

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYON METODU
KULLANILARAK ALTININ ADSORPSİYONU VE ICP-OES
İLE BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Miraç SALPAT

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Bilim Dalı

HAZİRAN 2025

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYON METODU
KULLANILARAK ALTININ ADSORPSİYONU VE ICP-OES
İLE BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Miraç SALPAT

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ

Ortak Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Celal CANER

HAZİRAN 2025

Miraç SALPAT tarafından hazırlanan “Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Metodu Kullanılarak Altının Adsorpsiyonu ve ICP-OES İle Belirlenmesi ” adlı tez çalışması 10.06.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ (Danışman)
	Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ
	Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Nuray CANİKOĞLU
	Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Dr. Öğr. Üyesi Hülya DEMİREL
	Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Dr. Öğr. Üyesi Celal CANER (Ortak Danışman)
	Sakarya Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYON METODU KULLANILARAK ALTININ ADSORPSİYONU VE ICP-OES İLE BELİRLENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, etik kurul onay belgesi aldığımı, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(10/06/2025)

Miraç SALPAT



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimime başladığım ilk günden itibaren bilgi, sabır ve desteğini esirgemeyen kıymetli danışmanlarım Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ ve Dr. Celal CANER'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Engin bilgi birikimleri, yol göstericilikleri ve her daim hissettirdikleri destek sayesinde bu süreci hem akademik hem de kişisel olarak büyük bir gelişim fırsatına dönüştürebildim. Zaman zaman motivasyonumun azaldığı, kendime olan inancımın sarsıldığı anlarda bile, bana benden daha çok inandıkları için ve her aşamada yanımda olduklarını hissettirdikleri için minnettarım.

Bu süreçte birlikte emek verdiğimiz, birlikte öğrenip birlikte geliştiğimiz; akademik ve sosyal anlamda her zaman yanımda olan, artık ailemden biri gibi gördüğüm kıymetli arkadaşşıma da en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Sıcakkanlılığı, samimiyeti ve özellikle zor zamanlarda gösterdiği içten desteğiyle bu zorlu yolculuğu benim için çok daha anlamlı ve değerli bir hale getirmiştir.

Ayrıca, her koşulda yanımda olan ve sevgileriyle güç veren değerli aile bireylerime sonsuz teşekkür ederim. Varlığınız, bu zorlu süreçte en büyük dayanağım oldu.

Son olarak, bana bu akademik ortamı sağlayan, bilgi ve olanaklarıyla gelişimime katkıda bulunan Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne ve tüm akademik-idari personeline teşekkür ederim.

Miraç SALPAT



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLER: TANIMI, ÖZELLİKLERİ VE ANALİTİK ÖNEMİ	5
2.1. Altın Tayini İçin Zenginleştirme ve Ayırma Teknikleri	6
2.1.1. Çöktürme yöntemi	7
2.1.2. Bulut noktası ekstraksiyonu (CPE)	9
2.1.3. Sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE)	9
2.1.3.1. Ekstraksiyonu etkileyen faktörler	10
2.1.4. Dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME)	10
2.1.5. Katı faz ekstraksiyonu (SPE)	11
2.1.6. Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE)	13
2.1.6.1. Ekstraksiyonu etkileyen faktörler	17
3. MANYETİK NANOPARÇACIK	19
3.1. Manyetik Nanoparçacıkların Kullanım Alanları	20
3.2. Manyetik Nanoparçacıkların Sentez Yöntemleri	20
3.2.1. Birlikte çöktürme yöntemi	21
3.2.2. Hidrotermal ve solvotermal sentez	22
3.2.3. Termal ayrışma yöntemi	22
3.2.4. Mikroemülsiyon yöntemi	22
3.2.5. Sol-jel yöntemi	22
3.2.6. Biyolojik (yeşil) sentez	23
3.3. Manyetik Nanoparçacıkların Kaplama Yöntemleri	23
3.3.1. Organik kaplamalar	24
3.3.1.1. Düşük molekül ağırlıklı ligandlarla kaplama	24
3.3.1.2. Fonksiyonel polimerik kaplama	24
3.3.1.3. Biyolojik makromoleküllerle kaplama	24
3.3.2. İnorganik kaplamalar	25
3.3.2.1. Silika (SiO ₂) kaplama	25
3.3.2.2. Değerli metallerle kaplama	25
3.3.2.3. Metal oksitlerle kaplama	26
3.4. Manyetik Nanoparçacıkların Karakterizasyonu	26
3.4.1. X-ışını kırınımı (XRD)	27

3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)	27
3.4.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTM)	29
3.4.4. Termogravimetrik analiz (TGA)	30
3.4.5. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX)	30
3.4.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).....	31
4. ADSORPSİYON.....	33
4.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	34
4.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	34
4.2.1. Langmuir izotermi.....	35
4.2.2. Freundlich izotermi	35
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	35
4.3.1. Pseudo-birinci dereceden kinetik model	35
4.3.2. Pseudo-ikinci dereceden kinetik model.....	36
4.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES).....	36
4.4.1. ICP-OES kullanımında dikkat edilmesi gereken noktalar	37
5. GEREÇ VE YÖNTEMLER.....	39
5.1. Kullanılan Cihazlar.....	39
5.2. Çalışmada Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar	39
5.3. Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @CPTES@DAT Sentezi	40
5.4. Ekstraksiyon Prosedürü	41
5.5. Karakterizasyon.....	41
5.5.1. HRTEM.....	41
5.5.2. FESEM.....	42
5.5.3. EDX.....	43
5.5.4. XRD	45
5.5.5. FT-IR.....	46
5.5.6. TGA.....	47
5.6. Optimizasyon Çalışmaları	48
5.6.1. Geri kazanıma pH'ın etkisi	48
5.6.2. Geri kazanıma adsorban miktarı etkisi.....	49
5.6.3. Geri kazanıma temas süresi etkisi	50
5.6.4. Desorpsiyon.....	51
5.6.5. Yabancı iyon etkisi.....	52
5.6.6. Adsorpsiyon izotermlerinin geri kazanım üzerine etkisi.....	53
5.6.7. Adsorpsiyon kinetiğinin geri kazanıma etkisi.....	55
5.6.8. Geliştirilen yöntemin analitik performansı	57
5.6.9. Su örnekleri analizi.....	58
5.6.10. Diğer yöntemlerle karşılaştırma	59
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AES	: Atomik emisyon spektrometresi
AFS	: Atomik floresans spektroskopisi
CPE	: Bulut noktası ekstraksiyonu
CPTES	: 3-kloropropiltrietoksisilan 3,5-diamino-1,2,4-triazol
DAT	: 3,5-diamino-1,2,4-triazol
DLLME	: Dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu
EDX	: Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
EDXD	: Enerji dağıtıcı x-ışını kırınımı
EF	: Zenginleştirme faktörü
FESEM	: Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HR-TEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
LC-MS/MS	: Tandem kütle spektrometresi ile kombine sıvı kromatografisi
LLE	: Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
LOD	: Gözlenebilme limiti
LOQ	: Ölçülebilme limiti
MNP	: Manyetik nanoparçacık
MRI	: Manyetik rezonans görüntüleme
MSPE	: Manyetik katı faz ekstraksiyonu
nm	: Nanometre
PCS	: Foton korelasyon spektroskopisi
RSD	: Bağlı standart sapma
RF	: Radyo frekansı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

SiO₂	: Tetraetilortosilikat
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TEOS	: Tetra etoksi silan
TGA	: Termogavimetrik termal analiz cihazı
USN	: Ultrasonik nebülizer
XRD	: X-ışını kırınımı



SİMGELER

Au	: Altın
q_e	: Denge adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_t	: Herhangi bir zamanda adsorpsiyon kapasitesi
k₁	: Yalancı birinci dereceden difüzyon hızı sabiti [1/h]
k₂	: Yalancı ikinci dereceden difüzyon hızı sabiti [g/h.mg]
k_{id}	: Parçacık içi difüzyon hızı sabiti
c_e	: Analitin denge konsantrasyonu
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
K_f	: Freundlich sabiti [L/mg]
n	: Freundlich sabiti



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Çöktürme yönteminin avantajları ve dezavantajları.	8
Tablo 2.2. Bulut noktası ekstraksiyonu yöntemi (CPE) avantajları ve dezavantajları.	9
Tablo 2.3. Sıvı- sıvı ekstraksiyon (LLE) avantajları ve dezavantajları.	10
Tablo 2.4. Dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon(DLLME) yöntemi avantajları ve dezavantajları.	11
Tablo 2.5. Katı faz ekstraksiyonu (SPE) avantajları ve dezavantajları.	12
Tablo 2.6. MSPE yönteminde kullanılan fonksiyonel gruplar, hedef analitler ve etkileşim mekanizmaları.	14
Tablo 2.7. MSPE yönteminde kullanılan yıkama solüsyonları ve amaçları.	15
Tablo 3.1. Başlıca nanoparçacık türlerinin karakteristik özellikleri ve uygulamaları.	19
Tablo 3.2. FESEM – SEM ve HRTEM – TEM tekniklerinin karşılaştırılması.	30
Tablo 5.1. Çeşitli desorpsiyon maddesi konsantrasyonlarında Au(III) geri kazanımları.	52
Tablo 5.2. Yabancı iyon etkisi altında Au(III) geri kazanımları.	52
Tablo 5.3. Au(III) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri.	53
Tablo 5.4. Au(III) adsorpsiyonu için kinetik modelleme parametreleri.	56
Tablo 5.5. Analitik performans parametreleri.	58
Tablo 5.6. Su numunelerinin analizi için önerilen metodolojinin kullanılması.	58
Tablo 5.7. Uygulanan yöntem ile diğer MSPE yayınlarının karşılaştırılması.	59



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Periyodik cetvelde altın elementinin yeri.	1
Şekil 2.1. Çöktürme yöntemi basamakları.	8
Şekil 2.2. Katı faz ekstraksiyonunun (SPE) aşamaları.	13
Şekil 2.3. Manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi (MSPE) temsili şematik gösterimi (1).	16
Şekil 2.4. Manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi (MSPE) temsili şematik gösterimi (2).	16
Şekil 3.1. X ışını kırınımı çalışma şeması.	27
Şekil 3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışma prensibi [75].	28
Şekil 4.1. ICP-OES çalışma prensibi şeması.	37
Şekil 5.1. Au(III) iyonlarının $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTES}@\text{DAT}$ nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun şematik gösterimi.	41
Şekil 5.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTES}@\text{DAT}$ nanopartiküllerinin HRTEM görüntüsü. ..	42
Şekil 5.3. Sentezlenen nanopartiküllerin FESEM görüntüleri.	43
Şekil 5.4. Sentezlenen nanopartiküllerin EDX spektrumları.	44
Şekil 5.5. Sentezlenen nanopartiküllerin XRD spektrumları.	45
Şekil 5.6. Sentezlenen nanopartiküllerin FT-IR spektrumları.	46
Şekil 5.7. Sentezlenen nanopartiküllerin TGA ve DTA spektrumları.	47
Şekil 5.8. Au(III) geri kazanım grafiğine pH etkisi.	49
Şekil 5.9. Au(III) geri kazanım grafiğine adsorban miktarı etkisi.	50
Şekil 5.10. Au(III) geri kazanım grafiğine temas süresi etkisi.	51
Şekil 5.11. Au(III) iyonlarının Langmuir izoterm grafiği.	54
Şekil 5.12. Au(III) iyonlarının Freundlich izoterm grafiği.	54
Şekil 5.13. Au(III) iyonlarının Temkin izoterm grafiği.	55
Şekil 5.14. Au(III) iyonlarının sözde birinci dereceden modellenmesi.	56
Şekil 5.15. Au(III) iyonlarının sözde ikinci dereceden modellenmesi.	57



MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYON METODU KULLANILARAK ALTININ ADSORPSİYONU VE ICP-OES İLE BELİRLENMESİ

ÖZET

Altın (Au), tarih boyunca yalnızca süs eşyası ve ekonomik bir değer unsuru olarak değil, aynı zamanda sosyal güç, refah ve otoritenin simgesi olarak da önemli bir yere sahip olmuştur. Fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından üstün olan bu değerli metal, özellikle yüksek elektriksel iletkenliği, kimyasal inertliği, korozyona karşı dayanıklılığı ve nadir bulunurluğu nedeniyle çeşitli endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Mikroelektronikten biyomedikal cihazlara, uzay ve havacılık teknolojilerinden katalizöre kadar pek çok alanda stratejik öneme sahip olan altın, gelişen teknolojiyle birlikte daha kritik hale gelmektedir. Bununla birlikte, doğal kaynakların giderek tükenmesi, altının geri kazanımı konusunu günümüzde önemli bir araştırma konusu haline getirmiştir. Özellikle elektronik atıklarda ve düşük konsantrasyonlu sulu ortamlarda biriken altının çevre dostu, ekonomik ve etkili yöntemlerle geri kazanımı hem çevresel sürdürülebilirlik hem de ekonomik değer açısından büyük bir önem taşımaktadır.

Geleneksel altın geri kazanım yöntemlerinin büyük çoğunluğu siyanür bazlı işlemlere dayanmaktadır. Siyanür, yüksek çözünürlük sağlayarak altının liç edilmesinde etkili olsa da son derece toksik ve çevreye zarar verici bir kimyasaldır. Bu nedenle, siyanür yerine kullanılabilir, çevre dostu ve düşük toksisiteye sahip alternatif çözücü sistemlerinin geliştirilmesi bilimsel araştırmaların odak noktası haline gelmiştir. Bu doğrultuda geliştirilen yeni nesil adsorpsiyon teknikleri hem çevresel hem de ekonomik açıdan sürdürülebilir çözümler sunmaktadır.

Adsorpsiyon, çözelti ortamında bulunan hedef iyonların veya moleküllerin bir katı yüzeyine fiziksel ya da kimyasal bağlarla tutunması sürecidir. Bu yöntem, geri kazanım ve çevresel arıtım alanlarında sıklıkla tercih edilen bir ayırma tekniğidir.

Özellikle manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) gibi modern yöntemler, yüksek seçicilik, kısa işlem süresi, yeniden kullanılabilirlik ve kolay manyetik ayrılabilirlik gibi avantajlarıyla öne çıkmaktadır. MSPE yönteminde kullanılan manyetik nanoparçacıklar, yüzey modifikasyonları sayesinde hedef iyonlara karşı özel olarak tasarlanabilmekte ve bu sayede kompleks matrislerde dahi seçici ve verimli ayırma işlemleri gerçekleştirilebilmektedir.

Bu çalışmada, altın Au(III) iyonlarının sulu ortamlardan seçici bir şekilde ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla, yüzeyi 3,5-diamino-1,2,4-triazol (DAT) ile fonksiyonelleştirilmiş yeni bir manyetik nanoparçacık sistemi ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTES}@\text{DAT}$) geliştirilmiştir. DAT, yapısında bulundurduğu azot atomları sayesinde metal iyonlarına karşı yüksek afinite gösteren, suda çözünürlüğü iyi olan bir triazol türevidir. Nanoparçacık sentezinde ilk olarak Fe_3O_4 manyetik çekirdekleri birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış, ardından yüzeyleri tetraetilortosilikat (TEOS) aracılığıyla silika (SiO_2) ile kaplanmıştır. Daha sonra,

yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi için 3-kloropropiltrietoksilan (CPTES) uygulanmış ve son aşamada DAT molekülü yüzeye kimyasal olarak bağlanmıştır.

Bu sentez süreci sonunda elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTES}@\text{DAT}$ nanoyapısı; yüksek yüzey alanı, özgül bağlanma bölgeleri ve süperparamanyetik özellikleri ile hem analitik hem de çevresel uygulamalarda kullanılabilecek etkili bir adsorban olarak değerlendirilmiştir.

Sentezlenen nanoparçacıkların karakterizasyonu, nanomalzemenin morfolojik, yapısal ve kimyasal özelliklerini doğrulamak amacıyla çeşitli ileri analiz teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), nanoparçacıkların yüzey morfolojisini ve boyutlarını belirlemiş, parçacıkların küresel şekilli ve homojen dağılımlı olduğunu göstermiştir. Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) ile kristal yapı ve daha ince yapısal detaylar gözlemlenmiş, partiküllerin yaklaşık 50–100 nm boyut aralığında olduğu doğrulanmıştır.

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ile nanoparçacıkların yüzey kimyasal bileşimi analiz edilmiş ve yapıdaki Fe, Si, O, C ve N gibi elementlerin varlığı doğrulanmıştır. X-ışını Kırınımı (XRD) analizi ile Fe_3O_4 çekirdeğine ait karakteristik kristal yapılar belirlenmiş ve kaplama işlemleri sonrasında kristalin yapı korunmuştur. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizinde, silanol (-Si-OH), amino (-NH₂) ve triazol halkasına ait karakteristik bantlar tespit edilerek yüzey fonksiyonelleştirmesinin başarılı olduğu gösterilmiştir.

Son olarak, Termogravimetrik Analiz (TGA) yardımıyla, kaplama ve işlevsel grupların miktarı ile ısı kararlılık değerlendirilmiş ve elde edilen nanoyapının termal dayanımı yüksek bulunmuştur. Bu karakterizasyon verileri, sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTES}@\text{DAT}$ yapısının istenilen özellikleri taşıdığını ve altın iyonlarının adsorpsiyonu için uygun bir aday olduğunu ortaya koymuştur.

DeneySEL çalışmalar kapsamında, altın adsorpsiyonuna etki eden parametreler sistematik olarak optimize edilmiştir. Yapılan tek değişkenli analizlerde; çözeltinin pH değeri, adsorban miktarı, temas süresi ve desorpsiyon şartları gibi faktörler ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Bu kapsamda yürütülen deneyler, yalnızca optimum koşulların belirlenmesini değil, aynı zamanda geliştirilen sistemin çevresel ve analitik uygulamalara yönelik potansiyelinin derinlemesine anlaşılmasını sağlamıştır.

Optimum adsorpsiyon koşulları pH 2, 10 mg adsorban miktarı ve 20 dakika temas süresi olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen yüksek verim, triazol grubunun Au(III) iyonlarına karşı gösterdiği güçlü afiniteyi destekler niteliktedir. Özellikle düşük pH'ta gözlemlenen bu güçlü adsorpsiyon kapasitesi, sistemin kinetik hız açısından da avantajlı olduğunu ortaya koymaktadır. Kısa sürede yüksek verimle çalışabilen sistemler, özellikle çevresel uygulamalar açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, kullanılan adsorban miktarının düşük tutulmasına rağmen yüksek adsorpsiyon performansı elde edilmesi, yöntemin ekonomik uygulanabilirliğini ve operasyonel verimliliğini ön plana çıkarmaktadır.

Desorpsiyon deneylerinde, %0,1 (w/v) tiyoüre içeren 1 M HCl çözeltisinin en yüksek verimi sağladığı, bu koşullarda Au(III) iyonlarının %95'in üzerinde başarıyla geri kazanıldığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu yüksek geri kazanım oranı, sistemin yeniden kullanım potansiyelini ve sürdürülebilirliğini açıkça desteklemektedir.

Yabancı iyonların etkisini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen seçicilik testlerinde; Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Fe^{2+} gibi yaygın girişim yapabilecek metal iyonlarının

varlığında dahi, sentezlenen adsorbanın Au(III) iyonlarına karşı yüksek seçiciliğini koruduğu gözlemlenmiştir. Altın iyonlarının adsorpsiyon veriminde anlamlı bir azalma gözlenmemesi, geliştirilen nanoyapının çok bileşenli ve kompleks matrislerde dahi etkin şekilde çalışabildiğini göstermektedir. Bu bulgu, sistemin gerçek numunelerdeki potansiyel iyonik girişimlere karşı kararlı bir şekilde performans gösterebildiğini ve yöntemin analitik güvenilirliğini artırdığını ortaya koymaktadır.

Adsorbanın adsorpsiyon özellikleri, farklı izoterm modelleri aracılığıyla detaylı biçimde incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanması sonucunda, en yüksek korelasyon katsayısının Freundlich modeline ait olduğu belirlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinin homojen olmayan yüzeylerde ve çok katmanlı yapı üzerinden gerçekleştiğine işaret etmektedir. Freundlich modeline gösterilen yüksek uyum, adsorban yüzeyinde farklı bağlanma enerjilerine sahip aktif merkezlerin mevcut olduğunu ve Au(III) iyonlarının bu yüzey bölgelerine kademeli olarak adsorplanabildiğini göstermektedir. Böylece, sentezlenen adsorbanın yüzey fonksiyonelliği ve morfolojik çeşitliliği sayesinde yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve seçicilik sunduğunu teyit etmektedir.

Kinetik modelleme kapsamında, yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller uygulanmış ve deneysel verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele yüksek derecede uyum sağladığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal etkileşimler tarafından kontrol edildiğini ve hız belirleyici basamağın kimyasal reaksiyon olduğunu göstermektedir. Başka bir ifadeyle, Au(III) iyonlarının adsorban yüzeyi ile etkileşimi yalnızca fiziksel tutunma ile sınırlı kalmayıp, aynı zamanda güçlü kompleksleşme ve koordinasyon bağları aracılığıyla gerçekleşmektedir. Bu kimyasal etkileşimler, adsorbanın fonksiyonel gruplarının hedef iyonlarla spesifik koordinasyon bağları kurduğunu ve böylece sistemin yüksek seçicilik ve adsorpsiyon kapasitesi sergilediğini ortaya koymaktadır.

Altının tayini, İndüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. ICP-OES, çoklu element tayin kapasitesi, düşük tespit limitleri, geniş dinamik aralığı ve hızlı analiz süresi gibi üstün analitik özellikleri sayesinde çevresel analizlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilen analizlerde, altın iyonlarının tayini için %2,51 bağlı standart sapma (RSD), 0,019 µg/L tespit limiti (LOD) ve 0,065 µg/L miktar tayin limiti (LOQ) elde edilmiştir. Elde edilen hassasiyet parametreleri, yöntemin eser konsantrasyonlardaki analizler için yüksek güvenilirlik ve uygunluk sağladığını açıkça ortaya koymaktadır. Ayrıca, düşük tespit limitleri sayesinde eser düzeyde bulunan altın iyonlarının doğru ve hassas şekilde tayin edilebildiği kanıtlanmıştır.

Yöntemin gerçek çevresel örneklerle test edilmesi amacıyla yürütülen doğal numune uygulamaları kapsamında musluk suyu, göl suyu ve atık su örnekleri üzerinde testler yapılmış; örneklerin tümünde yüksek geri kazanım oranları elde edilmiş ve yöntemin matriks etkilerinden bağımsız olarak güvenilir sonuçlar verdiği doğrulanmıştır. Yöntemin hem laboratuvar hem de doğal numune koşullarında yüksek verimle uygulanabilir olması, pratik çevresel analizlerdeki geçerliliğini doğrulamaktadır.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında geliştirilen Fe₃O₄@SiO₂@CPTES@DAT yapısındaki triazol fonksiyonlu manyetik adsorban, eser miktardaki Au(III) iyonlarının seçici adsorpsiyonu ve ICP-OES ile hassas tayini açısından son derece başarılı sonuçlar vermiştir. Karakterizasyon analizleri, elde edilen nanoyapının morfolojik ve kimyasal olarak istenilen özellikleri taşıdığını net biçimde ortaya koyarken; optimize edilen deneysel koşullar altında yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kısa süreli temasla

etkin geri kazanım, yüksek seçicilik ve düşük tespit limiti gibi önemli avantajlar elde edilmiştir. Ayrıca, yöntemin çevresel örneklerde yüksek geri kazanım oranlarıyla uygulanabilir olması, sistemin gerçek numunelerde de güvenilir ve sürdürülebilir bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir. Tüm bu veriler ışığında, geliştirilen bu adsorban sisteminin sadece altın değil, benzer yapıya sahip değerli veya toksik metal iyonlarının izlenmesi ve giderilmesinde de etkili bir alternatif sunabileceği değerlendirilmiştir.



AU (III) EXTRACTION FROM WATER SAMPLES USING TRIAZOLE COATED NOVEL MAGNETIC ADSORBENTS AND ANALYSIS BY ICP-OES

SUMMARY

Gold (Au) has held significant importance throughout history not only as an ornament and a means of economic value but also as a symbol of social power, wealth, and authority. Due to its exceptional physical and chemical properties—particularly its high electrical conductivity, chemical inertness, corrosion resistance, and rarity—this precious metal finds wide application in various industrial fields. Gold plays a strategic role in areas ranging from microelectronics and biomedical devices to aerospace technologies and catalysis, becoming even more critical with advancing technology. However, the gradual depletion of natural resources has brought the recovery of gold into focus as a prominent research topic. In particular, the recovery of gold accumulated in electronic waste and low-concentration aqueous environments through eco-friendly, cost-effective, and efficient methods is of great importance in terms of both environmental sustainability and economic value.

The vast majority of traditional gold recovery methods rely on cyanide-based processes. Although cyanide is effective in leaching gold due to its high solubility, it is an extremely toxic and environmentally harmful chemical. For this reason, the development of alternative solvent systems that are environmentally friendly and have low toxicity to replace cyanide has become the focus of scientific research. The new-generation adsorption techniques developed in this context offer sustainable solutions from both environmental and economic perspectives.

Adsorption is the process by which target ions or molecules in a solution medium are physically or chemically bound to a solid surface. This method is a separation technique frequently used in the fields of recovery and environmental remediation.

Modern methods such as magnetic solid-phase extraction (MSPE) stand out due to their advantages such as high selectivity, short processing time, reusability, and easy magnetic separability. Magnetic nanoparticles used in the MSPE method can be specifically designed for target ions thanks to surface modifications, enabling selective and efficient separation even in complex matrices.

In this study, a novel magnetic nanoparticle system ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTES}@\text{DAT}$) functionalized with 3,5-diamino-1,2,4-triazole (DAT) on its surface was developed for the selective separation and enrichment of gold Au(III) ions from aqueous media. DAT is a triazole derivative that exhibits high affinity toward metal ions due to the nitrogen atoms in its structure and has good solubility in water. In the nanoparticle synthesis, Fe_3O_4 magnetic cores were first prepared by the co-precipitation method, followed by coating their surfaces with silica (SiO_2) via tetraethyl orthosilicate (TEOS). Subsequently, 3-chloropropyltriethoxysilane (CPTES) was applied for surface functionalization, and finally, DAT molecules were chemically bonded to the surface.

The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTES}@\text{DAT}$ nanostructure obtained at the end of this synthesis process was evaluated as an effective adsorbent for both analytical and environmental applications, owing to its high surface area, specific binding sites, and superparamagnetic properties.

The characterization of synthesized nanoparticles was performed using various advanced analysis techniques to verify the morphological, structural, and chemical properties of the nanomaterial. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) determined the surface morphology and dimensions of the nanoparticles, showing that the particles were spherical in shape and homogeneously distributed. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) was used to observe the crystal structure and finer structural details, confirming that the particles were in the 50–100 nm size range.

The surface chemical composition of nanoparticles was analyzed using Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), and the presence of elements such as Fe, Si, O, C, and N in the structure was confirmed. X-ray Diffraction (XRD) analysis identified the characteristic crystal structures of the Fe_3O_4 core, and the crystalline structure was preserved after the coating processes. In Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis, characteristic bands associated with silanol ($-\text{Si}-\text{OH}$), amino ($-\text{NH}_2$), and triazole rings were detected, demonstrating the successful surface functionalization.

Finally, using thermogravimetric analysis (TGA), the amount of coating and functional groups was evaluated along with thermal stability, and the thermal resistance of the obtained nanostructure was found to be high. These characterization data demonstrate that the synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTES}@\text{DAT}$ structure possesses the desired properties and is a suitable candidate for the adsorption of gold ions.

Within the scope of experimental studies, parameters affecting gold adsorption have been systematically optimized. In the single-variable analyses conducted, factors such as the pH value of the solution, the amount of adsorbent, the contact time, and the desorption conditions were evaluated separately. The experiments conducted within this scope not only determined the optimal conditions but also provided an in-depth understanding of the potential of the developed system for environmental and analytical applications.

