluka (Buch, Switzerland) firmalarından temin edilmiş olup analitik saflıktadır. Çalışma boyunca tüm aşamalarda distile/deiyonize su kullanılmıştır. Cd(II) iyonlarının istenilen derişimlerdeki standart ve çalışma çözeltileri, 1000 mg L⁻¹ derişimindeki stok Cd(II) çözeltilisinin uygun miktarlarda saf su ile seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan cam malzemeler %5 (v/v) HNO₃ içerisinde bir gece bekletilmiş ve kullanılmadan önce musluk suyu ve daha sonra distile/deiyonize su ile yıkanmıştır.

DÇA'nın yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre (Perkin Elmer 1600 FTIR) ve nem tayini için Santen SE 125 model etüv kullanılmıştır. Cd(II) iyonlarının sulu çözeltideki derişimini belirlemek için Perkin Elmer AAnalyst 400 model Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (FAAS) kullanılmıştır. Cd(II) iyonu analizleri için 228.80 nm dalga boyu seçilmiş olup, üretici firmanın önerileri dikkate alınarak cihazın diğer çalışma koşulları belirlenmiştir. Sulu çözeltilerin pH değerleri Hanna pH-211 dijital pH metre kullanılarak ayarlanmıştır. Kesikli sistemle (batch) yürütülen adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri için Edmund Bühler GmbH model mekanik çalkalayıcıdan yararlanılmıştır. Numune tartımları için Sartorius BP1106 model hassas terazi ve adsorbanın sulu çözeltiden ayrılması için BOECO S-8 model santrifüj cihazı kullanılmıştır. Sebze ve meyve numunelerinin

çözünürleştirilmesinde Milestone Ethos D model kapalı sistem mikrodalga cihazı kullanılmıştır.

2.1.3. Adsorbanın Karakterizasyonu

DÇA; Boehm titrasyonu, pH_{pzc} ve FTIR analizleri gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. DÇA'nın net yüzey yükünün sıfır olduğu yani izoelektrik noktadaki pH değerini (pH_{pzc} , point of zero charge) tespit etmek amacıyla, 0.100 g DÇA, başlangıç pH değerleri 2.0–8.0 aralığında 0.1 M derişiminde KCl çözeltileriyle 24 saat süreyle muamele edilmiştir. KCl çözeltilerinin pH değerleri seyreltik NaOH ve HNO_3 ile ayarlanmıştır. Çalkalama sonucunda, DÇA santrifüj yapılarak çözeltiden ayrılmış ve çözeltilerin denge pH değerleri belirlenmiştir. X eksenine çözeltilerin başlangıç pH değerleri, y eksenine de başlangıç pH değerlerinden denge pH değerleri çıkartılarak (ΔpH) elde edilen değerler yerleştirilip pH_{pzc} grafiğı çizilmiştir. pH_{pzc} grafiğinin x eksenini, ordinatın sıfır olduğu yerden kestiğı nokta DÇA'nın pH_{pzc} değeri olarak belirlenmiştir (Gündoğdu, 2010; APHA, 1985).

DÇA yüzeyindeki asidik grupların (karboksilik, fenolik ve laktonik) nicel olarak miktarlarını belirlemek için Boehm titrasyonu yapılmıştır. Bu amaçla 0.200 g DÇA, ayrı ayrı olmak üzere 0.1 N 50 mL NaOH, $NaHCO_3$ ve Na_2CO_3 çözeltileri ile 24 saat boyunca 400 rpm hızda mekanik çalkalayıcıda muamele edilmiştir. NaOH ile nötralizasyon sonucunda laktonik, fenolik ve karboksilik grupların tamamının miktarı belirlenirken, karboksilik ve laktonik gruplar Na_2CO_3 ile ve sadece karboksilik gruplar da $NaHCO_3$ ile nötrale edilerek belirlenmiştir. 24 saat çalkalama işleminin ardından numuneler süzölmüş ve süzöntöler 0.1 N HCl ile titre edilmiştir (Boehm, 1966; Boehm vd., 1966).

Yüzey asidik fonksiyonel grupların miktarları Eşitlik 6 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$YAFG = (N \times (T_k - T) \times 2.5) / m \quad (6)$$

Eşitlikte $YAFG$ ($mmol\ g^{-1}$); yüzey asidik fonksiyonel gruplarını, N (mL); HCl normalitesini, T_k (mL); tanık deneyler için titrant sarfiyatını, T (mL); süzöntöler için titrant sarfiyatını ve m (g); DÇA miktarını ifade etmektedir.

DÇA'nin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar hakkında fikir edinmek için adsorbanın $4000-400\ cm^{-1}$ dalga boyu aralığında FTIR spektrumu alınmıştır.

2.1.4. Model Çalışma

Cd(II) iyonlarının, DÇA'yı doğal adsorban olarak kullanarak SPE yöntemi ile su ve gıda numunelerinden ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla geliştirilen yöntemde, deneyler çalkalama tekniği (batch) ile yürütülmüştür. Bu amaçla; 5.0 µg Cd(II) iyonları ve 0.05 g DÇA içeren 50 mL hacminde sulu çözeltiler santrifüj tüplerine konulmuştur. Çözeltilerin pH değerleri seyreltik HNO₃ ve NaOH kullanılarak 7.0'a ayarlanmıştır. Karışım, mekanik çalkalayıcıda 400 rpm hızda 60 dakika çalkalandıktan sonra 3000 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilmiştir. Cd(II) iyonları adsorplamış DÇA tamamen tüpün dibine çöktürüldükten sonra, sulu faz dekantasyon yapılarak atılmıştır. Analit iyonlarının desorpsiyonu için tüpün dibinde toplanmış adsorban, 5.0 mL hacminde 0.5 M derişimindeki HNO₃ çözeltisiyle 15 dakika süreyle muamele edilmiştir. Daha sonra karışım tekrar 3000 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilmiş ve sulu çözeltiye geçen Cd(II) iyonlarının derişimi FAAS ile analiz edilerek belirlenmiştir.

Cd(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için; sulu çözelti pH değeri, desorpsiyon çözeltisinin türü, derişimi ve hacmi, DÇA miktarı, numune hacmi, adsorpsiyon ve desorpsiyon denge süresi gibi çeşitli deneysel parametreler ayrıntılı olarak incelenerek uygun şartlar optimize edilmiştir. Çevresel numunelerde Cd(II) iyonları ile birlikte bulunabilecek bazı yaygın anyon ve katyonların belli derişim seviyelerinde geri kazanım üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için, başlangıç metal iyon derişimi etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen verilere; Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkovich (D-R) izoterm modelleri uygulanmış ve modellerle ilgili sabitler hesaplanarak, sonuçlar yorumlanmıştır. Ayrıca kinetik şartların incelenmesinde yalancı birinci ve ikinci mertebeden hız ifadeleriyle tanecik içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Yöntemin analitik performansı belirlenip, doğruluğu test edildikten sonra, yöntem çeşitli su ve gıda numunelerinde Cd(II) iyonlarının seviyelerinin belirlenmesi amacıyla uygulanmıştır.

2.1.5. Çevresel Numunelerin Hazırlanması

Geliştirilen SPE yönteminin optimizasyonu model çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilip, analiz sonuçlarının doğruluğu gerçek numune matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmalarıyla test edildikten sonra yöntem; dere suyu, deniz suyu, patlıcan, marul, maydanoz, elma ve kayısı numunelerinde Cd(II) iyonlarının tayini için uygulanmıştır.

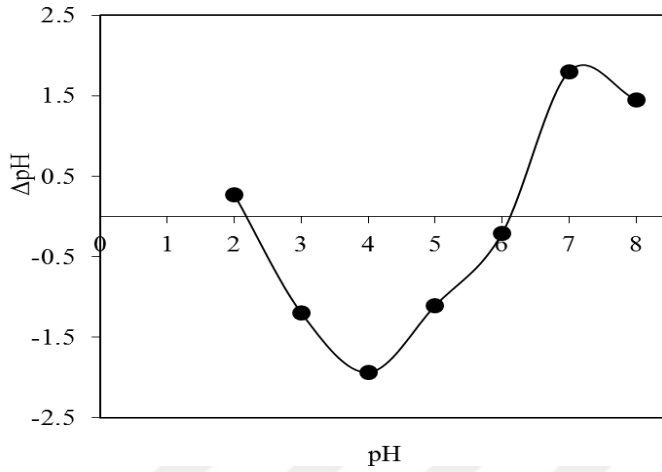
Dere suyu örnekleri Trabzon (Değirmendere) ve Gümüşhane'den (Harşit) alınmıştır. Deniz suyu da yine Trabzon'dan (Karadeniz) alınmıştır. Su numuneleri alınır alınmaz laboratuvara getirilerek selüloz nitrat membrandan süzölmüş, daha sonra asitlendirilip analizlere kadar plastik şişelerde 4°C'de bekletilmiştir. Metodun uygulanması amacıyla her bir numuneden 500 mL (optimum numune hacmi) alınmıştır. Numunelerin pH değeri 7.0'a ayarlandıktan sonra uygun miktarda DÇA ilave edilip geliştirilen SPE yöntemi bu numunelere uygulanmıştır.

Yöntemin uygulanacağı sebze ve meyve numuneleri Gümüşhane'de bulunan bir marketten alınmıştır. Çözünürleştirme işleminden önce numuneler yıkanmış, blender ile öğütölerek homojen hale getirilip, 80°C'deki etüvde 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından agat havanda iyice ezilerek toz haline getirilmiş ve kullanılıncaya kadar desikatörde bekletilmiştir. Katı numunelerin çözünürleştirilmesinde kapalı sistem mikrodalga kullanılmıştır. Bu amaçla; teflon kaplara 0.750 g patlıcan, marul, maydanoz, elma ve kayısı numuneleri ayrı ayrı tartılmıştır. Numunelere 6 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ ilave edilmiştir. Mikrodalga çözünürleştirme programı, 45 atm'lik basınçta dört ardışık adımda gerçekleştirilmiştir: (1) 160°C'ye ulaşmak için 6 dakika (Güç (P): 250 W), (2) 180°C'ye ulaşmak için 6 dakika (P: 400 W), (3) 220°C'ye ulaşmak için 6 dakika (P: 650 W), (4) 220°C'ye ulaşmak için 6 dakika (P: 250 W) olacak şekilde uygulanmıştır (Duran vd., 2009). Çözme işleminden sonra çözeltilerin son hacimleri 50 mL'ye tamamlanmış ve geliştirilen SPE yöntemi bu numunelere uygulanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon Sonuçları

DÇA'nın pH_{pzc} değerinin hesaplanması için pH'ya karşılık ΔpH grafiği çizilmiştir (Şekil 5). Grafikten de görüldüğü gibi, grafiğin x eksenini, ordinatın sıfır olduğu değerden kestiği nokta yani pH_{pzc} değeri 6.1 olarak bulunmuştur.

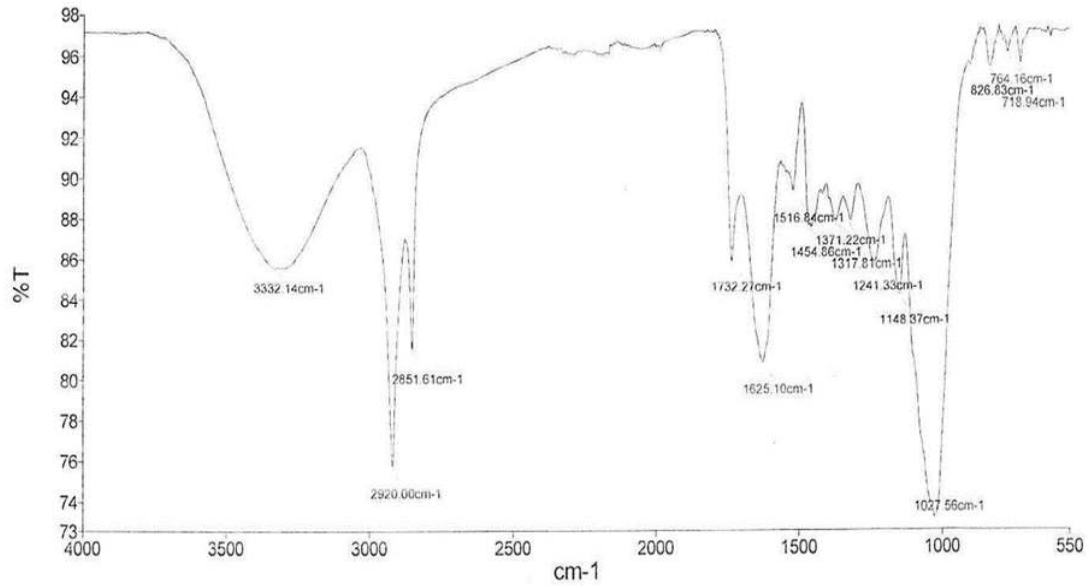


Şekil 5. DÇA için pH_{pzc} grafiği

Sulu çözeltilerin pH değeri adsorbanın pH_{pzc} değerinden daha küçük olduğu durumlarda ($pH_{\text{çözeltili}} < pH_{pzc, \text{ adsorban}}$), adsorbanın net yüzey yükü pozitif olur. Buna rağmen $pH_{\text{çözeltili}} > pH_{pzc, \text{ adsorban}}$ olması durumunda adsorbanın yüzey yükü negatiftir (Oliveira vd., 2021). Adsorpsiyon işlemlerinde kirletici türlerin adsorbana tutunmasında adsorban ile adsorbat arasındaki elektrostatik etkileşim önemli derecede baskın hale gelmektedir. Böylece adsorbanların pH_{pzc} değerlerinin bilinmesi, sulu çözeltilerde bulunan türlerin adsorpsiyonu için uygun pH değerini tahmin etmemize olanak sağlamaktadır. Şöyle ki; $pH_{\text{çözeltili}} < pH_{pzc, \text{ adsorban}}$ olması halinde anyonik formda bulunan türlerin adsorpsiyonu için uygun ortam meydana gelirken, $pH_{\text{çözeltili}} > pH_{pzc, \text{ adsorban}}$ olması durumunda katyonik türlerin adsorpsiyonu daha uygun olur (Prajapati ve Mondal, 2021).