The optimum adsorption conditions were determined to be pH 2, 10 mg adsorbent amount, and 20 minutes contact time. The high yield obtained under these conditions supports the strong affinity of the triazole group for Au(III) ions. This strong adsorption capacity, particularly observed at low pH, also demonstrates the system's advantage in terms of kinetic rate. Systems capable of operating at high efficiency in a short time offer a significant advantage, particularly for environmental applications. Additionally, the achievement of high adsorption performance despite the low amount of adsorbent used highlights the method's economic feasibility and operational efficiency.

In desorption experiments, it was found that a 1 M HCl solution containing 0.1% (w/v) thiourea provided the highest yield, with over 95% of Au(III) ions successfully recovered under these conditions. This high recovery rate clearly supports the system's potential for reuse and sustainability.

In selectivity tests conducted to evaluate the effect of foreign ions, it was observed that the synthesized adsorbent maintained its high selectivity towards Au(III) ions even in the presence of metal ions such as Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Fe^{2+} , which are known to cause interference. The absence of a significant decrease in the adsorption efficiency of gold ions demonstrates that the developed nanostructure can function effectively even in multi-component and complex matrices. This finding reveals that the system can perform stably against potential ionic interferences in real samples and increases the analytical reliability of the method.

The adsorption properties of the adsorbent were studied in detail using different isotherm models. The experimental data obtained were applied to the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm models, and the highest correlation coefficient was found to belong to the Freundlich model. This indicates that the adsorption process occurs on heterogeneous surfaces and through a multilayer structure. The high fit to the Freundlich model indicates the presence of active sites with different binding energies on the adsorbent surface and that Au(III) ions can be adsorbed onto these surface regions in a stepwise manner. Thus, it confirms that the synthesized adsorbent offers high adsorption capacity and selectivity due to its surface functionality and morphological diversity.

Within the scope of kinetic modeling, pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were applied, and it was determined that the experimental data highly conformed to the pseudo-second-order kinetic model. This result indicates that the adsorption mechanism is controlled by chemical interactions and that the rate-determining step is a chemical reaction. In other words, the interaction of Au(III) ions with the adsorbent surface is not limited to physical adsorption but also occurs through strong complexation and coordination bonds. These chemical interactions reveal that the functional groups of the adsorbent form specific coordination bonds with the target ions, thereby enabling the system to exhibit high selectivity and adsorption capacity.

The determination of gold was performed using an Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) device. ICP-OES is widely used in environmental analysis due to its superior analytical properties, such as multi-element determination capacity, low detection limits, wide dynamic range, and fast analysis time. In this study, analyses performed using the ICP-OES device yielded a relative standard deviation (RSD) of 2.51%, a detection limit (LOD) of 0.019 $\mu\text{g/L}$, and a quantification limit (LOQ) of 0.065 $\mu\text{g/L}$ for the determination of gold ions. The obtained sensitivity parameters clearly demonstrate that the method provides high reliability and suitability for analyses at trace concentrations. Additionally, the low detection limits prove that gold ions present at trace levels can be accurately and precisely determined.

Natural sample applications were conducted to test the method using real environmental samples, and tests were performed on tap water, lake water, and wastewater samples. High recovery rates were obtained in all samples, confirming that the method provides reliable results independent of matrix effects. The fact that the method can be applied with high efficiency under both laboratory and natural sample conditions confirms its validity in practical environmental analyses.

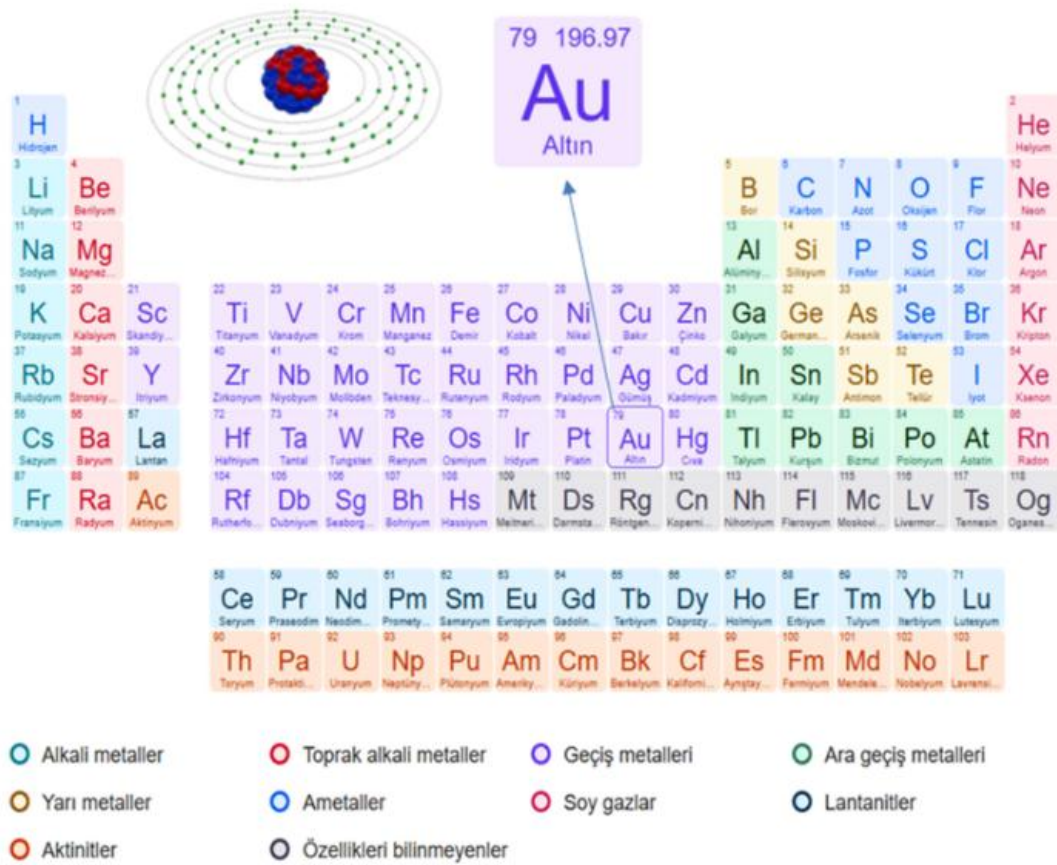
In conclusion, the triazole-functionalized magnetic adsorbent with the $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES}@\text{DAT}$ structure developed in this thesis has yielded extremely successful results in terms of selective adsorption of trace amounts of Au(III) ions and their accurate determination by ICP-OES. Characterization analyses

clearly demonstrated that the obtained nanostructure possesses the desired morphological and chemical properties, while under optimized experimental conditions, significant advantages such as high adsorption capacity, effective recovery with short contact time, high selectivity, and low detection limit were achieved. Additionally, the method's applicability in environmental samples with high recovery rates demonstrates that the system can be reliably and sustainably used in real samples. Based on all these data, it is assessed that the developed adsorbent system could offer an effective alternative not only for gold but also for the monitoring and removal of valuable or toxic metal ions with similar structures.



1. GİRİŞ

Altın (Au), tarih boyunca ekonomik ve kültürel açıdan büyük öneme sahip olan değerli bir elementtir. Fiziksel ve kimyasal özellikleriyle oldukça özel bir yapıya sahiptir. Doğada genellikle saf halde bulunabilmesi, paslanmaya karşı gösterdiği yüksek direnç ve mükemmel elektrik iletkenliği gibi yönleriyle dikkat çeker. Bu özellikleri sayesinde yalnızca geleneksel kullanım alanlarında (takı, yatırım aracı, para sistemleri vb.) değil, aynı zamanda modern teknolojiye, özellikle elektronik, tıp, uzay ve nanoteknoloji alanlarında da vazgeçilmez bir materyal haline gelmiştir. Altın, periyodik tabloda 79. elementtir ve simgesi Au'dur. Latince “aurum” kelimesinden türemiştir ve tarih boyunca değerli bir maden olarak önem taşımıştır. Şekil 1.1’de altın elementinin periyodik tablodaki yeri gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Periyodik cetvelde altın elementinin yeri.

Yoğunluğu 19.3 g/cm³ gibi çok yüksek bir değerdedir. Bu, onu en yoğun metallerden biri yapar. Erime noktası 1064°C, kaynama noktası ise 3131 K'dir, atmosferik olarak son derece dayanıklıdır; paslanmaz, kararmaz veya oksitlenmez korozyon direnci yüksektir. Mekanik özellik olarak saf altın, düşük vickers dayanımına sahiptir ve bu nedenle kolayca deforme olabilir, çekilebilir ve aşınabilir. Saf altın genellikle mikro alaşımlama ile güçlendirilir [1,2]. Altın macun kadar yumuşak bir madendir. 31 gram ağırlığındaki altını çekerek 80 km uzunluğunda tel haline getirebilir, ya da 10 gram ağırlığındaki bir altını döverek 12 m²'lik bir alanı kaplayacak büyüklükte bir levha haline getirilebilir.

Gelişen teknoloji ve sanayi faaliyetleriyle birlikte altına olan talep artmakta, buna karşın doğal rezervlerin sınırlı olması, geri kazanım ve yeniden kullanım yöntemlerine olan ilgiyi artırmaktadır. Geleneksel madencilik yöntemlerinin çevresel etkileri ve ekonomik yükü, alternatif kaynaklardan – özellikle atık sular, endüstriyel çözeltiler ve elektronik atıklardan – altının geri kazanılmasını ön plana çıkarmaktadır. Ancak bu tür matrislerde altın genellikle çok düşük konsantrasyonlarda (eser miktarda) bulunur ve demir, nikel, çinko ve manganez gibi çeşitli kirleticilerle birlikte yer alır. Bu durum, analitik tespit ve ayırma işlemlerini zorlaştırmakta ve özel yöntemler gerektirmektedir. [3].

Altın (Au³⁺), tarih boyunca insanlık için değerli bir metal olmuştur ve pek çok endüstriyel, ticari ve bilimsel alanda önemli bir rol oynamaktadır. Altının kullanım alanları, onun sahip olduğu benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere dayanmaktadır.

Altın, Kuyumculukta en yaygın kullanılan metallerden biri olup, genellikle 14, 18 ve 22 ayar formlarda kullanılır [4]. Elektronik sektöründe, bilgisayar işlemcileri, cep telefonu devreleri ve hassas sensörlerde mikron düzeyinde altın kaplamalar tercih edilir [5]. NASA, uzay araçlarında altını ısı ve ışık yansıtıcı olarak kullanırken, tıp alanında altın tuzları romatoid artrit tedavisinde, altın nanoparçacıklar ise kanser tedavisi ve ilaç taşıma sistemlerinde etkin rol oynar [6]. Biyouyumluluğu sayesinde diş hekimliğinde de yaygındır. Kimya ve sensör teknolojilerinde ise altın, katalizör ve elektrot malzemesi olarak değerlidir. Finansal olarak ise ekonomik krizlerde güvenli liman olarak görülür, merkez bankalarının rezervlerinde yer alır [7]. Gıda sektöründe altın, süsleme amaçlı kullanılır ve toksik olmadığı için sağlık riski taşımaz. Tarihsel olarak altın, antik uygarlıklarda hem takı hem de dini objelerde kullanılmış, "Altın

Post" efsanesi gibi anlatılarla sembolleşmiştir [8,9]. Nadirdir, değerlidir ve kültürel olarak güç ve kutsallığın simgesi olarak kabul edilir [10,11].





2. AĞIR METALLER: TANIMI, ÖZELLİKLERİ VE ANALİTİK ÖNEMİ

Ağır metaller, 5 g/cm³'ten büyük yoğunluğa sahip metaller doğada yaygın olarak bulunan ve genellikle yüksek atom ağırlığına, yüksek yoğunluğa ve belirli toksik etkilere sahip olan elementlerdir. Bu grup içinde kurşun (Pb), cıva (Hg), kadmiyum (Cd), arsenik (As), krom (Cr), nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn) ve demir (Fe) gibi elementler yer alırken, altın (Au), gümüş (Ag) ve platin (Pt) gibi değerli metaller de teknik olarak bu sınıf içinde değerlendirilir [12,13]. Ancak, bu metallerin toksik özelliği farklılık gösterdiği için, bazı kaynaklarda sınıflandırma kullanımına göre değişiklik gösterebilmektedir.

Ağır metallerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri, onlar hakkında bilgi sahibi olma ve analiz etme gerekliliğini doğurmuştur. Birçok insan kaynaklı etken örneğin endüstriyel faaliyetler, tarımsal uygulamalar, madencilik ve evsel atıklar ağır metallerin doğal ortamlara karışmasına neden olmaktadır. Bu metaller biyolojik olarak birikme eğilimi gösterirler ve gıda zinciri yoluyla insanlara geçerek toksikolojik sorunlara yol açabilirler. Bu nedenle, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA) gibi kurumlar, içme sularında ve çevresel ortamlarda bulunabilecek ağır metal miktarları için sınır değerler belirlemiştir [14]. Analitik kimyada ağır metal tayini, hassas, seçici ve güvenilir yöntemler gerektirir. Bu metallerin çoğu doğada çok düşük konsantrasyonlarda bulunduğundan, analiz öncesi ön zenginleştirme teknikleri kullanılması yaygındır. Manyetik katı faz ekstraksiyonu gibi yenilikçi yöntemler, bu süreçte matristen seçici ayırım sağlamak ve cihazla uyumlu örnek hazırlamak açısından büyük kolaylık sunmaktadır [15].

Altın ise bu sınıf içinde özel bir konumda yer alır. Yüksek yoğunluğu ve atom numarası itibarıyla ağır metal tanımına uysa da, biyolojik olarak toksik olmaması ve inert davranması nedeniyle, çevresel toksisite sınıflandırmalarında genellikle ayrı değerlendirilir. Bununla birlikte, altının eser miktarlarda tayin edilmesi gerekliliği, onu da ağır metallerin analizine yönelik geliştirilen yöntemlerin kapsamında tutmaktadır [16].

Ağır metallerin çevredeki dağılımı, hem doğal süreçler hem de insan faaliyetleri sonucu gerçekleşmektedir. Doğal kaynaklar arasında volkanik patlamalar, kayaç erozyonu ve deniz püskürmeleri yer alırken, antropojenik (insan kaynaklı) faaliyetler; madencilik, metal işleme, otomotiv sanayi, fosil yakıt kullanımı, boya ve pil üretimi gibi alanlarda yoğunlaşmaktadır [17]. Bu faaliyetler sonucunda çevreye salınan ağır metaller, su, toprak ve hava yoluyla canlılara ulaşmakta, zamanla organizmalarda birikerek biyolojik sistemlerde geri dönüşü zor hasarlara neden olabilmektedir.

Toksisite düzeyleri metalin türüne, çözünürlüğüne, oksidasyon basamağına ve organizmaya giriş yoluna göre değişiklik göstermektedir. Örneğin cıva ve kadmiyum son derece toksik ve kanserojen kabul edilirken, demir ve çinko belirli miktarlarda esansiyel (hayati) eser elementlerdir. Ancak bu elementlerin fazlası da vücutta oksidatif strese yol açarak hücre yapısına zarar verebilmektedir. Bu nedenle esansiyel ağır metaller (örneğin Fe, Cu, Zn) ile toksik ağır metaller (örneğin Pb, Cd, Hg) arasında ayırım yapılması analitik stratejilerin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır [18].

Analitik kimya açısından bakıldığında, ağır metallerin çok çeşitli matrislerde (su, toprak, bitki, gıda, biyolojik örnekler vb.) iz düzeylerde bulunması, hassas ve seçici analiz tekniklerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda, özellikle matris girişimlerini ortadan kaldırmak, düşük konsantrasyonlardaki hedef metali zenginleştirmek ve güvenilir sonuçlar elde etmek amacıyla çeşitli ön işleme teknikleri kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu (SPE), bulut noktası ekstraksiyonu (CPE), dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) gibi yöntemlerin yanı sıra, son yıllarda manyetik katı faz ekstraksiyonu (MKFE), yüksek yüzey alanı, kolay ayrılabilirlik ve fonksiyonelleştirilebilirlik gibi avantajlarıyla ön plana çıkmıştır [19].

Altın gibi değerli ve nadir bulunan metaller de bu tekniklerin geliştirilmesinde özel ilgi alanı oluşturur. Bu metallerin çevresel ve endüstriyel atıklardan geri kazanımı, sadece ekonomik değil aynı zamanda ekolojik fayda da sağlamaktadır. Dolayısıyla altın, ağır metal sınıfında yer almasa da, benzer analitik zorluklar taşıdığı için genellikle ağır metallerle aynı analiz protokollerine tabi tutulur.

2.1. Altın Tayini İçin Zenginleştirme ve Ayırma Teknikleri

Analiz öncesi altının uygun bir ön işleme zenginleştirilmesi ve matriksten ayrılması gerekir. Altın tayini için başlıca kullanılan ayırma ve zenginleştirme teknikleri şunlardır:

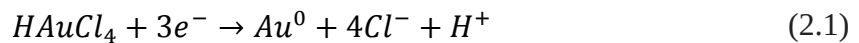
2.1.1. Çöktürme yöntemi

Çöktürme yöntemi, eser metal tayinlerinde en eski ve en temel ayırma tekniklerinden biridir. Bu yöntem, metal iyonlarının uygun kimyasal reaktiflerle tepkimeye girerek suda çözünmeyen bileşikler oluşturması veya indirgenerek metalik forma dönüşmesi esasına dayanır. Altın tayininde bu süreç genellikle $Au(III) \rightarrow Au(0)$ dönüşümünü kapsar, yani altın iyonları indirgenerek metalik altın hâline getirilir ve bu form çözeltide çözünmediği için çöker.

Bu işlemin gerçekleşmesi için çözeltiliye uygun bir indirgen ajan eklenir. Altın tayininde kullanılan indirgen maddeler arasında kararlı çökeltiler oluşturan sodyum sülfür ($Na_2 S$), $Au(III)$ 'ü hızlı ve etkili şekilde indirgeyen kalay (II) klorür ($SnCl_2$), sanayide yaygın olarak kullanılan kükürt dioksit (SO_2), laboratuvar ölçekli analizlerde tercih edilen çevre dostu askorbik asit ve altın komplekslerini kararlı hale getirerek çöktürme öncesi çözeltildeki davranışını düzenleyen tiyore bulunmaktadır. İndirgenme reaksiyonlarının verimliliği büyük ölçüde pH'a bağlıdır; genellikle asidik ortam tercih edilir. Ayrıca, sıcaklık bazı çöktürme reaksiyonlarının hızını artırırken, aşırı yüksek sıcaklıklar istenmeyen yan reaksiyonlara yol açabilir. Reaktif miktarı ve tipi de önemlidir; aşırı indirgen kullanımı altının tam indirgenmesini sağlasa da diğer metallerin de etkilenmesine neden olabilir. Altının çöktürülmesi sırasında bakır (Cu^{2+}), gümüş (Ag^+) ve cıva (Hg^{2+}) gibi bazı metaller benzer koşullarda çökme eğilimindedir, bu durum seçiciliği azaltarak analiz sonuçlarında hata payı oluşturabilir. Bu sebeple çöktürme yöntemi genellikle ilk ayırma adımı olarak kullanılır ve sonrasında daha seçici zenginleştirme teknikleri uygulanır.

İndirgen ajan eklenmesi ardından altın(III) iyonları, bu indirgen ajanla reaksiyona girerek elektron kazanır ve elementel (metalik) forma dönüşür. Elementel altın suda çözünmediğinden kolloidal veya partikül hâlde çökerek çözeltilen ayrılır. Elde edilen bu katı faz, süzülerek veya santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra tekrar çözündürülerek analiz edilebilir. Şekil 2.1' de yapılış basamakları gösterilmiştir.

Bu reaksiyon genel olarak şu şekildedir:



H: Asit özelliğini temsil eder. (proton verir)

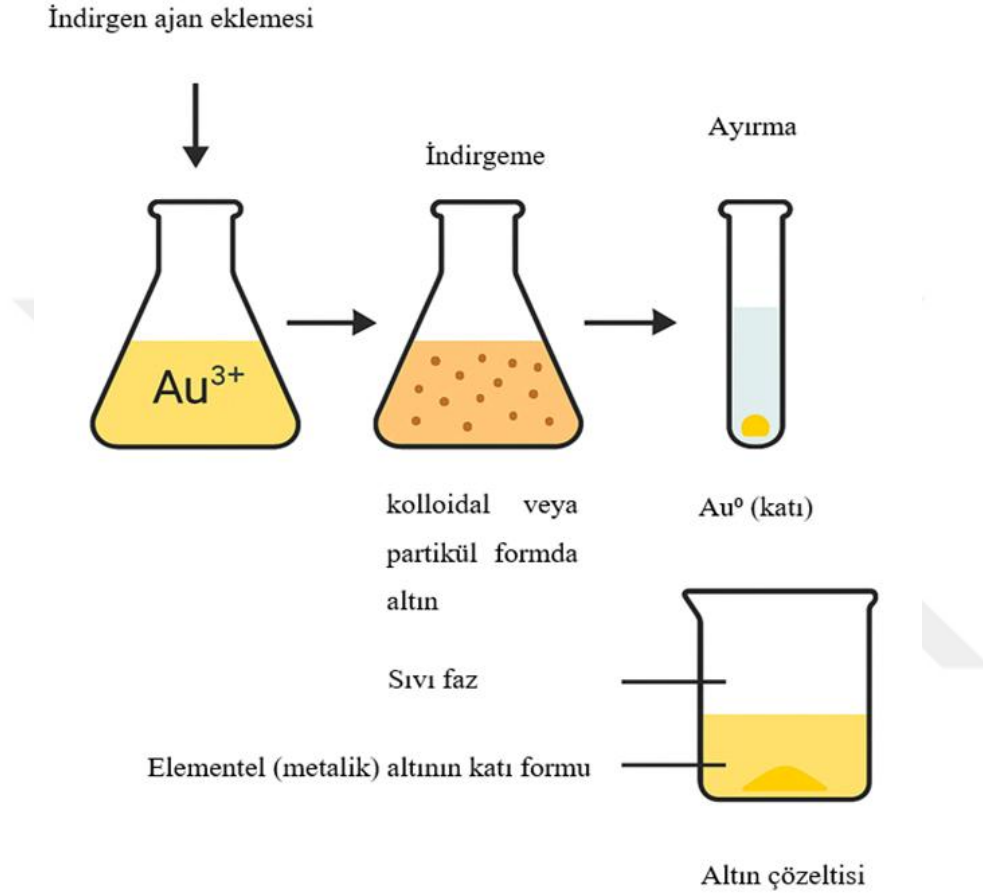
$AuCl_4$: Altın(III)'ün klorür kompleksi

e^- : Elektron

Au^0 : Elementel altın

Cl^- : Klorür iyonları

H^+ : Proton



Şekil 2.1. Çöktürme yöntemi basamakları.

Çöktürme yönteminin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır bunlar ise tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Çöktürme yönteminin avantajları ve dezavantajları.

Avantajlar	Dezavantajlar
Büyük hacimli çözeltilerde uygulanabilir.	Düşük seçicilik gösterir.
Basit laboratuvar ekipmanlarıyla yapılabilir.	Diğer metallerin birlikte çökme riski vardır.
Geri kazanım oranı yüksektir. (özellikle metalik form için)	Ek bir çözündürme-adımına daha ihtiyaç duyulur.

Marsden ve House 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada, altın cevherlerinin hidrometalurjik işlenmesi sırasında SO_2 ve SnCl_2 ile altın çöktürme adımlarını başarıyla uygulamış ve bu yöntemin hem ekonomik hem de etkili olduğunu vurgulamıştır. Ayrıca çöktürülen metalik altının daha sonra ICP-OES ve AAS gibi tekniklerle analiz edilebileceğini belirtmişlerdir [20].

2.1.2. Bulut noktası ekstraksiyonu (CPE)

Bulut noktası ekstraksiyonu (CPE), yüzey aktif maddelerin (surfaktanların) belirli bir sıcaklığa ulaştığında faz ayrımına uğrayarak bir "surfaktan zengin faz" ve bir "sulu faz" oluşturmaya esasına dayanır. Bu sıcaklık "bulut noktası" olarak adlandırılır. Analit iyonları, uygun kompleksleyici ajanlarla hidrofobik komplekslere dönüştürülerek surfaktan fazına çekilir. Bu sayede analiz öncesi ön zenginleştirme yapılmış olur. Bu yöntemin uygulanmasında avantajlar ve dezavantajlar bulunur. Tablo 2.2’de gösterilmektedir.

Tablo 2.2. Bulut noktası ekstraksiyonu yöntemi (CPE) avantajları ve dezavantajları.

Avantajlar	Dezavantajlar
Basit ve düşük maliyetli ekipmanlar kullanılır.	Faz ayrımı için kontrollü sıcaklık gerekir. (termostatlı banyo)
Uygun surfaktanlar çevre dostudur (non-toksik).	Surfaktan fazının çözülmesi ek adım gerektirir.
Az miktarda organik çözücü gerektirir.	Organik çözücüler ile çalışma gerekliliği.

Dadfarnia, Shabani ve Kamranzadeh tarafından 2006 yılında yürütülen bir çalışmada, altın(III) iyonlarının ön zenginleştirilmesi amacıyla şelatlayıcı ajan kullanılmaksızın basitleştirilmiş bir CPE yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde, yüzey aktif madde olarak polietilenglikol mono-p-nonilfenil eter (PONPE 7.5) kullanılmış ve 50 mL hacmindeki numune çözeltisinden, surfaktanın bulut noktasında oluşturduğu faza altın(III) iyonları doğrudan ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen surfaktan zengin faz, metanol ile seyreltildikten sonra elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) ile analiz edilmiştir. Yöntem sonucunda, yaklaşık 200 kat zenginleştirme faktörü elde edilmiş ve $0.59 \mu\text{g L}^{-1}$ tespit limitine ulaşılmıştır [21].

2.1.3. Sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE)

Altın iyonlarının organik bir ekstraktant ile kompleks oluşturarak, sulu fazdan organik faza geçmesi sağlanır. Bu sayede istenmeyen matris bileşenlerinden ayrılır. Yöntemde

kullanılan seçici ekstraktantlar şunlardır; Aliquat 336 (kuaterner amonyum tuzu) yüksek seçicilik sağlar. TOPO ve Cyanex 272 nötral ve asidik kompleksler için tercih edilir. Dithizone ise spektrofotometrik analizler için avantajlıdır.

Örnek olarak Altın, Aliquat-336 ile ekstrakte edilip daha sonra bu faz buharlaştırılarak ICP-OES ile analiz edilebilir. Bu yöntem madencilikteki liç çözeltilerinde sıkça uygulanır. Yöntem uygulanırken dikkat edilmesi gereken bazı faktörler vardır. Bunlar yöntemin verimliliğini etkilemektedir.

2.1.3.1. Ekstraksiyonu etkileyen faktörler

- **pH değeri:** Altın(III) iyonlarının kompleksleşme eğilimi, pH ile doğrudan ilişkilidir. Genellikle asidik ortamlar tercih edilir (özellikle HCl ortamı).
- **Ekstraktantın tipi:** Ligandın seçiciliği, organik fazdaki çözünürlüğü ve kararlılığı önemlidir.
- **Karıştırma süresi:** Fazlar arasında yeterli temas sağlanmalıdır.
- **Faz oranı:** Organik ve sulu faz oranı, ekstraksiyon verimini etkiler.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin diğer yöntemlere göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Tablo 2.3’de gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Sıvı- sıvı ekstraksiyon (LLE) avantajları ve dezavantajları.

Avantajları	Dezavantajları
Uygun ekstraktant seçimiyle, özellikle Au(III) gibi değerli metaller diğer metal iyonlarından kolayca ayrılabilir.	Faz ayrımı işlemleri hassastır, dikkat gerektirir.
Uygulama Çeşitliliği vardır.	Organik çözücüler çevresel risk taşır.
Organik çözücülerle kolay kompleks çözüme işlemine sahiptir.	Geleneksel çözümlerde büyük hacimlerde çözücü kullanımı gerekmektedir.

Siddiqui ve arkadaşları 2016 yılında, HCl ortamında bulunan Au (III) iyonlarını, Aliquat-336 içeren bir kloroform fazına ekstrakte etmiştir. %97’nin üzerinde geri kazanım elde edilmiş ve ekstrakte edilen altın, organik fazın buharlaştırılması sonrası yeniden çözülerek ICP-OES ile analiz edilmiştir [22].

2.1.4. Dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME)

Bu teknikte ekstraktör ve dağıtıcı çözücü, analitin bulunduğu su bazlı örnek ortama birlikte enjekte edilir ve böylece ekstraktör çözücü, örnek çözeltisi içerisinde çok

sayıda mikrodamlacık halinde dağılır. Bu geniş yüzey alanı sayesinde, hedef iyonlar ekstraktör fazına hızla geçer. Yöntemin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu özellikler tablo 2.4’de gösterilmiştir.

Tablo 2.4. Dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon(DLLME) yöntemi avantajları ve dezavantajları.

Avantajlar	Dezavantajlar
Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniklerine göre çok daha az çözücü kullanır. çok kısa sürede yapılabilir ve uygulama süreci basittir.	Hedef bileşiğin çözünürlük özelliklerine uygun çözücüler bulmak gereklidir ve bu, yöntemi sınırlayabilir. Adsorban yüzeyinin uzun süreli kullanımlarda aktivitesini yitirme riski vardır.
Hedef bileşiğin seçici bir şekilde ekstrakte edilmesini sağlar.	Yüksek miktarda çözücünün kullanılması gerektiğinde, enjeksiyon hacmi büyük olabilir. Bu durum, bazı cihazlarda zorluklara neden olabilir.

Farajzadeh ve Mogaddam tarafından 2012 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, sulu örneklerde ftalat esterlerinin tayini amacıyla hava destekli dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde, örnek hazırlama adımı oldukça kısa sürede tamamlanmakta ve yüksek ön zenginleştirme faktörleri elde edilmektedir. DLLME tekniği ile elde edilen ekstraktlar, gaz kromatografisi-alev iyonizasyon detektörü (GC-FID) ile analiz edilmiştir. Çalışma, DLLME yönteminin analitik uygulamalardaki pratikliğini ve hassasiyetini ortaya koyarak, çevresel örneklerdeki organik kirleticilerin izlenmesinde etkili bir alternatif sunduğunu göstermektedir [23].

2.1.5. Katı faz ekstraksiyonu (SPE)

Altın iyonları, yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş katı adsorbanlara adsorbe edilir. Daha sonra uygun çözücülerle desorbe edilerek analiz edilir. Sıvı örneklerdeki analitlerin seçici bir katı yüzeye adsorpsiyonu prensibine dayanan etkili bir zenginleştirme ve ayırma tekniğidir [24]. SPE yöntemi, hedef analitin sorbent üzerine tutundurulması sayesinde hem matriks bileşenlerinden arındırma (saflaştırma) hem de konsantrasyonunun artırılması (zenginleştirme) işlemlerini aynı anda gerçekleştirme imkanı sunar. Bu yönüyle, çevresel analizlerden biyolojik örneklemelere kadar pek çok alanda yaygın şekilde tercih edilmektedir. Bu yöntemin avantajları ve dezavantajları tablo 2.5’de gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Katı faz ekstraksiyonu avantajları ve dezavantajları.

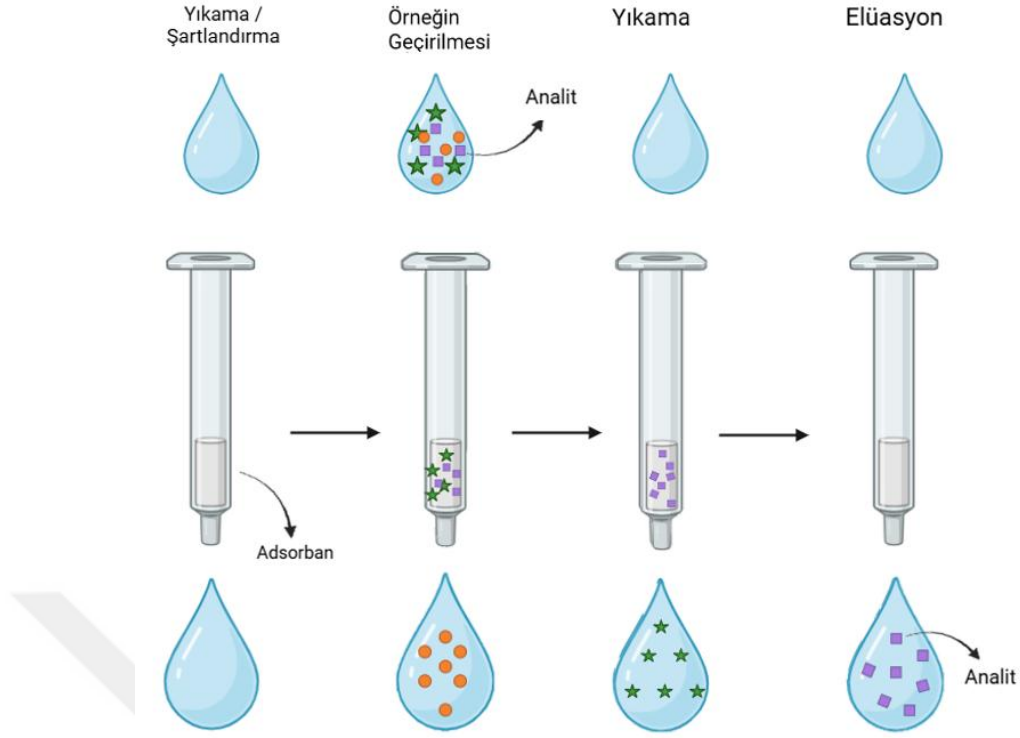
Avantajları	Dezavantajları
Yüksek seçicilik ve geri kazanım.	Adsorbanların hazırlığı zaman alabilir.
Düşük tespit limitleri vardır.	Adsorban yüzeyinin uzun süreli kullanımlarda aktivitesini yitirme riski vardır.
Geniş uygulama alanına sahiptir. (su, toprak, biyolojik örnekler vb.)	Yüksek tuz içerikli matrislerde etkileşim azalabilir.

Katı faz ekstraksiyonu, genel olarak dört temel basamaktan oluşmaktadır. İlk adım, sorbentin uygun bir çözücü ile şartlandırılmasıdır. Bu işlem sırasında, sorbent hem ıslatılır hem de üretim kaynaklı safsızlıklardan arındırılır. Bu adımın doğru uygulanması, analitlerin sorbent yüzeyine etkin şekilde tutunabilmesi açısından oldukça kritiktir. Kuru sorbente geçirilen örneklerde düşük geri kazanım gözlenebilir [25].

İkinci aşama, numunenin kolondan geçirilmesidir. Hazırlanan sıvı örnek, yerçekimi ya da bir pompa sistemi yardımıyla kolondan belirli bir hızla geçirilir. Akış hızının çok yüksek olması, analitlerin yeterince adsorbe edilememesine; çok yavaş olması ise işlem süresinin uzamasına neden olabilir. Bu nedenle optimum bir akış hızı seçilmelidir. Ayrıca, bu basamakta sadece hedef analit değil, çözeltide bulunan diğer matriks iyonları da sorbente bağlanabilir [25].

Üçüncü aşama, yıkama veya seçimli yıkama adımıdır. Bu basamakta, düşük eluotropik güce sahip bir çözücü kullanılarak sorbent yüzeyine bağlanan istenmeyen bileşenler (örneğin matriks iyonları) uzaklaştırılır. Bu adım, analiz öncesi saflığın artırılması açısından büyük önem taşır [25].

Son olarak, dördüncü basamak olan elüasyon aşamasında, hedeflenen analit, uygun bir elüent yardımıyla sorbentten geri kazanılır. Elüasyon işlemi için kullanılan çözücüler organik ya da inorganik olabilir. Yüksek verimli bir geri kazanım sağlanabilmesi için elüentin türü, hacmi ve kolondan geçiş hızı dikkatle optimize edilmelidir. Bu basamakların şematize edilmiş hali şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Katı faz ekstraksiyonunun (SPE) aşamaları.

Altun ve Henden tarafından 2009 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, Amberlite XAD-7 reçinesi 2-merkaptobenzotiyazol (2-MBT) ile fonksiyonlandırılarak altın(III) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Fonksiyonlandırılmış reçine, 500 mL hacmindeki sulu çözeltideki Au(III) iyonlarını başarılı bir şekilde adsorbe etmiş ve ardından 1 M HCl çözeltisi ile elüsyon gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel uygulama sonucunda, %95'in üzerinde geri kazanım elde edilmiştir [26].

2.1.6. Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE)

Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) terimi ilk olarak Šafaříková ve Šafařík tarafından 1999 yılında ortaya atılmıştır. Manyetik veya mıknatıslanabilir adsorbanların kullanımına dayanan bir SPE prosedürüdür [27].

MSPE yöntemi; hedef analitin, uygun bir manyetik katı adsorban yardımıyla sıvı numuneden seçici olarak zenginleştirilmesi ve ardından manyetik bir alan yardımıyla ortamdaki kolayca ayrılması esasına dayanır. Yöntemin aşamaları genel olarak şu sırayla gerçekleşir:

İlk aşama adsorbanın numuneye eklenmesi belirli bir miktarda manyetik özelliğe sahip adsorban madde, analiz edilecek sıvı numuneye eklenir. Bu adsorbanlar genellikle Fe_3O_4 (magnetit) veya $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) gibi süperparamanyetik özellikteki

demir oksit nanoparçacıklardan oluşur. Ancak bu manyetik çekirdek genellikle silika, karbon, polimer ya da biyopolimer gibi koruyucu kabuklarla kaplanarak stabil hale getirilir.

Bu kabuklar ayrıca analite özgü seçiciliğin sağlanabilmesi amacıyla çeşitli fonksiyonel gruplar ile fonksiyonlandırılır. Örneğin, altın (Au^{3+}) tayininde -SH (tiol) grupları; ağır metal iyonlarının yakalanmasında -COOH, -NH₂ gibi gruplar kullanılır. Kullanılan fonksiyonel gruplar tablo 2.6'da sıralanmıştır.

Tablo 2.6. MSPE yönteminde kullanılan fonksiyonel gruplar, hedef analitler ve etkileşim mekanizmaları.

Fonksiyonel Grup	Hedef Analit	Etkileşim Mekanizması
-SH (tiol)	Au^{3+} , Hg^{2+}	Koordinasyon bağları
-NH ₂ (amin)	Cr^{6+} , Cu^{2+}	Elektrostatik etkileşim, H-bağı
-COOH	Pb^{2+} , Cd^{2+}	İyon değişimi
İyonik sıvılar	Organik kirleticiler	Hidrofobik etkileşim
MIP (Moleküler baskılanmış polimerler)	Organik moleküller	Anahtar-kilit uyumu

İkinci aşama adsorpsiyon süreci (etkileşim aşaması), karışım, belirli bir süre boyunca karıştırılır, çalkalanır veya ultrasonik banyo uygulamasına tabi tutulur. Bu aşamada hedef analit, manyetik adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile etkileşime girerek yüzeye tutunur.

İyon değişim mekanizması, bu aşamada analitin maksimum tutulmasını sağlamak için çözeltinin pH'ı, sıcaklığı, adsorban miktarı, karıştırma süresi gibi parametreler optimize edilir.

Üçüncü aşama manyetik ayırma (ayrım aşaması), etkileşim süresinin sonunda karışıma harici bir mıknatıs yaklaştırılır. Süperparamanyetik özellikteki adsorbanlar, sıvı ortamdan manyetik alan yardımıyla hızlı ve etkin biçimde ayrılır. Böylece klasik SPE yöntemlerinde ihtiyaç duyulan vakum filtrasyonu, santrifüjleme ya da süzme gibi işlemler ortadan kalkar. Bu özellik, MSPE'nin en önemli avantajlarından biridir çünkü zaman tasarrufu sağlar ve deneysel hata payını azaltır [25].

Dördüncü aşama yıkama (opsiyonel adım), bu işlem, özellikle karmaşık matrislerde (kan, idrar, çevresel su örnekleri) seçiciliği artırmak için önemlidir. Manyetik katı faz üzerine bağlanmayan veya zayıf etkileşimle tutunmuş matris bileşenlerinin ortamdan

uzaklaştırılması için kullanılır. Bu işlem sayesinde adsorban yüzeyi üzerinde kalan hedef analit dışı bileşenler uzaklaştırılır, daha temiz bir elüat elde edilir, analitik sinyalin doğruluğu ve güvenilirliği artar. Seçicilik ve analitik yöntemin doğruluğu güçlendirilir [25].

Yıkama aşamasında kullanılacak çözelti, sistemdeki hedef analit ile girişimci türlerin bağ kuvvetlerine göre dikkatle seçilmelidir. Yıkama aşamasında kullanılan bazı solüsyonlar tablo 2.7’de gösterilmiştir.

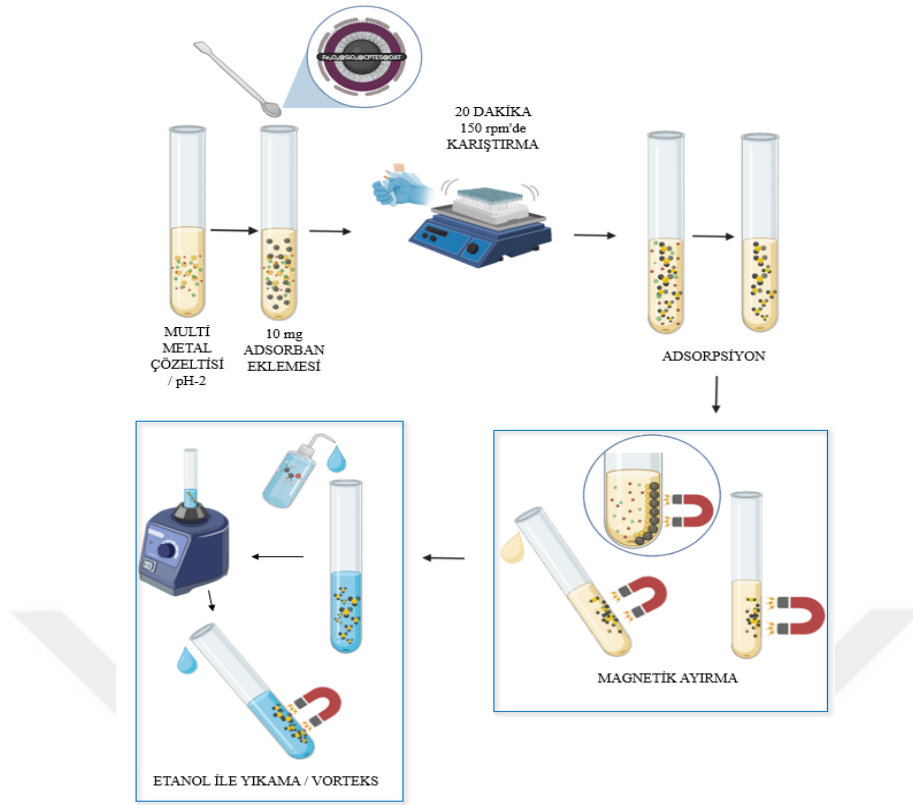
Tablo 2.7. MSPE yönteminde kullanılan yıkama solüsyonları ve amaçları.

Yıkama Solüsyonu	Amaç	Örnek Kullanım
Saf su veya tampon çözelti	Gevşek bağlı bileşenleri uzaklaştırmak	Basit matrislerde (örneğin musluk suyu)
Hafif asidik çözeltiler (pH 4–5)	Zayıf iyonik bileşikleri uzaklaştırmak	Ağır metal çalışmaları
Organik çözücüler (etanol, metanol)	Hidrofobik maddeleri uzaklaştırmak	Pestisit/ilaç kalıntısı çalışmaları
Düşük konsantrasyonlu tuz çözeltileri (NaCl, CaCl ₂)	İyon değişimini desteklemek	Yüzeydeki geçici iyonik bağları kırmak için

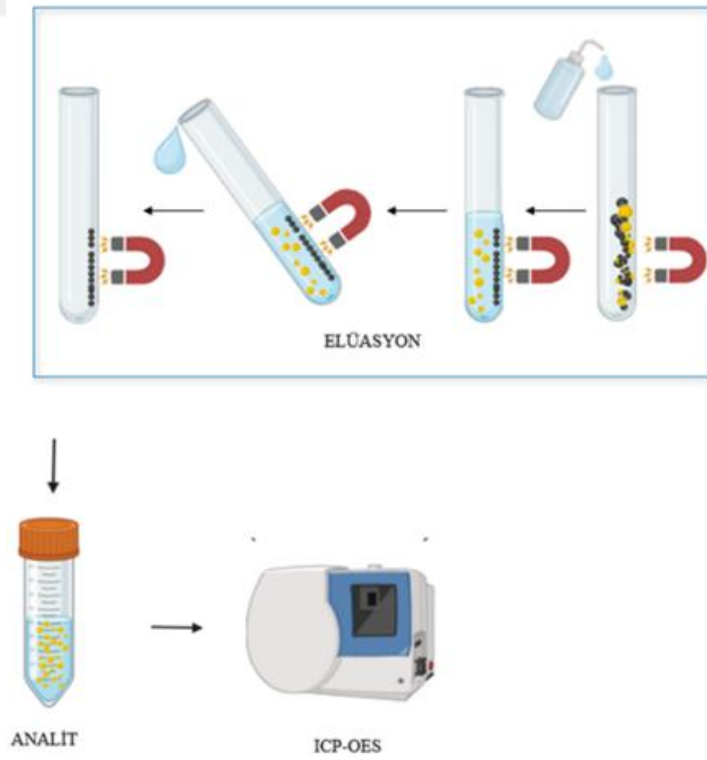
Yıkama işlemi genellikle kısa sürelidir (30 saniye ile 2 dakika arasında). Bu aşamada, numuneye mıknaş uygulanarak adsorban çökeltir, üst sıvı faz uzaklaştırılır. Ardından yıkama çözeltisi eklenerek karıştırma işlemi gerçekleştirilir. Gerekli görülmesi hâlinde bu işlem 1–2 kez tekrarlanabilir. Yıkama sırasında kullanılan karıştırma yöntemi (vorteks, ultrasonik banyo veya manuel çalkalama) dahi yıkama verimini etkileyebilmektedir [25].

Beşinci aşama, desorpsiyon (geri alma) aşamasıdır. Hedef analitin adsorban yüzeyinden geri kazanılması işlemi desorpsiyon olarak adlandırılır. Bu işlem için, adsorban üzerine genellikle düşük hacimli ve hedef analiti çözebilen bir elüent (çözücü) eklenir. Kullanılan elüentler; asidik çözeltiler (HCl, HNO₃ vb.), organik çözücüler (metanol, aseton, DMF) veya masklayıcı ajanlar (örneğin EDTA, tiyouraya) olabilir. Bu aşamada çözücünün tipi, hacmi ve uygulama süresi oldukça kritiktir; çünkü doğrudan zenginleştirme faktörünü etkilemektedir [25].

Tüm bu işlemler tamamlandıktan sonra, analit uygun bir karakterizasyon yöntemi kullanılarak analiz edilir. Söz konusu aşamaların şematik gösterimleri şekil 2.3 ve şekil 2.4’te sunulmuştur.



Şekil 2.3. Manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi (MSPE) temsili şematik gösterimi (1).



Şekil 2.4. Manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi (MSPE) temsili şematik gösterimi (2).

2.1.6.1. Ekstraksiyonu etkileyen faktörler

Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu (MSPE) ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi, çeşitli parametrelerin optimize edilmesini gerektirmektedir. Bu parametreler arasında pH, adsorban miktarı, ekstraksiyon süresi ve elüsyon koşulları öne çıkmaktadır. Özellikle pH, altın iyonlarının çözeltideki türünü ve adsorban yüzeyinin yüzey yükünü etkileyerek adsorpsiyon verimliliği üzerinde doğrudan etkili olmaktadır. Örneğin, pH 2 civarında, çözeltide baskın olarak bulunan AuCl_4^- iyonları ile pozitif yüklü adsorban yüzeyleri arasında oluşan elektrostatik çekim kuvveti, adsorpsiyon verimini artırmaktadır. Ancak pH değerinin artmasıyla birlikte hem adsorban yüzeyi hem de altın türleri negatif yüklü hale gelmekte, bu durum elektrostatik itmeye yol açarak adsorpsiyon etkinliğini azaltmaktadır [28].

Adsorban miktarı da önemli bir parametre olup, yeterli miktarda adsorban kullanımı hedef iyonların etkin bir şekilde tutulmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, aşırı miktarda adsorban kullanımı çözeltideki diğer iyonlarla rekabeti artırabilir ve seçiciliği olumsuz yönde etkileyebilir [29]. Ekstraksiyon süresi ise adsorpsiyon dengesine ulaşılması açısından kritik öneme sahiptir. Örneğin, 15 dakikalık bir karıştırma süresi, altın iyonlarının adsorban yüzeyine etkin biçimde bağlanması için genellikle yeterli olmaktadır [30].

Elüsyon aşamasında, uygun elüent türü ve konsantrasyonu dikkatle seçilmelidir. HNO_3 ve EDTA gibi elüentler, adsorban yüzeyinden altın iyonlarının etkin şekilde desorpsiyonunu sağlayabilmektedir [31]. Son olarak, adsorbanın yüzey modifikasyonu, seçiciliği artırmak amacıyla kullanılabilir. Fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş adsorbanlar, altın iyonlarına karşı daha yüksek afinite gösterebilmektedir.



3. MANYETİK NANOPARÇACIK

Nanoteknolojinin gelişimiyle, 1–100 nm boyutlarındaki nanoparçacıklar bilim ve teknolojiye önemli yer edinmiştir. Metal, metal oksit, karbon bazlı, polimerik ve hibrit yapıda olabilen bu parçacıklar, yüksek yüzey/hacim oranları sayesinde artan reaktivite ve fonksiyonellik gösterir. Biyouyumluluk, yüzey modifikasyonu ve hedefleme özellikleriyle birçok alanda kullanılmaktadırlar [32]. Boyutlarının yanı sıra kimyasal bileşim ve yapısal özellikleri de farklılık gösteren nanoparçacıklar, çeşitli sentez ve modifikasyon yöntemleriyle metal, metal oksit, karbon bazlı, polimerik, seramik ve hibrit formlarda üretilmektedir. Her tür, özgün fizikokimyasal özelliklerine göre belirli uygulamalarda tercih edilir [33–35]. Tablo 3.1’de, literatürde yaygın nanoparçacık türleri, yapı, özellik ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılmıştır.

Tablo 3.1. Başlıca nanoparçacık türlerinin karakteristik özellikleri ve uygulamaları.

Nanoparçacık Türü	Yapı/Bileşim	Temel Özellikler	Başlıca Kullanım Alanları
Metal Nanoparçacıkları	Altın (Au), Gümüş (Ag), Platin (Pt) vb.	Yüksek iletkenlik, yüzey plazmon rezonansı, biyouyumluluk	Biyosensör, ilaç taşıma, kataliz, fototermaal tedavi
Metal Oksit Nanoparçacıkları	Fe_3O_4 , TiO_2 , ZnO , CeO_2	Manyetiklik, fotokatalitik etki, UV koruma	Görüntüleme, çevre temizliği, güneş koruyucular, sensör teknolojileri
Karbon Bazlı Nanoparçacıklar	Fulleren, CNT, grafen, karbon noktacıklar	Elektriksel iletkenlik, mekanik dayanım, geniş yüzey alanı	Elektronik, enerji depolama, ilaç taşıma, biyosensör
Polimerik Nanoparçacıklar	PLA, PLGA, PEG, mikroküreler, nanokapsüller	Biyobozunur, hedeflenebilirlik, kontrollü salım	İlaç taşıma sistemleri, gen tedavisi,
Seramik Nanoparçacıklar	SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2	Yüksek ısı dayanımı, kimyasal stabilite, sertlik	Kataliz, doku mühendisliği, biyosensörler
Hibrit (Karma) Nanoparçacıklar	Metal-polimer, core-shell (ör: $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$)	Çok işlevlilik, hedefe yönelik modifikasyon	Zenginleştirme, sensör, hedefe yönelik tedavi
Kuantum Noktacıklar (QDs)	CdSe , CdTe gibi yarı iletken kristaller	Flüoresan özellikler, yüksek kuantum verimi	Biyo-görüntüleme, optoelektronik, solar hücreler
Lipid Bazlı Nanoparçacıklar	Lipozom, SLN, NLC	Biyolojik uyumluluk, doğal yapı, taşıyıcı sistemler	Aşı teknolojisi, ilaç salınımı, gen taşınımı
DNA / Protein Bazlı Nanoparçacıklar	DNA origami, protein kafes yapıları	Kendiliğinden katlanabilme, hedefe özgü tanıma	Akıllı ilaç taşıyıcılar, moleküler tanı, biyosensörler
Biyobozunur Nanoparçacıklar	Kitosan, jelatin, alginat gibi doğal polimerler	Vücutta çözünürlük, düşük toksisite	Biyomedikal tedaviler, yara iyileştirme, ilaç salımı

Manyetik nanoparçacıklar (MNP'ler), içerdikleri manyetik bileşenlerin kristal yapısından ve parçacıklar arası etkileşimlerden kaynaklanan kendine özgü fiziksel özelliklere sahiptir.

Manyetik nanoparçacıklar (MNP'ler) genellikle demir, nikel veya kobalt gibi ferromanyetik metallere sentezlenmektedir. Fe_3O_4 (manyetit), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit), ferritler (ör. NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4) ve alaşımlar (FePt , CoPt) yaygın örnekler arasında yer alır. Düşük toksisite ve yüksek kimyasal kararlılıkları nedeniyle demir oksit tabanlı nanoparçacıklar, biyomedikal ve çevresel uygulamalarda öne çıkmaktadır [34]. Fe_3O_4 esaslı süperparamanyetik yapılar, özellikle adsorpsiyon işlemlerinde tercih edilir; hedef iyonları seçici olarak bağlayabilir ve manyetik alan yardımıyla kolayca ayrılabilir [35]. Ancak, oksidasyona uğrayarak manyetik özelliklerini kaybetmeleri ve aglomerasyon eğilimleri uygulama verimliliğini azaltabilir [36]. Bu nedenle, yüzeyleri polimerler veya fonksiyonel gruplarla kaplanarak stabiliteleri artırılmaktadır. Küçük boyutları, yüksek özgül yüzey alanları ve kontrollü mıknatıslanabilirlikleri sayesinde MNP'ler çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [37,38].

3.1. Manyetik Nanoparçacıkların Kullanım Alanları

Manyetik nanoparçacıklar (MNP'ler), biyomedikal uygulamalarda özellikle MRI kontrast ajanı, hedeflenmiş ilaç taşıma, gen terapisi, kanser hipertermi tedavisi ve hücre takibinde yaygın olarak kullanılmaktadır [39]. Biyoayırmada hedef moleküller MNP'lere bağlanarak manyetik alanla hızlı ve etkin şekilde ayrılır. Çevresel mühendislikte ise MNP'ler, su ve toprakta ağır metaller, pestisitler ve organik kirleticilerin gideriminde tercih edilmektedir [40]. Endüstride veri depolama, manyetik soğutma ve sensör teknolojilerinde işlev görürken [41], tarım ve gıda sektöründe pestisit kalıntılarının temizlenmesi, gıda analizleri ve kontrollü gübreleme alanlarında araştırılmaktadır [42,43].

3.2. Manyetik Nanoparçacıkların Sentez Yöntemleri

Manyetik nanoparçacıkların uygulama alanlarındaki başarısı, doğrudan doğruya sentez yöntemine ve bu yöntemin sağlayabildiği kontrole bağlıdır. Sentez esnasında elde edilen partiküllerin boyutu, dağılımı (monodispers veya polidispers), şekli, kristal yapısı, yüzey kimyası ve doygunluk magnetizasyonu gibi özellikler hem nihai performansı hem de kullanım alanını belirleyen temel faktörlerdir. Bu nedenle, kullanılacak uygulama türüne uygun olacak şekilde partikül özelliklerini optimize edebilecek sentez stratejilerinin seçimi büyük önem taşımaktadır [44].