DÇA'nın Boehm titrasyonu sonucunda toplam asidik grupların miktarı 7.75 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Bu asidik gruplardan karboksilik, laktonik ve fenolik miktarları sırasıyla 2.50, 2.00 ve 3.25 mmol/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar DÇA'nın yüzeyinde önemli miktarda asidik grupların varlığını göstermektedir.

DÇA'nın yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacı ile alınan FTIR spektrumu Şekil 6'da gösterilmiştir.



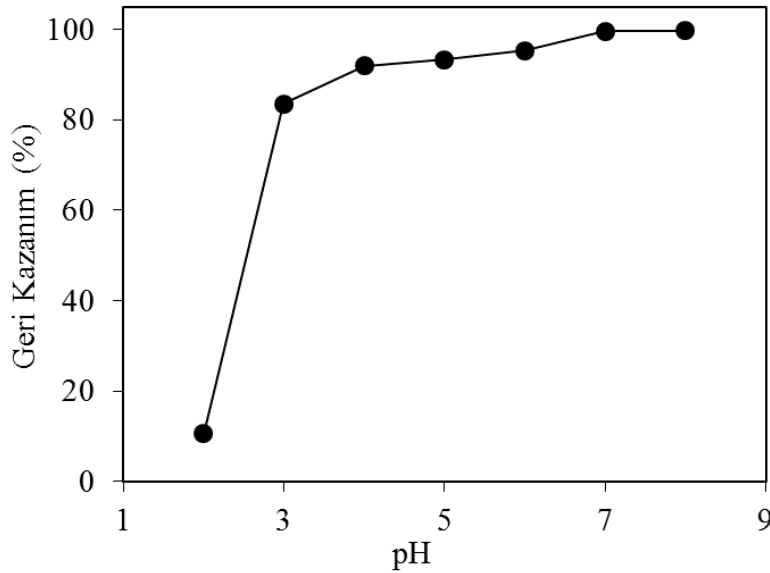
Şekil 6. DÇA için FTIR spektrumu

DÇA'ya ait spektrum incelendiğinde; 3332.1 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2851.6 cm^{-1} , 1732.2 cm^{-1} , 1625.1 cm^{-1} , 1241.3 cm^{-1} ve 1027.5 cm^{-1} 'de belirgin piklerin olduğu görülmektedir. DÇA için 3332.1 cm^{-1} görülen pikin alkolik, fenolik ve karboksilik grupların varlığına işaret eden O-H fonksiyonel grubuna ait olduğu düşünülmektedir. 2920 cm^{-1} ve 2851.6 cm^{-1} 'de tespit edilen pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1732.2 cm^{-1} ve 1625.1 cm^{-1} civarında görülen pikler ise C=O bağlarına işaret etmektedir. Bunların dışında 1241.3 cm^{-1} ve 1027.5 cm^{-1} 'de görülen piklerin sırasıyla C-O ve C-N gerilme titreşimlerini gösterdiği tahmin edilmektedir (Malook ve Khan, 2020).

3.2. Geri Kazanım Üzerine Sulu Çözelti pH'sının Etkisi

Sulu çözelti pH değeri, adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarının iyonlaşma derecesini etkilemek suretiyle adsorbanın yüzey yükünün değişmesine neden olmaktadır. Ayrıca sulu çözeltide bulunan metal iyonları OH^- ve H_3O^+ iyonlarıyla yarışmalı olarak adsorban yüzeyine tutunduğundan, adsorpsiyona dayalı ayırma ve zenginleştirme çalışmalarında sulu çözelti pH değeri optimize edilmesi gereken önemli parametreler arasındadır. Geliştirilen SPE yöntemiyle Cd(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı üzerine pH etkisi, diğer parametreler sabit tutularak, pH 2.0-10.0 aralığında incelenmiştir.

Elde edilen veriler dikkate alındığında; çözelti pH'ı 2.0'dan 5.0'a artırıldığında Cd(II) iyonları geri kazanımının keskin bir şekilde arttığı ve ardından pH 5.0-8.0 aralığında neredeyse sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 7). pH 2.0'da Cd(II) geri kazanımı %10.5 iken, pH 6.0-8.0 aralığında %95'in üzerindedir. Asidik pH değerlerinde, H_3O^+ iyonlarının DÇA yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerine tutunmak için Cd(II) iyonlarıyla olan yarışmalı etkisi geri kazanım değerlerinde azalmaya neden olmaktadır. Ayrıca düşük pH değerlerinde DÇA yüzeyi pozitif yükle yüklenmiş olup, adsorban yüzeyi ile Cd(II) katyonları arasında bir elektrostatik itme meydana gelmektedir. Aksine sulu çözelti pH değeri arttıkça, DÇA'nın yüzey yükü, ortamda bulunan fazla OH^- iyonlarından dolayı negatif yüklü hale gelir ve bu da pozitif yüklü metal katyonlarının adsorpsiyon veriminde ve dolayısıyla geri kazanımında artışa neden olmaktadır (Malook ve Khan, 2020).



Şekil 7. Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine sulu çözelti pH değerinin etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L^{-1} , desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: $5.0 \text{ mL } 0.5 \text{ M HNO}_3$, adsorpsiyon denge süresi: 60 dakika, desorpsiyon denge süresi: 15 dakika)

Sulu çözelti pH değerinin Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi DÇA'nın pH_{pzc} değeri dikkate alınarak ta yorumlanabilir. DÇA'nın pH_{pzc} değeri 6.1 olarak belirlenmiştir. DÇA'nın yüzey yükü sulu çözelti pH'ı 6.1'in altındayken pozitif, bu değer üzerinde ise negatiftir. Şekil 7'den de görüleceği gibi, sulu çözeltide katyonik formda bulunan Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon verimi dolayısıyla geri kazanım verimi, sulu çözelti pH'ının, adsorbanın pH_{pzc} değerinden daha yüksek olduğu noktalarda ($pH > pH_{pzc}$) yüksektir. pH değeri adsorbanın pH_{pzc} değerine yaklaştıkça, geri kazanım verimi giderek artmakta ve pH_{pzc} değerinden daha yüksek pH değerlerinde ($pH > pH_{pzc}$)

ise bu artış sabit olarak devam etmektedir. Bu nedenle, Cd(II) gibi sulu çözeltide katyonik formda bulunan türlerin adsorpsiyonunda, adsorbanın pH_{pzc} değerinin üstünde bir pH değerinde çalışılması adsorpsiyon verimini ve buna bağlı olarak geri kazanım verimini artıracak sonucuna varılmıştır (Mohammadi vd., 2020). Sonraki deneyler için optimum pH 7.0 olarak belirlenmiştir.

3.3. Desorpsiyon Çözeltisinin Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi

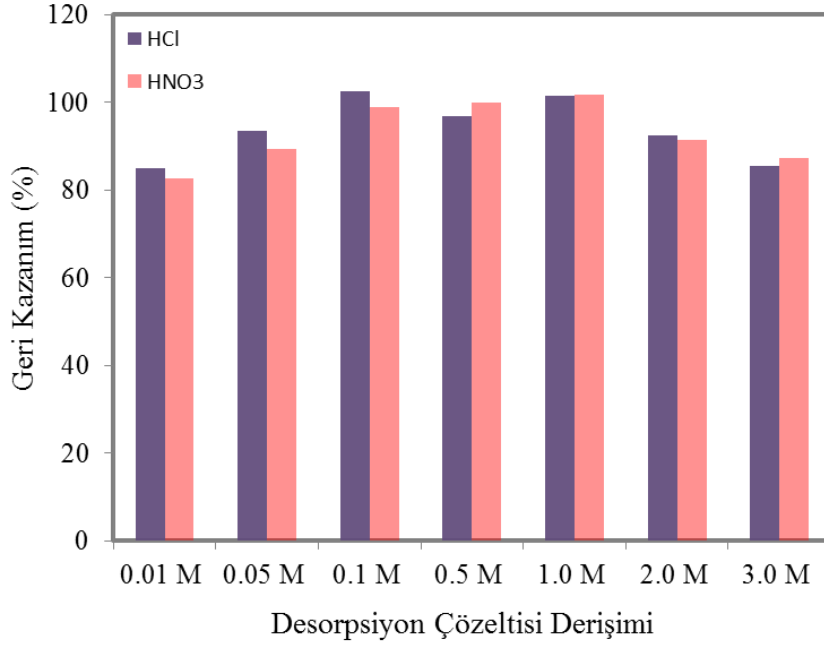
Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında, ekstrakte edilen analit iyonlarını kantitatif olarak desorbe etmede uygun bir eluent tercihi önemli bir rol oynamaktadır. Adsorbe edilen analit iyonlarının adsorban yüzeyinden tamamen ve hızlı bir şekilde desorpsiyonu, kullanılan eluent tipine, derişimine ve hacmine büyük ölçüde bağlıdır. HNO_3 ve HCl çözeltileri, analit iyonlarının FAAS ile analizleri sırasında herhangi bir girişim etkisi meydana getirmediklerinden ve tehlikeli atık üretimine yol açmadıklarından desorpsiyon çözeltisi olarak yaygın olarak kullanılan mineral asitlerdir (Heidari vd., 2020). Bu nedenle, HNO_3 ve HCl derişiminin Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerindeki etkileri, optimum deneysel şartlar altında 0.1-3.0 M asit derişimi aralığında incelenmiştir. Kantitatif geri kazanım değerleri hem HNO_3 hem de HCl derişimi 0.1-1.0 M aralığında elde edilmiştir (Tablo 1). Daha düşük ve daha yüksek asit derişimlerinde geri kazanım değerlerinin azaldığı görülmüştür.

Tablo 1. Desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L^{-1} , desorpsiyon çözeltisi hacmi: 5.0 mL, adsorpsiyon denge süresi: 60 dakika, desorpsiyon denge süresi: 15 dakika)

Desorpsiyon Çözeltisi	Geri Kazanım (%)	Desorpsiyon Çözeltisi	Geri Kazanım (%)
0.01 M HCl	85.0 ± 2.7	0.01 M HNO_3	82.6 ± 2.2
0.05 M HCl	93.5 ± 3.9	0.05 M HNO_3	89.4 ± 3.4
0.1 M HCl	102.6 ± 0.8	0.1 M HNO_3	98.9 ± 4.0
0.5 M HCl	96.9 ± 2.9	0.5 M HNO_3	99.9 ± 3.3
1.0 M HCl	101.4 ± 4.1	1.0 M HNO_3	101.8 ± 3.6
2.0 M HCl	92.5 ± 2.7	2.0 M HNO_3	91.5 ± 0.4
3.0 M HCl	85.5 ± 2.3	3.0 M HNO_3	87.3 ± 2.1

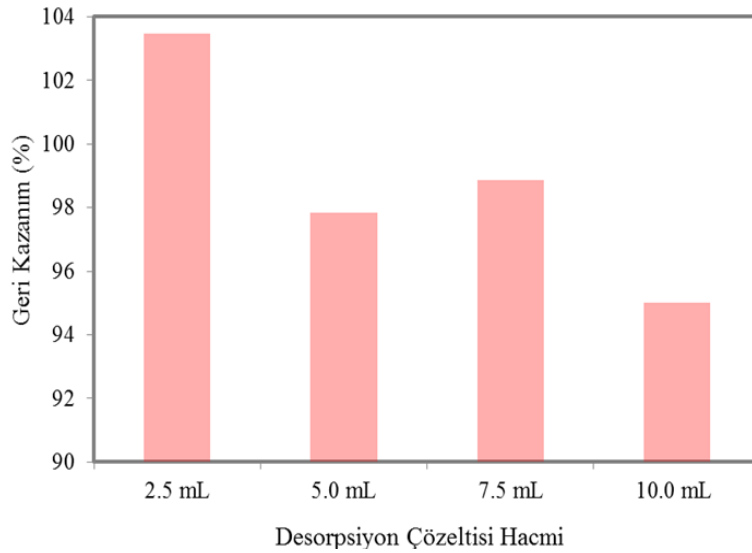
Eluent derişimi 0.1 M'dan daha düşük olduğunda Cd(II) iyonlarının geri kazanım değerinin azalması, adsorbe olan analit iyonlarının desorpsiyonu için asidin yeteri kadar etkin olamayışı ile açıklanabilir. Yine yüksek asit derişimlerinde ($>1.0 \text{ M}$) geri kazanım değerlerinde meydana gelen azalma, DÇA'nın yüzey yapısının bozulmasıyla ilgili olabileceğini düşündürmektedir (Khan vd., 2016). Desorpsiyon çözeltisi olarak ayrı ayrı 0.5 M HNO_3 ve HCl kullanıldığında Cd(II) iyonlarının geri kazanım değerleri sırasıyla

%99.9 $\pm$ 3.3 ve %96.9 $\pm$ 2.9 olarak tespit edilmiştir (Şekil 8). Aynı derişimdeki her iki asit çözeltisiyle de kantitatif geri kazanımlar elde edilmiş olup, sonraki çalışmalar için desorpsiyon çözeltisi 0.5 M HNO₃ seçilmiştir.