Literatürde birçok farklı manyetik nanoparçacık sentez yöntemi geliştirilmiş olup, her birinin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. En yaygın kullanılanlar arasında kopresipitasyon, hidrotermal/solvotermal sentez, mikrodalga destekli sentez, termal ayrışma, sol-jel ve mikroemülsiyon yöntemleri yer almaktadır. Bu yöntemlerin her biri, belirli uygulama ihtiyaçlarına ve deneysel şartlara göre tercih edilmektedir [45, 46].

Nanoparçacıkların sentezi genel olarak iki temel yaklaşım altında sınıflandırılabilir: “yukarıdan aşağıya” (top-down) ve “aşağıdan yukarıya” (bottom-up) yöntemler. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı, büyük hacimli malzemelerin fiziksel veya kimyasal işlemlerle küçültülerek nanoparçacık boyutuna indirilmesine dayanır [47]. Bu tür sentezlerde genellikle Mekanik aşındırma, lazerle parçalama veya plazma gibi yüksek enerjili teknikler kullanılır. Ancak bu yöntem, genellikle parçacık boyutunun kontrolünün zor olması ve geniş boyut dağılımına sahip ürünler elde edilmesi gibi dezavantajlar barındırır. Öte yandan, aşağıdan yukarıya yöntemi, atom veya moleküllerin bir araya gelerek kontrollü bir şekilde nanoparçacık yapılarını oluşturmasını esas alır. Bu yöntemle elde edilen nanoparçacıklar, daha dar boyut dağılımına ve daha düzenli morfolojik özelliklere sahip olurlar. Sol-jel, kimyasal buharlaştırma, yanma, ultrasonik sprey pirolizi, aşağıdan yukarıya sentez yöntemlerine örnek olarak gösterilebilir [48].

3.2.1. Birlikte çöktürme yöntemi

Manyetik nanoparçacıkların sentezinde yaygın olarak birlikte çöktürme (kopresipitasyon) yöntemi kullanılır. Bu yöntemde Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları, bazik ortamda ($NaOH$ veya $NH_4 OH$) tepkimeye girerek $Fe_3 O_4$ (manyetit) nanoparçacıkları oluşturur. Düşük sıcaklıkta, atmosferik basınçta uygulanabilen, hızlı ve ekonomik bu yöntemle parçacık boyutu ve morfolojisi pH ve demir tuzu konsantrasyonu ile kontrol edilebilir [49]. Elde edilen manyetik çekirdekler, yüzey fonksiyonlandırmaya uygun olup, spesifik ligandlarla kaplanarak yüksek seçicilik sağlar. Özellikle tiyo grubu içeren ligandlar, altın iyonlarının seçici adsorpsiyonunda etkin rol oynar. Bu yapılar, ICP-OES ile yapılan altın tayininde hassas ve seçici ön işlem için idealdir [50].

3.2.2. Hidrotermal ve solvotermal sentez

Nanoparçacık sentezinde yaygın olarak hidrotermal ve solvotermal yöntemler kullanılır; her ikisi de yüksek sıcaklık ve basınç altında kristalizasyon sağlar. Hidrotermal yöntemde metal tuzları su içinde kapalı bir otoklavda reaksiyona girer ve yüksek saflık ile kontrollü morfoloji elde edilirken, solvotermal yöntemde su yerine organik çözücüler kullanılarak farklı kimyasal etkileşimler ve özellikler sağlanır. Her iki yöntem yüksek verim sunmasına rağmen, hidrotermal sentezde ekipman maliyetleri yüksek, solvotermal yöntemde ise kullanılan toksik çözücüler güvenlik riskleri oluşturabilir [51].

3.2.3. Termal ayrışma yöntemi

Termal ayrışma, yüksek sıcaklıkta bileşiklerin kimyasal bağlarının kırılarak daha basit molekül veya atomlara dönüşmesi sürecidir ve özellikle metal oksit, metal tuzları ve diğer bileşiklerin nanoparçacık sentezinde yaygın olarak kullanılır. Başlangıçta metal karbonatlar, asetatlar veya klorürler gibi tuzlar ya da metal organik bileşikler başlangıç maddesi olarak alınır ve ısıtılır. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlar sonucu gaz açığa çıkarak bileşikler ayrışır ve metal oksit ya da saf metal nanoparçacıkları oluşur. Oluşan nanoparçacıklar genellikle düzenli kristal yapıya sahiptir ve sonrasında saflaştırma işlemleriyle istenilen özelliklere ulaşılır [52,53].

3.2.4. Mikroemülsiyon yöntemi

Mikroemülsiyon yöntemi, nanomateryallerin kontrollü boyut ve morfolojide sentezi için tercih edilir. Bu yöntem, genellikle su ve yağ gibi karışmayan iki sıvının, yüzey aktif ve ko-yüzey aktif maddeler kullanılarak oluşturduğu stabil, 10–100 nm boyutlarında damlacıklar içeren karışımlara dayanır. Nanoparçacıklar, bu damlacıklar içinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarla sentezlenir. Süreç, mikroemülsiyon hazırlanması, reaksiyon, ardından çözücü buharlaştırma veya süzme ile saflaştırma ve karakterizasyon adımlarını içerir [54].

3.2.5. Sol-jel yöntemi

Bu yöntem, genellikle metal oksit nanoparçacıkları veya seramik nanoparçacıkları üretmek için kullanılır ve sıvı fazda bir çözeltinin jelleşmesi (jel haline gelmesi) yoluyla katı bir malzeme elde edilmesini sağlar. "Sol" (solution) terimi çözeltinin sıvı fazda olduğu durumu, "jel" (gel) ise sıvı fazın katı hale dönüştüğü durumu ifade eder [55].

Sol-jel yöntemi, metal iyonlarının veya bileşiklerinin su ya da organik çözücüler içinde çözünmesiyle başlar. Bu aşamada, metal tuzları (örneğin alüminyum asetat, titanyum izopropoksit gibi) çözücüde çözünerek homojen bir sol faz oluşturur. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak, bu sol belirli bir süre kararlı kalır. İkinci aşamada, kimyasal reaksiyonlarla metal iyonları arasında bağlar oluşur ve üç boyutlu ağ yapısı meydana gelerek jel fazı oluşur. Bu süreç, alkoller veya asidik/bazik çözeltilerle hızlandırılabilir. Üçüncü aşamada, jelleşme tamamlanır ve birbirine bağlı katı nanoparçacıklardan oluşan bir ağ yapısı gelişir; bu yapı henüz ısı işlem görmemiştir. Son aşamada ise, jel kurutularak sıvı faz uzaklaştırılır ve ardından belirli sıcaklıklarda ısı işlemine tabi tutulur. Bu işlem, malzemenin özelliklerini geliştirmek ve istenen faz dönüşümünü sağlamak amacıyla gerçekleştirilir [56].

Sol-jel yöntemi düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi sayesinde enerji tasarrufu sağlar ve ısıya duyarlı bileşenlerle çalışmaya imkân tanır. Üretilen nanoparçacıkların boyutu, şekli ve kristal yapısı üzerinde yüksek düzeyde kontrol sağlanabilir. Ayrıca, homojen yapılı ve yüksek saflıkta ürünler elde edilmesine olanak tanır. Ancak süreç zaman alıcıdır ve jelleşme aşaması dikkatli kontrol gerektirir. Bu nedenle laboratuvar ölçeğinde yaygın olsa da büyük ölçekli üretimde sınırlamaları olabilir [57].

3.2.6. Biyolojik (yeşil) sentez

Yeşil sentez yöntemi, nanoparçacıkların biyolojik kaynaklar kullanılarak çevre dostu ve sürdürülebilir biçimde üretilmesini sağlar. Kimyasal çözücüler yerine bitki özleri, mikroorganizmalar gibi biyolojik materyallerin içerdiği doğal indirgenler (flavonoidler, fenolikler, proteinler, enzimler) metal iyonlarını indirger ve nanoparçacık oluşumunu başlatır. Reaksiyon genellikle oda sıcaklığında veya hafif ısı altında gerçekleşir; oluşan nanoparçacıklar doğal bileşenlerle stabilize edilir. Bu yöntem toksik kimyasalların kullanımını azaltır, enerji tasarrufu sağlar ve biyoyumlu nanoparçacıklar üretir. Ancak biyolojik kaynakların değişkenliği nedeniyle ürün kalitesi tutarsız olabilir; bu da endüstriyel uygulamalarda standartlaşma ihtiyacını doğurur [58–60].

3.3. Manyetik Nanoparçacıkların Kaplama Yöntemleri

Kaplama yöntemleri bu parçacıkların özelliklerini önemli ölçüde iyileştirebilir ve onları çeşitli biyomedikal, çevresel ve endüstriyel uygulamalar için daha uygun hale

getirebilir. Genel olarak kaplama yöntemleri organik, inorganik ve hibrit (organik–inorganik bileşik) sınıflarına ayrılmaktadır.

3.3.1. Organik kaplamalar

Organik kaplama, manyetik nanoparçacıkların (MNP'lerin) yüzeylerinin kimyasal fonksiyonelleştirilmesi amacıyla uygulanan bir modifikasyon yöntemidir. Bu yöntemde, nanoparçacık yüzeyine organik ligandlar, polimerler veya biyolojik moleküller kovalent bağlar veya zayıf etkileşimler (elektrostatik, van der Waals, hidrojen bağı) ile immobilize edilir [61]. Organik kaplamalar, düşük molekül ağırlıklı ligandlar (oleik asit, sitrik asit), fonksiyonel polimerler (PEG, PAA, kitosan) ve biyolojik makromoleküller (DNA, enzim, antikor) olmak üzere üç ana gruba ayrılır [62]. Bu çeşitlilik, MNP'lerin biyosensör tasarımı, hedeflenmiş ilaç taşıma ve çevresel ayırma uygulamalarında kullanılmasını sağlar.

3.3.1.1. Düşük molekül ağırlıklı ligandlarla kaplama

Düşük molekül ağırlıklı ligandlarla (ör. oleik asit, sitrik asit) kaplama, MNP'lerin yüzey modifikasyonunda yaygın bir yöntemdir. Bu moleküller aglomerasyonu önleyip stabilite sağlarken, hidrofobik yapıda olanlar (ör. oleik asit) su bazlı ortamlarda sınırlı kararlılık gösterir. Ayrıca pH değişimlerinde parçalanma veya yüzeyden ayrılma riski taşırlar. Bu nedenle, sulu ortamlarda Au(III) iyonlarının seçici adsorpsiyonunda tek başlarına yeterli olmayabilirler [63].

3.3.1.2. Fonksiyonel polimerik kaplama

Polimer kaplama, manyetik nanoparçacıkların biyouyumluluğunu ve stabilitesini artırsa da, Au(III) iyonlarının seçici adsorpsiyonu gibi uygulamalarda sınırlı bağlanma kapasitesi ve zayıf elektrostatik etkileşimler nedeniyle yetersiz kalabilmektedir [62]. Örneğin, Shatan ve arkadaşları 2021 yılında, Fe_3O_4 nanoparçacıklarını poli(etilenimin) (PEI) ile kaplayarak antibakteriyel özellik kazandırmıştır. Ancak, katyonik polimerlerin olası biyotoksisitesi ve karmaşık kaplama süreci bu yöntemin başlıca sınırlamalarıdır [63].

3.3.1.3. Biyolojik makromoleküllerle kaplama

Manyetik nanoparçacıkların biyolojik makromoleküllerle kaplanması, onları doğrudan biyosistemlerde kullanıma uygun hale getiren stratejik bir yüzey modifikasyon yöntemidir. DNA, proteinler (örneğin enzimler, antikorlar) ve peptitler

gibi biyomoleküller, MNP'lere biyolojik tanıma kabiliyeti kazandırarak hedefe yönelik uygulamalar için yüksek özgüllük sağlar.

3.3.2. İnorganik kaplamalar

İnorganik kaplamalar, özellikle kimyasal stabilitenin artırılması ve yüzeye fonksiyonel grupların eklenmesi açısından yaygın olarak tercih edilir. En sık kullanılan inorganik kaplama malzemeleri arasında silika (SiO_2), metal oksitler (TiO_2 , Al_2O_3) ve karbon bazlı yapılar yer alır.

3.3.2.1. Silika (SiO_2) kaplama

Silika kaplama, Fe_3O_4 gibi manyetik nanoparçacıkların kimyasal stabilitesini artırmak ve yüzeylerine kolay fonksiyonel grup bağlanabilirliği sağlamak için yaygın olarak kullanılır. Silika tabakası, aynı zamanda yüzeyin oksidasyondan korunmasına da katkı sağlar. Stöber yöntemi ile gerçekleştirilen bu kaplamada, tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanılarak çekirdek çevresine kontrollü bir silika kabuk oluşturulur [64]. Silika kabuk hem yüzeyin yeniden fonksiyonelleştirilmesini sağlar hem de çekirdeğin oksidatif bozunmasını engeller.

Wang ve arkadaşları 2019 yılında yaptıkları çalışmada Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarını Stöber yöntemiyle silika (SiO_2) ile kaplayarak yüzeyi kararlı hâle getirmiş ve bu yapıyı altın iyonlarının adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Çalışmada optimum adsorpsiyon pH 5 olarak belirlenmiş, 30 dakikalık temas süresi sonunda maksimum altın alımı elde edilmiştir. Elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ nanoparçacıkları, yüksek yüzey alanı ve manyetik geri kazanılabilirlik gibi avantajlara sahip olsa da yüzeydeki fonksiyonel grupların sınırlı olması nedeniyle altın iyonlarına karşı seçicilik düşük kalmıştır. Ayrıca, yüzeye fonksiyonel grup eklenmeden yapılan bu tür kaplamalar, kompleks matrislerdeki altın için yeterince seçici davranmamaktadır [65].

3.3.2.2. Değerli metallerle kaplama

Değerli metallerle kaplama yöntemi, manyetik çekirdeklerin (ör. Fe_3O_4) yüzeyine altın veya gümüş gibi değerli metallerin bağlanmasıyla gerçekleştirilir. Bu kaplama, iyonik etkileşimler veya kovalent bağlarla uygulanarak nanoparçacıkların yüzey özelliklerini geliştirir ve adsorpsiyon kapasitesini artırır [66]. Sun ve arkadaşları, 2017 yılında yaptıkları çalışmada Fe_3O_4 nanoparçacıklarını altın nanoparçacıklarıyla kaplayarak altın iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmış; optimum pH değeri 5,5 olan ortamda 120 dakikalık temas süresi sonunda yüksek adsorpsiyon ve geri kazanım elde

etmişlerdir. Ancak, sterik engellerin adsorpsiyon verimini zamanla sınırlayabileceği ve fiziksel kaplamanın uzun vadeli stabilite sorunlarına yol açabileceği belirtilmiştir [67].

3.3.2.3. Metal oksitlerle kaplama

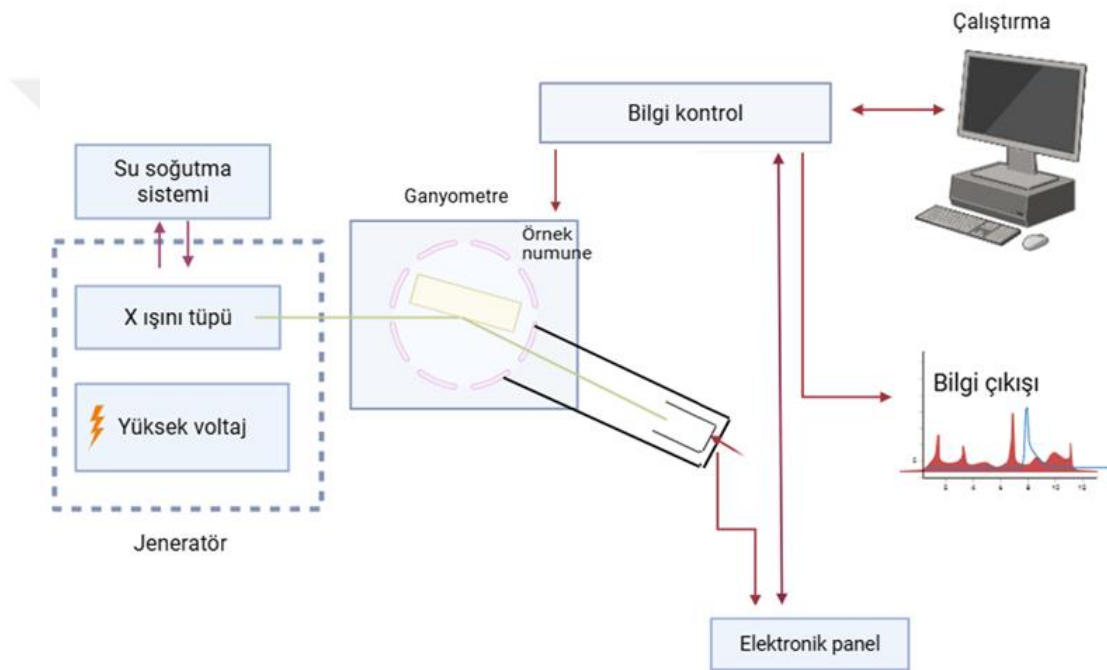
Metal oksitlerle kaplama, manyetik çekirdeklerin (ör. Fe_3O_4) yüzeyine TiO_2 gibi metal oksitlerin sol-jel veya hidrotermal yöntemlerle uygulanmasıyla gerçekleştirilir. Bu teknik, nanoparçacıkların kimyasal stabilitesini ve yüzey özelliklerini artırmayı hedefler [68]. Ancak yüksek sıcaklık/pH koşulları aglomerasyona neden olabilir; ayrıca homojen olmayan kaplama ve düşük bağlanma kuvvetleri stabiliteyi sınırlayabilir. Khan ve arkadaşları 2020 yılında yaptıkları çalışmada, Fe_3O_4 üzerine TiO_2 kaplayarak hazırladıkları $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ nanokompozitlerini su arıtımında kullanmış, pH 7’de yüksek adsorpsiyon verimi elde etmişlerdir. Ancak, kaplamanın homojenliği ve uzun vadeli stabilite sınırlayıcı faktörler olarak belirlenmiştir [69].

3.4. Manyetik Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

Manyetik nanoparçacıkların karakterizasyonu, bu malzemelerin yapısal, kimyasal, manyetik ve kolloidal özelliklerinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlar. Yapısal ve morfolojik karakterizasyon teknikleri arasında yer alan X-ışını kırınımı (XRD), nanoparçacıkların kristal yapılarını, faz bileşimlerini ve kristalit boyutlarını belirlemede kullanılırken; taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüzey morfolojisi ve parçacık boyutları hakkında bilgi sunar. [70]. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM ve HRTEM), yüksek çözünürlükte içyapıların ve kristal düzlemlerin gözlemlenmesine olanak tanır [71]. Kimyasal karakterizasyon için kullanılan Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), yüzey fonksiyonel grupların tespitinde; EDS/EDX, elementel bileşimin analizinde; TGA ise kaplama maddelerinin miktar ve termal stabilitesinin analizinde kullanılır. Manyetik özelliklerin tayininde titreşimli örnek manyetometresi (VSM), doygunluk manyetizasyonu, koersivite ve mıknatıs kalıntısı gibi parametreleri ölçerken; SQUID cihazı ise ultra hassas manyetik ölçümler ve düşük sıcaklık analizleri için tercih edilir. Son olarak, zeta potansiyel ölçümü ve dinamik ışık saçılması (DLS) teknikleri ise nanoparçacıkların kolloidal stabilitesi, yüzey yükü ve hidrodinamik çap gibi özelliklerini değerlendirerek çözeltideki davranışları hakkında bilgi verir [72].

3.4.1. X-ışını kırınımı (XRD)

Kristal yapılı malzemelerin faz tayini ve yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan temel bir analiz yöntemidir. Cihazın çalışma prensibi, örneğe gönderilen X-ışınlarının kristal düzlemlerinden kırınımına uğraması ve bu kırınım desenlerinin tespit edilmesine dayanır. XRD ile kristalin amorf olup olmadığı da anlaşılabilir. Ayrıca, malzemenin saflık derecesi, kristalin yönelimi (preferanslı yönelim) ve iç gerilmeler gibi özellikler de analiz edilebilir [73]. Bu teknik, özellikle manyetik nanoparçacıklar gibi kristalin yapıya sahip nanomalzemelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. XRD cihazının çalışma prensibi şekil 3.1’de verilmiştir.



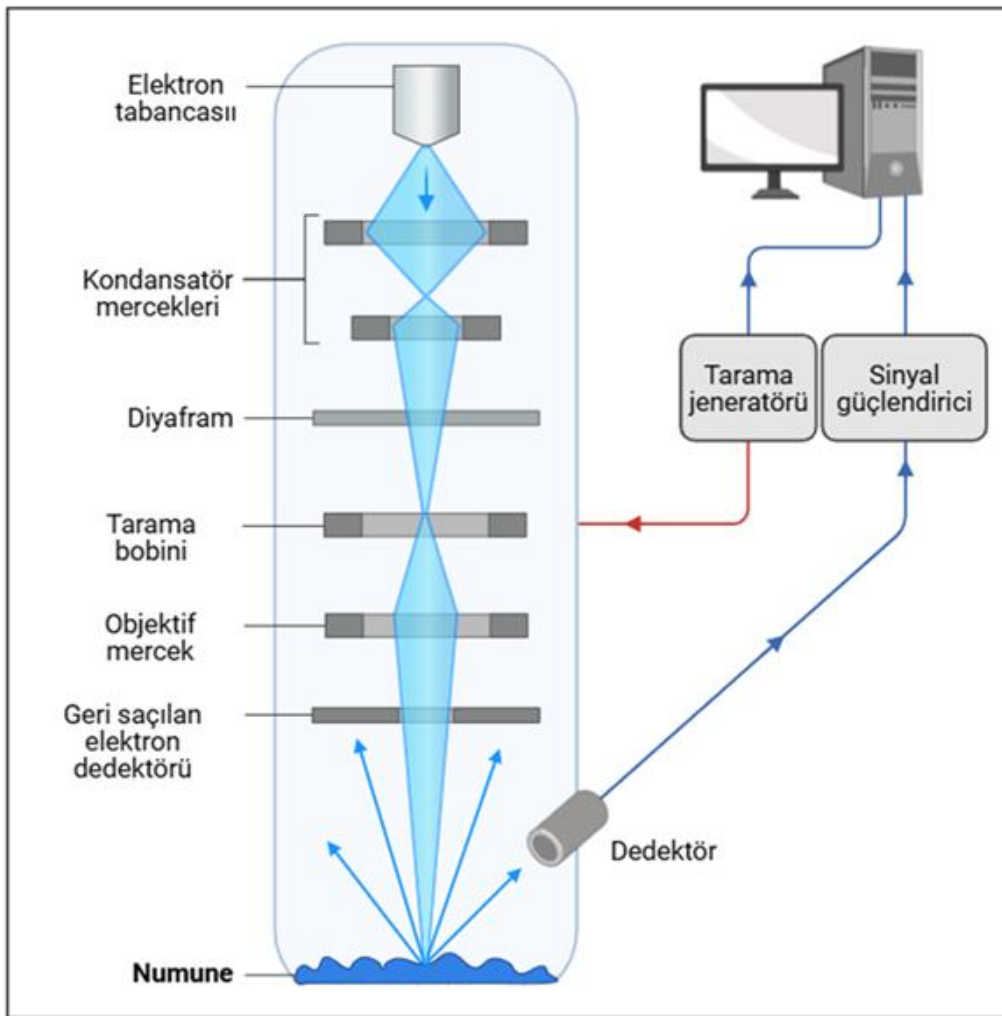
Şekil 3.1. X ışını kırınımı çalışma şeması.

3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)

Düşük enerjili olarak hareket eden elektron demeti kullanılarak numenelere odaklanarak tarama yapan bir elektron mikroskobudur. Dalga boyu verimsizliğinden dolayı ışık mikroskopları yerine elektron mikroskopları geliştirilmiştir. Bu mikroskoplarda kullanılan kısa dalga boyları daha iyi çözünürlük elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), düşük enerjili elektronları numune yüzeyine gönderir, bu elektronlar numune yüzeyini tarar ve yansımalar oluşturur. Oluşan yansımalar ikincil (SE; düşük enerjili, yüzeye yakın bölgelerden çıkar) ve geri saçılmış (BSE; daha derinden gelen ve element farklarını

gösteren elektronlar) elektronlardır, bunlar dedektörler ile toplanarak yüksek çözünürlüklü görüntüler oluşturur [74].

SEM cihazlarında, elektronlar genellikle tungsten telinden yayılarak numune yüzeyine gönderilir. İkincil elektronlar yüzey morfolojisi ve topografik yapıları hakkında bilgi sağlarken, geri saçılmış elektronlar temel bileşimlerindeki farklılıklarını ortaya koyar. SEM cihazları yüksek vakum altında çalışır ve genellikle özel ön işlemlere ihtiyaç duymadan kullanılabilir. Bununla birlikte, biyolojik ve mikrobiyal örnekler gibi bazı örnekler fiksasyon veya kurutma gibi hazırlık gerektirebilir [74]. SEM çalışma prensibi şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışma prensibi [75].

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), geleneksel SEM sistemlerine kıyasla daha yüksek çözünürlük ve görüntü kalitesi sunan bir sistemdir. FESEM’de elektron kaynağı olarak alan emisyon tabancası (FEG) kullanılır; bu kaynak, çok ince

bir tungsten ucundan, yüksek elektrik alan altında düşük enerji dağılımlı ve yüksek akım yoğunluklu elektron demetleri üretir. FESEM cihazlarında da elektromanyetik mercekle sistemleri kullanılarak elektron demeti numuneye yönlendirilir ve yüzeyin morfolojik, yapısal ve bileşimsel analizi SE ile BSE sinyalleri ile gerçekleştirilir. Ayrıca FESEM sistemleri, düşük elektron enerjilerinde dahi örnek yüzeyinin bozulmadan analiz edilmesine imkân tanır. Bu nedenle özellikle biyolojik materyaller, yumuşak yapılar ve nanomalzemeler üzerinde detaylı karakterizasyon yapmak için yaygın şekilde tercih edilmektedir. Cihazlara entegre enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) modülü ile yüzeyin elemental analizleri de gerçekleştirilebilmektedir [76].

3.4.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), yüksek çözünürlüklü görüntüleme sağlayan ve malzeme bilimi, biyoteknoloji ile nanoteknolojide yaygın olarak kullanılan sofistike bir tekniktir. Bu yöntemde, ısıtılmış tungsten telinden yayılan elektron demeti, kondenser lenslerle çok ince hazırlanmış numuneye yönlendirilir. Elektronlar, elektromanyetik mercekler aracılığıyla kolondan geçerek yüksek vakum ortamında numuneye ulaşır. Vakum ortamı, sinyal kaybını azaltır ve elektronların hava molekülleriyle çarpışmasını engelleyerek görüntü kalitesini artırır. Numuneyle etkileşen elektronlar, kalınlık ve yoğunluğa bağlı olarak saçılır; geçirgen bölgeler parlak, yoğun bölgeler koyu görünerek ayrıntılı bir görüntü oluşturur. Bu görüntü, floresan ekran veya dijital dedektör ile elde edilir [71].

Yüksek Çözünürlüklü TEM (HRTEM), nanomalzemelerin atomik düzeyde yapısal analizini mümkün kılar. Elektronların atomlarla etkileşerek kırınımına uğraması sayesinde kristal düzlemler, d-aralıkları ve yapısal kusurlar atomik çözünürlükte görüntülenebilir. Özellikle çekirdek-kabuk yapılar, kristal kusurlar ve faz sınırlarının belirlenmesinde avantaj sağlayan HRTEM, manyetik nanoparçacıkların kristal yapılarının incelenmesinde kritik rol oynar. Geleneksel TEM'e kıyasla sunduğu atomik çözünürlük, HRTEM'in en belirgin üstünlüğüdür [77].

FESEM – SEM ve HRTEM – TEM karakterizasyon yöntemlerini daha iyi anlamak için karşılaştırma tablosu 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. FESEM – SEM ve HRTEM – TEM tekniklerinin karşılaştırılması.

Özellik	SEM	FESEM (Alan Emisyonlu SEM)	TEM	HRTEM (Yüksek Çözünürlüklü TEM)
Çözünürlük	~1–10 nm	~0.5–1 nm	~0.2–0.5 nm	~0.05 nm'ye kadar (atomik düzey)
Elektron Kaynağı	Termiyonik (ısıtılmalı)	Alan emisyonu (daha keskin ve yoğun ışın)	Termiyonik veya alan emisyonu	Genellikle alan emisyonu
Görüntüleme Türü	Yüzey morfolojisi	Yüzey morfolojisi (yüksek çözünürlük)	İç yapı ve kristal yapı	Kristal yapı + atomik düzey dizilim
Vakum Gereksinimi	Yüksek vakum	Ultra yüksek vakum	Yüksek vakum	Ultra yüksek vakum
Büyütme Kapasitesi	~500.000x	~1.000.000x	~1.000.000x	>1.000.000x
Avantajları	Kolay kullanım, yüzey görüntüleme	Daha yüksek çözünürlük ve kontrast	İç yapıya dair detaylı bilgi	Atomik yapılar, düzlem aralıkları görülebilir

3.4.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA'nın temel çalışma prensibi, belirli bir atmosfer (örneğin inert gaz, hava veya oksitleyici ortam) altında numunun kontrollü hızla ısıtılması ve bu süreçte meydana gelen kütle değişimlerinin yüksek hassasiyetli bir terazi kullanılarak sürekli bir şekilde kaydedilmesidir. Isıtma sırasında numunede meydana gelen fiziksel (örneğin buharlaşma, adsorbe suyun uzaklaşması) ya da kimyasal (örneğin ayrışma, oksidasyon, redüksiyon) değişiklikler, kütlede artış veya azalış olarak gözlemlenir. Bu kütle değişimleri, cihaz tarafından bir termogram şeklinde kaydedilir ve analiz edilir. Elde edilen veriler, örneğin termal stabilitesi, bileşimi, bozunma mekanizmaları ve artık madde miktarı gibi özelliklerin belirlenmesine olanak tanır [78].

3.4.5. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX)

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX), özellikle SEM ve TEM ile birlikte kullanılan, katı numunelerin elementel bileşimini belirlemeye yönelik yaygın bir mikroanaliz tekniğidir. Bu yöntemde, yüksek enerjili elektron demeti numune yüzeyine gönderilir; atomların iç kabuk elektronları yerinden çıkarılır ve üst seviyeden gelen bir elektron bu boşluğu doldururken karakteristik bir X-ışını yayılır. Bu X-ışınlarının enerjisi, her elemente özgü olduğundan, numunedeki elementler tanımlanabilir ve yaklaşık oranları belirlenebilir. EDX, hızlı analiz imkânı, küçük alanlarda çalışma ve elementel haritalama açısından avantajlıdır. Ancak, hafif elementlerde ($Z < 10$) düşük hassasiyet, yüzeyle sınırlı analiz ve kantitatif sonuçlar için kalibrasyon gereksinimi gibi sınırlamaları bulunmaktadır [79,80].

3.4.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR moleküllerin kimyasal yapı, fonksiyonel grup ve bağ türlerini belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Moleküllerin kızılötesi bölgede elektromanyetik ışıını adsorplama özelliklerinden faydalanılarak yapılır. Geniş spektruma sahip ışık kaynağı interferometre ile numuneye gönderilir, elde edilen interferogram Fourier dönüşüyle adsorpsiyon spektrumuna dönüştürölür. Her fonksiyonel grup kendine özgü belirli bir dalga sayısında bant verir. FT-IR katı, sıvı ve gaz örneklerinde hızlı analiz yapabilir; kolay numune hazırlığı ve yüksek çözünürlüğe sahip olamsından dolayı organik ve inorganik madde analizlerinde sıklıkla kullanılır [81].





4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon işlemleri, genellikle sıvı veya gaz fazındaki bir türün katı bir yüzeye tutunmasıyla tanımlanır. Bu işlem sırasında adsorbat molekülleri, adsorban yüzeyine birikerek fiziksel ya da kimyasal bağlarla sabitlenir [82]. Adsorpsiyon özellikle su ve atık arıtımı, hava temizleme, sensör uygulamaları ve ilaç taşıma sistemleri gibi birçok alanda etkin şekilde kullanılmaktadır. Bu işlemin temel prensibi, dengeye ulaşmamış yüzeydeki moleküllere etki eden kuvvetlerin, diğer moleküllerle etkileşim sonucunda dengeye ulaşmasıdır. Adsorpsiyon süreci, adsorban yüzeyine tutunan adsorbat molekülleriyle yüzey arasındaki moleküler etkileşimlerin türüne bağlı olarak üç temel gruba ayrılır: fiziksel adsorpsiyon (fizyosorpsiyon), kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) ve elektrostatik adsorpsiyon. Her bir tür, farklı kuvvetlerle gerçekleşir ve farklı uygulama alanlarına sahiptir [83].

Fiziksel adsorpsiyon (fizyosorpsiyon), adsorban ile adsorbat arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetleriyle gerçekleşen, genellikle düşük enerjili ve geri dönüşümlü bir adsorpsiyon türüdür. Bu süreçte yüzeyde çok katmanlı adsorpsiyon meydana gelebilir ve adsorpsiyon ısısı genellikle 20–40 kJ/mol arasındadır. Fizyosorpsiyon, genellikle düşük sıcaklık ve düşük konsantrasyonlarda gerçekleşir ve adsorban yüzeyinin büyük bir kısmı adsorbat ile kaplanabilir [84].

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) ise, adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerle adsorbat molekülleri arasında kovalent veya iyonik bağların oluşmasıyla meydana gelir. Bu bağlar güçlüdür; adsorpsiyon ısısı 80–400 kJ/mol arasında değişir. Genellikle tek katmanlı, seçici ve geri dönüşümsüz bir karakterdedir. Ayrıca, kemisorpsiyon yüksek sıcaklıklarda daha etkili olmaktadır [85].

Elektrostatik adsorpsiyon, adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülü arasındaki yük etkileşimlerine dayanır. Özellikle iyonik türlerin yüklü yüzeylerle etkileşimi sonucu gerçekleşir. Bu adsorpsiyon türünün etkinliği; yüzey yükü, ortamın iyonik kuvveti ve çözeltinin pH değerine bağlıdır. Ağır metal giderimi ve su arıtımı gibi çevresel uygulamalarda önemli bir yer tutar [86].

4.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonun verimliliği, adsorban ve adsorbatın özelliklerinin yanı sıra işlem koşullarına da bağlıdır. Bu koşullar, adsorpsiyon kapasitesi ve kinetiği üzerinde önemli etkilere sahiptir.

Temas süresi: Sistemin dengeye ulaşmasında kritik bir rol oynar. Genellikle adsorpsiyon süreci başlangıçta hızlı gerçekleşir; bu durum, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin başlangıçta boş olmasından kaynaklanır. Zamanla bu bölgeler doldukça adsorpsiyon hızı azalır ve sistem dengeye ulaşır [87].

pH etkisi: Çözeltinin pH değeri, hem adsorban yüzeyinin yükünü hem de adsorbatın iyonik formunu etkileyerek adsorpsiyon verimliliğini belirler. Örneğin, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda belirli pH aralıklarında maksimum verim elde edilir. Ancak çok düşük pH değerlerinde, ortamda bulunan hidrojen iyonlarının rekabeti nedeniyle adsorpsiyon verimi azalabilir [88].

Adsorban özellikleri: Adsorbanın yüzey alanı, gözenek yapısı, manyetik ya da kimyasal özellikleri ve yüzey fonksiyonel grupları, adsorpsiyon kapasitesi üzerinde doğrudan etkilidir. Özellikle yüksek yüzey alanı ve uygun gözenek dağılımı, daha fazla adsorbat tutulmasını sağlar [89].

Başlangıç konsantrasyonu: Adsorbatın başlangıçtaki konsantrasyonu, adsorban yüzeyine tutunacak madde miktarını belirler. Düşük konsantrasyonlarda adsorbatlar arasında daha az rekabet olurken, yüksek konsantrasyonlarda yüzey doygunluğa ulaşabilir. Bu durum, adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı olduğunu gösterir [90].

Sıcaklık etkisi: Sıcaklık, adsorpsiyonun termodinamik yapısını etkiler. Eğer adsorpsiyon endotermik ise sıcaklık artışı, adsorpsiyon kapasitesini artırabilir; ancak ekzotermik süreçlerde yüksek sıcaklıklar verimi düşürebilir. Ayrıca sıcaklık artışı, sistemdeki kinetik enerjiyi artırarak dengeye ulaşma süresini kısaltabilir [91].

4.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izoterm modelleri, bir maddenin (adsorbat) bir yüzeye (adsorban) ne ölçüde tutunduğunu, çözelti içindeki madde miktarıyla (konsantrasyon) denge halinde nasıl değiştiğini gösteren matematiksel modellerdir. Bu modeller, yüzey özelliklerinin anlaşılması, adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi ve adsorpsiyon sistemlerinin optimizasyonu için kritik öneme sahiptir.

4.2.1. Langmuir izotermi

Langmuir modeli, adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini ve her bir adsorban bölgesine yalnızca bir molekülün tutunabildiğini varsayar. Tek katmanlı (monolayer) adsorpsiyon için uygundur. Bu model genellikle metal iyonlarının ya da gaz moleküllerinin yüzeylere bağlanma süreçlerinde başarıyla uygulanır. Denge sabiti (K_d) ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m), adsorbanın verimliliğini değerlendirmede önemli parametrelerdir [87].

4.2.2. Freundlich izotermi

Freundlich modeli, heterojen yüzeylerde çok katmanlı adsorpsiyonu tanımlar. Adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyonla logaritmik olarak arttığını kabul eder. Bu model, özellikle boya, fenol ve organik kirleticilerin adsorpsiyonunda yaygın şekilde kullanılır. Freundlich sabitleri (K_f ve $1/n$) adsorpsiyon yoğunluğunu ve yüzey heterojenliğini temsil eder [89].

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine ne hızla bağlandığını açıklar. Bu süreci açıklamak için genellikle iki temel kinetik model kullanılır.

4.3.1. Pseudo-birinci dereceden kinetik model

Bu model, adsorpsiyon hızının, adsorban yüzeyindeki boş aktif alanlarla orantılı olduğunu varsayar. Yani, ne kadar boş yüzey varsa, adsorpsiyon o kadar hızlı olur.

Genellikle fiziksel adsorpsiyon (van der Waals gibi zayıf bağlarla gerçekleşen tutunma) süreçlerini açıklamada kullanılır. Bu modelin verileri, $\ln(q_e - q_t)$ grafiğiyle doğrusal hale getirilerek k_1 ve q_e hesaplanır [92].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4.1)$$

q_e : Denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : Belirli bir zamandaki adsorpsiyon miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci dereceden hız sabiti (1/dk)

4.3.2. Pseudo-ikinci dereceden kinetik model

Bu model, adsorpsiyonun kimyasal bir süreçle (örneğin elektron paylaşımı veya iyon değişimi) gerçekleştiğini varsayar. Adsorpsiyon hızının, hem yüzeydeki boş alanlara hem de kimyasal etkileşimlere bağlı olduğunu kabul eder.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.2)$$

K_2 : İkinci dereceden hız sabiti (g/mg·dk)

q_e : Denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : Belirli bir zamandaki adsorpsiyon miktarı (mg/g)

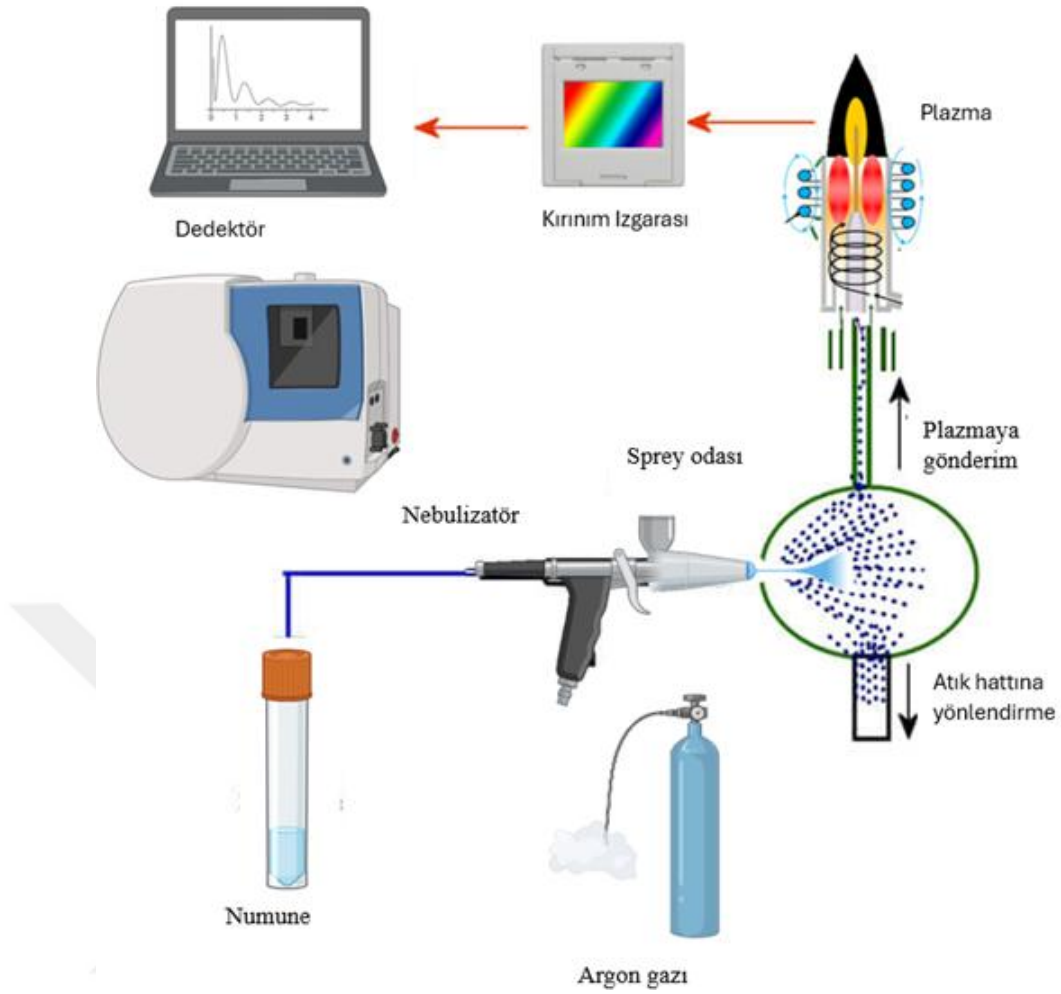
k_1 : Birinci dereceden hız sabiti (1/dk)

Genellikle kimyasal adsorpsiyon (chemisorption) süreçlerine daha iyi uyar. Bu modelin verileri $\frac{t}{q_t}$ grafiğiyle doğrusal hale getirilir ve parametreler buradan hesaplanır [92].

4.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), çok elementli numunelerin kantitatif analizinde yaygın olarak kullanılan yüksek hassasiyetli bir atomik spektroskopi yöntemidir.

Cihazın çalışma prensibi; sıvı formdaki numunenin nebulizatör aracılığıyla ince bir sis haline getirilmesiyle başlar. Oluşan bu sis, argon gazı kullanılarak oluşturulan yüksek sıcaklıklı plazma ortamına iletilir. Plazma içinde, numunedeki atomlar uyarılır ve karakteristik dalga boylarında ışık yayar. Yayınlanan bu ışık, bir spektrometre tarafından toplanarak her elementin kendine özgü emisyon spektrumuna göre analiz edilir [93]. Cihazın çalışma prensibi Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. ICP-OES çalışma prensibi şeması.

ICP-OES, düşük tespit limitleri, geniş lineer dinamik aralık, hızlı analiz süresi ve eş zamanlı çok sayıda elementi analiz edebilme kapasitesiyle öne çıkan bir yöntemdir. Geleneksel teknikler olan Alevli AAS (FAAS) ve Grafit Fırın AAS (GFAAS) ile karşılaştırıldığında, ICP-OES daha hızlı sonuç verir ve matris etkilerine karşı daha dayanıklıdır. Çevresel, biyolojik, gıda, metalurjik ve farmasötik analizlerde tercih edilmesinin başlıca nedenleri minimal örnek hazırlığı gerektirmesi ve yüksek doğruluk sunmasıdır [94]. Ayrıca, son yıllarda geliştirilen aksiyel ve radyal görüş sistemleri sayesinde sinyal hassasiyeti artırılarak yöntemin güvenilirliği daha da yükseltilmiştir.

4.4.1. ICP-OES kullanımında dikkat edilmesi gereken noktalar

Numune hazırlığında, numunelerin tamamen çözünmüş olması gerekmektedir; çünkü askıda katı partiküller nebulizatörün tıkanmasına neden olabilir ve bu durum analiz sonuçlarının güvenilirliğini azaltır. Numunelerin asit içeriği, genellikle %2–5 HNO_3 aralığında tutulmalıdır; zira yüksek asit konsantrasyonu plazma stabilitesini olumsuz

etkileyebilir. Standart çözeltiler ile numuneler benzer matriks ortamında hazırlanarak matriks etkileri minimize edilmelidir [95].

Pnömatik nebulizatörlerde oluşabilecek tıkanıklık, analiz verilerinde sinyal gürültüsüne yol açtığından, nebulizatör gaz basıncı ve sıvı akış hızı uygun şekilde optimize edilmelidir. Sprey odasında yoğunlaşmayı önlemek amacıyla sıcaklık kontrolü sağlanmalıdır. Plazmanın stabil ve homojen oluşumu için genellikle 10–15 L/dk argon gazı akışı ve 1200–1500 W arasında sabit bir RF (radyo frekans) gücü gereklidir; düşük RF gücü atomlaşma verimliliğini düşürürken, yüksek güç cihaz aşınmasına yol açabilir [95].

Elementlerin ölçümünde uygun dalga boyu seçimi önem arz eder; her elementin birden fazla emisyon hattı bulunabilir ve matris etkilerinden etkilenmeyen, interferansı düşük hatlar tercih edilmelidir. Örneğin Ca, Fe ve Na gibi matris elementleri diğer elementlerin emisyon çizgileriyle örtüşebilir. Kalibrasyon eğrileri her analiz günü yenilenmeli ve iç standart (örneğin Yttrium) kullanılarak sinyal dalgalanmaları minimize edilmelidir. Kalibrasyonların doğruluğu için R^2 değerinin 0.995'in üzerinde olması beklenir [95].

Cihazın günlük bakım ve temizlik rutinleri, nebulizatör, sprej odası ve torch ünitesini kapsamalıdır. Haftalık kontrollerde pompa tüpleri ve peristaltik sistemler, aylık periyodik bakımda ise argon gaz filtreleri, RF bobinleri ve dedektör sistemlerinin durumu gözden geçirilmelidir [95].

5. GEREÇ VE YÖNTEMLER

5.1. Kullanılan Cihazlar

Nanopartiküllerin yüzey morfolojisi ve ortalama boyutu FEI TALOS F200S TEM 200 kV (Thermo Fisher Scientific, ABD) ve Quanta 450 FEG FESEM (FEI, Japonya) kullanılarak analiz edilmiş ve kimyasal bileşimleri FESEM (SEM-JEOL-JSM 6060LV) ile birleştirilmiş EDX kullanılarak belirlenmiştir. Nanopartiküllerin kristal yapısı DMAX-2000 XRD (Rigaku D, Japonya) kullanılarak incelenmiştir. Nanopartiküllerin FT-IR spektrumları Spectrum 2 FT-IR spektrometresi (Perkin Elmer, ABD) kullanılarak elde edilmiştir. Termogravimetrik ve diferansiyel termal analizler SDT Q600 (TA Instruments, Almanya) ile gerçekleştirilmiştir. Au (III) konsantrasyonu Spectro Arcos FHE-16 ICP-OES (Spectro, Almanya) kullanılarak ölçülmüştür. pH değerleri Orion 2-Star pH metre (Thermo Fisher Scientific, ABD) kullanılarak belirlenmiştir. Milli-Q® Advantage A10 su arıtma sistemi (Merck, Almanya) tüm çözeltilerin hazırlanması için ultra saf su sağlamıştır. Çözünme işlemi Bandelin Sonorex Super RK 225 ultrasonik banyo (Bandelin, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MNP'ler bir neodimyum-demir-bor (Nd-Fe-B) mıknatıs (40 mm × 20 mm × 10 mm) kullanılarak ayrılmıştır. Tüm cam eşyalar 3 mol/L nitrik asit çözeltisine daldırılmış ve deneyden önce damıtılmış su ile yıkanmıştır.

5.2. Çalışmada Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Tüm kimyasallar Merck (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Deneylerde analitik saflıkta kimyasallar kullanılmış, ayrıca bir saflaştırma işlemine gerek duyulmamıştır. Fe₃ O₄ sentezinde demir(III) klorür hekzahidrat ve demir(II) klorür tetrahidrat kullanılmıştır. Kaplama işlemlerinde ise tetraetilortosilikat (TEOS), 3-kloropropiltrietoksisilan (CPTES) ve 3,5-diamino-1,2,4-triazol (DAT) tercih edilmiştir. Altın(III) standart çözeltileri, stok altın çözeltisinin belirlenen oranlarda seyreltilmesiyle günlük olarak hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH değerleri, 0,1 mol/L HCl veya 0,1 mol/L NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Kaplama işlemlerinde çözücü olarak etanol, amonyak, dimetilformamid ve trietilamin kullanılmıştır.

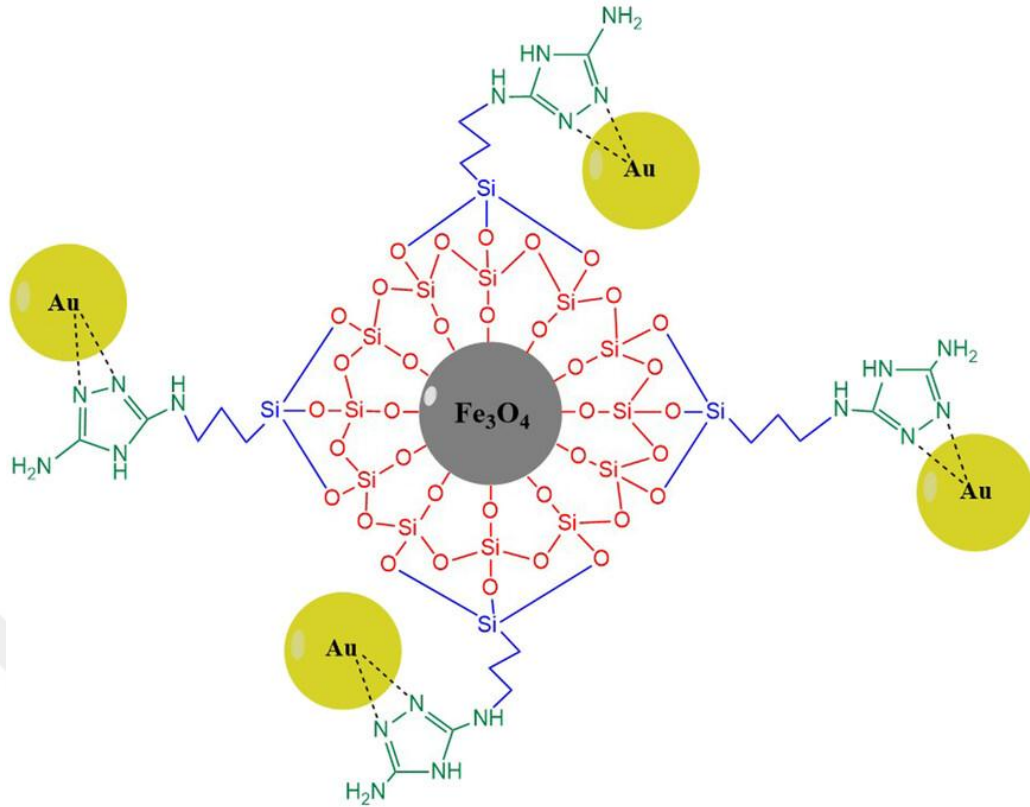
5.3. Fe₃O₄@SiO₂@CPTES@DAT Sentezi

Yöntem, 5,2 gram FeCl₃ · 6H₂ O ve 2,0 gram FeCl₂ · 4H₂ O'nun 25 mL %0,4 mol/L HCl çözeltisi içerisinde ultrasonik banyoda çözülmesiyle başlamıştır. Eş zamanlı olarak, 250 mL %1,5 mol/L NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan demir çözeltisi, azot atmosferi altında sürekli karıştırılan baz çözeltisine 30 dakika boyunca damla damla ilave edilmiştir. İlavenin ardından karışım 30 dakika daha karıştırılmıştır. Oluşan siyah çökelti, manyetik ayırma yöntemiyle reaksiyon ortamından uzaklaştırılmış, pH nötr olana kadar saf su ile yıkanmış ve 60 °C'de etüvde kurutulmuştur. Reaksiyon sonucunda 2,34 gram Fe₃ O₄ ürünü elde edilmiştir.

Kaplama işlemi, sentezlenen Fe₃ O₄ nanopartiküllerinin 2,0 gramının, 100 mL su/etanol (1:4) karışımında 30 dakika boyunca dağıtılmasıyla başlatılmıştır. Ardından karışıma 3 mL konsantre amonyak (%25) ve 2 mL TEOS eklenmiş ve reaksiyon, oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılarak sürdürülmüştür. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, elde edilen nanopartiküller manyetik dekantasyon yöntemiyle ayrılmış, etanol ile yıkanmış ve 60 °C'de etüvde 24 saat kurutularak 2,58 gram Fe₃ O₄ @SiO₂ ürünü elde edilmiştir.

Fe₃ O₄ @SiO₂ nanopartiküllerinin 2,0 gramı, 100 mL etanol içerisinde 30 dakika boyunca disperse edilmiştir. Bu karışıma 5 mL konsantre amonyak ve 2 mL CPTES damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmıştır. İşlem sonrası reaksiyon karışımı, reaksiyona girmemiş bileşenlerin uzaklaştırılması amacıyla beş kez 50 mL etanol ile yıkanmıştır. Son olarak ürün, 60 °C'de etüvde 24 saat boyunca kurutulmuş ve 1,87 gram Fe₃ O₄ @SiO₂ @CPTES ürünü elde edilmiştir.

Reaksiyonun son aşamasında, 0,495 gram (5 mmol) DAT, 50 mL toluen içerisinde çözülmüş ve çözeltiye 1 mL trietilamin ilave edilmiştir. Bu karışıma 1,0 gram Fe₃ O₄ @SiO₂ @CPTES eklenmiş ve sistemin sıcaklığı 120 °C'ye yükseltilmiştir. Reaksiyon, azot atmosferi altında 24 saat boyunca geri akış koşullarında sürdürülmüştür. İşlem sonunda, elde edilen nanopartiküller mıknatıs yardımıyla ayrılmış, beş kez 10 mL DMF ile yıkanmış ve 60 °C'de etüvde 24 saat kurutularak 0,95 gram Fe₃ O₄ @SiO₂ @CPTES@DAT ürünü elde edilmiştir.



Şekil 5.1. Au(III) iyonlarının $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTES}@\text{DAT}$ nanopartikülleri ile adsorpsiyonunun şematik gösterimi.