Şekil 8. Desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L⁻¹, desorpsiyon çözeltisi hacmi: 5.0 mL, adsorpsiyon denge süresi: 60 dakika, desorpsiyon denge süresi: 15 dakika)

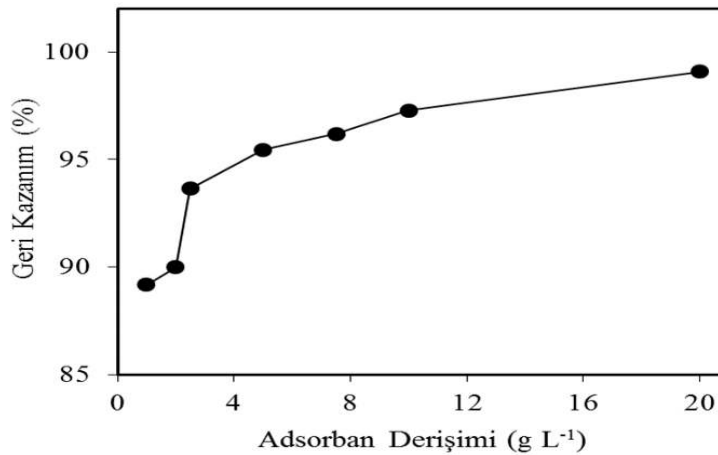
Gerçek numune matriksinden çok düşük derişimlerde bulunan analit iyonlarının tayini için geliştirilen ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin performansını belirleyen en önemli göstergelerden biri; optimum numune hacminin eluent hacmine bölünmesiyle hesaplanan zenginleştirme faktörüdür. Zenginleştirme faktörü arttıkça analit iyonlarının doğru ve güvenilir olarak analiz edilme olasılığı artmaktadır. Kantitatif geri kazanımın elde edildiği en yüksek numune hacminin ve en düşük eluent hacminin kullanılmasıyla zenginleştirme faktörü artmaktadır. Bu nedenle kantitatif geri kazanım sağlayan eluentin en düşük hacmini seçmek önemlidir. Bu amaçla eluent olarak belirlenen 0.5 M HNO₃ çözeltisinin hacminin Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi 2.5-10.0 mL aralığında test edilmiştir (Şekil 9). Çalışılan tüm hacim aralığında Cd(II) iyonlarının geri kazanımının kantitatif olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, 0.5 M HNO₃ çözeltisinin hacmi, SPE deneyleri boyunca 5.0 mL olarak optimize edilmiştir.



Şekil 9. Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine 0.5 M HNO₃ çözeltisinin hacminin etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L⁻¹, pH: 7.0)

3.3.1. DÇA Miktarının Cd(II) İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Etkisi

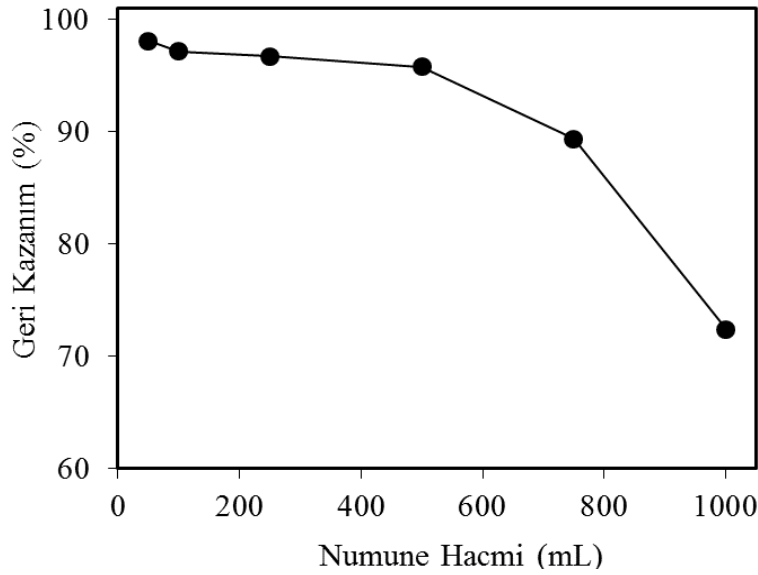
Adsorban miktarının Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerindeki etkisi, 1.0-20.0 g L⁻¹ DÇA miktarı aralığında değerlendirilmiştir. DÇA miktarı 1.0 g L⁻¹'den 5.0 g L⁻¹'e artırıldığında, Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimi %89.2'den, %95.5'e yükselmiştir (Şekil 10). 5.0-20.0 g L⁻¹ DÇA miktarı aralığında ise elde edilen geri kazanım değerlerinin tamamının kantitatif olduğu görülmektedir. Adsorban miktarının artırılması Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için yüzey alanı ve bağlanma bölgelerindeki artış ile sonuçlanmış ve bu artışa paralel olarak ta Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimi artmıştır (Ghorbani vd., 2020). Sonraki çalışmalar için optimum DÇA miktarı 5.0 g L⁻¹ olarak seçilmiştir.



Şekil 10. DÇA miktarının Cd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.5 M HNO₃, adsorpsiyon denge süresi: 60 dakika, desorpsiyon denge süresi: 15 dakika, pH:7.0)

3.3.2. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi

Gerçek numunelerde çok düşük derişimlerde bulunan analit iyonlarının doğru ve hassas bir şekilde tayin edilebilmesi için yöntemin uygulanabileceği optimum numune hacminin belirlenmesi gerekmektedir. Daha yüksek optimum numune hacmi, yüksek zenginleştirme faktörlerinin elde edilmesine katkı sağlar. Böylece çevresel numunelerde çok düşük seviyelerde bulunan analit iyonlarının saptanması sağlanır. Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; 5.0 µg Cd(II) ve 5.0 g L⁻¹ DÇA süspansiyonu içeren çözeltiler ile, 50-1000 mL numune hacmi aralığında incelenmiştir. Düşük numune hacimlerinde (50 mL'ye kadar) adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri polietilen santrifüj tüpleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon sonrasında DÇA'yı çözeltiden ayırmak için santrifüj cihazı kullanılmıştır. 50 mL'nin üzerindeki numune hacimlerinde, adsorpsiyon deneyleri uygun hacimli beherler kullanılarak, manyetik karıştırıcıda optimum denge süresince karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında nuçe erleni kullanılarak 0.45 µm gözenek çaplı selüloz nitrat membrandan numuneler süzülerek Cd(II) adsorplamış DÇA çözeltiden ayrılmış ve süzgeç kağıdı alınarak desorpsiyon işlemi için polietilen santrifüj tüplerinde 5 mL 0.5 M HNO₃ çözeltisi ile muamele edilmiştir. Bu işlemde sonra (desorpsiyon sonrası) adsorbanın ayrılması için yine santrifüj cihazı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan Cd(II) iyonlarının geri kazanım veriminin 50-500 mL numune hacmi aralığında kantitatif olduğu görülmüştür. Numune hacmi 500 mL'den 1000 mL'ye artırıldığında Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimi %95.8'den %72.4'e azalmaktadır (Şekil 11). Böylece Cd(II) iyonlarının geliştirilen SPE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesi için optimum numune hacmi 500 mL olarak belirlenmiş ve 5.0 mL eluent hacmi kullanıldığında zenginleştirme faktörü 100 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 11. Cd(II) iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.5 M HNO₃, pH:7.0)

3.4. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Üzerine Denge Süresinin Etkisi

Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyonu için yeterli denge süresine karar verebilmek için, 2.0 ve 50.0 mg L⁻¹ olmak üzere iki farklı derişimdeki Cd(II) iyonları 5.0 g L⁻¹ DÇA süspansiyonları ile 1-180 dakika zaman aralığında farklı denge sürelerinde muamele edilerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalkalamadan sonra adsorban-adsorbat karışımı birbirinden santrifüjle ayrılmış ve çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) derişimi FAAS ile belirlenmiştir. Elde edilen verilerden 1 g DÇA'nın farklı denge sürelerinde adsorpladığı Cd(II) miktarları (q_t) ve adsorpsiyon yüzdesi (%) sırasıyla Eşitlik 7 ve 8 kullanılarak hesaplanmıştır.

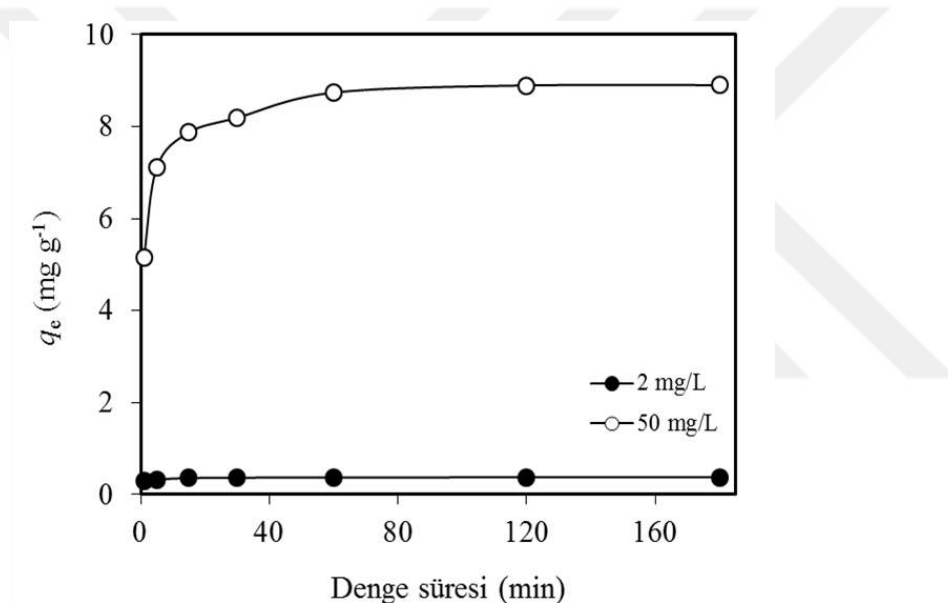
$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (7)$$

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (8)$$

Eşitlikte q_e (mg g⁻¹); 1 g DÇA'nın adsorpladığı Cd(II) miktarını, C_o (mg L⁻¹); başlangıç Cd(II) derişimini, C_e (mg L⁻¹); denge halinde çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) miktarını, V (mL); çözelti hacmini ve m (g); DÇA miktarını ifade etmektedir.

Cd(II) iyonlarının her iki derişimde (2.0 ve 50.0 mg L⁻¹) zamana bağlı olarak DÇA üzerine adsorpsiyonu incelendiğinde, adsorpsiyonun 3 aşamada meydana geldiği göze çarpmaktadır. İlk aşamada (5-15 dakika zaman aralığında), DÇA yüzeyindeki aktif

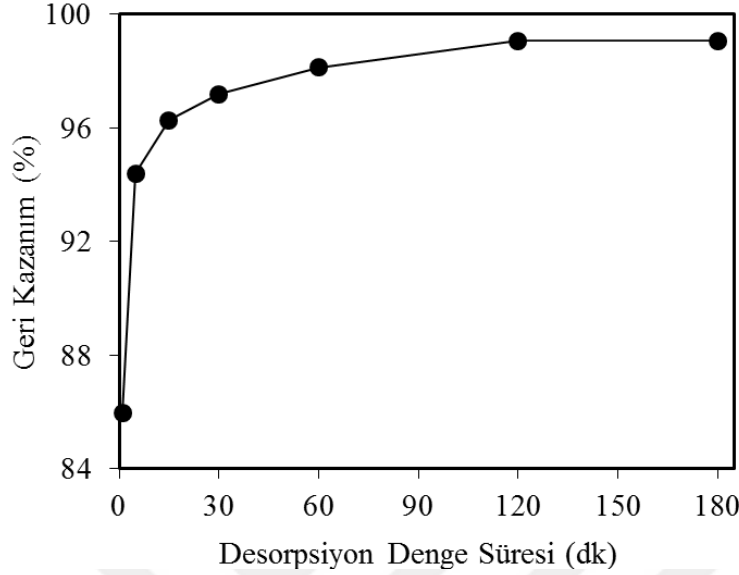
adsorpsiyon bölgelerinin boş olmasından dolayı adsorpsiyon işlemi hızlı bir şekilde meydana gelmiştir. Cd(II) iyonlarının fiziksel adsorpsiyonla DÇA yüzeyine tutunduğu bu aşamada 2.0 ve 50.0 mg L⁻¹ derişimleri için sırasıyla %89.4 ve %78.7 oranında giderim verimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon hızının azalma eğiliminde olduğu ikinci aşamada ise (15-60 dakika zaman aralığında) DÇA'nın gözenek içlerine doğru difüzyon gerçekleşmektedir. Son aşamada (60-180 dakika zaman aralığında) adsorpsiyon yüzeylerinin doygunluğa ulaşması sonucu adsorpsiyon hızında önemli bir değişim gözlenmemiş olup (Abatan vd., 2020), Cd(II) iyonlarının 2.0 ve 50.0 mg L⁻¹ derişimleri için sırasıyla %94.2 ve %89.0 oranında giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 12). Bu nedenle Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine tutunması için yeterli olan denge süresi 60 dakika olarak optimize edilmiştir.