5.4. Ekstraksiyon Prosedürü

Manyetik katı faz ekstraksiyonu, 1000 $\mu\text{g/L}$ Au(III) içeren çözeltiler üzerinde uygulanmıştır. Çözeltilerin pH değeri, 0,1 mol/L HCl veya 0,1 mol/L NaOH kullanılarak 2,0'ye ayarlanmıştır. Daha sonra, çözeltilere 10 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTES}@\text{DAT}$ eklenmiş ve karışım, 150 rpm hızında 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bu işlem sonucunda Au(III) iyonlarının nanopartikül yüzeyine adsorpsiyonu sağlanmıştır. Ardından, adsorban bir Nd mıknatıs yardımıyla çözelti ortamından ayrılmış ve kalan çözelti dekantasyon yoluyla uzaklaştırılmıştır. Elde edilen üst faz, Au(III) iyonlarının kalan konsantrasyonunu belirlemek amacıyla ICP-OES cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

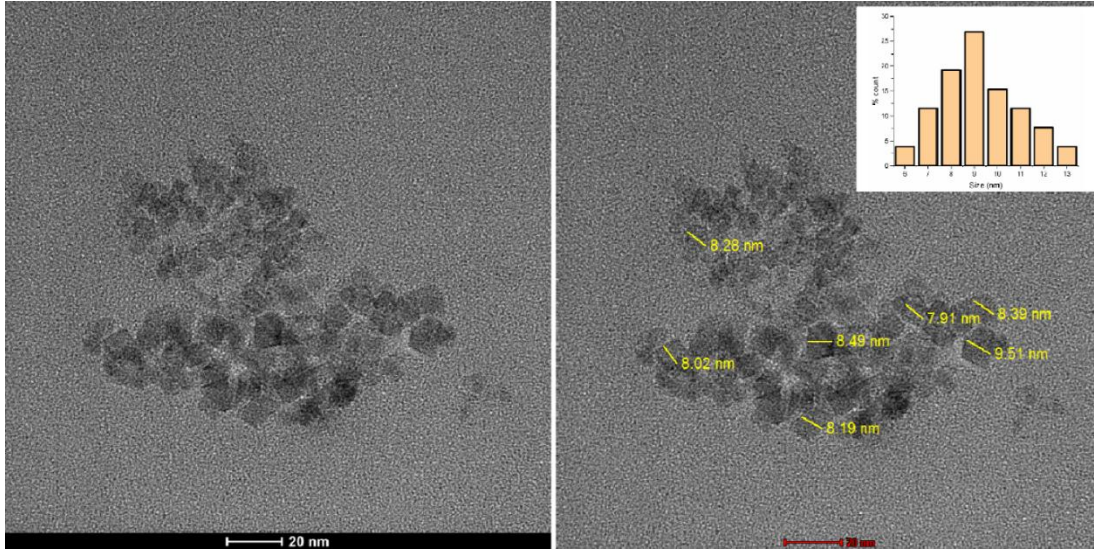
5.5. Karakterizasyon

5.5.1. HRTEM

HRTEM, malzemelerin atomik ölçekte doğrudan gözlemlenmesini sağlayan gelişmiş bir görüntüleme tekniğidir [77]. HRTEM görüntüleri, diğer spektroskopik tekniklerle ilişkilendirilerek manyetik nanoparçacıklardaki yapısal değişimler, bağlanma

davranışları ve yüzey etkileşimleri hakkında detaylı bilgi elde edilebilir. Bu sayede, yapısal özelliklerle manyetik özellikler arasındaki ilişkiler daha iyi anlaşılabilir.

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES}@\text{DAT}$ nanopartiküllerinin morfolojisi ve boyutu HRTEM ile değerlendirilmiştir. Şekil 5.2’de sunulan HRTEM görüntüsü, ortalama boyutu 9 nm olan küresel çekirdek-kabuk yapısına sahip nanopartikülleri göstermektedir. Görüntüde, manyetik nanoparçacıkların varlığını gösteren koyu alanlar ile kaplama katmanına karşılık gelen açık alanlar, elektron yoğunluğu farklarına bağlı olarak seçilebilmektedir. Bu analiz kapsamında, TEM görüntülerinden rastgele seçilen 28 nanoparçacık kullanılmış ve silika tabakasının ortalama kalınlığı ImageJ yazılımı ile ölçülmüştür.



Şekil 5.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES}@\text{DAT}$ nanopartiküllerinin HRTEM görüntüsü.

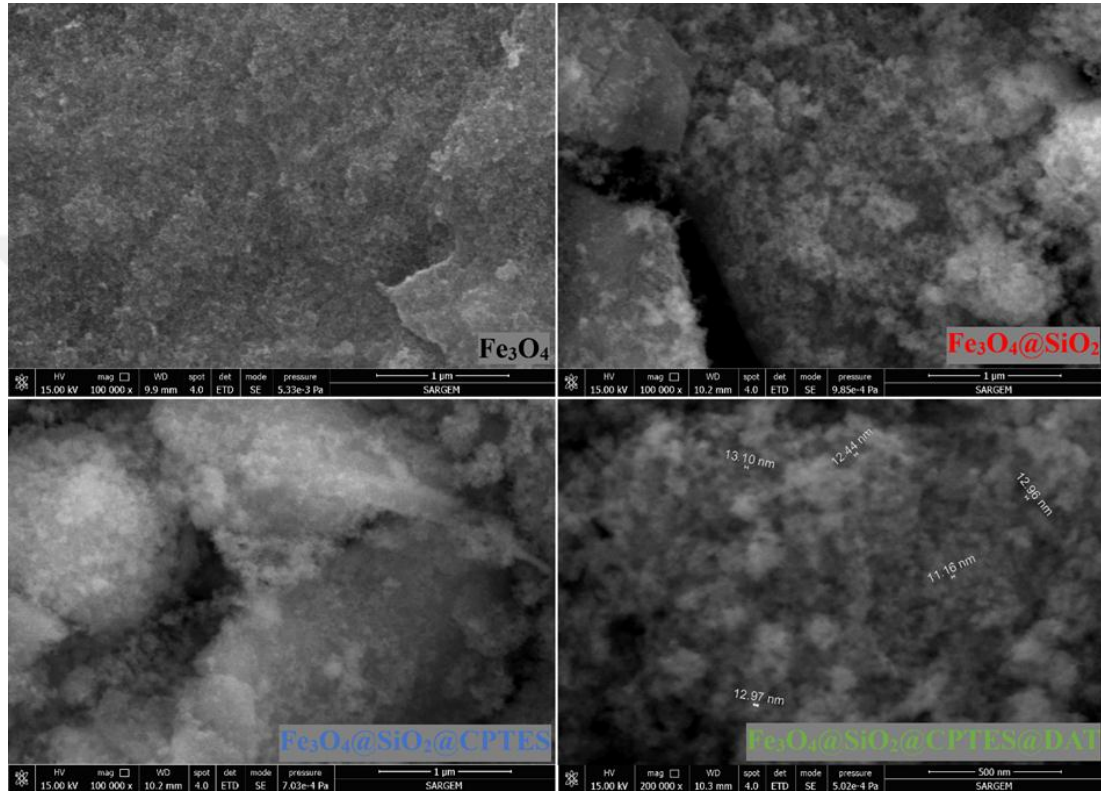
5.5.2. FESEM

FESEM, yüzey morfolojilerinin analizinde kullanılan gelişmiş bir görüntüleme tekniğidir. Bu yöntem, nanometre ölçeğinde ayrıntılı yüzey yapılarının elde edilmesi amacıyla numune yüzeyine odaklanmış bir elektron demetinin yönlendirilmesini esas alır. FESEM, 100.000x'in üzerinde büyütme kapasitesiyle, genellikle 2–50 nm boyut aralığındaki manyetik nanoparçacıkların detaylı incelemesi için oldukça uygundur.

Bu çalışmada, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES}@\text{DAT}$ nanopartiküllerine ait FESEM görüntüleri, şekil 5.3'te sunulmuştur. Görseller, nanopartiküllerin yüzey morfolojisi ve yapısal etkileşimleri üzerine bilgi sağlamaktadır. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının çıplak hâlde aglomerasyon eğilimi

gösterdiği, ancak SiO_2 ile kaplandıktan sonra daha pürüzlü bir yüzey yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{CPTES} @ \text{DAT}$ nanoparçacıklarının ortalama boyutunun yaklaşık 15 nm olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, görüntülerdeki elektron yoğunluğu farklılıkları, bu yapıların çekirdek-kabuk morfolojisine sahip olduğunu ortaya koymaktadır.



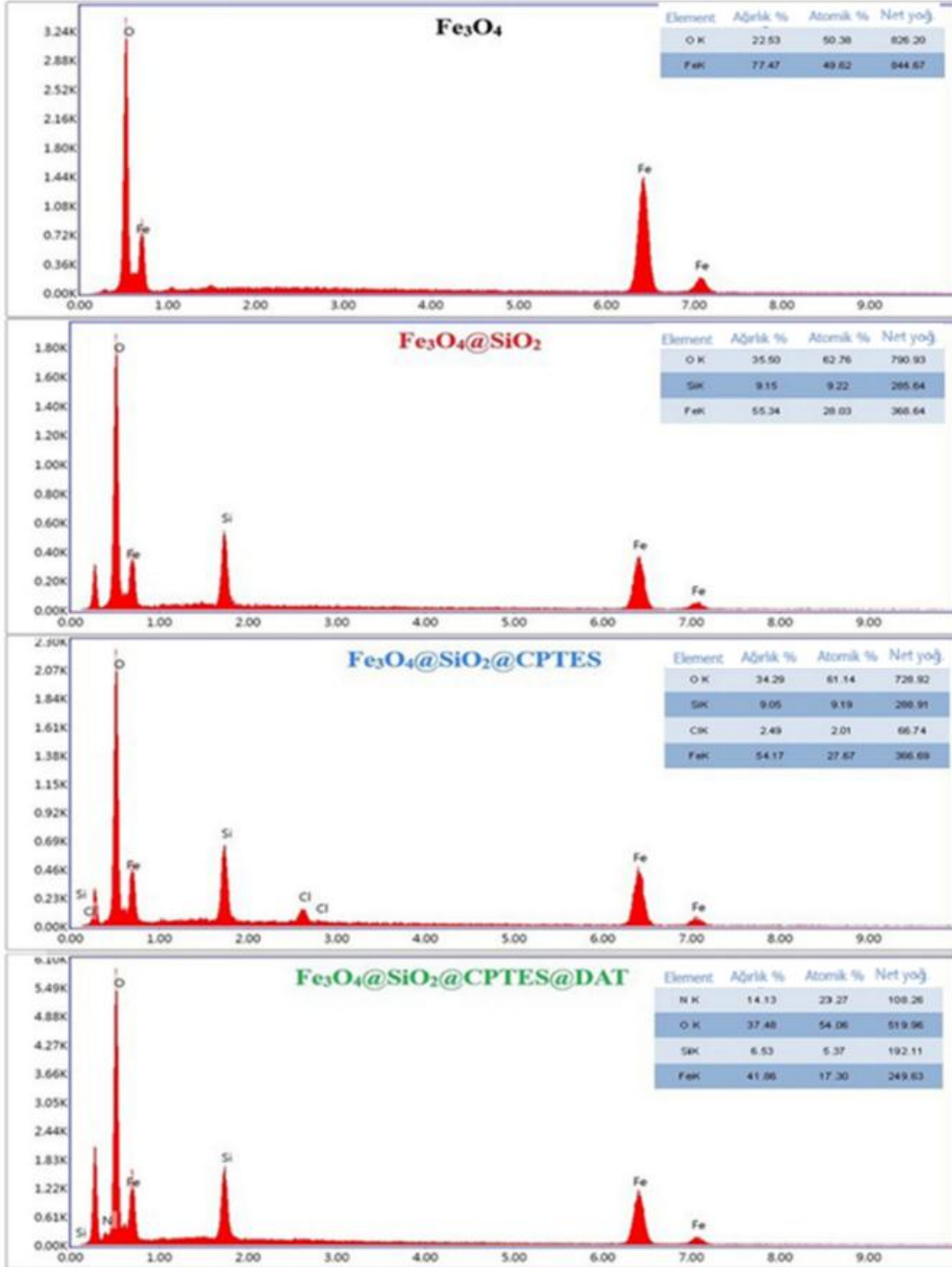
Şekil 5.3. Sentezlenen nanopartiküllerin FESEM görüntüleri.

5.5.3. EDX

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX), tahribatsız, hızlı ve pratik bir analitik tekniktir. Numunenin X-ışınları ile ışınlaması sonucu yayılan karakteristik ışınların enerjileri ölçülerek elementel bileşim belirlenir. Karmaşık numune hazırlığı gerektirmemesi nedeniyle EDX, endüstri ve adli bilimler gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, manyetik nanoparçacıkların kaplama başarısının değerlendirilmesinde değerli bilgiler sunar. Şekil 5.4’de sentezlenen nanoparçacıklara ait EDX spektrumları verilmiştir. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının spektrumu, ağırlıkça % 77,47 Fe ve % 22,53 O elementlerinin varlığını ortaya koymuştur. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ spektrumu ise % 55,34 Fe, % 35,5 O ve % 9,15 Si elementlerinden oluşmakta olup, Si pikinin varlığı ve O pikinin yoğunlaşması başarılı SiO_2 kaplamasını doğrulamaktadır.

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES}$ spektrumunda sırasıyla % 54,17 Fe, % 34,29 O, % 9,05 Si ve % 2,49 Cl elementleri tespit edilmiştir. Cl piklerinin gözlemlenmesi, CPTES kaplamasının başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES}@\text{DAT}$ spektrumunda ise % 41,86 Fe, % 37,48 O, % 6,53 Si ve % 14,13 N elementleri belirlenmiş olup, N pikleri triazol kaplamasının başarıyla gerçekleştirildiğini teyit etmektedir.



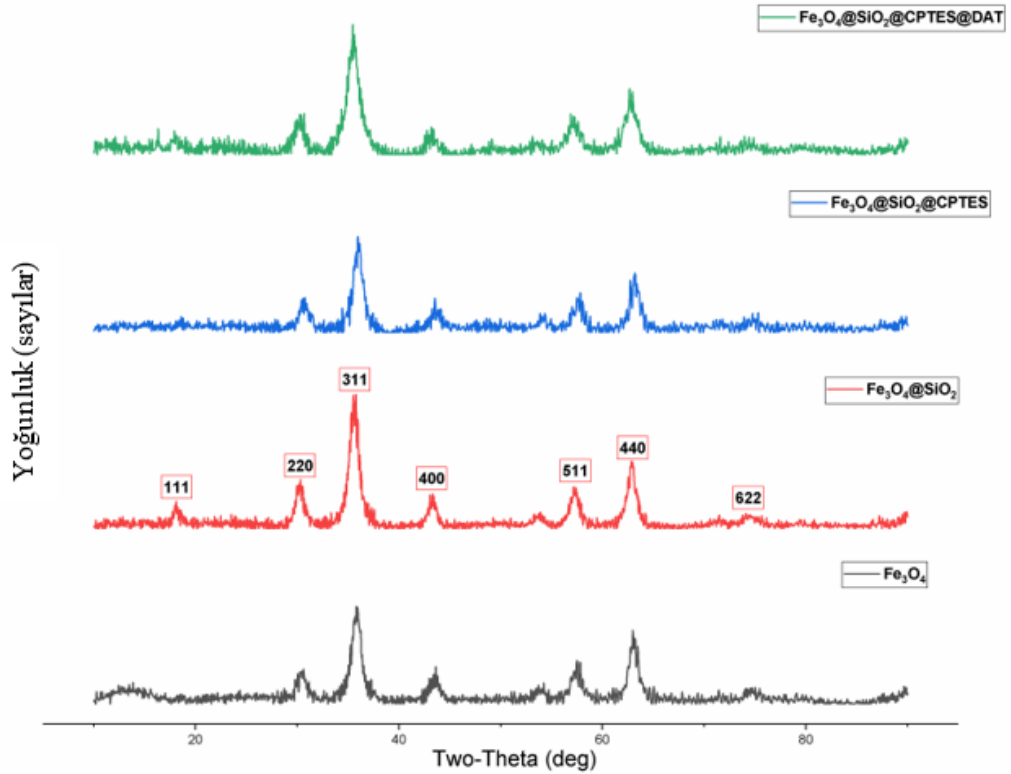
Şekil 5.4. Sentezlenen nanopartiküllerin EDX spektrumları.

5.5.4. XRD

X-ışını Kırınımı (XRD), malzemelerin kristal yapısını belirlemek amacıyla kullanılan güçlü bir analitik tekniktir. X-ışınlarının materyal üzerine yönlendirilmesiyle elde edilen kırınım desenlerinin analizi sayesinde, kristallografik yapı, faz tanımlaması ve diğer yapısal özellikler hakkında ayrıntılı bilgi edinilebilir [73].

XRD, manyetik özellikler için gerekli olan kübik fazın oluşumunu doğrulayabilir ve Scherrer denklemi kullanılarak kristalit boyutları hesaplanabilir. Bu çalışmada sentezlenen nanoparçacıklara ait XRD desenleri Şekil 5.5'te sunulmuştur. Spektrumda sırasıyla (111), (220), (311), (400), (511), (440) ve (622) kristal düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerlerinde $18,62^\circ$, $30,38^\circ$, $35,94^\circ$, $43,85^\circ$, $57,50^\circ$, $62,99^\circ$ ve $75,87^\circ$ açılarında karakteristik pikler gözlenmiştir.

Sentezlenen nanoparçacıkların, Fe_3O_4 'ün spinel yüzey merkezli kübik yapısıyla uyumlu olduğu ve JCPDS kart numarası 01-075-0449 ile eşleştiği belirlenmiştir. Scherrer denklemi ile hesaplanan kristalit boyutu $12,18\text{ nm}$; örgü sabiti ise $0,8385\text{ nm}$ olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar literatürdeki verilerle uyumlu olup, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{CPTES} @ \text{DAT}$ nanoparçacıklarının kristal yapılarında herhangi bir bozulma olmadan kaplandığını doğrulamaktadır.



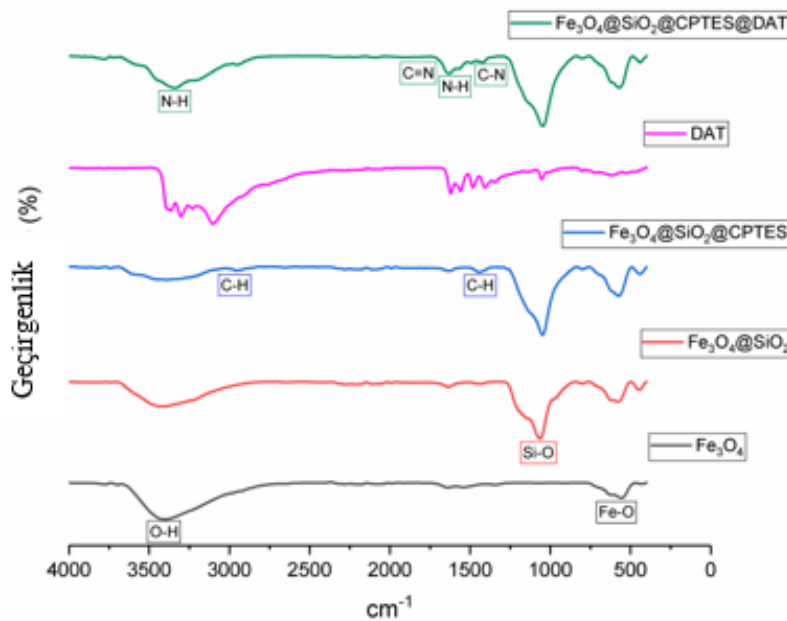
Şekil 5.5. Sentezlenen nanopartiküllerin XRD spektrumları.

5.5.5. FT-IR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), kızılötesi ışınlar altında moleküler bağların titreşimlerini ölçerek bir maddenin moleküler bileşimi ve yapısal özellikleri hakkında bilgi sağlayan etkili bir analitik tekniktir. Bu yöntem, manyetik nanoparçacıkların yapısal bütünlüğünü ve uygulanan yüzey modifikasyonlarının başarısını doğrulamak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

Şekil 5.6'da sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumları sunulmakta ve bu spektrumlar, nanoparçacıkların sahip olduğu fonksiyonel gruplar hakkında bilgi vermektedir. Fe_3O_4 spektrumunda 3398 cm^{-1} 'de O-H gerilme titreşimleri ve $555\text{--}627\text{ cm}^{-1}$ aralığında Fe-O gerilme titreşimleri gözlenmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2$ spektrumunda $1065\text{--}1152\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bantlar, Si-O-Si gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES}$ spektrumunda ise 2957 cm^{-1} ve 1441 cm^{-1} 'de sırasıyla C-H gerilme ve bükülme titreşimleri yer almakta olup, bu bantlar CPTES molekülünün yüzeye başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.

Son olarak, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES}@\text{DAT}$ spektrumunda 3337 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimleri, 1627 ve 1570 cm^{-1} 'de C=N gerilme, 1570 cm^{-1} 'de N-H bükülme ve 1418 cm^{-1} 'de C-N gerilme titreşimleri gözlenmiştir. DAT molekülüne özgü bu karakteristik piklerin varlığı, nanoparçacıkların başarılı bir şekilde fonksiyonlandırıldığını ve yüzey modifikasyonunun gerçekleştirildiğini doğrulamaktadır.



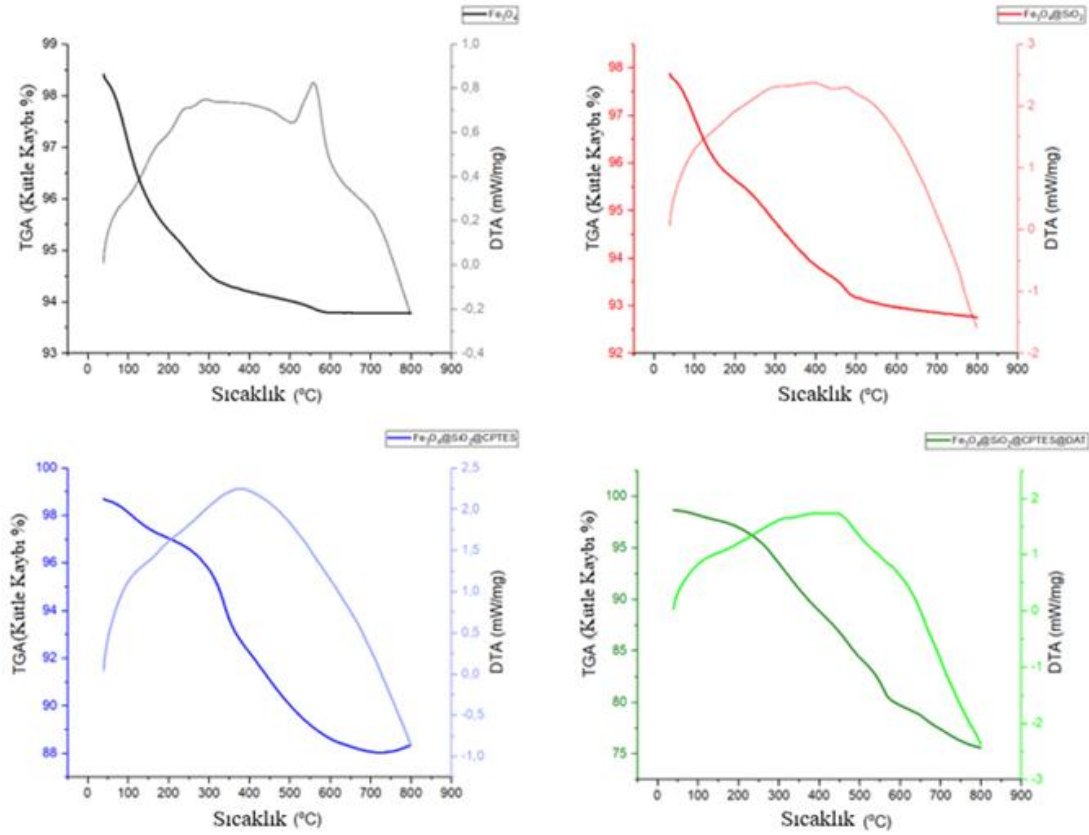
Şekil 5.6. Sentezlenen nanopartiküllerin FT-IR spektrumları.

5.5.6. TGA

Termogravimetrik Analiz (TGA), sıcaklık ve/veya zamanın bir fonksiyonu olarak malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimleri ölçen bir analitik tekniktir. Özellikle bozunma, oksidasyon ve uçucu madde (örneğin nem) kaybı gibi süreçlerin incelenmesinde yaygın olarak kullanılır [77]. TGA, manyetik nanoparçacıkların (MNP'ler) organik ve inorganik bileşimini ortaya koyarak, malzemenin termal kararlılığı ve farklı koşullar altındaki davranışları hakkında önemli bilgiler sağlar [72].

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ise kontrollü koşullarda, numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkını ölçen bir tekniktir. MNP'lerin termal kararlılığını değerlendirmek ve yüksek sıcaklıklara uygunluklarını belirlemek amacıyla kullanılır; böylece daha kararlı ve verimli nanoparçacıkların geliştirilmesine katkı sağlar [78].

Şekil 5.7'de sentezlenen nanoparçacıklara ait TGA ve DTA spektrumları verilmiştir. Numuneler, ortam sıcaklığından 800 °C'ye kadar dakikada 10 °C'lik ısıtma hızıyla analiz edilmiş; sıcaklık arttıkça kütle kayıpları gözlemlenmiştir.



Şekil 5.7. Sentezlenen nanopartiküllerin TGA ve DTA spektrumları.

Fe_3O_4 için TGA spektrumu, 40–170 °C sıcaklık aralığında % 2,73 oranında bir kütle kaybı göstermiştir; bu kayıp, numuneye fiziksel olarak adsorbe olmuş su veya çözücü moleküllerine atfedilmiştir.

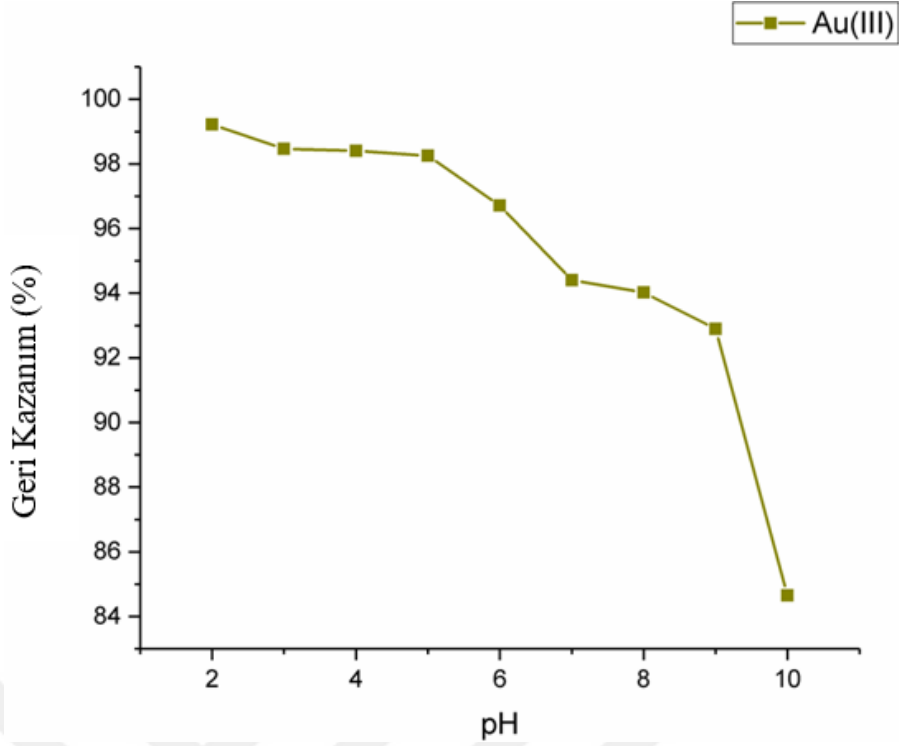
Aynı numunenin DTA spektrumunda ise 510–600 °C aralığında, manyetit (Fe_3O_4) hematite (Fe_2O_3) dönüşümünü temsil eden endotermik bir pik tespit edilmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2$ spektrumunda, 170–490 °C aralığında SiO_2 moleküllerinin ayrışmasından kaynaklanan % 2,65’lik bir kütle kaybı izlenmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES}$ spektrumunda ise CPTES moleküllerinin ayrışmasına karşılık gelen 250–580 °C aralığında % 7,77’lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Son olarak, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES}@ \text{DAT}$ spektrumunda 260–570 °C aralığında DAT moleküllerinin ayrışmasına bağlı olarak % 15,26’lık bir kütle kaybı kaydedilmiştir.