Şekil 12. Cd(II) iyonlarının farklı derişimlerdeki adsorpsiyonu üzerine denge süresinin etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L⁻¹, pH:7.0)

Cd(II) iyonlarının DÇA yüzeyinden desorpsiyonu için gerekli süre 1-180 dakika zaman aralığında değerlendirilmiştir. Bu amaçla; pH değeri 7.0'a ayarlanmış, 5.0 µg Cd(II) iyonları içeren çözeltiler, 5.0 g L⁻¹ DÇA süspansiyonu ile 60 dakika süreyle muamele edilmiştir. Adsorpsiyon için gerekli olan optimum denge süresinin sonunda DÇA santrifüj ile çözeltiden ayrılmış ve 5.0 mL hacminde 0.5 M HNO₃ çözeltisi ile 1-180 dakika zaman aralığında farklı sürelerde muamele edilmiştir. Belirlenen her bir sürenin sonunda, karışım santrifüj edilip, adsorban uzaklaştırılmıştır. Eluent çözeltilerindeki Cd(II) seviyeleri analiz edilerek belirlenmiş ve desorpsiyon süresine karşılık geri kazanım grafiği çizilmiştir (Şekil 13). Cd(II) iyonlarının geri kazanım değerleri, 15 dakikalık desorpsiyon temas süresi sonunda %96.3 olarak hesaplanmıştır.

15-180 dakika aralığında çalışılan bütün sürelerde kantitatif geri kazanımlar elde edilmiştir. Sonraki çalışmalar için desorpsiyon temas süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 13. Desorpsiyon denge süresinin Cd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.5 M HNO₃, pH:7.0)

3.4.1. Adsorpsiyon Kinetiği

Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyon hızının tanımlanması amacıyla, denge çalışması sonucunda elde edilen verilere; yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile tanecik içi difüzyon modeli olmak üzere üç farklı kinetik model uygulanmıştır.

Birinci mertebeden kinetik model, adsorpsiyon işleminin henüz dengeye ulaşmadığı ilk aşamaları için uygulanmaktadır. Doğrusal hız eşitliği Eşitlik 9 yardımıyla hesaplanmıştır (Lagergren, 1898).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

Burada q_e (mg g⁻¹) ve q_t (mg g⁻¹) dengede ve herhangi bir t anında DÇA üzerinde adsorplanan Cd(II) miktarlarını gösterir. k_1 (min⁻¹) ise birinci mertebeden hız sabitidir. $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizilerek, q_e ve k_1 değerleri bu grafiğin kesim noktasından ve eğimden bulunabilir.

Adsorpsiyon işleminin kemisorpsiyon mekanizmasıyla uyum halinde olduğunu ifade eden ikinci dereceden kinetik modelin doğrusal formu Eşitlik 10 ile verilmektedir (Ho ve Mckay, 1998).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

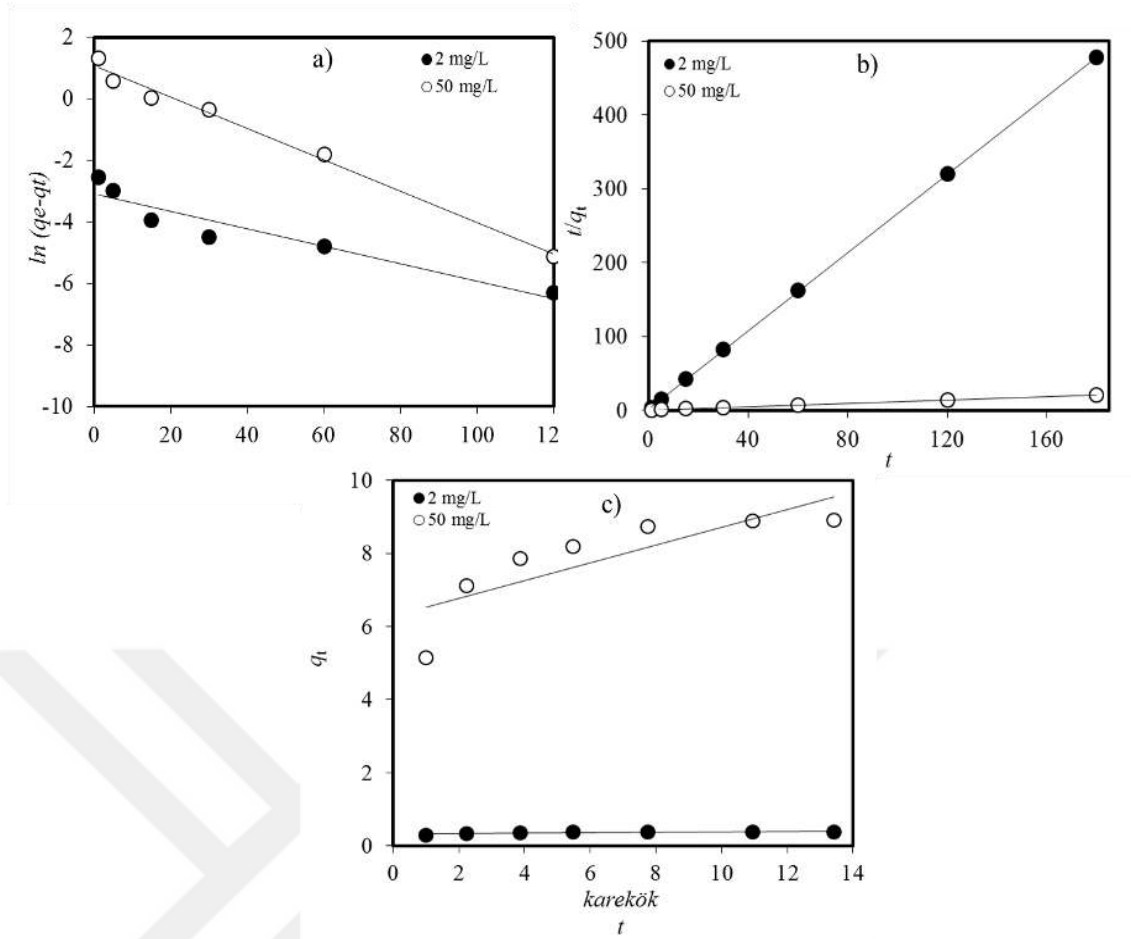
Eşitlikte k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) ikinci mertebeden hız sabitidir. $t/q_t - t$ arasında çizilen grafiğin eğiminden ve ordinatı kesim noktasından q_e ve k_2 değerleri hesaplanmaktadır.

Tanecik içi difüzyon modeli (Eşitlik 11), adsorpsiyon mekanizmasını daha ayrıntılı yorumlamak için uygulanmaktadır (Weber Jr ve Morriss, 1963).

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (11)$$

k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) hız sabiti, C (mg g^{-1}) ise sınır tabaka kalınlığını ifade eden sabitlerdir. k_{id} ve C , q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktasından belirlenmektedir.

Birinci ve ikinci mertebeden kinetik modele ait parametreler sırasıyla $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşılık t grafiği (Şekil 14(a)) ve t/q_t 'ye karşılık t grafiği (Şekil 14(b)) çizilerek hesaplanmış ve Tablo 2'de verilmiştir. Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyon hızının tanımlanmasında hangi modelin daha uygun olabileceğine karar verebilmek için modellerin verilere uygulanmasıyla elde edilen teorik $q_{e \text{ hes}}$ ile deneysel $q_{e \text{ den}}$ arasındaki uyum ve korelasyon katsayıları dikkate alınmıştır. 2.0 ve 50.0 mg L^{-1} Cd(II) iyonları derişimleri için birinci mertebeden kinetik modelden elde edilen korelasyon katsayıları 0.90'dan büyük olmasına rağmen, $q_{e \text{ hes}}$ değerleri ile $q_{e \text{ den}}$ değerleri arasında uyum bulunmamaktadır. Buna rağmen her iki Cd(II) iyonları derişimleri için ikinci mertebeden kinetik modelden elde edilen korelasyon katsayıları 0.9999 olup $q_{e \text{ hes}}$ değerlerinin, $q_{e \text{ den}}$ değerlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar dikkate alındığında Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyon kinetiğinin açıklanmasında ikinci mertebeden kinetik modelin daha uygun olduğu söylenilebilir.



Şekil 14. (a) Birinci mertebeden kinetik model (b) İkinci mertebeden kinetik model (c) Parçacık içi difüzyon modeli

Tanecik içi difüzyon modeli için $t^{1/2}$ 'ye karşılık q_t grafiği çizilmiştir (Şekil 14(c)). Bu grafik incelendiğinde, farklı eğimlere sahip üç doğrunun olduğu, dolayısıyla Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyonunun üç aşamadan meydana geldiği görülmektedir. İlk aşama olan film difüzyonunda Cd(II) iyonları DÇA'nın yüzeyine adsorbe olurken, ikinci aşama olan tanecik içi difüzyonda DÇA'nın gözenek içlerine doğru adsorpsiyon meydana gelmektedir. Çok hızlı gerçekleşen son aşama denge halidir ve mekanizma üzerindeki etkisi ihmal edilmektedir. Denge halinde DÇA yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmasından dolayı önemsenmeyecek seviyede Cd(II) iyonu adsorplanmaktadır. Film difüzyonu ve tanecik içi difüzyon aşamalarının hız sabitleri karşılaştırıldığında tanecik içi difüzyon için hesaplanan hız sabitlerinin ($k_{id,2}$) her iki Cd(II) iyonu derişiminde daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasında tanecik içi difüzyonun etkili olduğu söylenilebilir. Ancak bu varsayım doğrunun orijinden geçmesi, yani C sabitinin sıfır olması durumunda geçerlidir. Elde edilen sonuçlara göre C sabiti 2.0 ve 50.0 mg L⁻¹ Cd(II) iyonları derişimleri için sırasıyla 0.318 ve 6.278 olarak

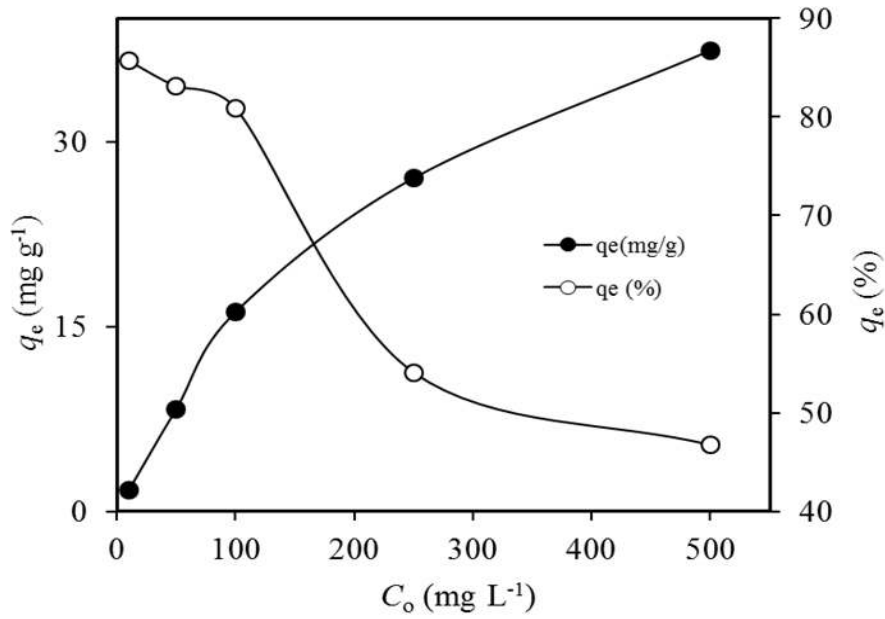
hesaplanmıştır (Tablo 2). Bu nedenle Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyonunda hem film difüzyonu hem de tanecik içi difüzyonun etkili olduğu düşünülmektedir (Ozdes ve Duran, 2021).

Tablo 2. Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyonunu için kinetik parametreler

Birinci mertebeden kinetik model					İkinci mertebeden kinetik model		
Cd(II) Derişimi (mg L ⁻¹)	q_e den (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	q_e hes (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e hes (mg g ⁻¹)	R^2
2.0	0.38	-0.028	0.046	0.902	3.09	0.38	0.9999
50.0	8.90	-0.051	2.920	0.990	0.07	8.98	0.9999
Parçacık içi difüzyon modeli							
Cd(II) Derişimi (mg L ⁻¹)	$k_{id,1}$ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R^2	$k_{id,2}$ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R^2	C		
2.0	0.0204	0.999	0.0015	0.975	0.318		
50.0	0.9219	0.895	0.0828	0.748	6.278		

3.4.2. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi

Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyon verimine, başlangıç metal derişiminin etkisi 10-500 mg L⁻¹ başlangıç Cd(II) derişim aralığında araştırılmıştır. Bu çalışma için pH değerleri 7.0'a ayarlanan farklı derişimlerdeki Cd(II) çözeltileri 0.05 g DÇA içeren santrifüj tüplerine ayrı ayrı ilave edilerek dengeye ulaşınca kadar çalkalama işlemi yapılmıştır. Daha sonra karışımlar santrifüj edilerek çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) derişimleri tayin edilmiş olup elde edilen verilerden, başlangıç Cd(II) derişimine karşı adsorpsiyon yüzdeleri (%) ve adsorplanan adsorbat miktarları (q_e) arasındaki ilişkiyi gösteren grafik çizilmiştir (Şekil 15). DÇA miktarı sabit tutularak, başlangıç Cd(II) derişiminin 10 mg L⁻¹'den 500 mg L⁻¹'ye artırılmasıyla adsorpsiyon miktarının 1.71 mg g⁻¹'den 37.4 mg g⁻¹'e arttığı görülmüştür. Sabit DÇA miktarlarında başlangıç Cd(II) derişiminin artırılması konsantrasyon gradiyentinin oluşmasına neden olur. Bu da adsorpsiyon için itici bir güç olduğundan gram DÇA başına adsorplanan Cd(II) miktarı (q_e) artmaktadır. Benzer şekilde DÇA miktarı sabit tutularak, başlangıç Cd(II) derişiminin 10 mg L⁻¹'den 500 mg L⁻¹'ye artırılması sonucunda adsorpsiyon yüzdesinin %85.7'den %46.8'e azaldığı görülmektedir. Bu azalışın sebebi ise DÇA miktarı sabit tutularak, Cd(II) miktarı artırıldığında adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin aşırı doygunluğa ulaşması nedeniyle olabileceği düşünülmektedir (Wang vd., 2018).



Şekil 15. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L⁻¹, denge süresi: 60 dakika, pH:7.0)

3.4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyon mekanizmasının yorumlanması ve DÇA'nın adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanması için çözeltilerde adsorplanmadan kalan Cd(II) derişimleri (C_e) ile DÇA üzerinde adsorplanan Cd(II) miktarları (q_e) arasındaki ilişkiden faydalanıp; Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

Langmuir izoterm modeline göre adsorban yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgeleri eş enerjili olup homojen bir yapıya sahiptir. Adsorplanan kirletici türler kendi aralarında etkileşime girmeden tek tabaka oluşturacak şekilde yüzeye tutunurlar (Langmuir, 1918). Langmuir izoterminin doğrusal şekli Eşitlik 12 ile verilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{bq_{maks}} \quad (12)$$

Eşitlikte q_e ; gram DÇA başına adsorplanan Cd(II) miktarı (mg g⁻¹), q_{maks} ; DÇA'nın adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹), C_e ; denge durumunda çözeltilerde kalan Cd(II) miktarı (mg L⁻¹), b ; adsorpsiyon entalpisini ifade eden sabittir (L mg⁻¹). C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği çizilerek grafiğin eğim ve kesim noktasından da sırasıyla q_{maks} ve b değerleri hesaplanabilir. Eşitlik 12'ye göre hesaplanan b sabiti kullanılarak ta çalışılan şartlarda adsorpsiyon prosesinin uygunluğunu tahmin etmek için dikkate alınan birimsiz R_L sabiti Eşitlik 13 yardımı ile hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (13)$$

Freundlich izoterm modeline göre, farklı enerji bölgelerine sahip olan adsorban yüzeyi heterojen bir yapıdadır (Freundlich, 1906). Freundlich izoterm modelinin doğrusal şekli Eşitlik 14 ile ifade edilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (14)$$

Eşitlikte K_f (mg g^{-1}); adsorpsiyon kapasitesini ve n ; adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden sabitlerdir. K_f ve n 'in sayısal değerlerini elde etmek için $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiği çizilir ve bu grafiğin eğiminden ve ordinatı kesim noktasından sırasıyla n ve K_f sabitleri bulunur. Freundlich izoterm modelinden elde edilen n sabitinin 1-10 aralığında olması, çalışılan şartlarda adsorpsiyon işleminin uygunluğunu ifade eder.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli adsorpsiyon işleminin fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili fikir vermektedir. D-R izotermi Eşitlik 15 ile elde edilir (Dubinin ve Radushkevich, 1947).

$$\ln q_e = \ln X_m - K\varepsilon^2 \quad (15)$$

eşitliği ile verilmektedir. Eşitlikte; q_e (mol g^{-1}); DÇA'nın birim ağırlığı başına tutulan Cd(II) miktarı, X_m (mol g^{-1}); tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi, K ($\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$); adsorpsiyon enerjisi sabiti ve ε ; Polanyi potansiyeli olup değeri Eşitlik 16 yardımı ile hesaplanır.

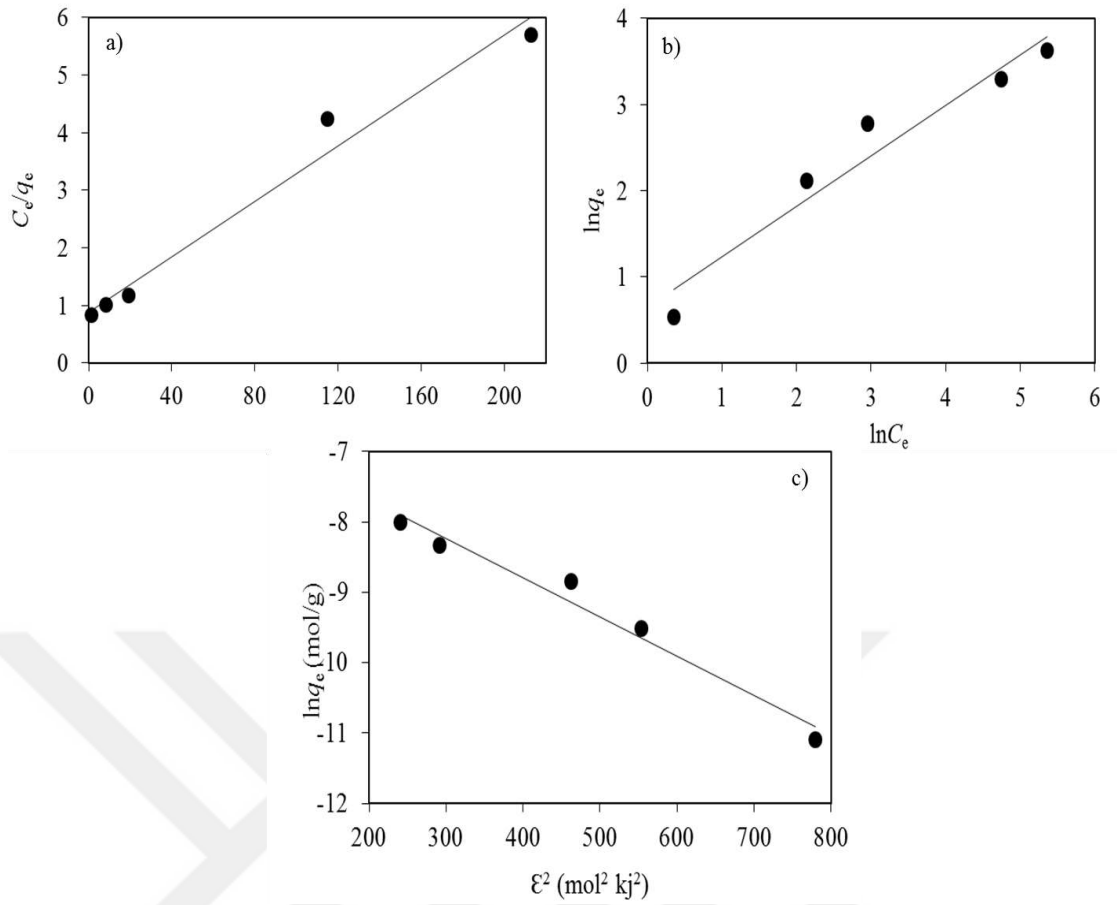
$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (16)$$

R ; gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), C_e (mol L^{-1}); denge anında sulu çözeltide kalan Cd(II) derişimi, T (K); sıcaklığı ifade eder. Eşitlik 15 dikkate alınarak ε^2 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği çizilir ve bu grafiğin eğiminden K ve ordinat eksenini kesim noktasından X_m değerleri hesaplanabilir. Hesaplanan K değerleri Eşitlik 17'de yazılarak adsorpsiyon enerjisi, E (kJ mol^{-1}), hesaplanabilir.

$$E = 1/(-2K)^{1/2} \quad (17)$$

E değeri 8 kJ mol^{-1} 'den küçük olması durumunda fiziksel adsorpsiyon, 8 ile 16 kJ mol^{-1} aralığında ise iyon değişimi ve 16 kJ mol^{-1} 'den büyük olması durumunda kimyasal adsorpsiyonun mekanizmada etkili olduğu bilinmektedir (Mosai vd., 2020).

Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm sabitleri ilgili eşitlikler kullanılarak sırasıyla $C_e/q_e - C_e$ (Şekil 16(a)), $\ln q_e - \ln C_e$ (Şekil 16(b)) ve $\ln q_e - \varepsilon^2$ (Şekil 16(c)) grafikleri çizilerek elde edilmiş ve bu sabitler ilgili korelasyon katsayıları ile birlikte Tablo 3'te verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri karşılaştırıldığında, Langmuir izoterm modelinden elde edilen korelasyon katsayısının daha yüksek olması nedeniyle, Cd(II) iyonları adsorpsiyonunun homojen yapıya sahip DÇA yüzeyinde tek tabakalı olarak gerçekleştiği söylenebilir. DÇA'nın adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeli kullanılarak 41.5 mg g^{-1} olarak tespit edilmiştir. Bu kapasite değeri Tablo 4'te verilen diğer rapor edilen adsorbanların çoğundan daha yüksektir (Bagherian vd., 2020; Sivrikaya vd., 2016; Altunay vd., 2021; Kazantzi vd., 2017; Huang vd., 2020; Ozdes ve Duran, 2021; Soylak vd., 2019; Lamaiphan vd., 2021; Mendil vd., 2019; Jamshidi vd., 2019; Khodarahmi vd., 2018; Daşbaşı vd., 2018; Gouda ve Zordok, 2018). Başlangıç Cd(II) derişiminin $10\text{-}500 \text{ mg L}^{-1}$ aralığında değişmesiyle, R_L değerleri $0.79\text{-}0.069$ aralığında bulunmaktadır ve bu da adsorpsiyon işleminin uygunluğunu göstermektedir (Fakhar vd., 2021). Freundlich izoterm modelinden elde edilen n değerinin 1.7 olması Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyonunun uygunluğunu desteklemiştir (Le vd., 2019). Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyonu için E değeri 9.45 kJ mol^{-1} olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyonunda iyon değişimi mekanizmasının etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 16. (a) Langmuir izoterm modeli (b) Freundlich izoterm modeli (c) D-R izoterm modeli

Tablo 3. Adsorpsiyon izoterm parametreleri

Langmuir izoterm modeli	
$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	41.5
b (L mg ⁻¹)	0.027
R^2	0.9752
Freundlich izoterm modeli	
K_f (mg g ⁻¹)	1.91
n	1.7
R^2	0.9396
D-R izoterm modeli	
q_m (mg g ⁻¹)	12.6
β (mol ² kJ ⁻²)	-0.0056
E (kJ mol ⁻¹)	9.45
R^2	0.9716

Tablo 4. Cd(II) iyonlarının FAAS ile tayininden önce uygulanan literatürde bulunan SPE yöntemlerinin karşılaştırılması

SPE Adsorbent	ZF	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	Ads. kapasitesi (mg g^{-1})	Ref.
3-(2-Thiazolylazo)-2,6-diaminopiridin ile modifiye edilmiş polivinil klorür	52.6	0.7	4.1	310	Bagherian vd., 2020
2-[N,N'-bis(2,3-dihidroksibenzaldimin)] aminoetilamin ile modifiye edilmiş silikajel	12.3	0.65	-	41.1	Sivrikaya vd., 2016
PHBvbNCI*	98	0.15	2.2	152.9	Altunay vd., 2021
Strata TM -X resin	72	0.18	2.7	33	Kazantzi vd., 2017
CS/MOF-SH**	25	0.008	4.1	109.9	Huang vd., 2020
Kavun kabuğu biyokömürü/CoFe ₂ O ₄	50	1.82	4.19	8.75	Ozdes ve Duran, 2021
Magnetik Grafen Oksit	10	2.3	<2.1	3.5	Soylak vd., 2019
3-merkaptopropiltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş grafen oksit-manyetik nanopartikül	19.3	0.9	5.04	-	Lamaiphan vd., 2021
1-feniltiyosemikarbazid ile modifiye edilmiş silika jel	50	0.65	<5	6.4	Mendil vd., 2019
N,N'-bis(salisiliden) etilendiamin ile kaplanmış manyetik Mn ₂ O ₃ nanokompozit	33	320	1.1	-	Jamshidi vd., 2019
<i>Descurainia Sophia</i> (DS) çekirdeği	30	1.0	3.2	11.9	Khodarahmi vd., 2018
PTMAAm-co-DVB-co-AMPS***	75	1.4	<2.0	11.4	Daşbaşı vd., 2018
BCBATT**** ile modifiye edilmiş karbon nanotüp	100	0.2	3.2	8.0	Gouda ve Zordok, 2018
Demlenmiş çay atığı	100	0.56	3.03	41.5	Bu çalışma

* poli-3-hidroksi butirat-polivinil trietilamonyum klorür

** Kitosan/tiyol ile modifiye edilmiş metal organik kafes

*** poli[fenil tiadiazol metakrilamid-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit]

**** 5-benzil-4-[-klororbenzilidenamin]-4H-1,2,4-triazol-3-tiyol

3.5. Cd(II) İyonlarının Geri Kazanımına Yabancı İyonların Etkisi

Gerçek numunelerde enstrümantal tekniklerle eser element analizlerinde rastlanılan en önemli sorunlardan biri de matriksten kaynaklanan pozitif veya negatif girişimlerdir. Geliştirilen SPE yönteminin performansını değerlendirmek ve karmaşık matrikslerde uygulanabilirliğine karar verebilmek için 5.0 μg Cd(II) iyonları içeren 50 mL'lik model çözeltilere, çevresel numunelerin temel bileşenlerini oluşturan bazı yaygın yabancı iyonlardan bilinen derişimlerde eklenip, optimum şartlarda deneyler gerçekleştirilerek, bu iyonların Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, yabancı iyonların çoğunun yüksek derişimlerde bulunmasının, Cd(II) iyonlarının önerilen SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesi üzerine kayda değer bir etkisinin olmadığını göstermiştir (Tablo 5). Bu nedenle önerilen yöntemin yüksek seçicilik ile karmaşık matrislere uygulanabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 5. Yabancı iyonların Cd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (DÇA miktarı: 5.0 g L⁻¹, desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL 0.5 M HNO₃, adsorpsiyon denge süresi: 60 dakika, desorpsiyon denge süresi: 15 dakika, pH:7.0)

İyonlar	Eklendiği Tuzu	Derişim L ⁻¹)	(mg Geri Kazanım (%)
Na ⁺	NaCl	5000	93.3 ± 0.7
K ⁺	KCl	1000	99.6 ± 2.8
Ca ²⁺	CaCl ₂	250	96.3 ± 3.0
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	250	99.4 ± 1.1
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	97.9 ± 2.7
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	1000	99.4 ± 3.4
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	250	103.2 ± 1.9
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	94.5 ± 1.6
Cu(II), Ni(II), Pb(II), Mn(II)	*	25	102.1 ± 1.0
Karışım ^a			99.4 ± 3.1

*Nitratt tuzları halinde eklenmiştir.