5.6. Optimizasyon Çalışmaları

5.6.1. Geri kazanıma pH’ın etkisi

Katı faz ekstraksiyonunda metal iyonlarının kantitatif geri kazanımını etkileyen temel parametrelerden biri pH’dır. Bu çalışmada, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES}@ \text{DAT}$ manyetik nanoparçacık içeren çözeltilere arsenik, kadmiyum, krom, kobalt, bakır, demir gibi çok sayıda metal iyonu içeren çok bileşenli çözeltiler eklenmiştir. pH, nanoparçacık türüne ve hedef metale bağlı olarak adsorpsiyon mekanizmalarını değiştirir; düşük pH’da katyon değişimi mekanizması, yüksek pH’da ise kompleksleşme mekanizması baskındır. Manyetik nanoparçacıklar genellikle pH’a bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerini büyük ölçüde koruyarak tekrar kullanılabilir. pH 2 ile 10 arasında yapılan testlerde, Au(III) iyonlarının optimum geri kazanımı pH 2’de gerçekleşmiş ve Şekil 5.8’de görüldüğü gibi pH arttıkça geri kazanım oranı azalmıştır.

Rahmanyanti ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, gallik asit ile modifiye edilmiş manyetik nanoparçacıklar sentezlenmiş ve bu parçacıklar ile $[\text{AuCl}_4]^-$ iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışma pH 2–7 aralığında yürütülmüş ve maksimum geri kazanım pH 3’te elde edilmiştir. Araştırmacılar, pH 3’ün üzerinde gallik asit üzerindeki –OH gruplarının iyonlaşmasıyla nanoparçacık yüzeyinin daha negatif yüklendiğini ve bunun da adsorpsiyon verimini düşürdüğünü açıklamışlardır [96].



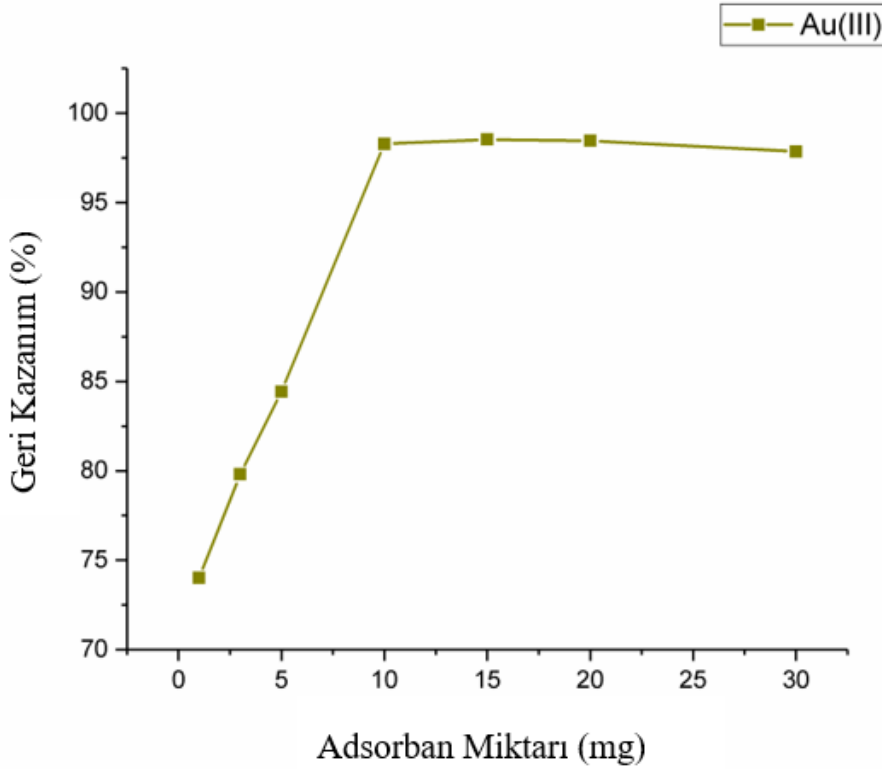
Şekil 5.8. Au(III) geri kazanım grafiğine pH etkisi.

5.6.2. Geri kazanıma adsorban miktarı etkisi

Bu çalışmada, metal iyonlarının adsorpsiyonu için adsorban olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES@DAT}$ kullanılmıştır. Metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı açısından, kullanılan adsorban miktarı, manyetik nanoparçacıklar tarafından altın adsorpsiyonunun verimliliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Genel olarak, daha yüksek adsorban miktarları ağır metallerin giderim verimliliğini artırabilir. Ancak, her metal türü ve nanoparçacık yapısı için optimum bir adsorban miktarı bulunmaktadır. Aşırı miktarda adsorban kullanımı, nanoparçacıklar arasında agregasyon oluşmasına ve dolayısıyla yüzey alanında azalma meydana gelmesine neden olarak adsorpsiyon veriminin düşmesine yol açabilir. Bu çalışmada, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{CPTES@DAT}$ adsorbanı 1–30 mg arasında değişen miktarlarda Au(III) iyonları içeren çözeltilere ilave edilmiş ve adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Ardından, her koşul için geri kazanım oranları hesaplanmıştır. Şekil 5.9’da görüldüğü üzere, adsorban miktarının 10 mg ve üzerine çıkması %95 ve üzeri geri kazanım oranlarıyla sonuçlanmış ve bu nedenle sonraki aşamalarda bu miktar tercih edilmiştir.

Benzer şekilde, Poudel ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada, silika kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıkları üzerinde pirol-1-karbohidroik asit polimerize edilerek bir

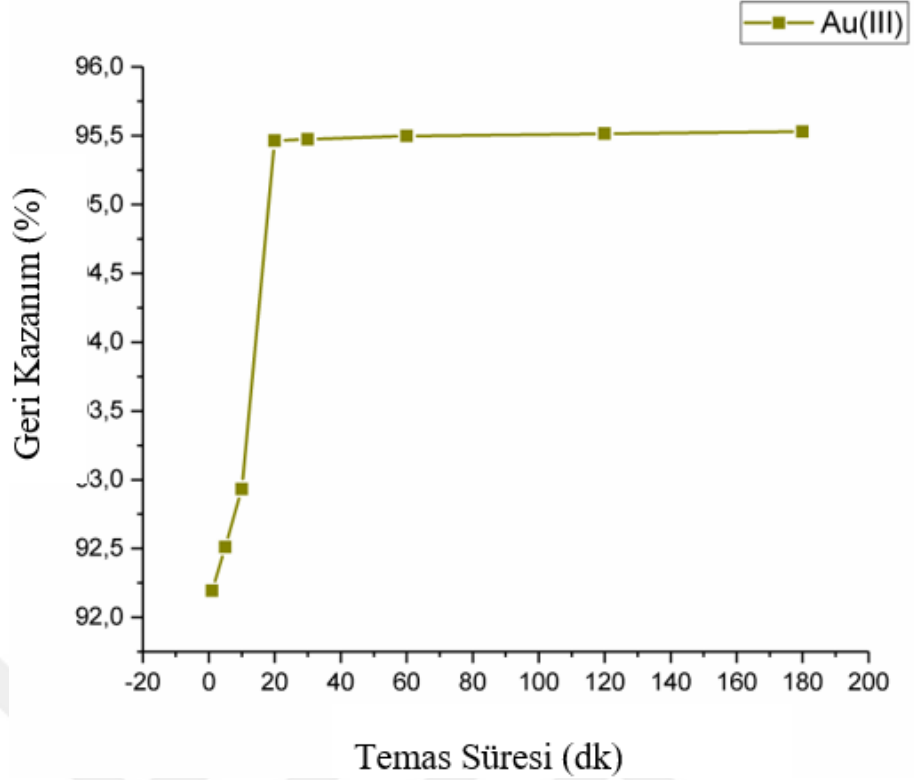
adsorban geliştirilmiş ve Ru, Rh, Ir, Pd, Pt ve Au elementleri için maksimum sorpsiyon ve geri kazanımın 15 mg adsorban varlığında gerçekleştiği raporlanmıştır [97].



Şekil 5.9. Au(III) geri kazanım grafiğine adsorban miktarı etkisi.

5.6.3. Geri kazanıma temas süresi etkisi

Manyetik nanoparçacıklar kullanılarak gerçekleştirilen altın geri kazanımında, temas süresi adsorpsiyon verimliliğini önemli ölçüde etkileyen bir parametredir. Yapılan çalışmalar, temas süresi arttıkça adsorpsiyon veriminin belirli bir noktaya kadar yükseldiğini göstermektedir. Bu çalışmada, 1 ile 180 dakika arasındaki farklı temas sürelerinde Au(III) iyonlarının geri kazanımı incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.10'da sunulmuştur. Elde edilen verilere göre, oldukça kısa sürelerde dahi yüksek ekstraksiyon verimi sağlandığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, ileri aşamalarda kullanılmak üzere 20 dakika optimum temas süresi olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, Khoshhesab ve arkadaşları nikel ferrit (NiFe_2O_4) manyetik nanoparçacıklar sentezleyerek, 30 dakikalık bir temas süresi uygulamış ve Au(III) iyonlarının su örneklerinden başarılı bir şekilde geri kazanımını gerçekleştirmiştir [98].



Şekil 5.10. Au(III) geri kazanım grafiğine temas süresi etkisi.

5.6.4. Desorpsiyon

Desorpsiyon, ağır metallerin giderilmesinde manyetik nanopartiküllerin (MNP'ler) geri kazanımı ve yeniden kullanımı için gereklidir. Desorpsiyon ajanının seçimi bu süreçte kritik bir faktördür. Genel olarak desorpsiyon, metal iyonları ile MNP'ler üzerindeki fonksiyonel gruplar arasındaki bağların kırılmasıyla pH'daki değişiklikler yoluyla gerçekleşir ve genellikle belirli kimyasal maddeler tarafından kolaylaştırılır. Etkili bir desorpsiyon işlemi yalnızca MNP'lerin yeniden kullanılabilirliğini artırmakla kalmaz, aynı zamanda adsorpsiyon kapasitelerini de sürdürür ve böylece genel proses verimliliğini artırır. Bu çalışmada, tiyoüre içeren çeşitli konsantrasyonlarda asidik ve bazik desorpsiyon ajanları kullanılmıştır. Özellikle Au (III) iyonları, Tablo 5.1'de görülebileceği gibi, 0,1 M tiyoüre ile birleştirilmiş 1 M HCl çözeltisi kullanılarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTES}@\text{DAT}$ nanopartiküllerinden kantitatif olarak ekstrakte edilmiştir. Ayrıca, Lin ve arkadaşları uygun bir ortamda Au (III) iyonlarını başarıyla adsorbe eden tiyoüre modifiye manyetik nanopartiküller sentezlemiş ve desorpsiyon işlemi için 0,7 M tiyoüre içeren 2 M HCl çözeltisi kullanmışlardır [99].

Tablo 5.1. Çeşitli desorpsiyon maddesi konsantrasyonlarında Au(III) geri kazanımları.

Konsantrasyon (mol/L)	HCl (0.1 M Tiyoüre)	NaOH
0.25	91.25	2.29
0.5	93.69	4.85
1	97.94	8.16
1.5	98.81	9.38

5.6.5. Yabancı iyon etkisi

Yabancı iyonların incelendiği çalışmalarda, geri kazanım üzerindeki etkilerini değerlendirmek için çeşitli konsantrasyonlarda 1 mg/L Au (III) iyonları içeren sulu çözeltilere karışan iyonlar eklenmiştir. Bu iyonlar için tolerans değerleri ve karşılık gelen Au (III) geri kazanım yüzdeleri Tablo 5.2'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Bulgular, yabancı iyonlar yüksek konsantrasyonlarda mevcut olduğunda bile önemli Au (III) geri kazanım oranlarının elde edilebileceğini ortaya koymakta ve çalışmanın farklı matris ortamlarında yürütülmesinin uygulanabilirliğini göstermektedir. Zhao ve arkadaşları Au (III) iyonlarının seçici adsorpsiyonu için poli(1-vinilimidazol) ile modifiye edilmiş manyetik nanopartiküller geliştirmiştir. Araştırmaları, Cd (II), Cu (II), Hg (II), Pd (II) ve Pt (IV) gibi diğer iyonların varlığına rağmen Au (III) iyonlarının yüksek seçicilikle çözeltiden etkili bir şekilde geri kazanılabileceğini göstermektedir [100].

Tablo 5.2. Yabancı iyon etkisi altında Au(III) geri kazanımları.

Ortak	Tolere edilebilir yabancı iyon derişimi (µg/mL)	Au (III) Geri kazanım (%)
Na ⁺	1000	95.7
K ⁺	1000	97.4
Ca ²⁺	100	96.1
Mg ²⁺	200	96.3
Fe ³⁺	50	95.2
Cu ²⁺	50	96.8
Ni ²⁺	25	95.2
Cl ⁻	250	97.8
NH ₄ ⁺	250	96.5
NO ₃ ⁻	1000	97.4
SO ₄ ²⁻	1000	95.4
CH ₃ COO ⁻	250	97.1

5.6.6. Adsorpsiyon izotermlerinin geri kazanım üzerine etkisi

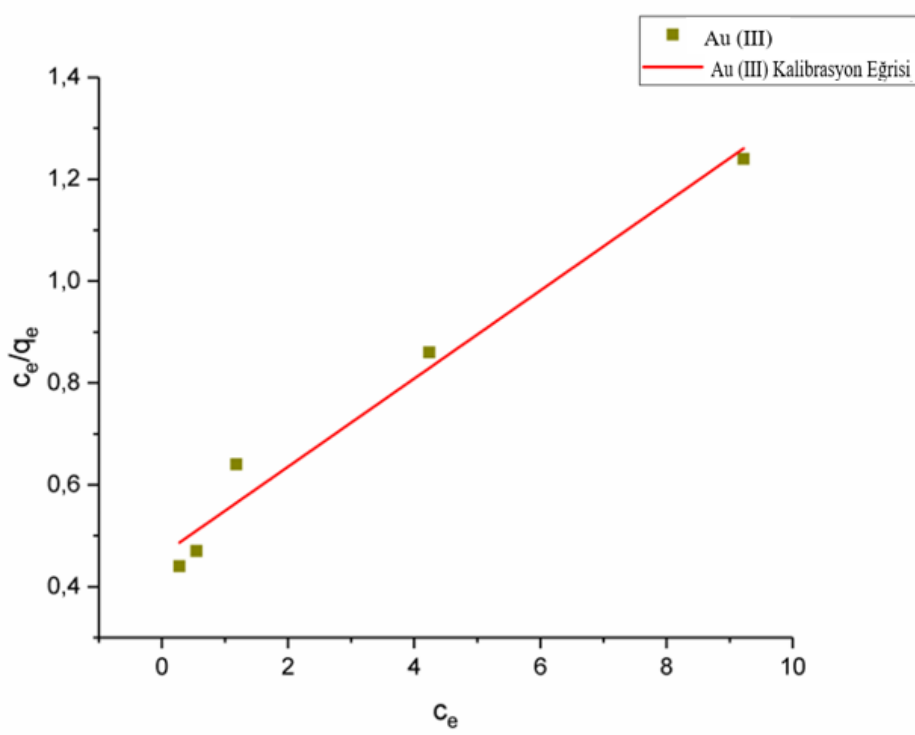
Adsorpsiyon izotermi, adsorbanlar ve adsorban yüzeyi arasındaki etkileşimleri karakterize eder ve bu süreçlerde hayati bir rol oynar. Freundlich, Temkin ve Langmuir izotermi, yüzey özelliklerine ilişkin farklı varsayımlara dayanan üç ana izotermidir. Langmuir izotermi, adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde tek tabaka halinde gerçekleştiğini ve adsorpsiyon miktarı hakkında bilgi verir.

Freundlich izotermi ise heterojen yüzeylerde meydana gelen çok katmanlı adsorpsiyon olaylarını tanımlamaktadır. Bu model, adsorpsiyonun değişken enerji seviyeleri sergileyen yüzeylerde gerçekleştiği varsayımı altında çalışır.

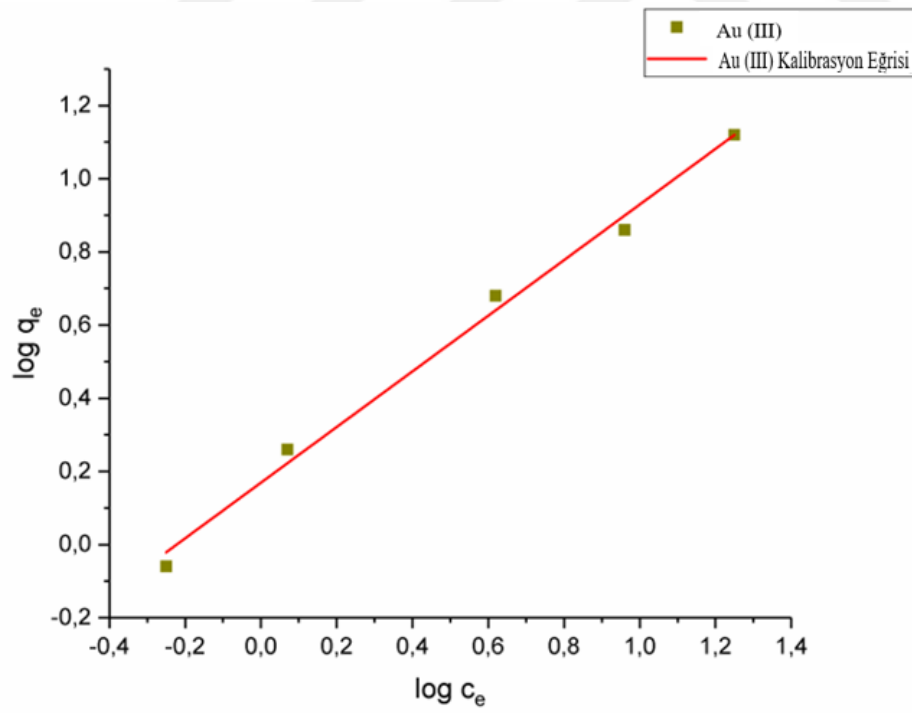
Bu nedenle, Langmuir izotermi homojen yüzeylerde adsorpsiyonu modellemek için uygunken, Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde meydana gelen çok katmanlı adsorpsiyon için daha uygundur. Ek olarak, Temkin izotermi adsorbatlar arasındaki etkileşimleri hesaba katar, bu da onu bu tür etkileşimlerin önemli olduğu yüzeyler için uygun hale getirir. Bu çalışmada, konsantrasyonları 1 mg/L ile 50 mg/L arasında değişen Au (III) çözeltileri adsorpsiyona tabi tutulmuş ve denge adsorpsiyonunu araştırmak için izoterm modellemesi yapılmıştır. Şekil 5.11, 5.12 ve 5.13'te sırasıyla Au (III) iyonları için doğrusal Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerini göstermektedir. Her üç model de yüksek korelasyon katsayısı değerleri gösterirken, Freundlich izotermi veriler için en iyi uyum olarak ortaya çıkmıştır ($R^2 > 0.99$). Bu da Au (III) iyonlarının $Fe_3O_4@SiO_2@CPTES@DAT$ adsorbentinin yüzeyine çoklu katmanlar halinde adsorbe olduğunu göstermektedir. Tablo 5.3'te her bir izoterm modeli için hesaplanan izoterm parametreleri, denklemler ve korelasyon katsayıları verilmiştir.

Tablo 5.3. Au(III) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri.

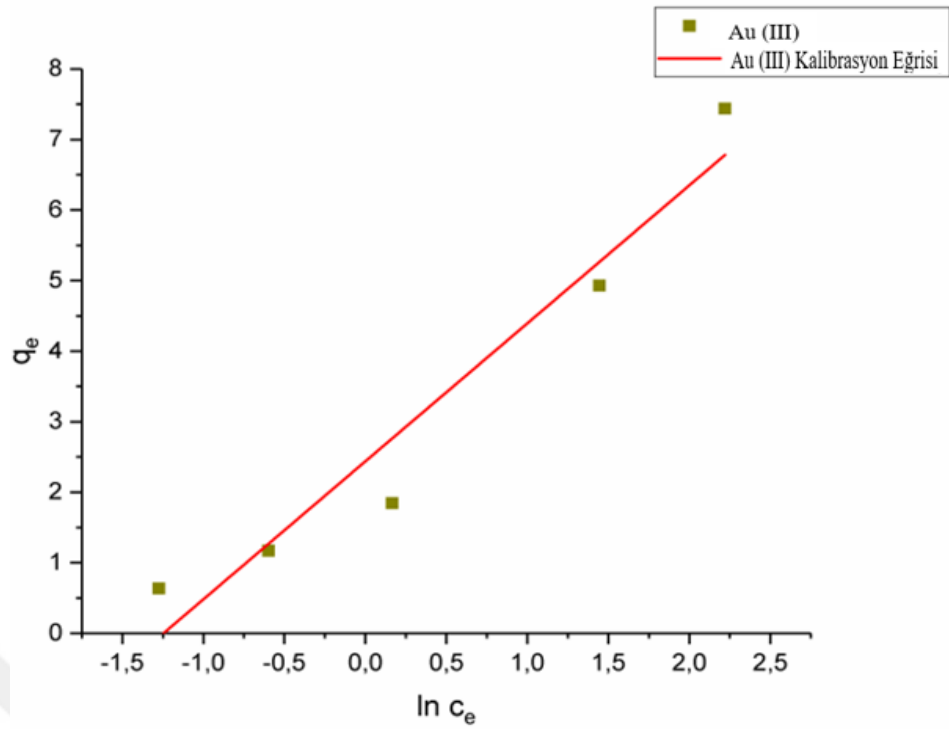
Langmuir isotherm	$q_m(\text{mg/g})$ 11.6	$KL(\text{L/mg})$ 0.187	R^2 0.975	Denklem $y = 0.0865x + 0.462$
Freundlich isotherm	$K_f (\text{L/mg})$ 1.48	$1/n$ 0.76	R^2 0.993	Denklem $y = 0.760x + 0.169$
Temkin isotherm	b 127	$KT (\text{L/mol})$ 3.47	R^2 0.944	Denklem $y = 1.95x + 2.43$



Şekil 5.11. Au(III) iyonlarının Langmuir izoterm grafiği.



Şekil 5.12. Au(III) iyonlarının Freundlich izoterm grafiği.



Şekil 5.13. Au(III) iyonlarının Temkin izoterm grafiği.

5.6.7. Adsorpsiyon kinetiğinin geri kazanıma etkisi

Adsorpsiyon kinetiği, çözülmüş bir maddenin bir adsorbanın yüzeyine yapışma hızını ifade eder. Bu süreci tanımlamak için en yaygın kullanılan modellerden ikisi sözde birinci dereceden ve sözde ikinci dereceden kinetik modellerdir. Sözde birinci dereceden kinetik modelde, adsorpsiyon alanlarını doldurma oranının doldurulmamış alanların sayısı ile orantılı olduğu varsayılır. Bu model tipik olarak Lagergren denklemi ile temsil edilir [92]. Basitliği nedeniyle değerli olmasına rağmen, bu model daha karmaşık etkileşimlere sahip sistemleri yeterince açıklayamayabilir.

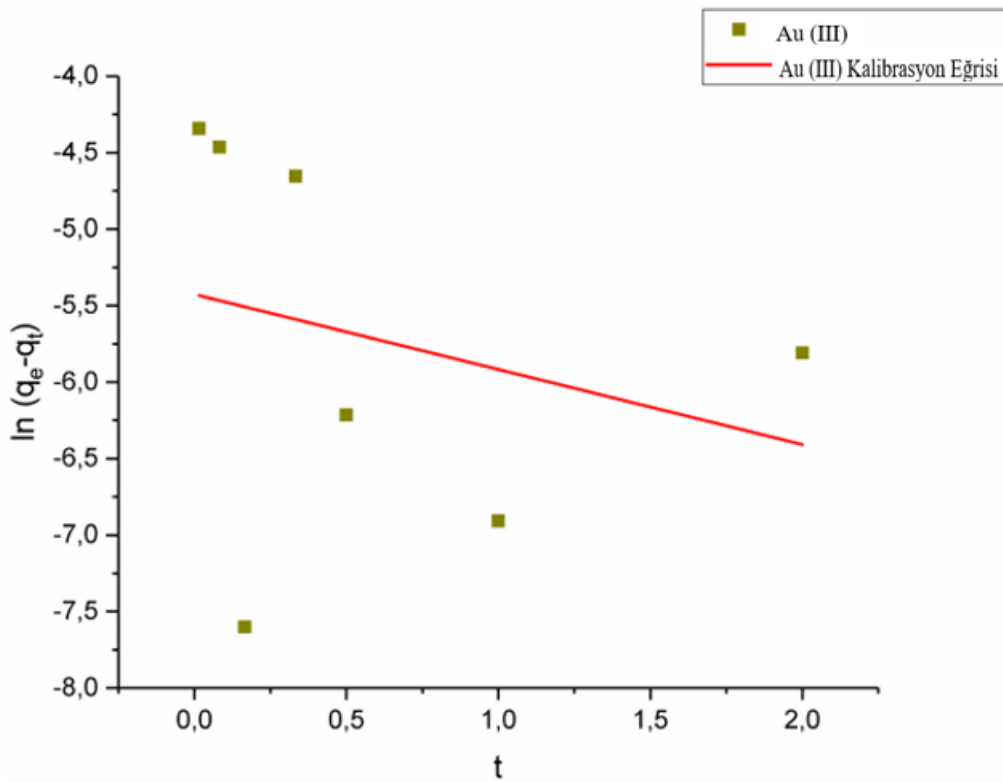
Buna karşılık, sözde ikinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon hızının boş alanların sayısının karesiyle orantılı olduğunu öne sürer. Bu model, özellikle kimyasal adsorpsiyonun hız sınırlayıcı adım olduğu durumlarda, deneysel veriler için daha iyi bir uyum sağlama eğilimindedir. Sözde ikinci dereceden kinetik modelin teorik temeli, kimyasal reaksiyonları yöneten evrensel hız yasasına daha yakın olan Langmuir'in çift alanlı adsorpsiyon modelinden türetilmiştir.

Au (III) iyonları içeren çözeltiler, 1 ile 180 dakika arasında değişen bir süre boyunca sulu ortamdan adsorbe edilmiştir. Verileri yorumlamak için hem sözde birinci dereceden hem de sözde ikinci dereceden kinetik modelleme kullanılmıştır. Şekil 5.14

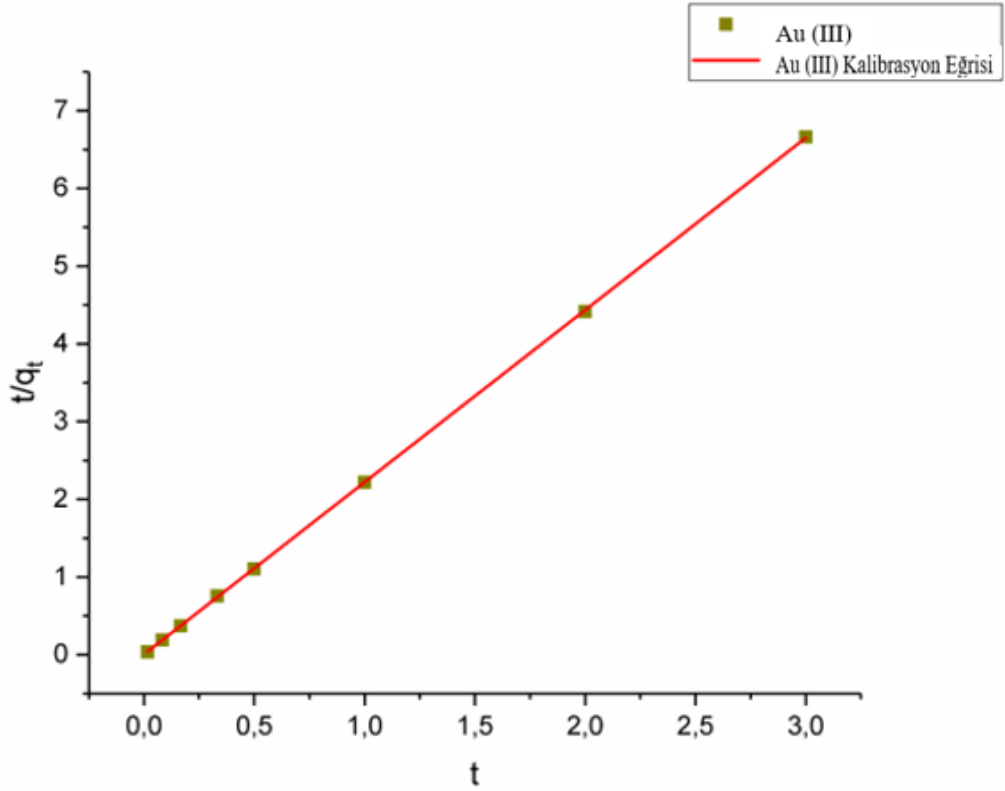
ve 5.15, Au (III) iyonlarının $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTES}@\text{DAT}$ nanopartikülleri üzerine adsorpsiyonu için sözde-ikinci dereceden kinetik modelin ($R^2 > 0,99$) sözde-birinci dereceden modele ($R^2 > 0,55$) kıyasla daha uygun bir uyum olduğunu göstermektedir. Bu kinetik modellere karşılık gelen denklemler ve hesaplanan sabitler Tablo 5.4'te ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 5.4. Au(III) adsorpsiyonu için kinetik modelleme parametreleri.