^a268 mg L⁻¹ Na⁺, 692 mg L⁻¹ Cl⁻, 377 mg L⁻¹ NO₃⁻, 50 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, 10 mg L⁻¹ Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II)

3.5.1. Geliştirilen Metodun Analitik Ölçütleri

Cd(II) iyonlarının çevresel numunelerden tayini için geliştirilen SPE yönteminin kesinliğinin değerlendirilmesi için yöntem için bağıl standart sapma (BSS) değeri bulunmuştur. BSS değerinin elde edilebilmesi için deneyler optimum deneysel şartlarda 10 kez tekrarlanmıştır. 10 adet tanık analizinden elde edilen standart sapmanın 3 katı alınıp zenginleştirme faktörüne bölünerek gözlenebilme sınırı (GS) belirlenmiş, tayin sınırı (TS) ise 10 adet tanık analizinden elde edilen standart sapmanın 9 katı alınıp zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörü (ZF) ise optimum numune hacminin son hacme oranlanmasıyla elde edilmiştir. Önerilen yöntem için BSS, TS, GS ve ZF değerleri sırasıyla 3.03%, 0.56 µg L⁻¹, 1.68 µg L⁻¹ ve 100 olarak tespit edilmiştir. Önerilen yöntemin analitik performansı, Tablo 4'te özetlendiği gibi, literatürde bulunan diğer SPE prosedürleriyle karşılaştırılmıştır. DÇA'ya dayalı SPE yönteminin, diğer pek çok yöntemle kıyasla daha düşük BSS ve GS'ye ve ayrıca daha yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olduğu görülmektedir.

3.5.2. Metot Validasyonu ve Gerçek Numune Uygulamaları

Geliştirilen SPE yönteminin doğruluğunu test etmek için su numuneleri (dere ve deniz suyu) (Tablo 6) ve katı numunelere (patlıcan, marul, maydanoz, elma ve kayısı) (Tablo 7) Cd(II) ekleme/geri kazanma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler için farklı derişimlerdeki Cd(II) iyonları 50 mL hacmindeki sıvı numunelere ve 0.750 g

katı numunelere eklenmiş ve yöntem bu numunelere uygulanmıştır. Eklenen ve geri kazanılan Cd(II) miktarlarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, önerilen DÇA'ya dayalı SPE yönteminin karmaşık matrikse sahip sıvı ve katı numunelerden Cd(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde uygulanılabileceğini işaret etmektedir. Yöntemin doğruluğu test edildikten sonra çevresel katı ve sıvı numunelerde Cd(II) iyonlarının FAAS ile tayinlerinden önce ayrılması ve zenginleştirilmesi için başarıyla uygulanmıştır (Tablo 8).

Tablo 6. Su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma testleri (Numune hacmi: 50 mL, eluent hacmi: 5.0 mL)

Numune	Eklenen (μg)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Dere suyu (Değirmendere)	0	TSA*	-
	6.0	5.67 ± 0.23	94.4
	12.0	11.9 ± 0.4	98.8
Dere suyu (Harşit)	0	TSA	-
	6.0	5.61 ± 0.13	92.5
	12.0	10.9 ± 0.6	94.6
Deniz suyu	0	TSA	-
	6.0	5.55 ± 0.31	93.5
	12.0	11.4 ± 0.7	90.8

*Tayin sınırının altında

Tablo 7. Katı numune matriksine analit ekleme/geri kazanma testleri (Eluent hacmi: 5.0 mL)

Numune	Eklenen (μg)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Patlıcan	0	0.73 ± 0.02	-
	4.0	4.37 ± 0.15	91.0
Marul	0	0.28 ± 0.01	
	4.0	4.29 ± 0.11	100.3
Maydanoz	0	0.62 ± 0.02	
	4.0	4.48 ± 0.17	96.5
Elma	0	2.45 ± 0.09	
	4.0	6.12 ± 0.21	91.8
Kayısı	0	0.19 ± 0.01	
	4.0	3.93 ± 0.09	93.5

Tablo 8. Su ve gıda numunelerindeki Cd(II) seviyeleri (Su numuneleri: 500 mL, katı numune: 0.75 g, eluent hacmi: 5.0 mL)

		Cd(II) Derişimi ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Sıvı Numuneler	Dere suyu (Değirmendere)	1.76 ± 0.28
	Dere suyu (Harşit)	0.81 ± 0.08
	Deniz suyu	0.37 ± 0.04
		Cd(II) Derişimi ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Katı Numuneler	Patlıcan	0.97 ± 0.03
	Marul	0.37 ± 0.01
	Maydanoz	0.83 ± 0.01
	Elma	3.27 ± 0.07
	Kayısı	0.25 ± 0.02

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Su ve gıda numunelerinde bulunan eser ağır metal seviyelerinin çeşitli gelişmiş aletli tekniklerle doğrudan analiz edilemeyecek kadar düşük oluşu ve aynı zamanda bulundukları matriksteki pek çok bileşenin bozucu etkilerinden dolayı analiz öncesinde uygun bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi uygulanarak saf bir matrikse alınması ve derişiminin artırılması önem arz etmektedir. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi uygulamasının basit ve hızlı olması, yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşılabilmesi, çeşitli ucuz ve etkili adsorbanlar kullanılarak çok sayıda analit iyonunun eş zamanlı ya da seçimli ayrılmasına imkan sağlaması nedeniyle en yaygın kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleri arasında yer almaktadır.

Sunulan bu tezde, Cd(II) iyonlarının çevresel numunelerden FAAS ile tayinlerinden önce bulundukları ortamdan ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla uygulanan katı faz ekstraksiyonu yönteminde adsorban olarak literatürde ilk defa demlenmiş çay atığı (DÇA) kullanılmıştır. DÇA çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Daha sonra Cd(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı üzerine sulu çözelti pH'ı, desorpsiyon çözeltisinin türü, hacmi ve derişimi, DÇA miktarı, numune hacmi, adsorpsiyon ve desorpsiyon denge süresi gibi deneysel faktörlerin etkileri incelenmiş ve şartlar optimize edilmiştir. Çevresel numunelerde Cd(II) iyonlarıyla birlikte bulunabilecek çeşitli anyon ve katyonların yöntem üzerine girişim etkilerinin olup olmadığı araştırılmıştır. Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi ve ayrıca adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanabilmesi için çeşitli kinetik ve izoterm modelleri uygulanmıştır. Yöntemin analitik ölçütleri belirlenip, doğruluğu test edildikten sonra gerçek numune uygulaması yapılmıştır. Bu amaçla su numunesi olarak; dere ve deniz suyu, gıda numunesi olarak ta; patlıcan, marul, maydanoz, elma ve kayısı seçilmiştir.

Elde edilen veriler dikkate alındığında; Cd(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için optimum sulu çözelti pH'ı 7.0 olarak belirlenmiş olup, adsorpsiyon ve desorpsiyon denge süresi sırasıyla 60 ve 15 dakika olarak tespit edilmiştir. Kantitatif geri kazanım için optimum DÇA miktarının 5.0 g L^{-1} olduğu görülmüştür. DÇA yüzeyine adsorplanan Cd(II) iyonlarının kantitatif olarak desorpsiyonu için $5.0 \text{ mL } 0.5 \text{ M HNO}_3$ 'in yeterli olduğu tespit edilmiştir. Yöntemin su numunelerinde düşük seviyelerde bulunan Cd(II) iyonlarının tayininde güvenilir bir şekilde uygulanabilmesi için numune hacmi optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve 500 mL numune hacmine kadar kantitatif geri

kazanım değerlerine ulaşılmıştır. Yüksek derişimlerde pek çok anyon ve katyonun Cd(II) iyonlarının geliştirilen yöntem ile tayinlerinde önemli bir girişim etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon izotermlerinin elde edilebilmesi için başlangıç Cd(II) derişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan başlangıç Cd(II) derişiminin 10 mg L⁻¹'den 500 mg L⁻¹'ye artırılmasıyla, adsorpsiyon miktarının 1.71 mg g⁻¹'den 37.4 mg g⁻¹'e arttığı, buna rağmen adsorpsiyon yüzdesinin %85.7'den %46.8'e azaldığı tespit edilmiştir. Cd(II) iyonlarının DÇA üzerine adsorpsiyonunda, Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu görülmüş olup, bu durum DÇA yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerinin homojen dağılım gösterdiğine işaret etmektedir. DÇA'nın maksimum Cd(II) adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modelinden yararlanılarak 41.5 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. D-R izoterm modelinin uygulanmasıyla elde edilen *E* (adsorpsiyon enerjisi) değerinin 9.45 kJ mol⁻¹ olması adsorpsiyon mekanizmasında diğer mekanizmalara ilaveten iyon değişiminin de etkili olabileceğini göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci mertebeden kinetik modelle açıklanacağı görülmüş olup, bu durum Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasında kimyasal adsorpsiyonun da etkili olduğunu işaret etmektedir.

Cd(II) iyonlarının çevresel numunelerden SPE yöntemiyle tayini için adsorban olarak DÇA kullanılarak geliştirilen yöntem, literatürde bulunan pek çok çalışmaya göre oldukça basit, hızlı ve ekonomik oluşunun yanı sıra düşük gözlenebilme sınırıyla yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olması çevresel numunelerde çok düşük seviyelerde bulunan Cd(II) iyonlarının yüksek seçicilik ve doğrulukla tayin edilebileceğini göstermektedir. DÇA'nın modifiye edilmeden doğal adsorban olarak kullanılması da çalışmanın en önemli avantajları arasında görülmektedir. Literatüre bakıldığında DÇA'nın hazırlanışı zor ve fazla miktarda kimyasal reaktif gerektiren pek çok adsorbandan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. DÇA'nın doğal adsorban olarak kullanılması, prosesin hem daha ucuz hem de çevre dostu olarak uygulanmasına katkı sağlamaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma ile Cd(II) iyonlarının çevresel numunelerde FAAS ile analizlerinden önce SPE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için mevcut adsorbanlara alternatif olabilecek etkili bir adsorban türü literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKÇA

- Abatan, O. G., Alaba, P. A., Oni, B. A., Akpojevwe, K., Efeovbokhan, V. ve Abnisa, F. (2020). Performance of eggshells powder as an adsorbent for adsorption of hexavalent chromium and cadmium from wastewater. *SN Applied Sciences*, 2(12), 1996. doi:10.1007/s42452-020-03866-w
- Abeywickrama, C. J. ve Wansapala, J. (2019). Review of organic and conventional agricultural products: Heavy metal availability, accumulation and safety. *International Journal of Food Science Nutrition*, 4, 77–88.
- Abougabal, K., Moselhy, W. A. ve Kornı, F. M. M. (2020). The effect of cadmium toxicity on *Oreochromis niloticus* and human health. *African Journal of Aquatic Science*, 45(3), 303-309.
- Adimalla, N. (2020). Heavy metals pollution assessment and its associated human health risk evaluation of urban soils from Indian cities: a review. *Environmental Geochemistry and Health*, 42, 173–190.
- Akın, I. (2004). İz elementler ve sığır tırnak hastalıkları. *Veteriner Cerrahi Dergisi*, 10 (3-4), 54-61.
- Alomar, T. S., Habila, M. A., AlMasoud, N., Alothman, Z. A., Sheikh, M. ve Soylak, M. (2021). Biomass-Derived Adsorbent for Dispersive Solid-Phase Extraction of Cr(III), Fe(III), Co(II) and Ni(II) from Food Samples Prior to ICP-MS Detection. *Applied Science*, 11, 7792.
- Altunay, N., Hazer, B., Tuzen, M. ve Elik, A. (2021). A new analytical approach for preconcentration, separation and determination of Pb(II) and Cd(II) in real samples using a new adsorbent: Synthesis, characterization and application. *Food Chemistry*, 359, 129923.
- APHA, (1985). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- Atalay, N. (2007). *Ni(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5dimetoksifuran) üzerine adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (202029).*
- Aydın, F. (2008). *Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütleme ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri. Doktora tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (232214).*

- Bagherian, G., Pourbahramian, A., Bahramian, B., Chajangali, M. A. ve Ashrafi, M. (2020). Evaluation of Polyvinyl Chloride Functionalized with 3-(2-Thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine as a New Chelating Resin for On-line Pre-concentration and Determination of Traces of Cadmium in Real Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 8, 1, 39-53.
- Baysal, A., Kuznek, C. ve Ozcan, M. (2018). Starch coated titanium dioxide nanoparticles as a challenging sorbent to separate and preconcentrate some heavy metals using graphite furnace atomic absorption spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98(1), 45-55.
- Baytak, S., Channa, A. ve Çamuroğlu, E. (2018). Mucor pusillus immobilized Amberlite XAD-4 biocomposites for preconcentration of heavy metal ions by solid-phase extraction method. *Journal of Analytical Science Technology*, 9, 9.
- Behbahani, M., Salarian, M., Amini, M. M., Sadeghi, O., Bagheri, A. ve Bagheri, S. (2013). Application of a new functionalized nanoporous silica for simultaneous trace separation and determination of Cd(II), Cu(II), Ni(II), and Pb(II) in food and agricultural products. *Food Analytical Methods*, 6, 1320–1329.
- Berkem, A. R. ve Baykut, S. (1986). *Fizikokimya*, D.Ü. Yayınları, 1111s.
- Bigdeli, M. ve Seilsepour, M. (2008). Investigation of metals accumulation in some vegetables irrigated with waste water in Shahre Rey-Iran and toxicological implications. *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*, 4, 86–92.
- Bıyıkoglu, M. (2005). *Cu(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furan) üzerine adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (196744).*
- Boehm, H. P. (1966). Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis*, 16, 179–274.
- Boehm, H. P., Diehl, E., Heck, W. ve Sappok, R. (1966). Identification of Functional Groups in Surface Oxides of Soot And Other Carbons. *Chemie International Edition*, 3, 669–675.
- Briffa, J., Sinagra, E. ve Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon* 6, e04691.
- Bozorgzadeh, E., Pasdaran, A. ve Najafabadi, H. E. (2021). Determination of toxic heavy metals in fish samples using dispersive micro solid phase extraction

- combined with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. *Food Chemistry*, 346, 128916.
- Bulut, V. N. (2009). *Taç Eter Türevi Bir Makrosiklik Bileşik Kullanılarak Değişik Matrislerde Altın'ın Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini. Doktora tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (233675).*
- Ceballos, E., Dubny, S., Othax, N., Zabala, M. E. ve Peluso, F. (2021). Assessment of Human Health Risk of Chromium and Nitrate Pollution in Groundwater and Soil of the Matanza-Riachuelo River Basin. Argentina. *Expo Health*, 13, 323–336.
- Daşbaşı, T., Muğlu, H., Soykan, C. ve Ülgen, A. (2018). SPE and determination by FAAS of heavy metals using a new synthesized polymer resin in various water and dried vegetables samples. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 55(3), 288-295.
- Dehghani, M., Sharifian, S., Taherizadeh, M. R. ve Nabavi, M. (2021). Tracing the heavy metals zinc, lead and nickel in banana shrimp (*Penaeus merguensis*) from the Persian Gulf and human health risk assessment. *Environmental Science Pollution Research*, 28, 38817–38828.
- Deliyanni, E. A., Kyzas, G. Z., Triantafyllidis, K. S. ve Matis, K. A. (2015). Activated carbons for the removal of heavy metal ions: A systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions. *Open Chemistry*, 13, 699–708.
- Dias, F. D. S., Guarino, M. E. P. A., Pereira, A. L. C., Pedra, P. P., Bezerra, M. D. A. ve Marchetti, S. G. (2019). Optimization of magnetic solid phase microextraction with CoFe_2O_4 nanoparticles unmodified for preconcentration of cadmium in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 146, 1095–1101.
- Divrikli, Ü. (1997). *İdrarda İyodun Spektrofotometrik Tayini. Yüksek lisans tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (65663).*
- Divrikli, Ü. (2002). *Seryum Hidroksit Birlikte Çöktürme yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi. Doktora tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (121649).*
- Dubin, M. M. ve Radushkevich, L. V. (1947). Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. *Physical Chemistry Section*, 55, 331-333.
- Duffus, J. H. (2002). Heavy metals a meaningless term. *Pure Applied Chemistry*, 74, 5, 793-807.

- Duran, C. (2000). *Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS İle Analizleri. Doktora tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (96713).*
- Duran, C., Bulut, V. N., Gundogdu, A., Ozdes, D., Yildirim, N., Soylak, M., . . . Elci, L. (2009). Carrier element-free coprecipitation with 3-phenyl-4-o-hydroxybenzylidenamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-one for separation/preconcentration of Cr(III), Fe(III), Pb(II) and Zn(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 294-299.
- Duran, C., Ozdes, D., Akcay, H. T., Serencam, H. ve Tufekci, M. (2015). Simultaneous Separation and Preconcentration of Cd(II), Co(II) and Ni(II) Ions in Environmental Samples by Carrier Element Free Coprecipitation Method Prior to Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination. *Desalination and Water Treatment*, 53, 390-397.
- Duran, C., Ozdes, D., Kaya, E. Ç., Kantekin, H., Bulut, V. N. ve Tufekci, M. (2012). “Optimization of a new cloud point extraction procedure for the selective determination of trace amounts of total iron in some environmental samples”. *Turkish Journal of Chemistry*, 36, 445 – 456.
- Duran, C., Tumay, S. O., Ozdes, D., Serencam, H. ve Bektas, H. (2014). Simultaneous separation and preconcentration of Ni(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples. *International Journal of Food Science and Technology*, 49(6), 1586-1592.
- Elvan, H., Ozdes, D., Duran, C., Bahadir, Z., Sahin, D. ve Tufekci, M. (2013). Selective separation and preconcentration of copper in environmental samples onto Amberlite XAD-8 in a packed-bed column after complexation with a carbothioamide derivative. *Química Nova*, 36, 831-835.
- Eskandarpour, M., Jamshidi, P., Moghaddam, M. R., Ghasmei, J. B. ve Shemirani, F. (2019). A highly selective magnetic solid-phase extraction method for preconcentration of Cd(II) using N,N'-bis(salicylidene) ethylenediamine in water and food samples. *Research on Chemical Intermediates*, 45, 3141–3153.
- Erdal, T. ve Yazıcıoğlu, T. (1999). *Deride Artı Altı Değerlikli Cr(VI) Oluşumu ve Önlenmesi, Detek Deri Sempozyumu, 1999.*
- Erdoğan, N. (2005). *Birlikte Çöktürme ile Eser Düzeydeki Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri. Yüksek lisans tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (197225).*

- Ermolin, M. S., Ivaneev, A. I., Fedyunina, N. N. ve Fedotov, P. S. (2021). Nanospeciation of metals and metalloids in volcanic ash using single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemosphere*, 281, 130950.
- Fakhar, N., Khan, S. A., Siddiqi, W. A. ve Khan, T. A. (2021). Ziziphus jujube waste-derived biomass as cost-effective adsorbent for the sequestration of Cd²⁺ from aqueous solution: Isotherm and kinetics studies. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100570.
- Farajvand, M., Kiarostami, V., Davallo, M. ve Ghaedi, A. (2019). Simultaneous extraction of Cu²⁺ and Cd²⁺ ions in water, wastewater, and food samples using solvent-terminated dispersive liquid-liquid microextraction: optimization by multiobjective evolutionary algorithm based on decomposition. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191, 287.
- Foley, M., Askin, N., Belanger, M. P. ve Wittnich, C. (2021). Essential and non-essential heavy metal levels in key organs of winter flounder (*Pseudopleuronectes americanus*) and their potential impact on body condition. *Marine Pollution Bulletin*, 168, 112378.
- Freundlich, H. M. F. (1906). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S. ve Catalano, A. (2020). Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. *International Journal of Environmental Research Public Health*, 17, 679.
- Ghorbani, Y. A., Ghoreishi, S. M. ve Ghani, M. (2020). Derived N-doped carbon through core-shell structured metal-organic frameworks as a novel sorbent for dispersive solid phase extraction of Cr(III) and Pb(II) from water samples followed by quantitation through flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 155, 104786.
- Ghosh, S. P., Raj, D. ve Maiti, S. K. (2020). Risks Assessment of Heavy Metal Pollution in Roadside Soil and Vegetation of National Highway Crossing through Industrial Area. *Environmental Process*, 7, 1197–1220.
- Goldschmidt, V. M. (1958). *Geochemistry*. Oxford University Press, London, 730.
- Gouda, A. A. (2014). Solid-phase extraction using multiwalled carbon nanotubes and quinalizarin for preconcentration and determination of trace amounts of some heavy metals in food, water and environmental samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94, 1210-1222.

- Gouda, A. A. ve Zordok, W. A. (2018). Solid-phase extraction method for preconcentration of cadmium and lead in environmental samples using multiwalled carbon nanotubes. *Turkish Journal of Chemistry*, 42, 1018 – 1031.
- Gündoğdu, A. (2010). *Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (270654).*
- Gündüz, T. (2004). *İnstrümantal Analiz*, 7. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Habashi, F. (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*, Wiley-VCH, Germany.
- Haseen, U., Ali, S. G., Umar, K., Ali, A., Ahmad, H. ve Khan, H. M. (2021). Dimercaptosuccinic Acid Functionalized Polystyrene Column for Trace Concentration Determination of Heavy Metal Ions: Experimental and Theoretical Calculation Studies. *Water*, 13, 3056. doi: 10.3390/w13213056
- Hashemi, S. H., Kaykhani, M., Jamali Keikha, A., Sajjadi, Z. ve Mirmoghaddam, M. (2019). Application of response surface methodology for silver nanoparticle stir bar sorptive extraction of heavy metals from drinking water samples: A Box-Behnken design. *Analyst*, 144(11), 3525-3532.
- Hazer, O. (2003). *Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS ile Tayini. Yüksek lisans tezi, Yüksek Öğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (138968).*
- Heidari, M., Ghanemi, K. ve Nikpour, Y. (2020). Applying Al₂O₃@Ag@trithiocyanuric acid as an efficient metal ion scavenger for the selective extraction of iron (III) and lead (II) from environmental waters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 203, 110995.
- Hemmati, M. ve Rajabi, M. ve Asghari, A. (2018). Magnetic nanoparticle based solid-phase extraction of heavy metal ions: A review on recent advances. *Microchimica Acta*, 185, 160.
- Herschy, R. W. (2012). Water Quality for Drinking: WHO Guidelines. In: Bengtsson L., Herschy R.W., Fairbridge R.W. (eds) *Encyclopedia of Lakes and Reservoirs. Encyclopedia of Earth Sciences Series*. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4410-6_184
- Ho, Y. S. ve McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Journal of Environmental Science Health. Part B: Process Safety Environmental Protection*, 76, 183–191.
- Huang, L., Huang, W., Shen, R. ve Shuai, Q. (2020). Chitosan/thiol functionalized metal–organic framework composite for the simultaneous determination of lead and cadmium ions in food samples. *Food Chemistry*, 330, 127212.

- Hussain, S. T. ve Ali, S. A. K. (2021). Removal of Heavy Metal by Ion Exchange Using Bentonite Clay. *Journal of Ecological Engineering*, 22, 104–111.
- Iqbal, A., Jan, M. R. ve Shah, J. (2021). Recovery of cadmium, lead and nickel from leach solutions of waste electrical and electronic equipment using activated carbon modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Hydrometallurgy*, 201, 105570.
- Işıldar, S. (1992). *Altın ve Paladyumun Amberlit XAD-7 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra Spektrofotometrik Tayinleri. Yüksek lisans tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (23164).*
- Jahandari, A. (2020). Pollution status and human health risk assessments of selected heavy metals in urban dust of 16 cities in Iran. *Environmental Science Pollution Research*, 27, 23094–23107.
- Jamshidi, P., Alvand, M. ve Shemirani, F. (2019). Magnetic Mn_2O_3 nanocomposite covered with N,N'-bis(salicylidene) ethylenediamine for selective preconcentration of cadmium(II) prior to its quantification by FAAS. *Microchimica Acta*, 186, 487.
- Jaswal, B. B. S., Rai, P. K., Singh, T., Zorba, V. ve Singh, V. K. (2019). Detection and quantification of heavy metal elements in gallstones using X-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, 48, 178–187.
- Karatepe, A. (2006). *Chromosorb - 105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi. Doktora tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (177689).*
- Kaur, S., Kaur, K., Kaur, A. ve Aulakh, J. S. (2020). $SiO_2@Fe_3O_4$ -SB nano-hybrids as nanosorbent for preconcentration of cadmium ions from environmental water samples. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103448.
- Kazantzi, V., Kabir, A., Furton, K. G. ve Anthemidis, A. (2018). Fabric fiber sorbent extraction for on-line toxic metal determination by atomic absorption spectrometry: Determination of lead and cadmium in energy and soft drinks. *Microchemical Journal*, 137, 285–291.
- Khah, M. H., Jamshidi, P. ve Shemirani, F. (2021). Applying Fe_3O_4 - MoS_2 -chitosan Nanocomposite to preconcentrate heavy metals from dairy products prior quantifying by FAAS. *Research on Chemical Intermediates*, 47, 3867–3881.
- Khaleel, A. I., Raoof, A. ve Tuzen, M. (2018). Solid Phase Extraction Containing Multi-walled Carbon Nanotubes and Eggshell Membrane as Adsorbent for ICP-

- OES Determination of Pb(II) and Cd(II) in Various Water and Orange Fruit (Peel and Pulp) Samples. *Atomic Spectroscopy*, 39(6), 235-241.
- Khan, M., Yilmaz, E., Sevinc, B., Sahmetlioglu, E., Shah, J., Jan, M. R. ve Soylak, M. (2016). Preparation and characterization of magnetic allylamine modified graphene oxide-poly(vinylacetate-co-divinylbenzene) nanocomposite for vortex assisted magnetic solid phase extraction of some metal ions. *Talanta*, 146, 130–137.
- Khan, W. A., Arain, M. B. ve Soylak, M. (2020). Nanomaterials-based solid phase extraction and solid phase microextraction for heavy metals food toxicity. *Food and Chemical Toxicology*, 145, 111704.
- Khodarahmi, M., Eftekhari, M., Gheibi, M. ve Chamsaz, M. (2018). Preconcentration of trace levels of cadmium (II) ion using Descurainia Sophia seeds as a green adsorbent for solid phase extraction followed by its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12, 1485–1492.
- Kobylinska, N., Kostenko, L., Khainakov, S. ve Santiago, G. G. (2020). Advanced core-shell EDTA-functionalized magnetite nanoparticles for rapid and efficient magnetic solid phase extraction of heavy metals from water samples prior to the multi-element determination by ICP-OES. *Microchimica Acta*, 187, 289.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1–39.
- Lamaiphan, N., Sakaew, C., Sricharoen, P., Nuengmatcha, P., Chanthai, S. ve Limchoowong, N. (2021). Highly efficient ultrasonic-assisted preconcentration of trace amounts of Ag(I), Pb(II), and Cd(II) ions using 3-mercaptopropyl trimethoxysilane-functionalized graphene oxide-magnetic nanoparticles. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 58, 314–329.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- Le, V. T., Tran, T. K. N., Tran, D. L., Le, H. S., Doan, V. D., Bui, Q. D. ve Nguyen, H. T. (2019). One-pot synthesis of a novel magnetic activated carbon/clay composite for removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(12), 1761-1776.
- Malook, K. ve Khan, H. (2020). Removal of Cd(II) from water using zero valent iron/copper functionalized spent tea. *Water Science Technology*, 82(11), 2552–2561.

- Mane, C. P., Mahamuni, S. V., Kolekar, S. S., Han, S. H. ve Anuse, M. A. (2016). Hexavalent chromium recovery by liquid–liquid extraction with 2-octylaminopyridine from acidic chloride media and its sequential separation from other heavy toxic metal ions. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1420-S1427.
- Meez, E., Rahdar, A. ve Kyzas, G. Z. (2021). Sawdust for the Removal of Heavy Metals from Water: A Review. *Molecules*, 26, 4318.
- Mendil, D., Uluoğlu, O. D., Tuzen, M. ve Soylak, M. (2019). Multi-element determination in some foods and beverages using silica gel modified with 1-phenylthiosemicarbazide. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 36(11), 1667-1676.
- Merritt, W. ve Settle, D. (1981). *Instrumental Methods of Analysis*, International Student Edition, New York.
- Mitić, M., Pavlović, A., Tošić, S., Mašković, P., Kostić, D., Mitić, S., . . . Mašković, J. (2018). Optimization of simultaneous determination of metals in commercial pumpkin seed oils using inductively coupled atomic emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 141, 197-203.
- Moallaei, H., Bouchara, J. P., Rad, A., Singh, P., Raizada, P., Tran, H. N., Zafar, M. N., Giannakoudakis, D. A. ve Bandegharaei, A. H. (2020). Application of *Fusarium* sp. immobilized on multi-walled carbon nanotubes for solid-phase extraction and trace analysis of heavy metal cations. *Food Chemistry*, 322, 126757.
- Mohammadi, S. Z., Mofdinassab, N., Karimi, M. A. ve Beheshti, A. (2020). Removal of methylene blue and Cd(II) by magnetic activated carbon–cobalt nanoparticles and its application to wastewater purification. *International Journal of Environmental Science Technology*, 17, 4815–4828.
- Mosai, A. K., Chimuka, L., Cukrowska, E. M., Kotze, I. A. ve Tutu, H. (2020). Removal of platinum (IV) from aqueous solutions with yeast functionalized bentonite. *Chemosphere*, 239, 124768.
- Mushak, P. (2011). Lead toxicity in humans: A brief historical perspective and public health context. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 10(1), 401-437.
- Narin, İ. (1996). *Çeşitli Sonlu Ortamda Eser Düzeydeki Lityum, Stronsiyum ve Rubidyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinin Emisyon Modunda Tayini. Yüksek lisans tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (50860).*
- Oliveira, M. R. F., do Vale Abreu, K., Romão, A. L. E., Davi, D. M. B., de Carvalho Magalhães, C. E., Carrilho, E. N. V. M. ve Alves, C. R. (2021). Carnauba

- (Copernicia prunifera) palm tree biomass as adsorbent for Pb(II) and Cd(II) from water medium. *Environmental Science Pollution Research*, 28, 18941–18952.
- Ozdes, D. ve Duran, C. (2014). Preparation of a New Sorbent, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)-Modified Obsidian, for the Separation and Preconcentration of Pb(II) and Cd(II) Ions in Food and Water Samples. *Atomic Spectroscopy*, 35, 118-126.
- Ozdes, D. ve Duran, C. (2021). Preparation of melon peel biochar/CoFe₂O₄ as a new adsorbent for the separation and preconcentration of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) ions by solid-phase extraction in water and vegetable samples. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(10), 642.
- Özdemir, N. (1999). *Amberlit XAD-8 ile Dolgulu Bir Kolonda inorganik Sb(III) ve Sb(V) İyonlarının Türlemesi. Yüksek lisans tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (83891).*
- Özer, Ç. (2007). *Endüstriyel Atık Sulardan Kaynaklanan Nikel'in Klinoptilolit Kullanımı İle Giderimi. Yüksek lisans tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (212304).*
- Özkarakaşoğlu, N. (2006). *Amino Modifiye sillileştirilmiş olivinin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (185229).*
- Pekin, B. (1985). *Fizikokimya II*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Pichon, V. (2000). Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water. *Journal of Chromatography A*, 885, 195-215.
- Pietrangelo, A. (2007). Iron chelation beyond transfusion iron overland. *American Journal of Hematology*, 82, 1142-1146.
- Prajapati, A. K. ve Mondal, M. K. (2021). Novel green strategy for CuO–ZnO–C nanocomposites fabrication using marigold (Tagetes spp.) flower petals extract with and without CTAB treatment for adsorption of Cr(VI) and Congo red dye. *Journal of Environmental Management*, 290, 112615.
- Prasad, S., Saluja, R., Joshi, V. ve Garg, J. K. (2020). Heavy metal pollution in surface water of the Upper Ganga River, India: human health risk assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 742.
- Poole, C. F., Gunatilleka A. D. ve Sethuraman, R. (2000). Contributions of theory to method development in solid-phase extraction. *Journal of Chromatography*, 885, 17-39.

- Qing, X., Yutong, Z. ve Shenggao, L. (2015). Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 120, 377-385.
- Sa'adi, A. ve Es'haghi, Z. (2019). Azo-phenol ligand surface-active magnetic graphene oxide nanosheets as solid-phase adsorbents for extraction of cadmium in food samples. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 13, 579–591.
- Saraçoğlu, S., Soylak, M. ve Elçi, L. (2001). Enrichment and Separation of Trace of Cadmium, Chromium, Lead and Manganese Ions in Urine by using Magnesium Hydroxide Coprecipitation Method. *Trace Elements Electrolytes*, 18, 129-133.
- Sivrikaya, S., Imamoglu, M., Yildiz, S. Z. ve Kara, D. (2016). Novel Functionalized Silica Gel for On-line Preconcentration of Cadmium(II), Copper(II), and Cobalt(II) with Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, 49, 957-943.
- Skoog, D. A., Holler, J. F. ve Nieman, T. A. (1998). *Principles of Instrumental Analysis*. (E. Kılıç, F. Köseoğlu ve H. Yılmaz, Çev.). Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Soylak, M., Acar, D., Yılmaz, E., El-Khodary, S. A., Morsy, M. ve Ibrahim, M. (2019). Magnetic graphene oxide as an efficient adsorbent for the separation and preconcentration of Cu(II), Pb(II), and Cd(II) from environmental samples. *Journal of AOAC International*, 100, 1544–1550.
- Soylak, M. ve Aydın, A. (2011). Determination of some heavy metals in food and environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 1242-1248.
- Soylak, M. ve Erbas, Z. (2018). Vortex-assisted magnetic solid phase extraction of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) on the Nitroso-R salt impregnated magnetic Amborsorb 563 for their separation, preconcentration and determination by FAAS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98(9), 799-810.
- Soylak, M., Narin, I., Divrikli, U., Saracoglu, S., Elci, L. ve Dogan, M. (2004). Preconcentration-separation of heavy metal ions in environmental samples by membrane filtration-atomic absorption spectrometry combination. *Analytical Letters*, 37, 767-780.
- Spies, A. R. L. ve Wewers, F. (2020). Equilibrium, kinetics and thermodynamics studies of Cd sorption onto a dithizone-impregnated Amberchrom CG-300m polymer resin. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 5050–5059.
- Stern, B. R., Solioz, M., Krewski, D., Aggett, P., Aw, T. C., Baker, S., . . . Starr, T. (2007). Copper and Human Health: Biochemistry, Genetics, and Strategies for

- Modeling Dose-response Relationships. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 10(3), 157-222.
- Sungur Çay R. (2006). *Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri. Yüksek lisans tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (197088).*
- Tavallali, H., Malekzadeh, H., Karimi, M. A., Payehghadr, M., Rad, G. D. ve Tabandeh, M. (2019). Chemically modified multiwalled carbon nanotubes as efficient and selective sorbent for separation and preconcentration of trace amount of Co(II), Cd(II), Pb(II), and Pd(II). *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 1487–1495.
- <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/Belgegoster.aspx?>, 2012.
- Tunçeli, A., Ulaş, A., Acar, O. ve Türker, A. R. (2019). Solid Phase Extraction of Cadmium and Lead from Water by Amberlyst15 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102, 297–302.
- Türker, A. R. (2009). *Nano Boyuttaki Maddelerin Sentezi ve Bunların Katı Faz Özütleme Tekniği ile Eser Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanılması, TÜBİTAK-TBAG, 106T668, Ankara.*
- Uluözlü, Ö. D. (2010). *Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Türleştirmesi ve Biyosorpsiyonu. Doktora tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi, (255662).*
- Vandecasteele, C. ve Block, C. B. (1997). Modern Methods for Traca Element Determination, p. 1-8, John Wiley and Sons, Chichester.
- Wang, R. Z., Huang D. L., Liu Y. G., Zhang, C., Lai, C., Zeng G. M., . . . Luo H. (2018). Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd²⁺ sorption mechanisms on biochars by different feedstock. *Bioresource Technology*, 261, 265–271.
- Weber Jr, W. J. ve Morriss, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering Division. *American Society of Civil Engineers*, 89, 31–60.
- Xue, J., Gong, S., Wang, X., Fan, Y. ve Li, X. (2012). Determination of Hg, As, Pb, and Cd in Orchard Soils by Sequential Injection Vapor Generation Atomic Fluorescence Spectrometry. *Analytical Letters*, 45(15), 2257-2268.
- Yalçın, S. ve Apak, R. (2004). Chromium(III, VI) speciation analysis with Preconcentration on a maleic acid-functionalized XAD sorbent. *Analytica Chimica Acta*, 505, 25-35.

- Yang, P., Cao, H., Mai, D., Ye, T., Wu, X., Yuan, M., . . . Xu, F. (2020). A novel morphological ion imprinted polymers for selective solid phase extraction of Cd(II): Preparation, adsorption properties and binding mechanism to Cd(II). *Reactive and Functional Polymers*, 151, 104569.
- Yavuz, O. ve Aksoy, A. (2006). Örnek hazırlamada katı faz ekstraksiyon metodu online erişim. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, Samsun. *Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 20(3), 259-269.
- Yebra-Biurrun, M. C., Bermojo-Barrera, A. ve Barciela-Alonso, M. C. (1995). Determination of trace metals in naturel waters by flame atomic absorption spectrometry following on-line ion-exchange preconcentration. *Analytica Chimica Acta*, 303, 341-345.
- Zhao, N., Bian, Y., Dong, X., Gao, X. ve Zhao, L. (2021). Magnetic solid-phase extraction based on multi-walled carbon nanotubes combined ferroferric oxide nanoparticles for the determination of five heavy metal ions in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Water Science Technology*, 84(6), 1417–1427.
- Zheng, Z. ve Huang, W. (2014). Cloud Point Extraction Procedure For Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Heavy Metals in Surface Sediments of Chaohu Lake, China. *Environmental Engineering and Management Journal*, 13, 1041-1046.

ÖZGEÇMİŞ

Eğitim ve Öğretim hayatını Trabzon'da tamamladı. Lisans eğitimine Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde başlamasının akabinde KTÜ Eğitim Bilimleri Fakültesi Kimya Öğretmenliği'nden mezun oldu. Kimya öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