Sözde birinci dereceden kinetik model	$q_e(\text{mg/g})$	$k_1(1/\text{h})$	R^2	Denklem
	0.491	0.00441	0.0737	$y = -0.491 - 5.42$
Sözde ikinci dereceden kinetik model	$q_e(\text{mg/g})$	$k_2(\text{g/h.mg})$	R^2	Denklem
	0.451	26.1	0.999	$y = 2.21x + 0.00324$



Şekil 5.14. Au(III) iyonlarının sözde birinci dereceden modellenmesi.



Şekil 5.15. Au(III) iyonlarının sözde ikinci dereceden modellenmesi.

5.6.8. Geliştirilen yöntemin analitik performansı

Bu çalışmada RSD (bağıl standart sapma), LOD (gözlenebilme limiti), LOQ (ölçülebilme limiti) ve EF (zenginleştirme faktörü) analitik değerleri bulunmuş ve Tablo 5,5'te belirtilmiştir. 8 adet 1000 µg/L Au metal iyonu içeren çözeltiye adsorpsiyon işlemi yaptırılarak elde edilen sonuçlar neticesinde ortalama ve standart sapma hesaplanmış, bu değerler kullanılarak da RSD değeri bulunmuştur. Bu çalışma bulunan RSD değeri %2,51 olarak hesaplanmıştır. LOD tayini için önce 8 adet kör çözelti hazırlanmış, bu çözeltilere adsorpsiyon işlemi yaptırılarak elde edilen sonuçlardan standart sapması(s) hesaplanmış, bu değer 3 katının ön deriştirme yapılmış kalibrasyon doğrusunun eğimine (ma) bölünmesi ile (3s/ma) gözlenebilme limiti hesaplanmıştır. Bu işlemler neticesince LOD değeri 1,18 µg/L bulunmuştur. LOQ tayini için yine hazırlanan 8 adet kör çözeltiye adsorpsiyon işlemi yaptırılarak standart sapma hesaplanmış, bu değer 10 katının ön deriştirme yapılmış kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmesi ile (10s/ma) ölçülebilme limiti hesaplanmıştır. LOQ değeri 3,95 µg/L olarak hesaplanmıştır. EF hesaplaması da ön deriştirme yapılmış kalibrasyon doğrusu eğiminin (ma) ön deriştirme yapılmamış kalibrasyon eğimine

bölünmesi (mb) neticesinde hesaplanmıştır (ma/mb). Au için doğrunun korelasyon katsayısı (R^2) değeri 0,9999 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.5. Analitik performans parametreleri.

RSD	2.51%
LOD	0.019 µg/L
LOQ	0.65 µg/L

5.6.9. Su örnekleri analizi

Sakarya, Türkiye'nin farklı bölgelerinden alınan içme suyu, musluk suyu, atık su, dere ve nehir örneklerindeki Au (III) iyonlarının konsantrasyonu manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Örnekler, çalışmada belirlenen optimum koşullar altında adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinden geçirilmiş ve Au (III) konsantrasyonu indüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak ölçülmüştür. Bulgular, tüm numunelerdeki Au (III) konsantrasyonlarının tespit limitinin altında olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte, eklenmiş numunelerde Au (III) konsantrasyonları yüksek verimlilikle başarılı bir şekilde geri kazanılmıştır. Tablo 5.6'da gösterildiği gibi, 500 µg/L ve 1000 µg/L olmak üzere artan Au (III) iyonu miktarları için geri kazanım verimleri %96,4 ile %111,2 arasında değişmektedir.

Tablo 5.6. Su numunelerinin analizi için önerilen metodolojinin kullanılması.

Numune	Spike konsantrasyon (µg/L)	Bulunan konsantrasyon (µg/L) ± SD	% Geri Kazanım
İçme suyu	0	ND	-
	500	482 ± 9	96.4 ± 1.8
	1000	1034 ± 21	103.4 ± 2.1
Muskuk suyu	0	ND	-
	500	498 ± 5	99.6 ± 1.0
	1000	1015 ± 13	101.5 ± 1.3
Atık Su	0	ND	-
	500	491 ± 3	98.2 ± 0.6
	1000	959 ± 5	95.9 ± 0.5
Akarsu suyu	0	ND	-
	500	516 ± 13	103.2 ± 2.6
	1000	1112 ± 18	111.2 ± 1.8
Nehir suyu	0	ND	-
	500	492 ± 5	98.4 ± 1.0
	1000	975 ± 1	97.5 ± 0.1

5.6.10. Diğer yöntemlerle karşılaştırma

Bu çalışmanın bulguları, Tablo 5,7’de ayrıntılı olarak açıklandığı üzere, Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu için literatürde bildirilen çeşitli manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemleriyle karşılaştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, tespit limiti ve bağıl standart sapma gibi performans parametreleri değerlendirildiğinde, önerilen yöntem diğer yöntemlerle karşılaştırılabilir sonuçlar ortaya koymuştur.

Tablo 5.7. Uygulanan yöntem ile diğer MSPE yayınlarının karşılaştırılması.

Adsorbent	$q_m(\text{mg/g})$	LOD ($\mu\text{g/L}$)	RSD %	Metot	Ref
NiFe ₂ O ₄	34.6	1.32	1.57	FAAS	[98]
CoFe ₂ O ₄ @SiO ₂ @[BMIM]PF ₆	-	0.001	3.4	ICP-MS	[101]
Fe ₃ O ₄ @Politiyofen	-	2	3.3	FI-ICP-OES	[102]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @bis (3-trietoksilylpropil) tetrasülfür	60.2	0.7	1.1	FAAS	[103]
Fe ₃ O ₄ @Amidosülfonik asit	-	0.3	6.0	SQT-FAAS	[104]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH	84.75	-	-	FAAS	[105]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @CPTES@DAT	11.6	0.019	2.51	ICP-OES	Çalışma



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Au(III) iyonlarının geri kazanımı için yeni triazol kaplı manyetik nanopartiküllerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Fe_3O_4 nanopartikülleri, oksidasyon dirençlerini artırmak ve Au(III) iyonlarının geri kazanımını kolaylaştıran fonksiyonel gruplar eklemek için SiO_2 , CPTES ve 3,5-diamino-1,2,4-triazol ile kaplanmıştır. Nanopartiküllerin morfolojisi, boyutu, şekli ve kaplama etkinliği FESEM, EDX, XRD, FT-IR, TGA ve DTA gibi çeşitli teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sırasında pH, adsorban miktarı, temas süresi ve desorpsiyon gibi çeşitli parametreler incelendi. Bulgular, Au(III) iyonlarının ekstraksiyonunun en düşük pH ortamında, minimum adsorban miktarı ve kısa temas süresi ile en verimli olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, Au(III) iyonları asidik bir ortamda tiyoüre kullanılarak nanopartikül yüzeyinden desorbe edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi ve kinetik modelleme optimum koşullar altında gerçekleştirilmiş ve çalışılan yöntemin en iyi Freundlich izotermi ve yalancı ikinci derece kinetiği ile tanımlandığını göstermiştir. Analitik değerler, yöntemin düşük tespit limitleri ve bağıl standart sapma değerleri sergilediğini göstermiştir. Yöntemin gerçek dünya koşullarında uygulanabilirliğini doğrulamak için Au(III) iyonlarının su örneklerinden geri kazanılması amaçlanmıştır. Örnekler Türkiye'nin Sakarya ilinin farklı bölgelerinden alınmış ve sonuçlar test edilen tüm örneklerin tespit limitinin altında Au(III) seviyelerine sahip olduğunu göstermiştir. Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CPTES}@\text{DAT}$ nanopartikülleri, çeşitli uygulamalar ve Au(III) geri kazanımında kullanımı için önemli bir potansiyel göstermektedir. Çoğu çalışmada, silika jel gibi standart adsorbanlar kullanılarak metal iyonlarının ekstraksiyonu yapılmış ancak manyetik adsorbanlar ve özellikle manyetik nanomalzemeler ile ilgili araştırmalar daha az yer bulmuştur. Bununla birlikte, manyetik adsorbanlar kullanılarak yapılan ekstraksiyon daha hızlı bir süreç sunar ve adsorbanın kolayca ayrılmasını sağlar bu da işlem verimliliğini önemli ölçüde artırır. Çevresel örneklerde altının analizi üzerine literatürde az sayıda çalışma bulunmaktadır ve bu alanda yapılan araştırmalar genellikle daha az derindir. Bu durum, altın analizi ve manyetik katı faz ekstraksiyonu

yönteminin birleşiminin, çevresel izleme ve atık yönetimi gibi önemli alanlarda büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, mevcut çalışmalarda genellikle FAAS (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi) gibi daha düşük hassasiyete sahip analiz yöntemleri kullanılmıştır. Ancak ICP-OES gibi daha hassas ve çoklu element tayini yapabilen teknolojiler henüz yaygın bir şekilde kullanılmamaktadır. Bu bağlamda, ICP-OES'in kullanılması, daha geniş bir element tayini yelpazesi sunmakta ve daha doğru analizler yapılmasını sağlamaktadır. MSPE + ICP-OES kombinasyonu, bu alanda önemli bir boşluğu doldurarak ve daha hassas, güvenilir sonuçlar elde edilmesine olanak tanımaktadır.

Bir diğer önemli nokta ise, literatürde yöntemlerin optimizasyonu ve performans değerlendirmesi üzerine daha fazla detay verilmesi gerektiğidir. Çoğu çalışmada yöntemler yalnızca teorik düzeyde kalmakta ve gerçek çevresel örneklerden altının belirlenmesine yönelik pratik uygulama eksiklikleri görülmektedir. Bu çalışmada, endüstriyel ve çevresel örneklerden altın analizi için geliştirilmiş bir manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi önerilmekte ve ICP-OES ile analiz edilerek, daha hassas ve verimli bir çözüm sunulmaktadır.

Sonuç olarak, bu tezde yapılan çalışma, altın analizi üzerine yapılan literatürdeki eksiklikleri gidermeyi amaçlamakta ve özellikle manyetik adsorbanlar kullanılarak yapılan ekstraksiyonlar ile ICP-OES analizlerinin birleşimi, alanda önemli bir yenilik getirecektir. Bu yaklaşım, daha hızlı, verimli ve güvenilir sonuçlar sunarak, çevresel izleme, atık yönetimi ve değerli metal analizi gibi birçok alanda pratikte uygulanabilirliğini artıracaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Chen, X. (2021). Preparation of Au - Ag bimetallics and large - size porous gold nanostructured materials. *Advances in Materials Science and Engineering*.
- [2] Vikentyev, I. V. (2006). Precious metal and telluride mineralogy of large volcanic - hosted massive sulfide deposits in the Urals. *Mineralogy and Petrology*.
- [3] Akcil, A., & Erust, C. (2012). Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non - cyanide lixiviants – A review. *Waste Management & Research*, 30(6), 573–583. <https://doi.org/10.1177/0734242X11417726>
- [4] Callister, W. D., Jr., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials science and engineering: An introduction* (10th ed.). Wiley.
- [5] Fronda, A., Fuglestad, J., Peters, G. P., & Hertwich, E. (2019). The environmental impacts of gold production and use in electronics. *Environmental Science & Technology*, 53(6), 3030–3040. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05700>
- [6] Kumar, A., Zhang, X., & Liang, X. J. (2017). Gold nanoparticles: Emerging paradigm for targeted drug delivery systems. *Biotechnology Advances*, 31(5), 593–606. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.03.001>
- [7] World Gold Council. (2022). Gold demand trends Q4 and full year 2021. <https://www.gold.org/>
- [8] Butt, C. R. M., & Hough, R. M. (2009). Why gold is valuable. *Elements*.
- [9] Mathioudakis, S., Xiroudakis, G., Petrakis, E., & Manoutsoglou, E. (2023). Alluvial gold mining technologies from ancient times to the present. *Mining*.
- [10] Gaur, A., & Bansal, M. (2010). A comparative study of gold price movements in Indian and global markets. *Indian Journal of Finance*.
- [11] Oinotkinova, N. R. (2021). Gold in the poetics of Altai folklore (the case of myths, legends, tales and fairy tales and riddles). *Eposovedenie*.
- [12] Vetter, L., & Carcedo, P. (2022). The use and meaning of gold in ancient Peru. In *Reverse Engineering of Ancient Metals*.
- [13] Guerra, M. F. (2008). An overview on the ancient goldsmith's skill and the circulation of gold in the past: The role of X - ray based techniques. *X - Ray Spectrometry*.
- [14] Duffus, J. H. (2002). “Heavy metals”—A meaningless term? *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793–807. <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>
- [15] World Health Organization. (2017). *Guidelines for drinking - water quality: Fourth edition incorporating the first addendum*. WHO Press.

- [16] Sadiq, M., Danish, M., & Ahmad, A. (2019). Analytical methods for determination of heavy metals in water: A review. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 6(1), 1–6. <https://doi.org/10.4172/2380-2391.1000262>
- [17] Liu, J., & Zhao, Z. (2020). Functionalized magnetic nanoparticles for sample preparation in gold determination: A review. *Talanta*, 214, 120858. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120858>
- [18] Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60–72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- [19] Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. In *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* (pp. 133–164). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- [20] Marsden, J., & House, I. (2006). *The chemistry of gold extraction* (2nd ed.). Society for Mining, Metallurgy and Exploration.
- [21] Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., & Kamranzadeh, E. (2006). Simplified cloud point extraction for the preconcentration of ultra-trace amounts of gold prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 154(1), 75–80. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0727-2>
- [22] Siddiqui, M. R., Alothman, Z. A., & Rahman, N. (2016). Analytical techniques in gold analysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1075–S1086. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.10.004>
- [23] Farajzadeh, M. A., & Mogaddam, M. R. A. (2012). A novel air-assisted liquid–liquid microextraction method for phthalate esters in aqueous samples followed by gas chromatography–flame ionization detection. *Analytica Chimica Acta*, 728, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.03.031>
- [24] Karatepe, A. (2006). *Chromosorb-105 reçinesi ve membran filtre kullanılarak bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi ve türlemesi* (Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri).
- [25] Camel, V. (2003). Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1177–1233.
- [26] Altun, A., & Henden, E. (2009). Solid phase extraction of gold(III) using Amberlite XAD-7 modified with 2-mercaptobenzothiazole. *Separation Science and Technology*, 44(6), 1292–1307.
- [27] Šafaříková, M., & Šafařík, I. (1999). Magnetic solid-phase extraction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 194(1–3), 108–112. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00574-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00574-4)
- [28] Dinh, T. D., Nguyen, H. Q., Dang, T. A., & Nguyen, T. A. (2024). Green synthesis of Fe₃O₄@silica@polymer nanocomposites for the magnetic solid phase extraction of Au(III) from aqueous solution. *RSC Advances*, 14(12), 9476–9486. <https://doi.org/10.1039/D4RA04476B>

- [29] Chishti, S., Farooq, U., & Bilal, M. (2021). Fabrication and application of magnetic nanomaterials in wastewater treatment: A review. *International Journal of Applied Pharmaceutics*, 13(1), 1–8.
- [30] Karami, H. (2013). Recovery of gold from acid leach solutions using magnetic nanoparticles modified with diamine groups. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 12(1), 211–219. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6157102/>
- [31] Recovery of gold from acid leach solutions using magnetic nanoparticles modified with diamine groups. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 12(1), 211–219. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6157102/>
- [32] El-Boubbou, K. (2022). Magnetic nanoparticles: Recent advances in synthesis, surface functionalizations and biomedical applications. *Comptes Rendus Chimie*, 25(S1), 73–86. <https://doi.org/10.5802/crchim.167>
- [33] LaConte, L., Nitin, N., & Bao, G. (2005). Magnetic nanoparticle probes. *Materials Today*, 8(5), 32–38.
- [34] Daniel, M. C., & Astruc, D. (2004). Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1), 293–346. <https://doi.org/10.1021/cr030698+>
- [35] Lu, A.-H., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222–1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- [36] Kumari, A., Yadav, S. K., & Yadav, S. C. (2010). Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75(1), 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.09.001>
- [37] Ramesh, S., & Prabhu, A. (2019). Applications of ceramic nanoparticles in materials science. *Materials Today: Proceedings*, 18(7), 2354–2361. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.003>
- [38] Wu, W., He, Q., & Jiang, C. (2015). Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Research Letters*, 10, 354. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1056-4>
- [39] Lu, A.-H., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222–1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- [40] Gupta, A. K., & Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26(18), 3995–4021. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>
- [41] Wu, W., He, Q., & Jiang, C. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Research Letters*, 3, 397–415. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>

- [42] Zhou, S., Li, C., Wang, F., & Wang, Z. (2009). Surface modification of magnetic nanoparticle. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(10), 1230–1236. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.01.022>
- [43] Reddy, D. H. K., & Lee, S. M. (2012). Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 201–202, 68–93. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.002>
- [44] Mahmoudi, M., Sant, S., Wang, B., Laurent, S., & Sen, T. (2011). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63(1–2), 24–46. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2010.05.006>
- [45] Shah, V., & Hasan, A. (2020). Nanotechnology for agriculture: Crop production & protection. *Nanotechnology in Agriculture and Food Science*, 23–44. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818403-5.00002-6>
- [46] Sun, S., & Zeng, H. (2002). Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124(28), 8204–8205. <https://doi.org/10.1021/ja020093y>
- [47] Sahoo, Y., & Subramanian, V. (2011). Magnetic nanoparticles: Synthesis and applications. *Nanoscience & Nanotechnology Letters*, 3(8), 253–260. <https://doi.org/10.1166/nnl.2011.1048>
- [48] Huber, D. L. (2005). Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, 1(5), 482–501. <https://doi.org/10.1002/smll.200500063>
- [49] Huber, D. L. (2005). Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, 1(5), 482–501. <https://doi.org/10.1002/smll.200500063>
- [50] Gültekin, A., & Arslan, M. (2017). Nanomalzeme sentez yöntemleri ve karakterizasyon teknikleri. *Gazi University Journal of Science Part A: Engineering and Innovation*, 5(4), 897–911. <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/417128>
- [51] Yıldız, A., & Şahin, F. (2015). Nanoteknoloji ve uygulama alanları. *Journal of Polytech*, 18(1), 41–51.
- [52] Lu, A. H., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222–1244
- [53] Gupta, A. K., & Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26(18), 3995–4021. (Duplicate of [64])
- [54] Rezaei, B., et al. (2023). Magnetic nanoparticles: A review on synthesis, characterization, functionalization, and biomedical applications. *Small*, 19(44), 2304848. <https://doi.org/10.1002/smll.202304848>
- [55] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press.
- [56] Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90(1), 33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>

- [57] Livage, J., & Sanchez, C. (1992). Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145, 11–19. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(92\)90231-Y](https://doi.org/10.1016/0022-3093(92)90231-Y)
- [58] Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638–2650. <https://doi.org/10.1039/C1GC15386B>
- [59] Singh, P., Kim, Y. J., Zhang, D., & Yang, D. C. (2016). Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms. *Trends in Biotechnology*, 34(7), 588–599. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.02.006>
- [60] Ahmed, S., Saifullah, Ahmad, M., Swami, B. L., & Ikram, S. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.06.006>
- [61] Zhang, Y., Li, X., Wang, Y., & Chen, J. (2018). A hydrothermal synthesis of Fe₃ O₄ @C hybrid nanoparticle and magnetic performance. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2580-8>
- [62] Liu, Y., Zhang, L., Wang, Q., & Wang, S. (2020). Hydrothermal synthesis of Fe₃ O₄ @C core-shell magnetic nanoparticles for efficient removal of heavy metal ions. *Journal of Environmental Management*, 273, 111088. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111088>
- [63] Gupta, A. K., & Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26(18), 3995–4021. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>
- [64] Lu, A.-H., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222–1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- [65] Wang, X., Chen, Y., Wang, S., Zhang, H., & Liu, Y. (2019). Silica-coated Fe₃ O₄ magnetic nanoparticles for selective adsorption of Au(III) ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.040>
- [66] Sun, S., Wang, Y., & Li, Y. (2017). Gold nanoparticle-coated magnetic nanoparticles for selective gold adsorption from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 504, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.004>
- [67] Sun, S., Wang, Y., & Li, Y. (2017). Gold nanoparticle-coated magnetic nanoparticles for selective gold adsorption from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 504, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.004>
- [68] Zhao, D., Li, J., & Chen, X. (2018). Magnetic nanoparticle-coated metal oxide composites for environmental and biomedical applications. *Journal of Materials Science*, 53(12), 8530–8545. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2413-4>

- [69] Khan, A., Zhang, Q., & Zhang, M. (2020). Synthesis of Fe₃O₄@TiO₂ nanocomposites for enhanced removal of organic pollutants from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103758. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103758>
- [70] Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, & H.-G. Herrmann (Eds.), *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 17–43). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>
- [71] Reimer, L. (1998). *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis* (2nd ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03633-9>
- [72] Materials Research Laboratory. (n.d.). JEOL JSM-6060LV low vacuum SEM. The Grainger College of Engineering, University of Illinois Urbana-Champaign. <https://mrl.illinois.edu/facilities/equipment/jeol-jsm-6060lv-low-vacuum-sem>
- [73] Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). *X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley.
- [74] Egerton, R. F. (2016). *Physical Principles of Electron Microscopy* (2nd ed.). Springer.
- [75] Egerton, R. F. (2005). *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science & Business Media.
- [76] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2017). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (4th ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-5>
- [77] Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (2nd ed.). Springer.
- [78] Papadopoulou, E. L., & Kourkoumelis, N. (2020). Thermogravimetric analysis (TGA) of the degradation and stabilization of polymers: A review. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 142(2), 549-562. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09464-w>
- [79] Tommasone, S. (n.d.). Energy Dispersive Spectroscopy (EDS/EDX): An Overview. AZoLifeSciences. Erişim Tarihi: 25 Nisan 2025. <https://www.azolifesciences.com/article/Energy-Dispersive-Spectroscopy-%28EDS-EDX%29-An-Overview.aspx>
- [80] Bruker. (n.d.). *What is EDS/EDX? Introducing Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*. Erişim Tarihi: 25 Nisan 2025. <https://www.bruker.com/en/landingpages/bna/technology/what-is-eds.html>
- [81] Smith, B. C. (2011). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: An Introduction* (2nd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b10777>
- [82] Assa, F., Jafarizadeh-Malmiri, H., Ajamein, H., Anarjan, N., Vaghari, H., Sayyar, Z., & Berenjian, A. (2021). Review on recent progress in magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, and diverse applications. *Frontiers in Chemistry*, 9, 629054. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054>

- [83] Rezaei, B., Yari, P., Sanders, S. M., Wang, H., Chugh, V. K., Liang, S., Mostufa, S., Xu, K., Wang, J.-P., Gómez-Pastora, J., & Wu, K. (2023). Magnetic nanoparticles: A review on synthesis, characterization, functionalization, and biomedical applications. *Small*, 20(5), 2304848. <https://doi.org/10.1002/sml.202304848>
- [84] Rădulescu, D. M., Surdu, V. A., Fica, A., Fica, D., Grumezescu, A. M., & Andronescu, E. (2023). Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles: A review of the principles and biomedical applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(20), 15397. <https://doi.org/10.3390/ijms242015397>
- [85] Sun, C., Lee, J. S. H., & Zhang, M. (2008). Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(11), 1252–1265. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2008.03.018>
- [86] Shatan, A. B., Patsula, V., Dydowiczová, A., Gunár, K., Velychkivska, N., Hromádková, J., Petrovský, E., & Horák, D. (2021). Cationic polymer-coated magnetic nanoparticles with antibacterial properties: Synthesis and in vitro characterization. *Antibiotics*, 10(9), 1077. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10091077>
- [87] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- [88] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- [89] Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1–3), 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- [90] Tran, H. N., You, S. J., & Hosseini-Bandegharai, A. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- [91] Liu, Y. (2006). Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(3), 754–756. <https://doi.org/10.1021/je050263p>
- [92] Tran, H. N. (2023). Applying Linear Forms of Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Feasibly Identifying Errors in the Initial Periods of Time-Dependent Adsorption Datasets. *Water*, 15(6), 1231. <https://doi.org/10.3390/w15061231>
- [93] Bulska, E., & Pytlakowska, K. (2023). Recent developments in sample introduction systems for ICP-OES. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 199, 106623. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2023.106623>
- [94] Raza Khan, S., Sharma, B., Chawla, P. A., & Bhatia, R. (2021). Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): A Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. *Food Analytical Methods*, 14(9), 1823–1834. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02148-4>

- [95] Raza Khan, S., Sharma, B., Chawla, P. A., & Bhatia, R. (2021). Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): A Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. *Food Analytical Methods*, 14(9), 1823–1834. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02148-4>
- [96] Rahmayanti, M., Santosa, S. J., & Sutarno (2016). Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using gallic acid-modified magnetite particles synthesized via reverse co-precipitation method. *International Journal of ChemTech Research*, 9, 446–452.
- [97] Poudel, A., Adhikari, S., Asfaha, T. Y., Thomas, S., Pant, B., & Adhikari, B. (2023). Efficient extraction and analysis of precious metals with a conducting polymer modified magnetic sorbent material. *Resources, Conservation and Recycling*, 199, 107199. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107199>
- [98] Monsef Khoshhesab, Z., & Najafi, N. (2017). Magnetic solid-phase extraction to preconcentrate trace amounts of gold (III) using nickel ferrite magnetic nanoparticles. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 97(12), 1237–1252. <https://doi.org/10.1080/03067319.2017.1400024>
- [99] Lin, T.-L., & Lien, H.-L. (2013). Effective and selective recovery of precious metals by thiourea modified magnetic nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 14, 9834–9847. <https://doi.org/10.3390/ijms14059834>
- [100] Zhao B, He M, Chen B, et al (2018) Poly(1-vinylimidazole) functionalized magnetic ion imprinted polymer for fast and selective extraction of trace gold in geological, environmental and biological samples followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry detection. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 143:32–41. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.02.011>
- [101] Zeng Y, Zhu X, Xie J, Chen L (2021) Ionic liquid coated magnetic core/shell CoFe₂O₄@SiO₂ nanoparticles for the separation/analysis of trace gold in water sample. *Adv Nano Res* 10:295–312. <https://doi.org/10.12989/anr.2021.10.3.295>
- [102] Tahmasebi E, Yamini Y (2014) Polythiophene-coated Fe₃O₄ nanoparticles as a selective adsorbent for magnetic solid-phase extraction of silver(I), gold(III), copper(II) and palladium(II). *Microchimica Acta* 181:543–551. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1144-y>
- [103] Mohammadpour M, Razmi H (2022) Magnetic solid-phase extraction based on modified magnetic meso-porous silica nanospheres for pre-concentration of trace amounts of gold/silver samples in the water and plant environment before analyzing by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Porous Materials* 29:1575–1587. <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01280-8>
- [104] Serbest H, Bakırdere S, Keyf S (2022) Determination of gold at trace levels in gold plating wastewater samples by vortex-assisted amidosulfonic acid-coated magnetic nanoparticle-based solid-phase microextraction method prior to slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometric measure. *Chemical Papers* 76:3437–3445. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02089-0>

- [105] Zhang Y, Xu Q, Zhang S, et al (2013) Preparation of thiol-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles and their application for gold recovery from dilute solution. Sep Purif Technol 116:391–397. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.06.018>





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Miraç SALPAT

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans** : 2022, Düzce Üniversite, Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- Yükseklisans** : 2025, Sakarya Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı