

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

**MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU METODU İLE
VANADYUM ZENGİNLEŞTİRMESİ
VE ICP-OES İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nergiz SEVGİN

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

OCAK 2023

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

**MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU METODU İLE
VANADYUM ZENGİNLEŞTİRMESİ
VE ICP-OES İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nergiz SEVGİN

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ

OCAK 2023

Nergiz SEVGİN tarafından hazırlanan “MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU METODU İLE VANADYUM ZENGİNLEŞTİRMESİ VE ICP-OES İLE TAYİNİ” adlı tez çalışması 31.01.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ (Danışman)
	Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Can Serkan KESKİN
	Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Fatih SÖNMEZ
	Sakarya Uygulamalı Bilimler 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 EKSTRAKSİYONU METODU İLE VANADYUM ZENGİNLEŞTİRMESİ VE ICP-OES İLE TAYİNİ” 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.

(31/01/2023).

Nergiz SEVGİN



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren, bana inanan değerli danışman hocam Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca hocalığı ile anlayış ve yardımlarını esirgemeyen, beni yönlendiren Arş. Gör. Dr. Celal CANER hocama teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarına 2021-7-24-137 numaralı proje ile maddi kaynak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü’ne teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen, kendimi geliştirmem konusunda her zaman beni teşvik ederek yönlendiren, yanımda olan ve beni sevgiyle yetiştiren annem Dilber KINIK’a ve babam İsmail KINIK’a, beni her koşulda destekleyen, yaptığım işlerde arkamda duran, kendileri ile ilgilenemediğim zamanlarda bile benimle olduğunu bildiğim canım eşim Ferit SEVGİN ve minik kızım Bade SEVGİN’e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Nergiz SEVGİN



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	xxi
1. GİRİŞ	1
2. VANADYUM	5
2.1. Vanadyum Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.2. Vanadyumun İnsan Vücuduna Etkileri	7
2.3. Türkiye de Vanadyum Durumu	8
3. MANYETİK NANOPARÇACIKLAR	9
3.1. Manyetik Nanoparçacıkların Özellikleri	9
3.2. Manyetik Nanoparçacıkların Kaplama Metotları	10
3.2.1. İnorganik kaplamalar	10
3.2.1.1. Metal oksit	10
3.2.1.2. Değerli metal oksit	10
3.2.1.3. Karbon	10
3.2.1.4. Silika	11
3.2.2. Organik kaplamalar	11
3.2.2.1. Polimerler	12
3.2.2.2. Yüzey aktif maddeler	12
4. EKSTRAKSİYON METOTLARI	13
4.1. Ekstraksiyon Metotları	13
4.1.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu	13
4.1.2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (misel oluşturma tekniği)	13
4.1.3. Birlikte çöktürme	14
4.1.4. Elektrolitik biriktirme	14
4.1.5. İyon değiştirme	15
4.1.6. Uçurma	15
4.1.7. Katı faz ekstraksiyonu	15
4.1.7.1. Manyetik katı faz ekstraksiyonu	17
4.2. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonunu Etkileyen Faktörler	19
4.2.1. pH	19
4.2.2. Adsorban miktarı	19
4.2.3. Örnek hacmi	20
4.2.4. Ortak iyonlar	20
4.2.5. Elüent tipi	20

4.2.6. Adsorpsiyon süresi	21
4.2.7. Manyetik adsorbanların geri kazanılması	21
4.3. Adsorpsiyon.....	22
4.3.1. Adsorpsiyon sistemi molellemleri.....	23
4.3.1.1. Adsorpsiyon kinetik modelleri	23
4.3.1.2. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları.....	25
4.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES).....	27
4.4.1. ICP-OES Çalışma prensibi.....	27
4.4.2. ICP-OES Özellikleri.....	28
5. VANADYUM ZENGİNLEŞTİRME DENEYSEL ÇALIŞMALARI.....	31
5.1. Enstrümantasyon	31
5.2. Reaktifler ve Malzemeler	31
5.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Prosedürü	32
5.4. Sentez Aşamaları	32
5.4.1. Fe ₃ O ₄ @İgepal Co-520 sentezi	32
5.5. Adsorban Karakterizasyonu	33
5.5.1. FESEM.....	33
5.5.2. EDX.....	34
5.5.3. XRD	35
5.5.4. FT-IR.....	36
5.5.5. TGA.....	37
5.6. Optimizasyon Çalışmaları	38
5.6.1. pH.....	38
5.6.2. Adsorban miktarı.....	39
5.6.3. Temas süresi.....	40
5.6.4. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları.....	41
5.6.5. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları.....	42
5.6.6. Analitik değerler.....	44
5.6.7. Ortak iyon etkisi	44
5.6.8. Desorpsiyon.....	45
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	47
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	59

KISALTMALAR

WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
AAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi
AFS	: Atomik floresans spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
ET-AAS	: Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi
IGEPAL CO-520	: Pentaoksietilen nonilfenil eter
TEOS	: Tetraetil ortosilikat
FESEM	: Alan emisyon taramalı elektron mikroskopu
EDX	: Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
XRD	: X ışınları difraktometresi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi
TGA	: Termogavimetrik termal analiz cihazı
MNP	: Manyetik nanopartikül
PEG	: Polietilen glikol
PLA	: Poliaktit asit
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PVA	: Polivinilalkol
PAA	: Poliakrilikasit
HR-TEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopu
MRI	: Manyetik rezonans görüntüleme
GC	: Gaz kromatografisi
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LC-MS/MS	: Tandem kütle spektrometresi ile kombine sıvı kromatografisi
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopu
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
PCS	: Foton korelasyon spektroskopisi
USN	: Ultrasonik nebulizer
RSD	: Bağlı standart sapma
LOD	: Gözlenebilme limiti

LOQ	: Ölçülebilme limiti
EF	: Zenginleştirme faktör
EDXD	: Enerji dağıtıcı x-ışını kırınımı
VSM	: Titreşimli örnek manyetometrisi
XPS	: X-ray fotoelektron spektroskopis



SİMGELER

V	: Vanadyum
nm	: Nanometre
K_p	: Denge dağılım sabiti
q_e	: Denge adsorpsiyon kapasitesi
q_t	: Herhangi bir zamanda adsorpsiyon kapasitesi
k₁	: Yalancı birinci dereceden difüzyon hızı sabiti
k₂	: Yalancı ikinci dereceden difüzyon hızı sabiti
k_{id}	: Parçacık içi difüzyon hızı sabiti
c_e	: Analitin denge konsantrasyonu
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
k_f	: Freundlich sabiti
n	: Freundlich sabiti
Q_{av}	: Adsorpsiyon miktarının Avrami teorik değeri
K_{av}	: Değeri avrami sabit oranı
n_{av}	: Avrami sipariş modeli
Q_t	: t zamanında adsorbandaki adsorbat miktarı
C_t	: t zamanında sabit yatak çıkışındaki solüsyon konsantrasyonu
C_i	: Adsorbat başlangıç konsantrasyonu
K₀	: Bangham modelinin sabit oranı
Q_e	: Dengede adsorbandaki adsorbat miktarı
B_t	: Boyd sabiti
β	: Adsorpsiyon için uygun yerlerin sayısı;
α	: Başlangıç adsorpsiyon hızı



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1. V^{5+} adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri ...	42
Tablo 5.2. V^{5+} Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden denklemlerin kinetik modelleme parametreleri	43
Tablo 5.3. Analitik performans parametreleri	44
Tablo 5.4. 1 $\mu\text{g/ml}$ V^{5+} iyonu ekstraksiyonuna farklı ortak iyonların etkisi	45
Tablo 5.5. HCl ve NaOH konsantrasyonlarının V^{5+} iyonları desorpsiyon yüzdesi üzerindeki etkisi.....	46



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1. Manyetik katı faz ekstraksiyonun şematik gösterimi [2].....	18
Şekil 4.2. ICP-OES cihazının şematik gösterimi [115]	29
Şekil 5.1. Fe ₃ O ₄ @Igepal Co-520 sentezi şematik gösterimi	33
Şekil 5.2. Fe ₃ O ₄ ile Fe ₃ O ₄ @ Igepal Co-520 FESEM görüntüsü	34
Şekil 5.3. Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ @ Igepal Co-520 EDX spektrumları.....	35
Şekil 5.4. Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ @ Igepal Co-520 XRD spektrumları	36
Şekil 5.5. Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ @ Igepal Co-520 FTIR spektrumları	37
Şekil 5.6. Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ @ Igepal Co-520 TGA spektrumları.....	38
Şekil 5.7. V ⁵⁺ geri kazanım grafiğine pH etkisi (adsorban miktarı = 5 mg, V ⁵⁺ = 1000 µg/L , sıcaklık = 24 °C, temas süresi = 120 dk)	39
Şekil 5.8. V ⁵⁺ geri kazanım grafiğine adsorban miktarı etkisi (pH = 3, V ⁵⁺ derişimi = 1000 µg/L , sıcaklık = 24 °C, temas süresi = 120 dk)	40
Şekil 5.9. V ⁵⁺ geri kazanım grafiğine temas süresi etkisi (pH = 3, adsorban miktarı = 5 mg, V ⁵⁺ derişimi = 1000 µg/L , sıcaklık = 24 °C)	40
Şekil 5.10. V ⁵⁺ adsorpsiyonu langmuir izoterm grafiği (pH = 3, adsorban miktarı = 5 mg, V ⁵⁺ derişimi = 1000-100000 µg/L , sıcaklık = 24 °C, temas süresi = 120 dk)	41
Şekil 5.11. V ⁵⁺ adsorpsiyonu freundlich izoterm grafiği (pH = 3, adsorban miktarı = 5 mg, V ⁵⁺ derişimi = 1000-100000 µg/L, sıcaklık = 24 °C, temas süresi = 120 dk)	42
Şekil 5.12. V ⁵⁺ adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden hız denklemi grafiği (pH = 3, adsorban miktarı = 5 mg, V ⁵⁺ derişimi = 1000 µg/L , sıcaklık = 24 °C, temas süresi = 120 dk)	43
Şekil 5.13. V ⁵⁺ adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden hız denklemi grafiği (pH = 3, adsorban miktarı = 5 mg, V ⁵⁺ derişimi = 1000 µg/L, sıcaklık = 24 °C, temas süresi = 120 dk)	43



MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU METODU İLE VANADYUM ZENGİNLEŞTİRMESİ VE ICP-OES TAYİNİ

ÖZET

Sunulan çalışmada, ekstraksiyon yöntemlerinden biri olan manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Manyetik katı faz ekstraksiyonu için adsorban olarak yüzey aktif madde olan İgepal Co-520 ile kaplanmış Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Vanadyum tayini için sentezlenen nanoparçacıklar, FESEM, EDX, XRD, FT-IR ve TGA ile karakterize edilerek ICP-OES cihazı ile tayin edilmiştir. Çalışmada pH değeri, adsorban miktarı ve temas süresi ayarlanarak zenginleştirme için optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, yabancı iyon çalışmaları, desorpsiyon ve analitik değer çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hedef metalleri taşıyan manyetik nanoparçacıklar, harici bir manyetik alan uygulanarak sulu çözeltiden kolayca ayrılabilirdiklerinden filtrasyon veya santrifüjleme gerekli olmamaktadır. Yöntem hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleriyle uyumludur. Deneyde iç standart madde olarak indiyum çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, Fe_3O_4 nanoparçacıklar İgepal Co-520 ile kaplanarak vanadyum zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Çalışmada uygun optimum koşullar pH = 3, 5 mg adsorban miktarı ve 120 dakika temas süresi olarak bulunmuştur. Bu optimum koşullar altında V^{5+} iyonunun sulu çözeltiden geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. İzoterm çalışmalarında, V^{5+} derişim 1 mg/L ile 100 mg/L arasında değiştirilerek adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. V^{5+} adsorpsiyonu için Langmuir modelinin ($R^2 > 0,99$) Freundlich modeline göre ($R^2 < 0,87$) daha uyumlu olduğu görülmektedir. Langmuir izoterm modeli Freundlich izoterm modeline kıyasla adsorpsiyonun tek katmanlı olarak gerçekleştiğini açıklamaktadır. Buna göre çalışmada yer alan adsorpsiyonun tek katmanlı olduğu söylenebilmektedir. Yabancı birinci dereceden ve yabancı ikinci dereceden denklemlerle çalışılarak adsorpsiyon kinetik modelleri değerlendirilmiştir. Yabancı ikinci dereceden denklemin ($R^2 > 0,89$) modelleme için yabancı birinci dereceden denklemden ($R^2 < 0,56$) daha uyumlu olduğu görülmüştür. Zenginleştirme faktörü (EF), tayin limiti (LOQ) ve bağıl standart sapma değerleri (RSD) sırası ile 114, 278 $\mu\text{g/L}$, 83 $\mu\text{g/L}$ ve % 1,20 olarak hesaplanmıştır. Asidik (HCl) ve bazik (NaOH) ajanlarının, manyetik Fe_3O_4 yüzeyinde adsorbe edilmiş V^{5+} iyonlarının desorplanması üzerindeki etkisi farklı molaritelerde incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Buna göre HCl'nin 1 mol/L derişimde olduğunda maksimum geri kazanıma ulaşıldığından dolayı ileri çalışmalarda HCl derişimi 1 mol/L olarak kullanılmıştır. NaOH'in desorpsiyon ajanı olduğu durumda etkinliğinin maksimum % 87,18 geri kazanıma ulaşılmış fakat % 100 geri kazanım elde edilememiştir. Manyetik Fe_3O_4 ve V^{5+} arasındaki elektrostatik çekim, HCl derişimi arttıkça azaldığından analitin adsorban yüzeyinden kolaylıkla ayrılabilceği anlaşılmıştır.



VANADIUM PRECONCENTRATION USING MAGNETIC SOLID PHASE EXTRACTION METHOD AND DETERMINATION BY ICP-OES

SUMMARY

Analyte preconcentration is required before starting the determination of trace elements. The reason for this is that trace elements are found in different matrix environments and their concentrations are very low in natural samples. With the enrichment methods used in trace analysis, the following facilities are provided in the determination step: By increasing the trace element concentration, the determination capacity of the method is increased. Since trace elements are taken to the appropriate environment, interference from the environment is eliminated. This increases the sensitivity of the method. Since large sample quantities can be worked with, errors due to sample inhomogeneity are avoided. It becomes easy to simulate the sample matrix with standards. Because with separation, trace elements are taken into the known matrix. As a result, accuracy increases. As the disrupting matrix is replaced with the appropriate matrix, ground interferences are reduced. Selectivity increases. Many enrichment methods are used in trace element analysis. Solid phase extraction, liquid-liquid extraction, co-precipitation, cloud point extraction, ion exchange, electrolytic deposition and evaporation are some of these methods.

In the present study, the adsorption process was carried out using the magnetic solid phase extraction method, one of the extraction methods. The reason for choosing this study's solid phase extraction method is its benefits. Thanks to this method, organic solvents are used less, waste generation is less, and the solid phase can be used repeatedly, reducing the matrix effect and providing a higher enrichment factor. The reasons for choosing magnetic nanoparticles as adsorbents are that they have a large surface area because they are nano-sized, and they interact easily with the target analyte.

They provide high selectivity as their surfaces are modified as desired. In addition, magnetic nanoparticles can be easily separated in the solution environment since they can easily interact with the externally applied magnetic field, and centrifugation processes are not required. When magnetic nanoparticles are found in the bare state, they form aggregation, reducing their surface area, and this minimizes the adsorption capacity. This clumping formed by the coating process is prevented.

Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles coated with surfactant Igepal Co-520 as adsorbent for magnetic solid phase extraction was carried out. The presented studies describe the synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles coated with different ligands for magnetic solid phase extraction as adsorbents. Nanoparticles synthesized for heavy metal determination were characterized by FESEM, EDX, XRD, FT-IR, and TGA and determined by ICP-OES.

Optimum conditions for speciation and enrichment were found by adjusting pH value, adsorbent amount, and contact time. Also, adsorption isotherms and kinetics, foreign ion studies, and analytical values were carried out.

Magnetic nanoparticles (MNP) carrying the target metals are easily separated from the aqueous solution by applying an external magnetic field; therefore, filtration or centrifugation was not required. Both methods are compatible with Freundlich and Langmuir's isotherm models. Samples that carried target metals were analyzed to find the method's accuracy, and relative recoveries were found between 95 and 105%. Indium solution was used as an internal standard in all experiments. In the study, Fe_3O_4 nanoparticles were coated with Igepal Co-520 and used in vanadium speciation.

In the study, optimum conditions were found to be $\text{pH}=3$, the adsorbent amount was 5 mg magnetic nanoparticle, and the contact time was 120 minutes. Recovery of V^{5+} from aqueous solution was carried out under these optimum conditions.

In isotherm studies, the effect of V^{5+} concentration on adsorption was investigated by changing values between 1 mg/L and 100 mg/L. Langmuir model ($R^2>0.99$) seems to be more suitable for V^{5+} adsorption than the Freundlich model ($R^2<0.87$). The Langmuir isotherm model explains that the adsorption takes place in a single layer compared to the Freundlich isotherm model. According to this, it can be said that the adsorption in the study is single-layered.

Adsorption kinetic models were evaluated by working with pseudo-first-order and pseudo-second-order equations. It was seen that the pseudo-quadratic equation ($R^2>0.89$) was fitter for modeling than the pseudo-first-order equation ($R^2<0.56$).

The enrichment factor (EF), the limit of detection (LOD), and relative standard deviation (RSD), determination limit (LOQ) was calculated as 114, 278 $\mu\text{g/L}$, 83 $\mu\text{g/L}$ and 1,20%, respectively.

The effects of acidic (HCl) and basic (NaOH) media on the desorption of V^{5+} ions adsorbed on the magnetic Fe_3O_4 surface were investigated and compared at different molarities. Accordingly, since the maximum recovery was achieved when HCl was at a concentration of 1 mol/L, the HCl concentration was used as 1 mol/L in further studies. In the case of NaOH as a desorption agent, a maximum recovery of 87.18% was achieved, but 100% recovery was not achieved. Since the electrostatic attraction between magnetic Fe_3O_4 and V^{5+} decreases as the HCl concentration increases, it is understood that the analyte can be easily separated from the adsorbent surface.

1. GİRİŞ

Genellikle mg/L veya µg/L ile ifade edilen % 0,01'den daha düşük derişimlere eser derişim denir. Günümüzde bazı eser elementlerin yararlı olmalarının yanında bazılarının da oldukça zararlı olduğu bilinmektedir. Hatta bazı eser elementler vücuda alınması gerekenden fazla alındığı zaman organizmada toksik etki yapmaktadır. Toksik ya da yararlı etkileri, metal iyonlarının derişimleri, yükseltgenme basamakları ve kompleks yapıda bulunup bulunmaması gibi çeşitli faktörlere göre değışmektedir. Bu gibi nedenler eser element tayininin önemini göstermektedir. Aletli analiz yöntemlerinin her geçen gün biraz daha gelişmesiyle beraber, eser elementlerin analizlerindeki kolaylıklar ve uygulanabilirlikler artmaktadır. Bugün hemen hemen bütün eser elementlerin tayini yapılabilmektedir [1].

Eser elementlerin tayinine başlamadan önce analite önderiştirme işlemi yapılması gerekmektedir. Bunun nedeni eser elementlerin farklı matriks ortamında bulunması ve doğal numunelerde derişimlerinin çok düşük olmasıdır [2].

Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında şu kolaylıklar sağlanmış olur: Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır. Eser elementler uygun ortama alındığından ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden, örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen matriks içine alınır. Bunun sonucu doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değıştirdiği için zemin girişimleri azalır. Seçimlilik artar [1].

Eser element analizinde birçok zenginleştirme yöntemi kullanılmaktadır. Katı faz özütleme [3,4], sıvı-sıvı özütleme [5,6], birlikte çöktürme [7,8], bulutlanma noktası özütleme [9,10], iyon değıştirme [3,5], elektrolitik biriktirme [4,5] ve uçurma [8,9] gibi yöntemler bunlardan bazılarıdır. Bu yöntemlerden katı faz özütleme yöntemi bazı faydaları sebebiyle daha çok tercih edilmektedir. Bu yöntem sayesinde organik

çözücüler daha az kullanılır, atık üretimi daha az olur, katı faz tekrar tekrar kullanılabilir, matriks etkisini azaltır ve daha yüksek zenginleştirme faktörü sağlanır [11,12]. Katı faz özütleme yönteminde son zamanlarda adsorban olarak manyetik nanoparçacıklar kullanılmaya başlanmıştır. Adsorban olarak tercih edilmesinin sebepleri ise nano boyutunda olduklarından geniş yüzey alanına sahip olması, hedef analit ile kolayca etkileşime girmesi [13,14], yüzeyleri istenildiği gibi modifiye edildiği için yüksek secicilik sağlamasıdır [15,16]. Ayrıca manyetik nanoparçacıklar dışarıdan uygulanan manyetik alanla kolayca etkileşebildiği için çözelti ortamından kolayca ayrılabilmekte ve santrifüjleme işlemlerine gerek kalmamaktadır [17,18]. Manyetik nanoparçacıklar çıplak halde bulunduklarında kümelenme oluşturarak yüzey alanlarını azaltır. Bu da adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir. Kaplama işlemi ile oluşan bu kümelenmenin önüne geçilmektedir [19,20].

Zenginleştirme ve türlendirme için kullanılan teknikler ; atomik floresans spektrometresi (AFS) [21], alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) [22], elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ET-AAS) [23], indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) [24] ve indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)'dir [25]. Bunlardan alevli AAS ile birçok metalin doğrudan tayini yapılabilirken birçoğunun da yapılamamaktadır. Çünkü gözlenebilme sınırı düştükçe tayin etmek de güçleşir. Grafit fırınlı ve hidrür oluşturmali AAS cihazlarıyla alevli AAS'ye göre daha düşük gözlenebilme sınırındaki derişimlere inilebilir ancak burada da bozucu etkiler görülmektedir. Ayrıca ICP-MS (indüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) ile de daha düşük derişimlerde ölçümler yapılmaktadır ancak direkt yapılan ölçümlerde bazı hatalar ve problemler görülebilmektedir [26]. Bu nedenle bu cihazlar arasında yaygın olarak indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) kullanılmaktadır. Bu cihaz ultrasonik nebülizer ile birleştirildiğinde bazı elementler için daha düşük gözlenebilme sınırı elde edilmektedir. Cihaz ayrıca yüksek analitik performans ve çoklu element ölçümü sağlamaktadır [27].

Yapılan çalışmada manyetik nanoparçacıklar Igepal Co-520 ile başarılı şekilde kaplanmıştır. Sentezlenen nanoparçacıklar alan emisyon taramalı elektron mikroskopu (FESEM), enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX), x ışınları difraktometresi (XRD), fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) ve termogavimetrik termal analiz cihazı (TGA) ile karakterize edilerek nanoparçacığın

uygun şekilde kaplandığı ispatlanmıştır. Malzemelerin ortalama boyutu, yüzey özellikleri ve termogravimetrik davranışları incelenmiştir. Igepal Co-520 ile kaplanan nanoparçacıklar vanadyum zenginleştirilmesinde başarılı şekilde uygulanmıştır.





2. VANADYUM

Ağır metallerin yoğunluk, atom ağırlığı, atom numarası ve kimyasal özelliği bakımından bu zamana kadar birçok farklı tanımı yapılmıştır. Genel itibari ile ağır metal yoğunluğu 6 g/cm^3 'ten fazla, atom numarası 20'den büyük, yüksek atom ağırlıklı metallerdir [28]. Periyodik tablodaki bazı ağır metaller şunlardır: vanadyum (V), kobalt (Co), bakır (Cu), altın (Au), cıva (Hg), demir (Fe), mangan (Mn), kurşun (Pb), kalay (Sn), selenyum (Se), platin (Pt), nikel (Ni), krom (Cr), çinko (Zn) ve kadmiyum (Cd).

2.1. Vanadyum Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Vanadyum elementi, atom numarası 23 ve atom ağırlığı 50,9414 olan periyodik tablonun VB grubunda bulunan ısı ve aşınmaya olağandan çok dayanıklı geçiş metalidir (erime noktası 1890°C) [29,30]. 1 atm'de 3380°C ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$), ve 18.7°C 'de $6,11 \text{ g/cm}^3$ özgül ağırlığında grimsi renktedir [31]. Vanadyum, 50V (% 0,24) ve 51V (% 99,76) olmak üzere iki izotoptan oluşur [32]. Vanadyum bileşikleri, -1, 0, +2, +3, +4 ve +5 yükseltgenme basamaklarına sahiptir. Vanadyumun maksimum yükseltgenme basamağı +5 tir. Vanadyum'un elektronegatif veya elektropozitif metal olma özelliği sayesinde çok çeşitli kimyasal bileşikler elde edilir. Vanadyum metali, korozyon direnci yüksek sertlik gibi özel fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle en çok aranan nadir metallerden biridir. Yüksek çekme mukavemeti ve yüksek yorulma direnci vanadyuma çeşitli sıcaklık, basınç ve korozyon çevre koşulları altında iyi bir performans sağlar. Yerkabuğundaki vanadyum içeriği % 0,001 - % 0,015'tir [33]. Vanadyum doğada vanadyum içeren minerallerde bulunur. Ham olarak vanadyum olan neredeyse hiç mineral yoktur. Vanadyumun ana kaynakları arasında vanadyum içeren titanyum manyetit, yağ külü, kullanılmış vanadyum katalizörü, boksit ve taş kömürü vanadyum cevheri ile bazı endüstriyel atıklar yer alır [34,35]. Bunların % 75 - 85'ini vanadyum-titanyum manyetitten (VTM) çıkarılan vanadyum, oluşturur [36]. Vanadyum genellikle beş değerlikli halde bulunur ve geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde kararlıdır. Sulu çözeltilerde beş değerlikli vanadyumun en karakteristik özelliği izopoli ve heteropoli bileşiklerin oluşumudur.

Vanadyum bileşiklerinin V-O-V-O bağları oluşturma eğilimi, vanadyumun elektronegatifliğinden ve elektronik hibridizasyonundan kaynaklanmaktadır. Vanadyumun en yaygın ticari formu olan vanadyum pentoksit (V_2O_5), suda (8 g/L) çözünür ve vanadyum türleri içeren soluk sarı asidik bir çözelti verir.

Vanadyumun bilinen bazı mineralleri mika, karnotit, polisulfit, kuprodesklozit, vanadinit, hevetit ve potasyum uranil vanadattır [37]. Bunların arasında ticari vanadyum içeren cevherler potasyum uranil vanadat, saf olmayan vanadyum sülfür, vandinit ile fosfat kayası bulunur. [38]. Bu cevherler için çıkarma yöntemleri kalsiyum indirgemesi, elektrolitik arıtma, solvent ekstraksiyonu ve termal ayrışmayı içerir. Bu cevherlerden bazılarının çıkarılması vanadyum açısından zengin alaşım (örneğin, ferrovanadium) üretir [39]. Ayrıca vanadyum niobyum ve tantal minerallerinde, fosfat kayaçlarında, demir minerallerinde ve ham petrolde (1200 mg/L'e kadar) bulunmaktadır. Yer kabuğunda 135 mg/kg oranında vanadyum vardır. Vanadyum mineralinin NaCl veya Na_2CO_3 ile 850 °C'de reaksiyonu sonucunda elde edilen $NaVO_3$ bileşiği su içerisinde çözülür. Çözelti kırmızı çökelek verene kadar asitlendirilir, V_2O_5 elde edilir. V_2O_5 'in kalsiyum ile indirgenmesi ile saf V elde edilir [37].

Vanadyum +5, nispeten hafif indirgeyici maddelerle vanadyum +4'a indirgenir. Vanadyum en kararlı oksidasyon hali +4 yükseltgenme basamağı durumudur. Vanadyum +4 komplekslerinin hemen hemen tamamı vanadil iyonundan (VO^{2+}) türetilmiştir. Bu komplekslerin çoğu anyoniktir ve çok azı elektrolit değildir. Bu oksidasyon durumundaki vanadyum, ham petrolde bulunan vanadil asetilasetonat ve vanadil porfirinler gibi çok sayıda beş veya altı koordinat kompleksi oluşturur. Vanadyum +3 (örneğin, V_2O_3) tamamen baziktir. Asit içinde çözünür ve yeşil hekza-akua iyonu ($V(H_2O)_6$) +3 verir. Vanadyum +3, hidrojen salınımı ve vanadyum +4 üretimi ile yavaş yavaş suya saldıran güçlü bir indirgeyici ajandır. Vanadyumun hekza-akua iyonu vanadyum +4'a kolayca oksitlenir. [39]. V^{2+} iyonu viyole renkli, V^{3+} iyonu yeşil renkli, VO^{2+} iyonu mavi renkli, $V_4O_8^{2-}$ iyonu ise kahverengidir.

Vanadyum çoğu çelik endüstrisinde olmak üzere ,havacılık [40], hidrojen depolama cihazları [41], nükleer endüstri [42], süper iletken alaşımlar [43], sülfirik asit üretiminde, boya üretiminde seramik yapımında ve üretim alanında katalizör olarak kullanılmaktadır. 2019 yılında dünyadaki toplam vanadyum üretimi, ilk kez 100.000

tonu aştı [44]. Fakat, çok dağınık halde bulunduğu için eser bir element olarak kabul edilir [45].

Genel nüfusun vanadyuma maruz kalması ilk nedeni elektrik ve ısı üretimi sırasında petrol, kömür, ve ağır yağların yanmasıyla vanadyumun atmosfere yayılması ve solunum yoluyla vücuda alınmasıdır [46]. Buna karşılık doğal gaz da az miktarda vanadyum içerir. Sanayileşme ve kentleşmenin yüksek olduğu yerler kırsal yerlere göre vanadyuma maruz kalma oranı yüksektir.

Vanadyum ana kayanın tıpine bağlı olarak toprakta da eser miktarda bulunur. Vanadyumun en yüksek konsantrasyonuna sahip olduğu toprak türleri Tundra podzoller ve killerdir [38]. Vanadyumun toprağa en büyük salınımı, antropojenik kaynaklardan çok kayaların parçalanması ile ulaşmasıdır: süper fosfatlı gübreler (0,05-2 g/kg V) ve bazik cüruf (1-5 g/kg V) gibi [47].

İçme suyu vanadyum için önemli bir maruziyet kaynağı değildir. İçme suyu kaynaklarından alınan örneklerin çoğu tayin edilebilir limitlerin altında vanadyum içerir. Analiz edildiğinde, içme suyundaki konsantrasyon yaklaşık 20 µg/L Vdir. Genellikle 1-6 µg/L V aralığındadır [39]. Tatlı sudalardaki vanadyum kaynağı ise doğal ve antropojenik kaynaklardan gelen sızıntı suları ve atık sularıdır.

Çoğu gıda düşük konsantrasyonlarda vanadyum (<1 ng/g V) içerir [48]. Buna rağmen gıda genel nüfus için başlıca maruziyet kaynağıdır. Vanadyum için günlük gereksinim nispeten küçüktür (<10 µg/L). Gıdalardaki en yüksek vanadyum kaynakları ; karabiber, dereotu tohumu, mantar (0,05-2 µg/g), maydanoz (1,8 µg/g), kabuklu deniz ürünleri, ıspanak (0,5-0,8 µg/g) ve bazı hazır yiyeceklerdir [49]. Genel olarak, deniz ürünleri hayvansal gıdalara kıyasla daha yüksek vanadyum konsantrasyonları içerir. İçecekler, taze meyve ve sebzeler, tahıllar, karaciğer, yağlar ve sıvı yağlar daha küçük miktarlarda (<1-10 ng/g V) içerir. Yiyeceklerin işlenmesi ise vanadyum konsantrasyonlarını artırır [50]. Tütünde yüksek konsantrasyonlarda vanadyum bulunur. Tütün dumanı 1-8 mg/L V içerir [48].

2.2. Vanadyumun İnsan Vücuduna Etkileri

Vanadyum bileşiklerinin toksik etkileri maruz kalan organizmadaki doz, yol, maruz kalma süresi ve bileşiğin doğasına bağlıdır. Vanadyumun +5 yükseltgenme basamağı en toksik olan formudur [51]. Vanadyumun toksisitesi ağızdan verildiğinde düşük,

solunduğunda orta ve enjekte edildiğinde yüksektir. Bununla birlikte, şu ana kadar, vanadyumun insandaki eksikliğinden kaynaklanan olumsuz etkilere dair hiçbir kanıt yoktur.

Sıklıkla bildirilen tahriş edici semptomlar arasında hapşırma, burun akıntısı, gözyaşı ile gözlerde tahriş, boğaz ağrısı, kuru veya prodüktif öksürük ve göğüs ağrısı yer almaktadır. Ağır şekilde maruz kalan işçilerde rinit ve kronik bronşit gelişmiştir. Vanadyum, cilt ve üst solunum yollarının mukoza zarları yüksek konsantrasyonlara maruz kaldığında, temas halindeki işçilerde alerjik dermatit ve rinit gelişmesiyle zayıf hassaslaştırıcı özellikler kendini göstermiştir. Yeşil dil, vanadyum içeren toza maruz kalan çalışanların bir kısmında görülür ve maruziyetin bir göstergesidir. Vanadyum bileşiklerine maruz kalan işçilerde sistemik etkiler nadirdir. Baş ağrısı, halsizlik, bulantı, kusma ve kulak çınlaması gibi spesifik olmayan belirti ve semptomlar bildirilmiştir. Bu tür belirtiler ve semptomlar çoğunlukla aşırı yüksek toz konsantrasyonlarına maruz kalan işçilerde, akaryakıtla çalışan kazanları temizlerken ortaya çıkmıştır, ancak doz-yanıt elde etmek mümkün olmamıştır. Vanadyumun karaciğer, insan böbreği, üreme sistemi üzerindeki etkileri hakkında bir değerlendirme yapmak için veriler yetersizdir. Ayrıca vanadyuma mesleki olarak maruz kalan işçilerde istirahat ve egzersiz sırasında kalp çarpıntısı, geçici koroner yetmezlik, yüksek oranda ekstra sistol ve bradikardi bildirilmiştir. İşçilerin düşük seviyelerde vanadyum pentoksit ($0,2-0,5 \text{ mg/m}^3$) maruz kalması kan tablosunda herhangi bir patolojik değişikliğe neden olmamıştır [39].

2.3. Türkiye de Vanadyum Durumu

Ülkemizde Şırnak, Mardin-Silopi asfaltit yatakları ile Seydişehir boksitlerinde vanadyum bulunmaktadır. Asfaltit yataklarında % 0,4 V_2O_5 , küllerinde % 1,06 V_2O_5 , boksitlerde ise % 0,05-0,07 V_2O_5 değerleri elde edilmiştir. Bunların dışında Türkiye’de vanadyum yatağı bulunmamaktadır. Vanadyum maden üretimi yoktur. Mevcut kaynaklardan vanadyum üretimi araştırılmış ancak ekonomik bulunmamıştır. Ülkemizde vanadyum üretimi olmamakla birlikte tüketim artarak devam etmektedir. Esas olarak çelik alaşımların üretiminde, kimya sanayisinde katalizör olarak; cam, seramik, pigment yapımında ve vanadyum-redoks akış pillerinde büyük ölçekli enerji depolama sistemi olarak kullanılmaktadır. Ülkemiz vanadyum ihtiyacını ithalat yolu ile karşılamaktadır [52].

3. MANYETİK NANOPARÇACIKLAR

3.1. Manyetik Nanoparçacıkların Özellikleri

Nanomalzemeler yaklaşık 1-100 nm boyutunda küresel, boru şeklinde ve düzensiz şekillerde tek, kaynaşmış, kümelenmiş veya küçük parçacıkların bir araya gelmesi ile oluşmuş yapılardır [53]. Nanomalzemelerde, manyetik nanoparçacıkların (MNP) kullanımı biyouyumluluk, yüksek duyarlılık, süperparamanyetizma ve kararlılık gibi özellikleri sayesinde tercih edilmektedir [54]. Küresel şekilli manyetik nanoparçacıklar fazla miktarda üretilebilmesine rağmen kübik nanoparçacıklar yüzey- hacim oranında % 25'lik bir artış gösterebilmesi özelliği ona yüksek derecede reaktif yüzleri seçme yeteneği sağlamaktadır. Ayrıca daha yüksek reaktif alan yoğunluğu ve artan bir doygunluk manyetizasyonu sebebiyle çevresel kirlетici maddelerin ayrılıp uzaklaşmasını sağlamaktadır. Kümelenme ve işlevselleştirmedeki zorluklar ise dezavantajlarıdır. Kümelenme aktif yüzey alanını dolaylı olarak da adsorptif kapasiteyi azaltırken birikme, nanoparçacığı uygulama aşamasında etkisizleştirir. Yüzey aktif madde kullanma yüzeyi pasifleştirme ya da farklı maddelerle kaplama yaparak bu dezavantajlar azaltılabilir. Birçok çevresel ve biyomedikal uygulamada genellikle yüksek doygunlukta manyetik özelliğe sahip metaller (Fe, Co, Ni gibi) veya metal oksitlerini içeren malzemeler kullanılır. Metaller yüksek yoğunlukta manyetik özelliğe sahip olmasına rağmen, toksik ve oksidasyona duyarlı olmaları nedeniyle, demir oksit gibi oksidasyona karşı daha dirençli metal oksitlerin daha yaygın olarak tercih edilmektedir. Demir oksit manyetik nanoparçacık, çok kristalli yapıya sahiptir ve γ -Fe₂O₃ (maghemit) ve Fe₃O₄ (manyetit) formu sıklıkla kullanılır [53]. Demir oksit içeren nanomalzemeler, yüksek özgülük, spesifik yüzey alanı, iyi kütle transfer özellikleri ile kolay ve hızlı ayırma gibi önemli avantajlar sunmaktadır [55]. Ayrıca daha fazla kararlılık sağlaması ve yeniden kullanılabilirlik de diğer avantajları arasındadır.

3.2. Manyetik Nanoparçacıkların Kaplama Metotları

Manyetik nanoparçacıkların yüzeylerinde hızlı oksitlenme meydana gelerek ince oksit tabakası oluşmaktadır. Ayrıca manyetik nanoparçacıklar kümelenmeye karşı da hassastır. Oksitlenme ve kümelenmeyi önlemek ve manyetik özelliklerini muhafaza etmek için kaplama işlemi yapılması tavsiye edilmektedir.

3.2.1. İnorganik kaplamalar

3.2.1.1. Metal oksit

Manyetik nanoparçacıkların metal oksit yoluyla kaplanması, manyetik çekirdeğe göre farklı özelliklere sahip metal oksitler kullanarak ve saf metal çekirdeğin kontrollü oksidasyonu sağlanarak iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Manyetik demir oksit nanoparçacıkları için kaplama ajanı olarak kullanılan manyetik çekirdeğe göre farklı özelliklere sahip metal oksitler ; alüminyum oksit [56], titanyum oksit [57] ve zirkonyum oksittir [58]. Alüminyum kaplı manyetik demir oksit parçacıkların fosforile moleküllere karşı seçiciliği diğer metal oksitlerden titanyum ile kaplananlardan daha çoktur.

3.2.1.2. Değerli metal oksit

Altın belirli yüzey özellikleri sebebiyle biyomedikal veya kimyasal ajanlar kullanılan işlemlerde kaplama malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Değerli metallerin MNP üzerine kaplanmasıyla çekirdekleri oksidasyona karşı korumaktadır. Mikroemülsiyon [59] ve redokstransmetalasyon [60] bu amaçla kullanılan tekniklerdir.

3.2.1.3. Karbon

Karbonun metal nanoparçacıkların kaplanması için tercih edilmesinin sebebi, hafif, biyouyumlu, ucuz olmasının yanı sıra kimyasal ve termal olarak da daha kararlı olmasıdır. Karbon kabuğun istenildiği zaman oksijen veya hidrojen gazı ile inceltilebilir ya da ortadan kaldırılabilir olması da kaplama işleminde karbonu avantajlı kılmaktadır. Küçük manyetik kümeler oluşturma potansiyeli sebebiyle manyetik rezonans görüntüleme, ferroakışkan uygulamalarında ve yüksek yoğunluklu manyetik veri depolama uygulamalarında karbon kaplanmış MNP kullanımı önemi giderek artmaktadır [61]. Kimyasal buhar biriktirme, ark desarj,

titreşim lazer ayrıştırma, metal komplekslerinin pirolizi ve yanma karbon kapsüllü nanoparçacıkların hazırlanması için geliştirilen yöntemler arasındadır.

Son yıllarda karbon kaplı MNP sentezine olan ilginin artmasının diğer nedenleri ise Ni, Co ve Fe metallerinin ferromanyetik özellikleri ve amorf karbonun grafitik karbona dönüşürken emsalsiz katalizör yeteneklerinin olmasıdır.

3.2.1.4. Silika

Silika kaplı nanomalzemelerle yapılan çalışmaların ilgi görmesinin sebebi; hem çözeltideki hem de yapılar arasındaki parçacıklar benzersiz manyetik tepkileri, düşük toksititeleri, kimyasal olarak kolayca değişebilen yüzeyleri ve iç parçacıklar arası etkileşimlerin kontrolünün kolay olmasıdır. Bunun nedeni ise, silika kaplamadan oluşan manyetik mikrokürelerin kaplama kalınlığının kolay bir şekilde değişebilmesidir. Silika kaplama, çalışma pH aralığı süresince çözeltiyi anyonik hale getirir. Fizyolojik koşullarda çoğu biyomolekülün negatif yüklü oluşunu taklit etmesi sebebiyle pH aralığındaki kararlı negatif yükün 6-7 arasında olması istenir [62]. Ayrıca silika saf Fe_3O_4 oksidasyonunu önlemesi için iyi bir kaplama ajanıdır. Eğer ki pH değeri çok düşük değilse silika kaplamalar sulu ortamda yüksek kararlılığa sahiptir.

Demir oksit parçacıklarının silika ile kaplanması için iki yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden mikroemülsiyon sentezinde, çekirdek nanoparçacıklar üzerindeki silika kaplamasını kontrol etmek ve sınırlamak için misellerin ve ters misellerin kullanılmasıdır [63]. Diğer yöntem ise stöber işlemidir. Bu stöber işleminde silikanın bir sol-jel reaktifinin hidrolizi ve yoğunlaşması ile yerinde oluşmasıdır [64].

Bütünüyle gözeneksiz ve yoğun silika kaplama elde etmek zor olduğu için bazik ortamda sert koşullara maruz kaldığında bu nanoparçacıkların yüksek kararlılıklarını koruması zorlaşmaktadır.

3.2.2. Organik kaplamalar

Sentez sırasında veya sonrasında kümelenmeyi önlemek için polimerler ve yüzey aktif maddeler gibi organik ajanlar kullanılmaktadır. Sentez sırasında kaplama metodu uygulanırsa parçacık boyutu büyümesi kısıtlandırılabilir. Organik madde sentezlendikten sonra manyetik nanoparçacıklar ile kaplanması sentez sonrası kaplama metodudur. Elektrostatik veya sterik itme kullanılarak nanoparçacıklar çözelti içerisinde dağıtma ve kararlı kolloidal durum oluşturabilmektedir [65].

3.2.2.1. Polimerler

Literatürde MNP kaplaması için yaygın kullanılan polimerler; polietilen glikol (PEG), poliaktit asit (PLA), polimetilmetakrilat (PMMA), polivinilalkol (PVA), poliakrilikasit (PAA) ve alijinattır. Nişasta, jelatin, akasya sakızı, kitosan, dekstran ise yaygın olarak kullanılan doğal polimerlerdir. Manyetik nanoparçacıkları korumak için ince tabaka polimer kaplama yeterli olmamaktadır [66]. Kaplama tabakasının daha yüksek sıcaklıklarda içsel kararlılığının düşük olması ise MNP ların polimerle kaplanmasının dezavantajıdır. Bu dezavantajına rağmen itme kuvvetlerini yüzey aktif maddelerden daha çok arttırılabilir. İyi tanımlanmış malzeme kompoziti ve bunların dağılımları çeşitli alanlarda yüksek uygulama imkanı sunmaktadır [67]. Manyetik nanoparçacıklar polimerle kemisorpsiyonla makromoleküler zincirlerin parçacık yüzeyine geri döndürülemez şekilde bağlamasıyla yapılabilir. Diğer bir yöntemde ise polimerizasyon doğrudan parçacık yüzeyinden başlatılarak daha çok sayıda uca bağlı polimer zinciri elde edilerek yapılır.

3.2.2.2. Yüzey aktif maddeler

Nanoparçacıkların hava ile oksitlenmesini önlemek için organik yüzey aktif madde ile kaplanması önemlidir. Son zamanlarda, yüzey aktif madde kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıkları yapılan çalışmalar da polisiklik aromatik hidrokarbonların [68], fenolik bileşiklerin [69], klorofenollerin [70] su örneklerinden ayrılması ve biyolojik sıvılardan alınan antidepresanlar [71] için kullanılmıştır [72]. Bu çalışmalarda yüzey aktif madde kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıkları yüzeyinde oluşan miseller, analitlere karşı büyük bir adsorpsiyon eğilimi göstermiştir. Ayrıca Fe_3O_4 'ün yüzey aktif maddeler tarafından kaplanması hızlı ve basittir [73]. Bunlara ek olarak doğrudan numune çözeltisinde uygulanabilir [74].

4. EKSTRAKSİYON METOTLARI

Bir çözelti veya süspansiyon içerisindeki inorganik ya da organik maddeyi başka bir çözücü yardımı ile ayırma işlemine ekstraksiyon (özütleme) adı verilmektedir. Safılaştırma değil ayırma metodu olarak kullanılmaktadır.

4.1. Ekstraksiyon Metotları

4.1.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

Bu metodun temel prensibi, su ve organik bir çözücü gibi birbirleriyle karışmayan iki farklı çözelti arasında analitin dağılmasına dayanır. Eser element ile ilgili yapılan çalışmalarda, tayin basamağında organik faz her zaman uygun olmadığı için geri ekstraksiyon ile analit organik fazdan sulu faza alınır. Çünkü analit, yüksüz ve çözücüye uygun bir ortam içine alınmalıdır [75]. Bu tekniğin birçok avantajı vardır. Kolay ve esnek uygulama imkanı, analitin belirli çözücülerini seçme yeteneği, büyük ölçekli ayırmaya uygun olması, hızlı ekstraksiyon kinetiği bunlardan bazılarıdır. Bu teknikte kullanılan organik çözücülerin uçucu ve yanıcı olması nedeniyle çevre için tehlike oluşturması ile maliyetli olması ise bu tekniğin dezavantajlarını oluşturmaktadır.

4.1.2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (misel oluşturma tekniği)

Deneyisel şartlarda değişiklik yapıldıktan sonra bir bileşenin çözünürlüğünün azalması ile karışımda bulanık hale geldiği noktaya ‘ bulutlanma noktası’ denir [9,10]. Bulutlanma sürecinde iki farklı faz oluşmaktadır. Bu fazlardan biri yüzey aktif madde açısından zengin faz diğeri ise kritik misel konsantrasyonuna yakın fazdır. Yüzey aktif madde açısından zengin faz metal katyonlarını özütler ve faz ayrılmasından sonra oluşan sulu fazda dağılır.

Sulu çözeltide bulunan yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça yüzey gerilimi azalır ve kritik misel konsantrasyonuna yaklaştıkça en düşük seviyeye ulaşır. Yüzey aktif maddeler düşük sıcaklıklarda kristaller halinde çökerler. Sıcaklık arttıkça kristaller monomer şeklinde çözeltiye geçerek misel oluşumu başlar [76].

Bu ekstraksiyon yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları; maliyetinin düşük olması, çevre dostu olması, yüksek analit geri kazanımı sağlamasıdır. Ayrıca organik çözücü yerine su kullanılması diğer bir avantajdır.

4.1.3. Birlikte çöktürme

Ortak çöktürme, deney şartlarında çözünen maddelerin oluşan çökelek üzerinde safsızlıklar halinde toplanmaları olayına denir. Başka bir ifadeyle inorganik ve organik karakterli büyük yüzey alanına sahip çökelekler oluşturarak eser elementin bu çökelek üzerinde adsorplanması yöntemidir [77].

Düşük molariteli eser elementlerin çöktürülmesinde bu yöntem geleneksel yöntemlere göre daha çok tercih edilir. Zira çöktürücü reaktif ile eser elementin oluşturacağı çökeleğin çözünürlük çarpımı çok küçük de olsa küçük kolloidal çökelekler oluşabileceğinden tam olarak çökme gerçekleşmez. Bu yüzden birlikte çöktürme eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır [78].

Çözeltide bulunan yabancı iyonlar ana çökelek üzerinde safsızlık halinde toplanarak zenginleştirilir. Eser elementlerin bu metodla çökelek üzerinde karışık kristal oluşturma, yüzey adsorpsiyonu ve hapsedme gibi üç farklı mekanizmayla gerçekleşir. Bu tekniğin en önemli avantajı analit iyonlarının zenginleştirilmesi, matriks ortamından kolay ve hızlı ayrılabilmesidir. Buna rağmen fazla miktar çöktürücü reaktiflerden gelebilecek safsızlıklar ise dezavantajdır. Ayrıca pH sabit tutamama ve düşük ekstraksiyon seçiciliği gibi nedenler de kullanımı sınırlandırmaktadır.

4.1.4. Elektrolitik biriktirme

Elektroliz ile eser metallerin elektrot üzerinde biriktikten sonra küçük hacimler içine sıyrılarak alınması ile yapılan zenginleştirme metoduna elektrolitik biriktirme denir. Şartlar uygun hale getirilerek eser metallerin çalışma elektrodu üzerinde birikmeleri sağlanır. Daha sonra elektrot üzerinde biriken metaller ya fiziksel ve kimyasal işlemlerle çözülerek ayrılır ya da anodik sıyırma işlemi yapılarak ayrılması sağlanır. Birinci yöntemde elektrot yüzeyinde biriken elementler elementler asit yardımıyla çözülerek elektrottan ayrılır. Anodik sıyırma işleminde ise elementin biriktirildiği elektrot anot olarak bağlanarak uygun hacimdeki bir elektrolit çözeltisine daldırılır.

4.1.5. İyon değiştirme

Bu yöntemde örnek çözelti iyon değiştirici reğineden geçirilerek matriks tutmadan analit iyonaları reğinede tutunup seğimli bir ayırma sağlanır. Daha sonra reğine üzerinde tutunan eser elementler daha k hacime sahip ikinci bir faza alınarak değiştirilmiş olur. Böylelikle zelti içinde bulunan iyonların temas ettikleri katı maddenin yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla yer değiştirilmiş olur. İyon değiştirme yöntemi kullanılırken analitin iyon değiştirme kapasitesi yüksek olmalı, iyon değiştirme hızlı geręekleřmeli, dengeye çabuk ulaşmalı, iyon değiştirici analit için seçimlilik göstermeli, reğine inert özellik göstermeli, su ile şişme yapmamaları ve ısı ile bozulmamalarıdır [79].

4.1.6. Uçurma

Kullanılan en eski ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinden biri olan uçurma yöntemi uçuculuğu çok yüksek olan bazı eser elementler için kullanılır. Bu yöntemin başarılı olması için matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının yüksek olması gerekir. Yöntem uygulanırken eser element matriksten uçurularak ya da matriks eser elementten uçurularak geręekleřtirilir [76].

4.1.7. Katı faz ekstraksiyonu

Bir katı faz üzerinde uygun bir formda dönüştürülen analitlerin adsorpsiyonu sonrasında uygun elüsyon çözeltisi ile katı faz üzerinden desorpsiyonu şeklindeki zenginleştirme yöntemine katı faz ekstraksiyonu denir. Bu metodun sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna göre daha çok kullanılması sebebini kısa zaman ve daha az kimyasal kullanılmasıdır. Ayrıca az miktarda ztleyci malzeme ile daha yüksek geri kazanım ve zenginleştirme faktörü elde edilebilemesi ile daha az maliyetli olması diğer avantajları arasındadır [4].

Bu yöntem pratik ve etkili bir ekstraksiyon yöntemi olarak analitik cihazlar ile doğrudan ölçülemeyen analitlerin önderiştirme işlemleri için uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Katı fazın yüzeyine analitin fizikokimyasal olarak sorpsiyonu yüzey olarak absorpsiyon ve yığın olarak absorpsiyon olmak üzere iki şekilde geręekleřen denge dışı bir ekstraksiyon işlemidir [80]. Maddelerin birbirinden ayrılması, adsorban maddedeki etkin gruplar ile analizi yapılacak maddenin molekülleri ile etkileşimine bağlıdır. Analizi yapılacak madde molekülleri adsorban maddedeki etkin gruba hidrojen, iyonik ve Van der Waals bağları ile bağlanarak

analit iyonlarının matrikste girişim yapabilecek istenmeyen bileşenlerinden ayrılması sağlanır [81].

Katı faz özütleme yöntemi beş basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklar; örneğin ön işlemde geçirilmesi, kolonun şartlandırılması, örneğin verilmesi, kolonun yıkanması ve analitin ayrıştırılması şeklindedir. Yöntemin etkinliğini arttırmak için numune filtrasyonu ve pH ayarlanması gibi ön işlemler yapılmaktadır. Analitlerin sorbent tarafından tutulması pH ayarlanması ile arttırılabilir. Kolon koşullandırılması yapılarak da emici yüzeyde bulunabilecek kirlilikler, uygun çözücülerin kolonda akıtılmasıyla uzaklaştırılabilmektedir. Bu koşullandırma aşamasıyla sorbentin aktive edilip hazırlanması da gerçekleştirilmiş olur. Numune verme işlemi analitlerin yeterli ve sabit bir akış hızında tutulması sağlayacak şekilde yapılmalıdır. Girişim yapan iyonlar yıkama işlemiyle uzaklaştırılırken analitin kolon içinde kayba uğramadan tutulması sağlanmalıdır. [82].

Katı faz özütleme yönteminde en iyi nicel sonuç için analiz edilecek maddeye uygun adsorban ve çözücü seçilmelidir. Katı faz olarak genellikle adsorplama kapasitesi yüksek, ucuz, kolay bulunabilen, özel olarak sentezlenmiş ve doğal adsorbanlar kullanılmaktadır. Adsorbanlar organik ve inorganik olarak sınıflandırılabilir. Organik adsorban olarak doğal ve sentetik polimerler, inorganik adsorban olarak silikajel gibi anorganik asitler örnek olarak verilebilir. Adsorpsiyon olaylarında ayrıca adsorplanan maddenin polaritesi, elektriksel yükü, iyon ve molekül çapları, kullanılan çözücünün özelliği ile adsorban ve çözücü arasındaki etkileşimler de önemlidir.

Katı faz ekstraksiyon yöntemi çalkalama (batch) tekniği ve kolon tekniği olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir.

Bu tekniklerden batch tekniğinde içinde analit bulunan çözeltiye adsorban eklenerek ultrasonik ya da mekanik olarak karıştırma yapılır. Katı faz tutunduktan sonra filtrasyon ile ayırma yapılır. Katı madde üzerinde tutunan eser elementler süzüntü de kalan miktarına bakılarak ya da uygun çözücü ile desorbe edilerek belirlenebilir. Nötron aktivasyonu, AES ve X ışınları difraksiyonu gibi yöntemlerle süzme sonrası katıda tutunan analitlerin analizleri yapılabilir. Bu tekniğin eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılabilmesi için dağılma katsayısının çok büyük olması gerekir.

Kolon tekniğinde ise 0,5-1 cm çapında, 10-15 cm uzunluğunda üstü huni şeklinde musluklu mini kolonlara eser metalleri tutacak olan adsorban doldurulur. Örnek çözelti kolondan geçirilmeden önce kolon şartlandırmak için yaklaşık 3-5 ml örnek çözücüsünün özelliklerine benzer bir çözelti kolondan geçirilir. Daha sonra örnek çözelti kolondan geçirilerek eser elementlerin kolonda tutunması sağlanır. Ön işlemler için eser element içeren çözeltiye pH ayarlanması, uygun ligandın eklenmesi yapıldıktan sonra bu çözelti kolondan geçirilerek metal iyonlarının adsorban üzerinde tutunması sağlanır. Analit iyonları elüentten geçirilerek daha küçük hacime alındıktan sonra analitin molaritesi tayin edilir. Kolon tekniği çalkalama tekniğine göre daha fazla tercih edilmektedir.

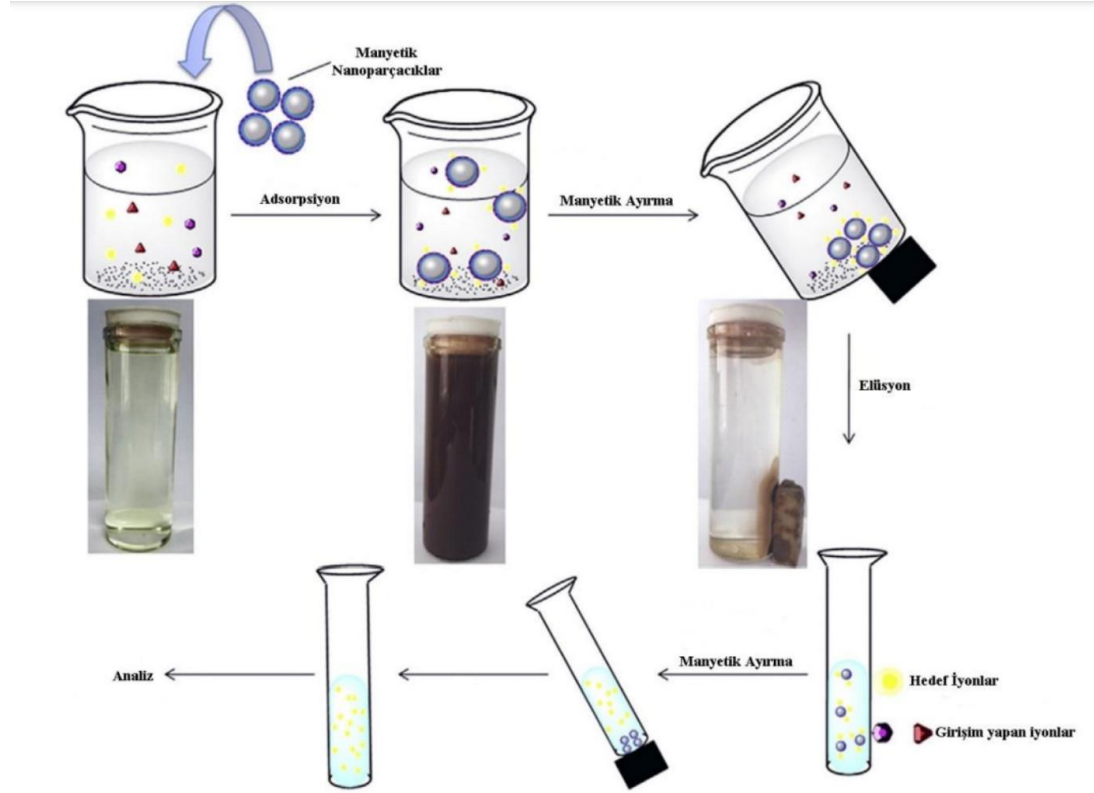
Katı faz ekstraksiyon yöntemi analitik, biyokimya, biyoanaliz, çevre, gıda, toksikoloji, kozmetik gibi birçok yaygın kullanım alanına sahip bir yöntemdir [83].

4.1.7.1. Manyetik katı faz ekstraksiyonu

Bir numune matrisinde seçici bağlanma bölgelerine sahip dağılabilen moleküllerle işlevselleştirilebildikleri için manyetik nanopartiküller, herhangi bir spesifik molekülü hedefleyebilmektedir [15,16]. Sahip olduğu manyetik özellikler manyetik nanopartiküllere filtrasyon ya da santrifüjleme olmaksızın harici bir manyetik alan uygulanarak sulu bir çözeltiden kolayca ayrılmasını sağlar [17,18]. Ayrıca geniş yüzey alanlarından dolayı manyetik nanopartiküller hedef analitler için genel olarak yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir [13,14]. Bütün bu kendilerine özgü özellikleri sayesinde son yıllarda katı faz ekstraksiyon çalışmalarında tercih edilmişlerdir [84,85].

Geleneksel manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi üç ana adımdan oluşmaktadır. Birinci adım olan adsorpsiyon basamağında, manyetik nanopartiküller numune çözeltisine analitleri adsorbe etmek için eklenir. Uygun karışım ve süresi ile nanopartiküller dağıtılarak adsorpsiyon dengesine ulaşılır. Böylece analitler ile nanopartiküller yeterince etkileşime girer. İkinci basamak olan ayırma adımında mıknatıs yardımıyla manyetik nanopartiküller numune çözeltisinden ayrılır. Ayırma işlemi adsorpsiyon sonrası yapıldığı gibi desorpsiyon sonrasında da uygulanabilir. Ayırma işleminin desorpsiyon sonrası yapılmasındaki amaç analiti nanopartiküllerin yüzeyinden elüent fazına almaktır. Üçüncü adım olan desorpsiyon adımında ise kullanılan analitik cihaza uygun bir elüent tercih edilerek analitlerin manyetik

nanopartiküller üzerinde ayrılması sağlanır. Elüent olarak genellikle inorganik analitler için asidik çözeltiler, organik analit için organik çözücüler kullanılır [86]. Manyetik katı faz ekstraksiyonun şematik gösterimi Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Manyetik katı faz ekstraksiyonun şematik gösterimi [2]

Manyetik nanoparçacıkların katı faz ekstraksiyonunda birçok avantajı vardır. Manyetik katı faz ekstraksiyonu kolon gibi materyaller gerektirmediği için katı faz mikroemülsiyonuna göre sorbent malzemelerin yerleştirilmesi, değiştirilmesi ve desorpsiyonuyla ilgili güçlükleri ortadan kaldırır [19]. Yüksek geri basınç ve dolgu yatağının tıkanması gibi güçlükler nanopartiküller kolona serbest malzemesi olarak pakatlandığında karşılaşılabilecek sorunlardır. Manyetik nanoparçacıkların ekstraksiyon sonrası basit mıknatıslanma ile sulu çözeltiden tamamen ayrılmasıyla kolona paketlenmesine gerek kalmamaktadır [20]. Ayrıca manyetik nanopartiküllerin kolayca basit bir mıknatıslanma ile çözeltiden ayrılması çözücü tüketimini ve yapılan işlemin süresini azaltmaktadır. Manyetik nanopartiküllerin fonksiyonlandırma esnekliği, geniş yüzey alanı/hacim oranı, bol adsorpsiyon alanları, geri dönüştürülebilir ve yeniden kullanılabilir olması, çevre dostu ve düşük maliyetli olması diğer avantajları arasındadır [13,25].

4.2. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonunu Etkileyen Faktörler

Ağır metallerin sulu çözeltiden adsorpsiyonu ve geri kazanımda yüksek verimlilik elde etmek, optimizasyon ve yüksek verimlilik elde etmek için önem arz etmektedir. Bu yüzden manyetik katı faz ekstraksiyonuna etki eden etmenlerin neler olduğu ve nasıl etki ettiği bilinmesi gerekir. pH , adsorban miktarı, örnek hacmi, otak iyonlar, elüent tipi, adsorpsiyon süresi, manyetik adsorbanların geri kazanımı manyetik katı faz ekstraksiyonuna etki eden etmenlerdir.

4.2.1. pH

Literatür incelendiğinde yapılan çalışma örneklerinin birinde, çözelti pH ının bir fonksiyonu olarak politiofen ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllere Cu^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , Au^{3+} özütlemesinin etkisi incelenmiştir [87]. Maksimum adsorpsiyon etkinliği Pd^{2+} için pH = 3 ve Au^{3+} için pH = 2 sonucu bulunmuştur. Ag^+ ile Cu^{2+} için ekstraksiyon verimliliği pH = 2'den pH = 4 çıkarıldığında artmış, maksimum değere ise pH = 4'te ulaşılmıştır. pH değeri pH = 4'ten yukarı doğru çıktığında ise verim azalmıştır. Adsorbanın yüzeyinde hedef metal iyonlarının hidroksit türlerinin oluşumu ve çökmesi daha yüksek pH değerlerindeki ekstraksiyon verimliliğinin azalmasının nedeni olarak açıklanabilir. Adsorbanın yüzey protonasyonundan ve aktif bölgelerin hedef metal iyonları yerine protonlar tarafından işgal edilmesi ise kuvvetli asidik çözeltelerde ekstraksiyon verimliliğindeki azalmanın olası nedeni olarak bildirilmiştir. Daha sonra yapılan deneylerde daha iyi ekstraksiyon verimliliği elde etmek için pH = 4'de çalışılan tüm metal iyonları kapsanacak şekilde çalışmalar yapılmıştır. Sonuç olarak manyetik katı faz ekstraksiyonunda çözelti pH'ı önemli rol oynamaktadır.

4.2.2. Adsorban miktarı

Adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olabilmesi için manyetik nanoparçacıkların küçük miktarda kullanılması gerekmektedir. Adsorban miktarı ile ilgili yapılan bir çalışmada, adsorban miktarını değiştirerek Pd iyonlarını ayırmak için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır [88]. Pridin ile işlevselleştirilmiş manyetik nanopartiküller 5-30 mg arasında değerler eklenerek çalışılmış, bu nanoparçacıkların miktarının artmasının analitlerin erişilebilir sahaları ve yüzey alanını arttırarak ekstraksiyonun verimliliğinin arttırdığı gözlenmiştir. Yalnızca 15 mg pridin ile işlevselleştirilmiş manyetik nanopartikül kullanılarak Pd iyonlarının nicel ekstraksiyonu

gerçekleştirilirken adsorban miktarının daha yüksek olması ekstraksiyon verimliliği üzerinde önemli etkisi olmadığı gözlenmiştir.

4.2.3. Örnek hacmi

Yapılan bir çalışmada Cu^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , Au^{3+} iyonları 40-200 ml hacimleri arasında değişen numune hacminin ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisi incelenmiştir [87]. Yapılan çalışma sonucunda ekstraksiyon verimliliğinde numune hacmi 100 ml'ye kadar çıkarıldığında belirgin değişme olamamış ama numune hacmi artmaya devam ettiğinde verimlilikte azalma meydana gelmiştir. Hacim artışı adsorbanın yüzey üzerine daha zor taşınmasına sebep olduğundan en iyi hacim değerinin 100 ml olduğu anlaşılmıştır. Hedef analitin birim hacim başına düşük adsorban miktarıyla eşleşmesi ise bu durumun nedenidir.

4.2.4. Ortak iyonlar

Literatür incelendiğinde çalışmaların birinde Au, Pd, Pt, Ag iyonları için Zn^{2+} ortamdayken ve ortamda yokken üçüncü nesil dendrimerler (MNP-G3) tarafından modifiye edilen manyetik nanopartiküllerin verimliliğine bakılmıştır [89]. Adsorpsiyon verimliliği Zn^{2+} ortamdayken Pt^{4+} ve Au^{3+} için hemen hemen % 80-90'dan % 50'ye, Pd^{2+} için % 65'ten % 45'e, Ag^+ için % 60'dan % 40'a azaldığı görülmüştür. Zn^{2+} 'nin adsorpsiyon afinitesinin kıymetli metallerden daha kuvvetli olması nedeniyle nanoparçacığın Zn^{2+} için adsorpsiyon verimliliğinin çözeltideki değerli metal iyonlarıyla bir arada bulunmasından etkilenmediği görülmüştür.

4.2.5. Elüent tipi

Büyük ölçüde adsorpsiyonlanmış metal iyonlarının adsorbanların yapısına zarar vermeden desorpsiyonu, manyetik adsorbanların yenilenmesi ve yeniden kullanılmasını sağlar. HCl, HNO_3 , tiyosülfat ve tiyoüre gibi çeşitli desorbe edici reaktifler literatürde bildirilen reaktiflerdir [90].

Literatür incelendiğinde yapılan çalışmaların birinde politiofen ile modifiye edilmiş manyetik nanopartiküller üzerindeki değerli metaller adsorbe edilmiştir. 1 mol/L tiyoüre çözeltisinin Au ve Ag, 0,01 molar HNO_3 çözeltisinin Pd, 1 mol/L tiyoüre veya 0,01 mol/L HNO_3 çözeltilerinin her ikisinin ise Cu desorbe etmek için uygun olduğu anlaşılmıştır [87]. 0,01 mol/L HNO_3 ve 1 mol/L tiyoüre kullanılarak tüm metaller ayrıştırılabildiği için deneylerin diğer kısımlarında da bu çözelti molariteleri kullanılmıştır. Numune çözeltisi asitliği, adsorbanın elektron verici atomlarının

protonasyonunu ve çözeltideki hedef metal iyonlarının kimyasını etkilemiştir. Adsorpsiyona bu şekilde etki ederek hedef metal iyonlarının ekstraksiyonunda önemli rol aldığı anlaşılmıştır.

4.2.6. Adsorpsiyon süresi

Adsorpsiyon dengesine ulaşmak için ihtiyaç olan süre çeşitli etmenlere bağlıdır. Metal iyonları ve bunların başlangıç molaritesi, adsorban türü, parçacık boyutu, çözelti pH' ısı, sıcaklık vb. parametreler bu etmenlere örnektir. Çalışmaların çoğunda denge ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine yaklaşık olarak 60 dk sonra ulaşılmıştır [91,92]. Bu sayede manyetik adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon hızlı kinetikle karakterize olmuştur. Fakat buna rağmen 12-24 saatte yapılan çalışmalar da mevcuttur [93].

Bir örnek çalışmada, Ag^{+} 'in modifiye edilmiş manyetik nanokompozit tarafından adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, 1 ila 8 dakika arasındaki ultrason uygulama süreleri dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir [94]. Bu çalışmaya göre 3 dk içinde Ag^{+} 'in adsorpsiyonunun gerçekleştiği ve 3 dk içinde uygun bir elüentle nicel olarak desorpsiyonun gerçekleştiği görülmüştür. Sorbent, modifiye nanokompozitin süperparamanyetik özelliği sayesinde 2 dakikadan daha kısa bir sürede geleneksel filtreleme veya santrifüjleme yerine mıknatısla numune çözeltiden hızla ayrılması sağlanmıştır.

4.2.7. Manyetik adsorbanların geri kazanılması

Ağır metallerin ayırma işlemlerinde manyetik adsorbanların ortamdan çıkarılarak yapılarına zarar vermeden tekrardan üretilip, sonrasında geri dönüştürülerek yeniden kullanılmaları önemlidir. Geleneksel adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri genellikle harici tekdüze bir manyetik alan kullanılarak bir kolonda hareketsizleştirilmesi sonrasında akışkan fazın beslenme kolonuyla veya rejenerasyon çözeltilerinin sabit yataklı kolon içerisinden akıtılmasıyla yapılmaktadır. Manyetik adsorbanlar kullanılarak akış enjeksiyon analizi ve sıralı enjeksiyon analizi gibi çevrimiçi kolon ekstraksiyon analiz teknikleri hızlı, yinelenebilir ve güvenilir sonuçlar elde etmek amacıyla uygulanmıştır. Sabit kolon düzenlemeleri, sıvı akışının neden olduğu yüksek basınç azalışı sebebiyle bir adsorban olarak manyetik nanopartikül içeren işlemler için uygun değildir. Akışkanlaştırılmış yataklar veya katıların sıvı içerisinde süspanse edilmesini sağlayan seri iç karıştırılmalı tanklar bu nedenle

kullanılmaktadır. Süperparamanyetik özellikleri sayesinde nano ölçekli manyetik nanopartiküller güçlü şekilde etkileşirler [95].

4.3. Adsorpsiyon

Gaz, buhar, çözünmüş maddelerin ve sıvı moleküllerinin bir katı yüzeyine tutunmasına ya da molarite değişimine adsorpsiyon denilmektedir. Maddeyi tutan yüzeye adsorplayıcı veya adsorbent, yüzeyde tutunan maddeye ise adsorplanan veya adsorban adı verilmektedir. Yüzeye tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına ise desorpsiyon denilmektedir [96,97]. Adsorpsiyon tekniğinin elde edilen çözelti ve adsorban için yüksek saflık sunması, adsorbanın tekrardan kullanılabilmesi ve belirli koşullara uyumunun kolay olması bu tekniğin avantajlarıdır. Ayrıca düşük verimlilik, çalışma şartlarının duyarlılığı, atık bertarafının zorluğu ve işletme maliyetinin yüksek olması gibi bu tekniği sınırlayacak dezavantajları da yoktur. Bu nedenle ağır metal adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalara son yıllarda giderek ilgi artmıştır.

Çoklu metal çözeltilerde ayırmanın seçiciliği ile metal iyonun sorbentin bağlanma bölgelerine ilgisi genel olarak Pearson' un sert ve yumuşak asit-baz teorisi ile ifade edilmektedir [97]. Fe^{3+} , U^{6+} , V^{4+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} vb. sert asitler sert bazlara; Cd^{2+} , Ag^{+} , Au^{3+} , Hg^{2+} vb. yumuşak asitler yumuşak bazlara bağlanmayı seçmektedir. Çok sayıda sert ve yumuşak metal ara bağlanma özelliğine sahip olup çoğunlukla kararlılık sabitleri için Irving-Williams serisi $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$ şeklinde gruplandırılmaktadır. Alijnatların metaller için afinitesi bu yüzden $\text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ şeklinde sıralanır [98]. Başka bir yönden kitosan üzerindeki metal ayrımlarının seçiciliği, farklı elektron verici atomlara sahip çeşitli bağlanma grupları nedeniyle metalin iyonik boyutu ya da seçiciliği açısından mantıksal bir sıralama oluşturmaz [99]. Bu yüzden sorpsiyon sonuçlarının tahmin edilmesini sağlayan tek bir teori olmadığından sorpsiyon özellikleri deneysel verilere dayanmaktadır.

Arayüz tabakasının oluşumundan sorumlu kuvvetlerin doğasına göre fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tip adsorpsiyon tanımlanmıştır. Fiziksel adsorpsiyonda kinetik hızlı ve sıcaklıktan bağımsız, desorpsiyonu kolay, proses sıcaklığı adsorbantın kaynama sıcaklığına kıyasla nispeten düşük, bağlanma türü Van der Walls etkileşimi, mekanizması ise difüzyondur. Kimyasal adsorpsiyon da ise kinetik

cok yavaş, desorpsiyonu zor, proses sıcaklığı adsorbatın kaynama sıcaklığından daha yüksek, bağlanma türü kimyasal bağ, mekanizması ise küçülen çekirdektir [100,101].

4.3.1. Adsorpsiyon sistemi molellemeleri

4.3.1.1. Adsorpsiyon kinetik modelleri

Sorpsiyon reaksiyonlarının mekanizmasını saptamak ve reaksiyon adımlarını anlamak adına sorpsiyon kinetiği üzerinde yapılan çalışmalar önemli bilgiler sağlamaktadır. Kimyasal reaksiyondaki hız kontrol kademeleri yöneten faktörler ile çözünen madde alım oranlarını kinetik araştırmalar belirlemektedir. Ayrıca kullanılan maddelerin kontrolünde ve optimizasyonunda bu bilgilerin kullanılması yararlıdır.

Adsorpsiyon sürecini yöneten mekanizmayı kinetik hesaplamalar tanımlayabilmektedir. Ayrıca metal iyonlarının adsorbanlar ya da katı faz üzerine adsorpsiyonunu da izah etmektedir. Metal adsorpsiyon işlemlerini incelemek için bir kaç kinetik model kullanılmaktadır. Bunlar; yalancı birinci derece kinetik model (denklem 4.1), yalancı ikinci derece kinetik model (denklem 4.2), parçacık içi difüzyon kinetik model (denklem 4.3), avrami kinetik modeli (denklem 4.4), bangham kinetik model (denklem 4.5), boyd kinetik model (denklem 4.6), elovich (denklem 4.7) kinetik modelleridir [102,103,104,105,106].

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

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

$$q_t = k_{id} . t^{0.5} \quad (4.3)$$

Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon denklemlerinde yer alan q_e değeri dengede (mg/ L) metal iyonları miktarı ve q_t değeri ise herhangi bir zamanda (t) birim adsorban başına adsorblanan metal iyonlarının miktarıdır. Birinci dereceden denklemdeki hız sabitini k_1 , ikinci dereceden denklemdeki hız sabitini k_2 ve parçacık hızı difüzyon hız sabitini k_{id} değerleri oluşturmaktadır.

$$\ln (-\ln (1 - Q_t)) = \ln (K_{av}) + n_{av} \ln (t) \quad (4.4)$$

Avrami denkleminde yer alan Q_{av} değeri adsorpsiyon miktarının Avrami teorik değeri (mg/g), K_{av} değeri avrami sabit oranı, t temas süresi (dk), n_{av} değeri Avrami sipariş modeli ve Q_t değeri ise t zamanında adsorbandaki adsorbat miktarı (mg/g) dır.

$$\log \left(\log \left(\frac{C_t}{C_i} \right) - Q_t m \right) = \log K_0 + Q_t \log(t) \quad (4.5)$$

Bangham denkleminde yer alan C_t değeri t zamanında sabit yatak çıkışındaki solüsyon konsantrasyonu; C_i değeri adsorbat başlangıç konsantrasyonu (mg/L); Q_t değeri t anında adsorbentteki adsorbat miktarı (mg/g); m : 1 L adsorbattaki adsorbanın kütlesi (g/L); K_0 değeri Bangham modelinin sabit oranı ve t ise temas süresi (dk)dir.

$$B_t = -0.4977 - \ln \left(1 - \frac{Q_t}{Q_e} \right) \quad (4.6)$$

Boyd denkleminde yer alan B_t değeri Boyd sabiti; Q_t değeri t anında adsorbentteki adsorbat miktarı (mg/g) ve Q_e değeri ise dengede adsorbandaki adsorbat miktarı (mg/g)dir.

$$Q_t = \beta \ln (\alpha \beta) - \ln (t) \quad (4.7)$$

Elovich denklemindeki Q_t değeri t anında adsorbentteki adsorbat miktarı (mg/g); β değeri adsorpsiyon için uygun yerlerin sayısı; α değeri başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dak) ve t : temas süresini (dk) belirtmektedir.

Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller için adsorpsiyon işlemi üç ana faktörü içerir. Bunlar dış film difüzyonu, parçacık içi difüzyonu ve etkileşim basamaklarıdır. Eğer istenirse adsorpsiyon reaksiyonlarından biri kinetik olarak sınırlandırılıp işlem için hız kontrol basamağı olarak hizmet etmesi sağlanır. Bihassa dış film difüzyonu engel olduğu zaman reaksiyon kinetiği karıştırarak veya

çalkalamayla geşiltirilebilir. Bu, etkileşim adımı ya da parçacık içi difüzyonu adsorpsiyon oranını denetleyen ana faktör olarak bırakır. Yalancı birinci dereceden modelde kinetik parametreler $\ln (q_e - q_t)$ ile t arasındaki doğrusal grafikte, yalancı ikinci dereceden modelde ise (t/q_t) ile t arasındaki doğrusal grafikte belirlenir. Her modelin uygunluğunun denetlenmesi düz çizgilerin uygun olması ile belirlenmektedir. Hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi q_e 'nin deneysel q_e değeri ile uyumlu olması ise dikkat edilmesi gereken diğer bir mühim noktadır.

Yapılan bir çalışmada adsorbanın pH =5'de tiolle modifiye edilmiş $Fe_3O_4@SiO_2$ üzerinde altın adsorpsiyonun kinetik izotermi 20 mg/L Au özeltisi ile gerçekleştirilmiştir [107]. Yalancı ikinci derece model manyetik adsorban üzerindeki altın adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılmıştır. Buna göre 0,993'ün üzerinde R^2 değerine sahip olan adsorpsiyon verilerinin modele uygun olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca kinetik analize bağlı hız sınırlama basamağının, Au^{3+} ile adsorban yüzey tiyol grubu arasında elektron değişimi ya da paylaşımıyla kimyasal adsorpsiyon olabileceği açıklanarak sert-yumuşak asit-baz teoremi ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır.

4.3.1.2. Adsorpsiyon izoterm alışmaları

Etkili adsorpsiyon sistemleri için yeni adsorbanlar bulmak amacıyla, adsorpsiyon parametrelerinin verimli ve güvenilir bir şekilde tahmin edilmesi ve farklı adsorpsiyon sistemlerinde veya deneysel koşullarda adsorpsiyon davranışının kantitatif karşılaştırması için optimum adsorpsiyon denge korelasyonlarının oluşturulması gereklidir. Genellikle adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan denge ilişkileri, adsorpsiyon mekanizmalarının yollarını optimize etmek, yüzey özelliklerini açıklamak ve verimli adsorpsiyon sistemleri tasarlamak için çok önemlidir. Bir adsorpsiyon izotermi, bir maddenin gözenekli bir sulu ortamdan veya sulu bir ortamdan katı bir faza sabit bir sıcaklık ve pH değerinde tutulmasını, salınmasını veya hareketliliğini kontrol eden bir olguyu tanımlayan bir eğridir. Adsorpsiyon dengesi, adsorbanın, adsorbat konsantrasyonu ile arayüz arasında dinamik bir dengeye ulaşılana kadar bir süre boyunca adsorbat veya hedef analitleri içeren bir çözelti ile temas halinde olmasına izin verilerek sağlanır. Günümüze kadar birçok izoterm modeli rapor edilmiştir. Bunlar Langmuir, Freundlich, Bohart Adams, Brunauer Emmett Teller (BET), Dubinin Radushkevich, Flory Huggins, Frenkel-Halsey-Hill, Khan, Koble Corrigan, MacMillan-Teller, Radke Prausnitz, Redlich

Peterson, Sips, Temkin, Toth, Wolborska, Yoon Nelson, Harkin Jura, Halsey, Elovich-Larionov izoterm modelleridir [108]. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri bu modeller arasında metallerin manyetik adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon davranışını saptamak için geniş çapta uygulanmıştır.

Langmuir izotermi, homojen bir adsorpsiyon yüzeyi üzerinde adsorbatın tek bir katmanla kaplandığını farz edilmektedir [109]. Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm modelinin matematiksel ifadesi aşağıda gösterilmiştir (Denklem 4.8).

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_1} \cdot \frac{1}{q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (4.8)$$

Bu denklemde yer alan c_e değeri çözeltideki analitin denge konsantrasyonu (mg/L), q_e değeri sorbent üzerinde bulunan adsorbe edilmiş analit miktarı(mg/g), k_1 değeri adsorpsiyonun serbest enerjisiyle ilgili sabit (L/mg) ve q_m değeri ise maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g).

Fredundlich izotermi, çok katmanlı adsorbsiyon ve adsorpsiyon bölgelerinin üstel dağılımını varsaymaktadır. Doğrusallaştırılmış Freundlich izoterm modelinin matematiksel ifadesi aşağıda gösterilmiştir (Denklem 4.9).

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \cdot \ln c_e \quad (4.9)$$

Bu denklemde yer alan k_f değeri (mg/g(L/mg)^{1/n}) ve n Freundlich sabitleri, c_e değeri çözeltideki denge analit iyon derişimidir (mg/L). Analitin sorbentler üzerindeki adsorpsiyonu için doğrusal Freundlich grafiği $\ln q_e$ karşı $\ln c_e$,Langmuir grafiği ise c_e/q_e 'ye karşı c_e grafiği çizilerek elde edilmektedir.

Literatür incelediğinde yapılan çalışmanın birinde, tiol ile fonksiyonelleştirilmiş Fe₃O₄/SiO₂ (Fe₃O₄/SiO₂-SH) 'nin adsorpsiyon Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak incelenmiştir [110,111]. Langmuir izoterm denkleminde göre, c_e/q_e 'nin c_e 'ye karşı çizimi düz bir çizgiye sahip olduğundan, grafiğin doğrusal uyumu yüksek bir korelasyon katsayısı ($R^2= 0,9998$) verir. Ayrıca, hesaplanan 43,7 mg/g q_m değeri, deneysel değer olan 44 mg/g ile tutarlıdır. yüksek korelasyon katsayısı elde edilmesi sonucunda, Langmuir modelinin Au³⁺'un adsorban üzerindeki adsorpsiyon davranışını iyi tanımlayabildiği sonucuna

ulaşılmıştır. Freundlich denklemi Au^{3+} 'ün Fe_3O_4/SiO_2-SH üzerindeki adsorpsiyonunu açıklamak için elverişli bulunmamıştır. Bunun nedeni çok düşük R^2 (0,236) ve n (40,6) değerleridir. Ayrıca Temkin ve D-R izoterm modelleri de Au^{3+} 'ün Fe_3O_4/SiO_2-SH üzerindeki adsorpsiyonunu açıklamak için uygulanmıştır. Durum böyle iken adsorpsiyon verilerinin doğrusal uyumu her iki modele göre kötü korelasyon katsayıları verdiği için Au^{3+} 'ün Fe_3O_4/SiO_2-SH üzerinde adsorbe olmasının D-R ve Temkin izoterm modeliyle uyumlu olmadığı görülmüştür. Sonuç olarak Au^{3+} 'ün Fe_3O_4/SiO_2-SH üzerine adsorpsiyonunda asetat anyonlarının Au^{3+} kompleks anyonlarını içeren adsorpsiyonunda önemli rol oynadığı ve adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izoterm modelini izlediği anlaşılmıştır.

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

İndüktif olarak birleştirilmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), çeşitli numune matrislerindeki çeşitli metallerin belirlenmesi için kullanılan yararlı bir araçtır. Bu tekniğinde sıvı numuneler, çeşitli nebulizörler veya numune dağıtım sistemleri yoluyla radyofrekans dalgaları tarafından uyarılan bir argon plazmasına enjekte edilir [112].

Örneğin, bir sis plazmasında hızla kurutulur, buharlaştırılır ve yüksek bir sıcaklıkta güç kullanılarak uyarılır. Plazmanın atomik emisyonu görüntülenip, bir mercek veya ayna tarafından toplanarak ve dalga boyu seçici aygıtın giriş yarığına yansıtılır. Tek element ölçümü, daha ucuz ve basit bir monokromatör/fotoçoğaltıcı tüp kombinasyonu ile yapılabilirken, eşzamanlı çok element ölçümü, bir polikromatör ve düzenleyici detektörle yaklaşık 70'e kadar elementin ölçülmesine izin verir [113]. Özellikle verimlilik ve hassasiyet göz önüne alındığında, bu tür sistemlerinin analitik performansı, diğer birçok inorganik ölçüm sistemine rakip olabilmektedir.

4.4.1. ICP-OES Çalışma prensibi

ICP-OES cihazının çalışma prensibi, analiz edilen numuneye plazma enerjisi uygulandığında elementlerinin atom ve iyonlarının uyarılmasına dayanmaktadır. Uyarılmış atomlar daha düşük bir enerji seviyesine geri döndüğünde, yayan ışınlar serbest bırakılır ve fotonların dalga boylarına karşılık gelen ışınım yayanlar ölçülür. foton ışınlarının durumuna bakılarak elementin tipi ve ışınlarının yoğunluğuna bakılarak ise elementlerin içeriği belirlenir. Plazmayı oluşturmak için önce torç bobinlerine argon gazı ile verilir ve ardından torcun ucundaki bobine yüksek

frekanslı elektrik akımı verilir. Böylece torç tüpündeki elektromanyetik alan, Ar gazını iyonize eder ve bir plazma oluşturur. Oluşan bu plazmanın elektron yoğunluğu ve sıcaklığı (10.000 K) yüksektir ve bu enerji örneğin absorpsiyon ve difüzyon işlemlerinde kullanılır. Numune torcun mekezindeki dar bir tüp aracılığı ile atomlaştırılmak için plazmaya sokulur [114].

4.4.2. ICP-OES Özellikleri

ICP-OES cihazının analitik uyarım kaynağına sahip diğer cihazlara göre temel analitik üstünlükleri, farklı matrislerdeki çok çeşitli elementleri etkili ve tekrarlanabilir şekilde buharlaştırma, atomize etme, uyarma ve iyonize etme yeteneğidir . ICP cihazına bu yeteneği, plazma sıcaklığının 6000-7000 K'e çıkabilmesi sağlar. Bu sıcaklık fırınların ulaşabileceği 3300 K'den çok daha yüksektir. ICP'nin yüksek sıcaklığı, refrakter elementleri uyarmak için de yeterli olması, matris etkileşimleri içeren numuneler için de daha yüksek duyarlılık sağlar. Elektrik deşarj sistemlerine sahip diğer doğru ve alternatif akım kaynaklarda da uyarma ve iyonizasyon için yüksek sıcaklıklar gereklidir. Ancak ICP daha az gürültülüdür ve sıvı numuneler için daha kullanışlıdır. Ayrıca ICP'nin elektrotsuz bir kaynak olması safsızlıklar içeren elektrot malzemelerinin neden olduğu kirlenmeyi önler. Yüksek elektron yoğunluğu (10^{14} - 10^{16} cm³), yüksek sıcaklık (7000-8000 K), birden fazla elementin eş zamanlı olarak iyonlaştırılabilmesi, kararlılığının yüksek olmasının sağladığı mükemmel kesinlik ve hassasiyet, düşük arka plan ışıması ve kısmen düşük kimyasal girişimler, çoğu element için gözlenebilme sınırının mükemmel olması (0,1-100 ng/ml), geniş lineer dinamik aralık ve uygun maliyetli analiz imkanı faydaları özellikleri olarak sıralanabilir. Şekil 4.2'de ICP-OES cihazının şematik gösterimi verilmiştir.





5. VANADYUM ZENGİNLEŞTİRME DENEYSEL ÇALIŞMALARI

5.1. Enstrümantasyon

Vanadyum derişimlerinin belirlenmesi için, Spectro Arcos marka ICP-OES (Spectro, Almanya) kullanılmıştır. Nanoparçacık yüzey morfolojisi Quanta 450 FEG (FEI, Japonya) FESEM ile incelenmiş ve nanomalzemelerin kimyasal bileşimi ise FESEM'e (SEM-JEOL-JSM 6060LV) bağlı EDX ile belirlenmiştir. Kristal yapının XRD ölçümleri Rigaku D marka DMAX-2000 (Rigaku D, Japonya) ile gerçekleştirilmiştir. Nanomalzemelerin FT-IR spektrumlarını almak için Spectrum 2 FT-IR spektrometresi (Perkin Elmer, ABD) kullanılmıştır. SDT Q600 (TA Instruments, Almanya) ile termogravimetrik analizler, yapılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri Orion 2-Star pH metre (Thermo Fischer Scientific, ABD) ile ölçüm yapılmıştır. Ultra saf su kaynağı olarak Milli-Q® Integral 10 su saflaştırma sistemi (Merck, Almanya) kullanılmıştır. Çözündürme işlemlerinde Bandelin Sonorex Super RK 225 ultrasonik banyo (Bandelin, Almanya) kullanılmıştır. Nd-Fe-B mıknatıs (40 mm x 20 mm x 10 mm) ile Manyetik nanoparçacıkları ayırma işlemleri yapılmıştır. Deneyde kullanılan bütün cam malzemeler 3 mol/L HNO₃ ile muamele edilerek kullanılmadan önce saf su ile yıkanmıştır.

5.2. Reaktifler ve Malzemeler

Deneylerde kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta olduğu için ileri saflaştırma olmadan kullanılmışlardır. İndinyum standart çözeltileri 1000 µg/L stok çözeltilerden (Merck, Almanya) gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmış ve günlük olarak kullanılmıştır. Çözelti pH değerleri 0,1 mol/L HCl (Merck, Almanya) ve 0,1 mol/L NaOH (Merck, Almanya) ile ayarlanmıştır. Demir(II) klorür tetrahidrat (FeCl₂.4H₂O) (Merck, Almanya) ve demir(III) klorür hegzahidrat (FeCl₃.6H₂O) (Merck, Almanya) nanoparçacık sentezinde demir kaynakları olarak kullanılmışlardır. Manyetit nanonoparçacık sonrasında Igepal Co-520 ile kaplanmıştır. Amonyak (Merck, Almanya) ve Etanol (Merck, Almanya), çözücülerini nanopartikül sentez ve kaplama reaksiyonlarında farklı aşamalarda kullanılmıştır.

5.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Prosedürü

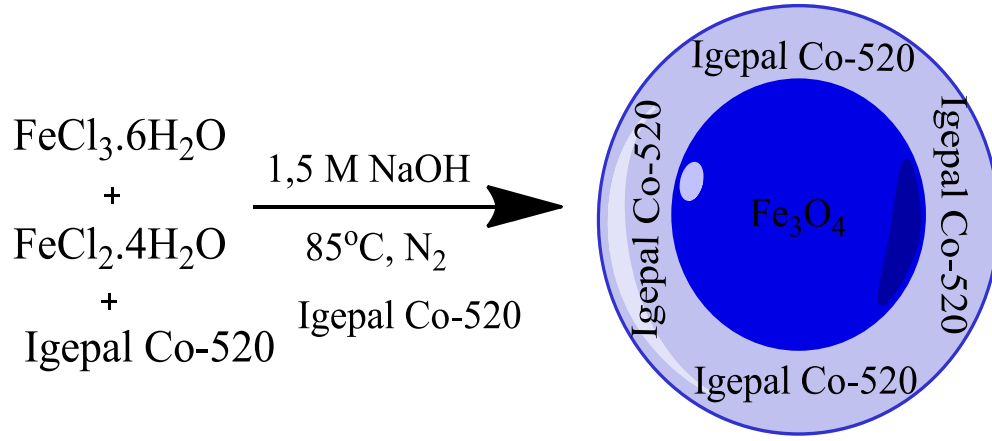
Örnek çözeltinin pH değeri, damla damla olacak şekilde 0,1 mol/L NaOH ve/veya HNO₃ ilavesiyle ayarlanarak ortama son derişim 1000 µg/L olacak şekilde vanadyum çözeltileri eklenmiştir. Çalkalandıktan sonra çözeltiye 5 mg Fe₃O₄@Igepal Co-520 eklenerek çözeltinin nihai hacmi, ultra saf su kullanılarak 5 mL olacak şekilde ayarlanmıştır. Karışım 120 dakika çalkalandıktan sonra tüpe kuvvetli bir mıknatıs yaklaştırılarak MNP'ların toplanması sağlanmıştır. Yaklaşık 2 dakika sonra çözelti berraklaşmış ve süpernatant çözelti tamamen dekante edilmiştir. Elde edilen çözelti ICP-OES cihazına verilerek okuma yaptırılmıştır.

5.4. Sentez Aşamaları

Vanadyum önderiştirilmesi için sentezlenen Fe₃O₄@Igepal Co-520 nanoparçacıklarının aşama aşama sentezi aşağıda açıklanmıştır. Sentezin şematik gösterimi detaylı olarak Şekil 5.1.'de gösterilmiştir.

5.4.1. Fe₃O₄@Igepal Co-520 sentezi

8,67 g FeCl₃.6H₂O ve 3,14 g FeCl₂.4H₂O bir behere konularak 25 mL 0,4 mol/L HCl çözeltisinde ultrasonik banyo yardımıyla çözündürülmesi sağlanmıştır. Aynı anda 15 g NaOH katısı ultra saf suda çözündürülerek hacime 250 mL tamamlanmış ve 1,5 mol/L NaOH hazırlanmıştır. NaOH çözeltisi azot ortamında devamlı karıştırılarak hazırlanan demir çözeltisi damla damla (toplam 30 dakikada) NaOH çözeltisine eklenmiştir. Bunun sonucunda siyah renkli Fe₃O₄ nanopartiküller sentezlenmiştir. Reaksiyon 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra elde edilen katı mıknatısla çözeltiden ayrılmıştır. Daha sonra birkaç kez saf su ve etanolle yıkanarak 60 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminden gerçekleştikten sonra, sentezlenen manyetit erlene alınarak üzerine 40 mL saf su, 160 mL etanol ve 6 mL %25'lik derişik NH₃ sıra ile eklenmiştir. Ultrasonik banyo yardımı ile dispers edilmiş, manyetit üzerine 5 mL Igepal Co-520 eklenerek reaksiyon 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen katı reaksiyon sonunda 3 kez etanolle yıkanarak 60 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. İşlem sonunda 3,96 g ürün elde edilmiştir.

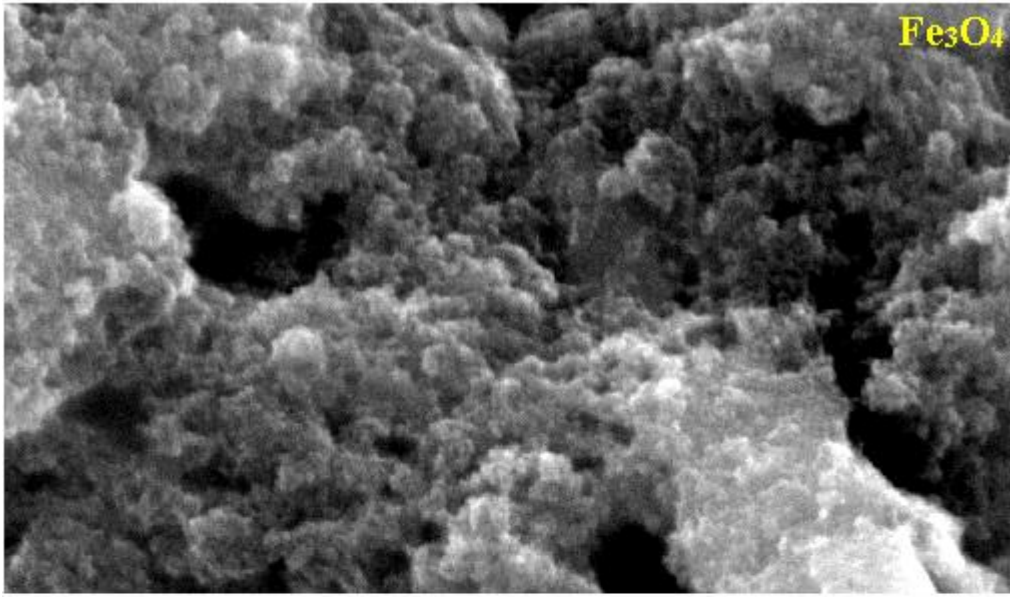


Şekil 5.1. Fe₃O₄@Igepal Co-520 sentezi şematik gösterimi

5.5. Adsorban Karakterizasyonu

5.5.1. FESEM

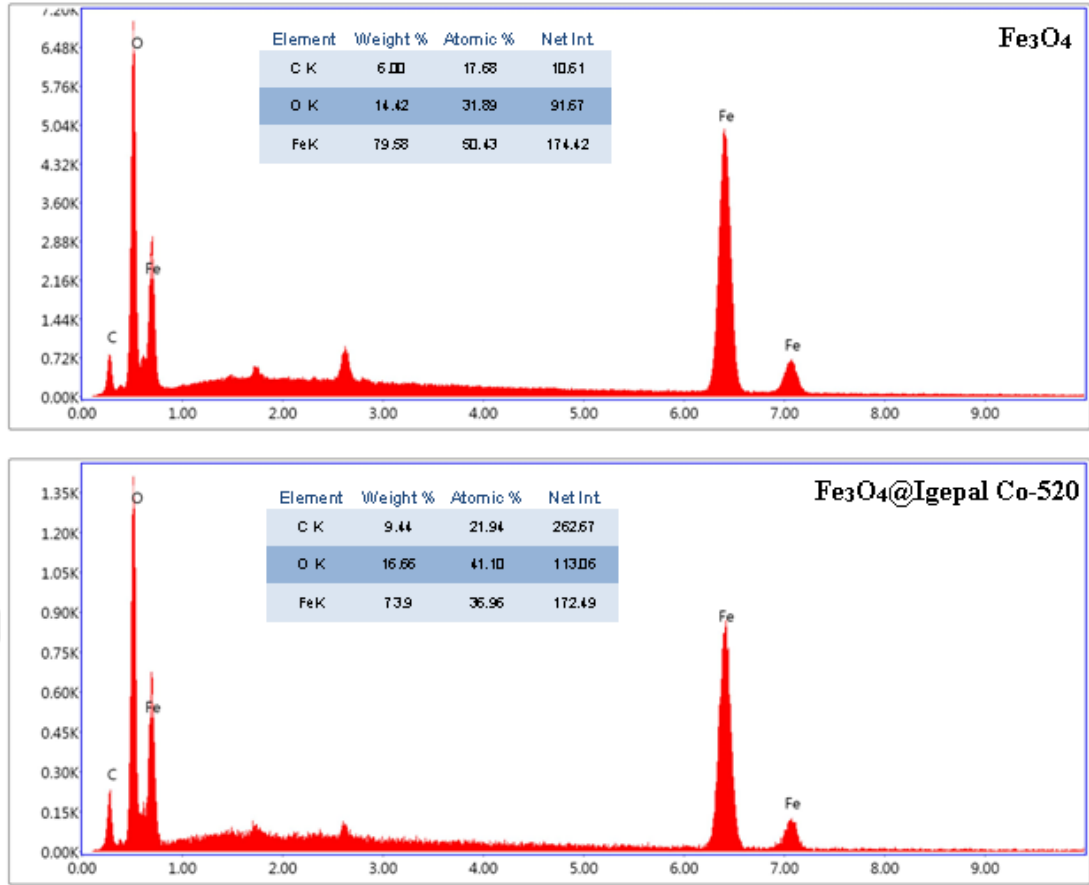
Çalışmada sentezlenen nanopartikülün kaplanmadan önceki ve kaplanmadan sonraki yüzey morfoloji, yapı ve boyut ölçümleri FESEM ile gerçekleştirilerek Şekil 5.1.'de sırası ile Fe₃O₄ için ve Fe₃O₄@Igepal Co-520 için görüntüler verilmiştir. Şekilde görülen Fe₃O₄ nanoparçacıkları kaplanmamış halde bulunduğundan aglomere iken Igepal Co-520 ile kaplandıklarında küresel halde bulunmaktadır. Aynı zamanda sentezlenen nanoparçacık adsorban olarak kullanılacağından ötürü, Şekil 5.1.'de görüldüğü üzere pürüzlü yüzeye sahip olması analitlerin tutulması için avantaj teşkil etmektedir. Cihazda yapılan ölçümler sonucunda Fe₃O₄@ Igepal Co-520 nanoparçacığının ortalama boyutu 10 nm civarındadır.



Şekil 5.2. Fe_3O_4 ile $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Igepal Co-520 FESEM görüntüsü

5.5.2. EDX

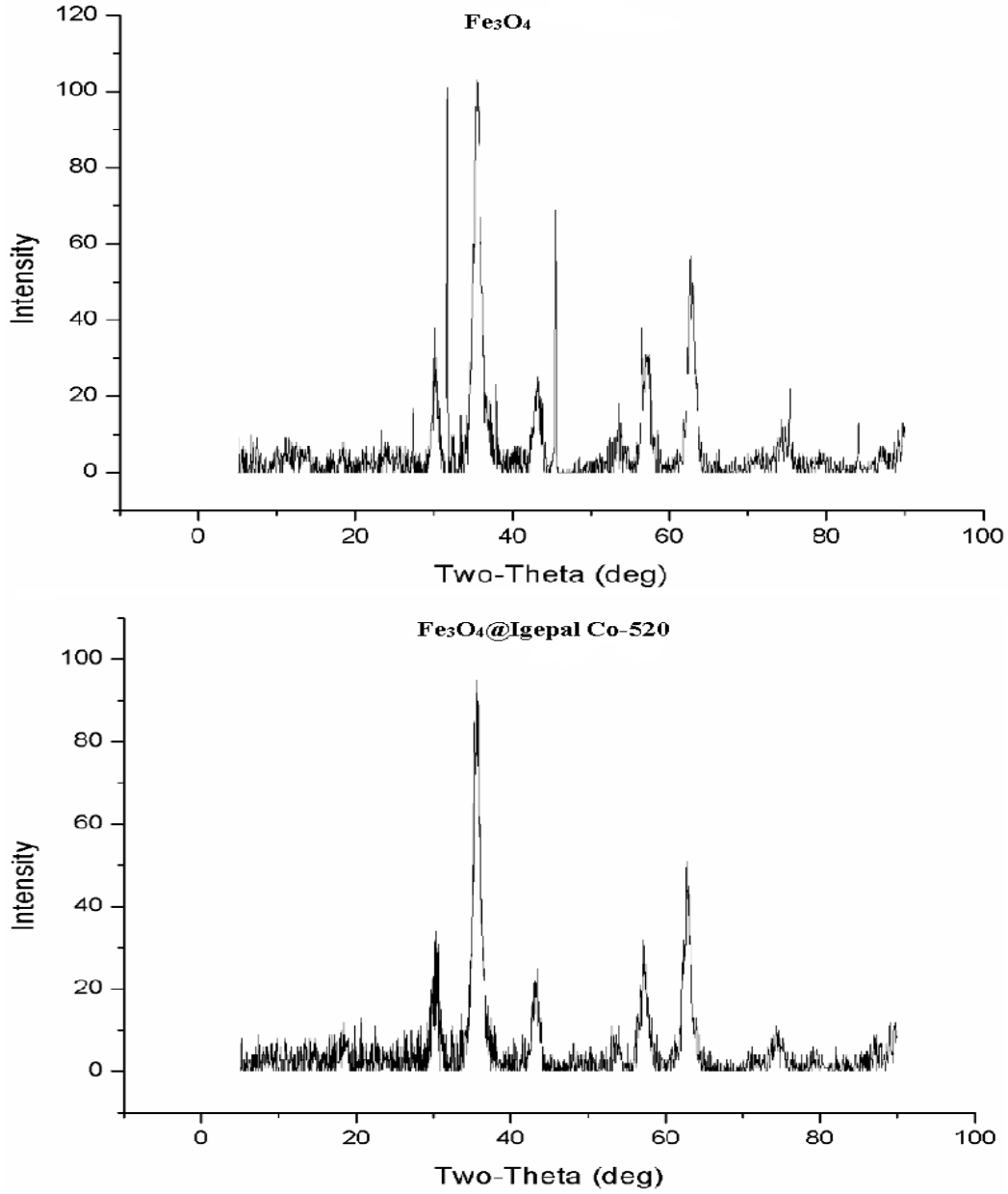
Elementel analiz için kullanılan bir teknik olan Enerji dağılımlı x-ray spektroskopisi (EDX) ile Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Igepal Co-520 nanoparçacıklarının spektrumları elde edilerek numelerde bulunan element yüzdeleri tablo halinde Şekil 5.2.'de verilmiştir. Buna göre Fe_3O_4 nanoparçacığının Fe ve O den oluştuğu ve oluşma oranları görülmekte iken $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Igepal Co-520 nanoparçacığı spektrumunda artan C ve O pik yoğunlukları ve aynı anda azalan Fe pikinin yoğunluğu Igepal Co-520 yüzey aktif maddesinin nanoparçacığa başarılı şekilde kaplandığını ispatlamaktadır.



Şekil 5.3. Fe₃O₄ ve Fe₃O₄@ Igepal Co-520 EDX spektrumları

5.5.3. XRD

Kristal yapı karakterizasyonu için kullanılmakta olan x-ray toz kırınım cihazı (XRD) ile sentezlenen Fe₃O₄ ve Fe₃O₄@ Igepal Co-520 nanoparçacıklarının spektrumları elde edilmiş ve Şekil 5.3.'te gösterilmiştir. 2θ pikinde bulunan 30,2°, 35,5°, 43,3°, 56,5° ve 62,7° pikleri literatürde verilen Fe₃O₄ pikleri ile uyum gösterdiğinden nanoparçacığın başarılı bir şekilde sentezlendiği ve bozunmadan kaplandığı anlaşılabılır.

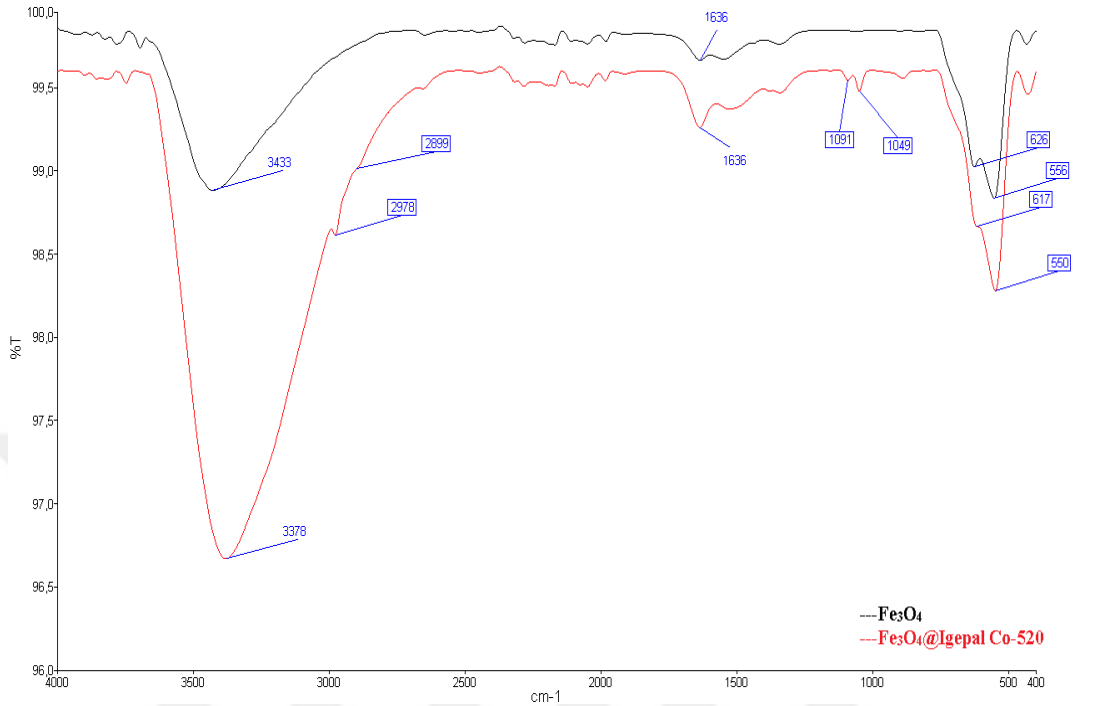


Şekil 5.4. Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Igepal Co-520}$ XRD spektrumları

5.5.4. FT-IR

Çalışmada sentezlenen malzemelerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR kullanılmış ve Şekil 5.4.'te Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Igepal Co-520}$ nanoparçacıklarının spektrumları gösterilmiştir. Fe_3O_4 nanoparçacığının spektrumunda bulunan 556 cm^{-1} ve 626 cm^{-1} bantları Fe-O gerilme titreşimlerine bağlı pikler vermekte iken 1636 cm^{-1} bandı H_2O eğilme titreşimleri ve 3433 cm^{-1} bandı O-H gerilme titreşimlerinin pikleridir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Igepal Co-520}$ nanoparçacığının spektrumuna bakıldığında ise

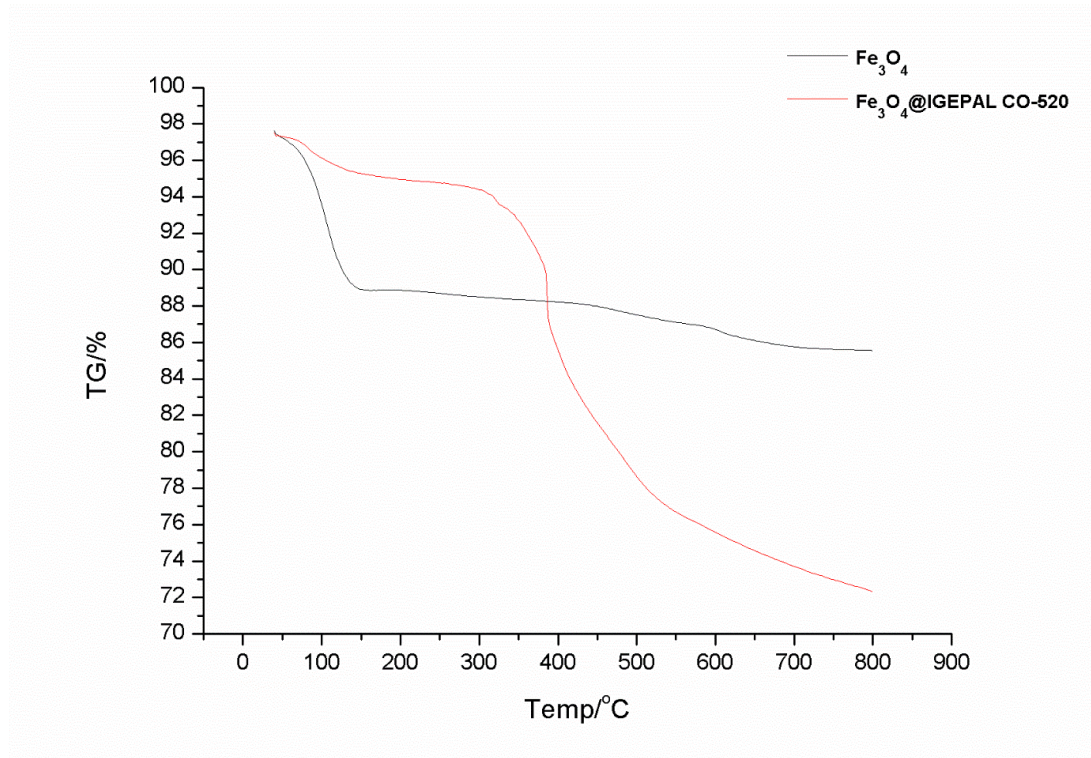
farklı olarak bulunan 2978 cm^{-1} ve 2899 cm^{-1} bantları C-H gerilme titreşim pikleri olarak açıklanmaktadır. Ayrıca, bu spektumunda bulunan 1091 cm^{-1} ve 1049 cm^{-1} bantları C-O gerilme titreşim pikleridir.



Şekil 5.5. Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Igepal Co-520}$ FTIR spektrumları

5.5.5. TGA

Artan sıcaklıkla beraber malzemedeki kütle kaybını inceleyen termogravimerik analiz cihazı sayesinde nanoparçacığın kaplama işlemleri hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Şekil 5.5.' te Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Igepal Co-520}$ nanoparçacıklarının termogravimetrik analiz grafikleri verilmiştir. Spektrumlara bakıldığında Fe_3O_4 nanoparçacığında görülen $50\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki kütle kaybı malzemeye fiziksel olarak adsorbe olmuş su moleküllerinden kaynaklanmakta iken $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Igepal Co-520}$ nanoparçacığı spektrumunda gerçekleşen $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki kütle kaybı Igepal Co-520 yüzey aktif maddesinin bozunmasından meydana gelmektedir, böylelikle bu bozunma Igepal Co-520 nin nanoparçacığa başarılı bir şekilde bağlandığını ispatlamaktadır.

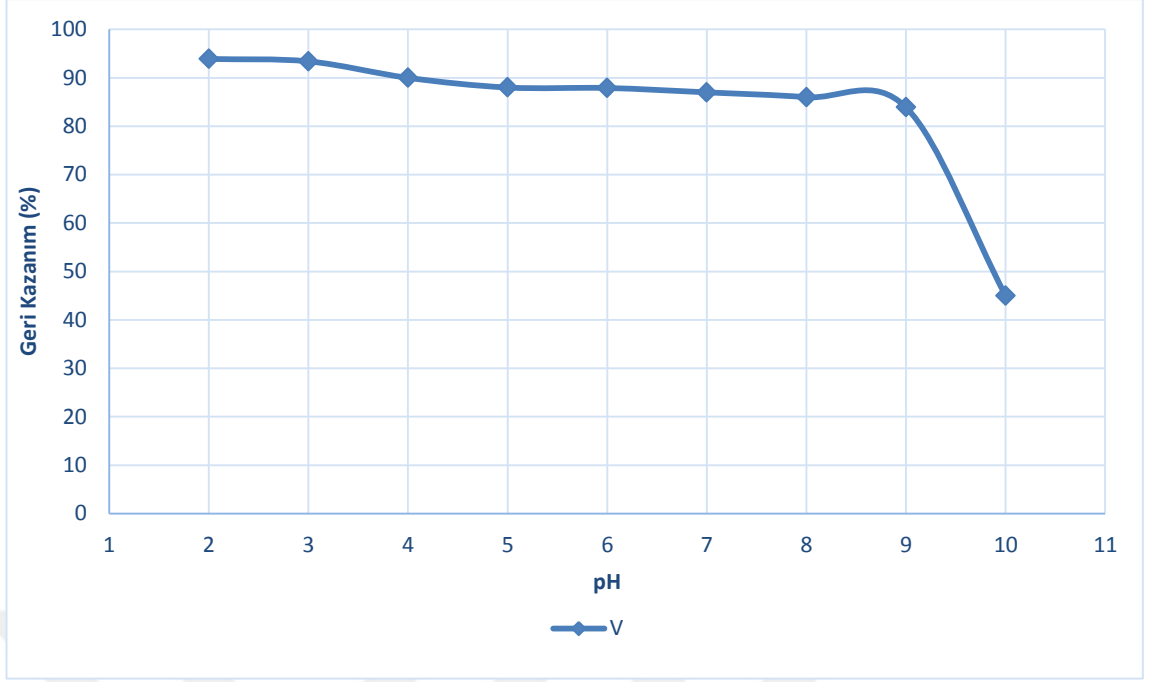


Şekil 5.6. Fe₃O₄ ve Fe₃O₄@ Igepal Co-520 TGA spektrumları

5.6. Optimizasyon Çalışmaları

5.6.1. pH

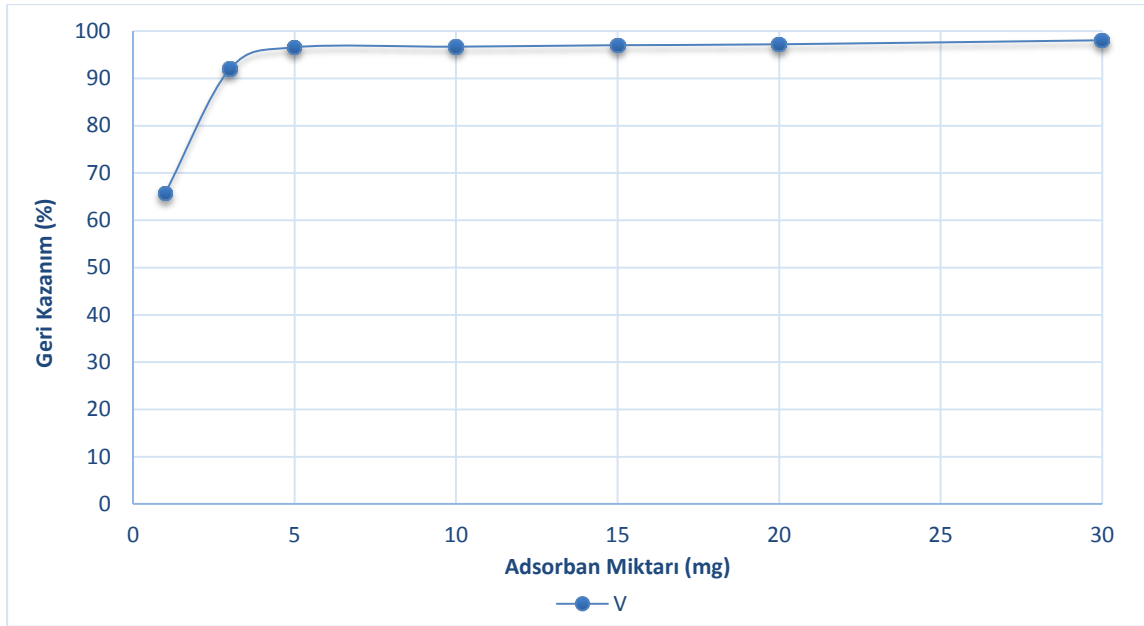
pH çalışmaları, adsorban ile hedef metalin etkileşimi için gerekli olan temel parametrelerden ilkidir. Yapılan çalışmada 5 mg adsorban içeren çözeltilere 2'den 10'a kadar değişen pH değerlerinde multi çözeltideki ağır metal iyonlarının önderiştirilmesi kontrol edilmiştir. Yapılan çalışmalara göre adsorbanın farklı pH değerlerinde özellikle etkileştiği görülmüş. V⁵⁺ iyonun ise pH = 3 değerinde nicel olarak çözelti ortamından ayrılabilceği tespit edilmiştir. Manyetik nanopartiküller pH=3 de V⁵⁺ iyonlarını adsorblayarak çözeltiden ayrılabilirken diğer metal iyonları ile etkileşime girmemektedir. İleri optimizasyon çalışmaları için uygun pH değeri 3 seçilmiştir.



Şekil 5.7. V^{5+} geri kazanım grafiğine pH etkisi (adsorban miktarı = 5 mg, V^{5+} = 1000 $\mu\text{g/L}$, sıcaklık = 24 $^{\circ}\text{C}$, temas süresi = 120 dk)

5.6.2. Adsorban miktarı

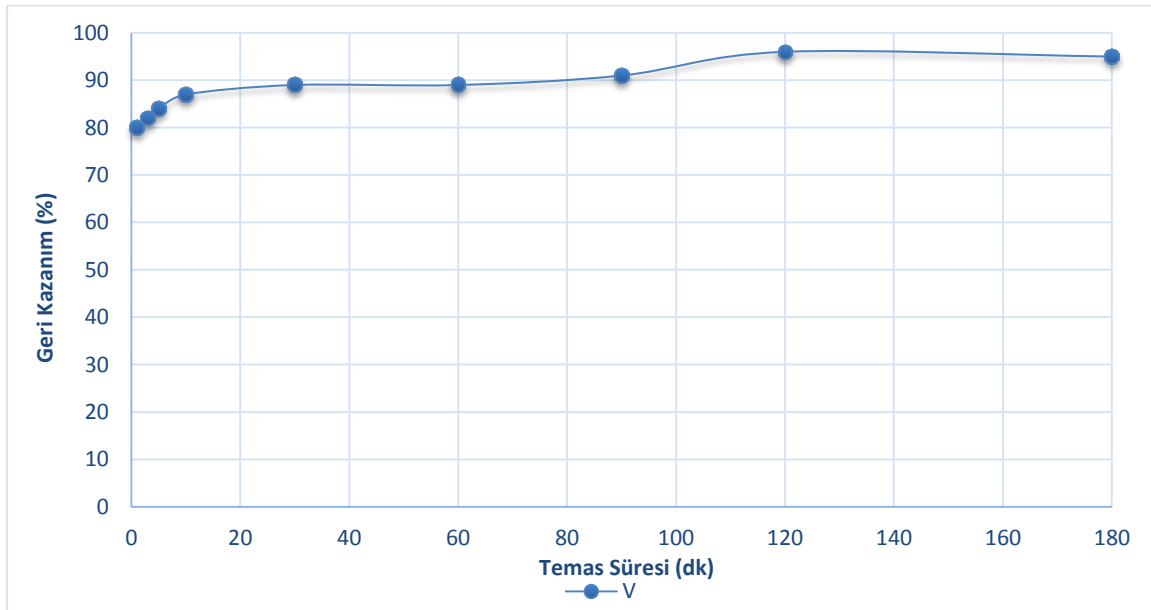
Yüksek adsorpsiyon verimi için gerekli şartlardan biri sentezlenen adsorbanın analit ile hızlı ve kararlı bir şekilde etkileşmesidir. Çalışmada kullanılan ligant hedef iyon olan V^{5+} ile kolaylıkla etkileşebilmekte ve ortamdan ayrılabilir. Yapılan çalışmada 1 ile 30 mg arasında değişen adsorban miktarları kullanılmıştır. Çalışmada sonuçlara göre 5 mg ve üzerinde geri kazanım miktarları maksimum değere ulaştığı ve kayda değer artış gerçekleşmediği için çalışmada optimum adsorban miktarı olarak 5 mg seçilmiştir.



Şekil 5.8. V^{5+} geri kazanım grafiğine adsorban miktarı etkisi ($pH = 3$, V^{5+} derişimi = $1000 \mu g/L$, sıcaklık = $24^\circ C$, temas süresi = 120 dk)

5.6.3. Temas süresi

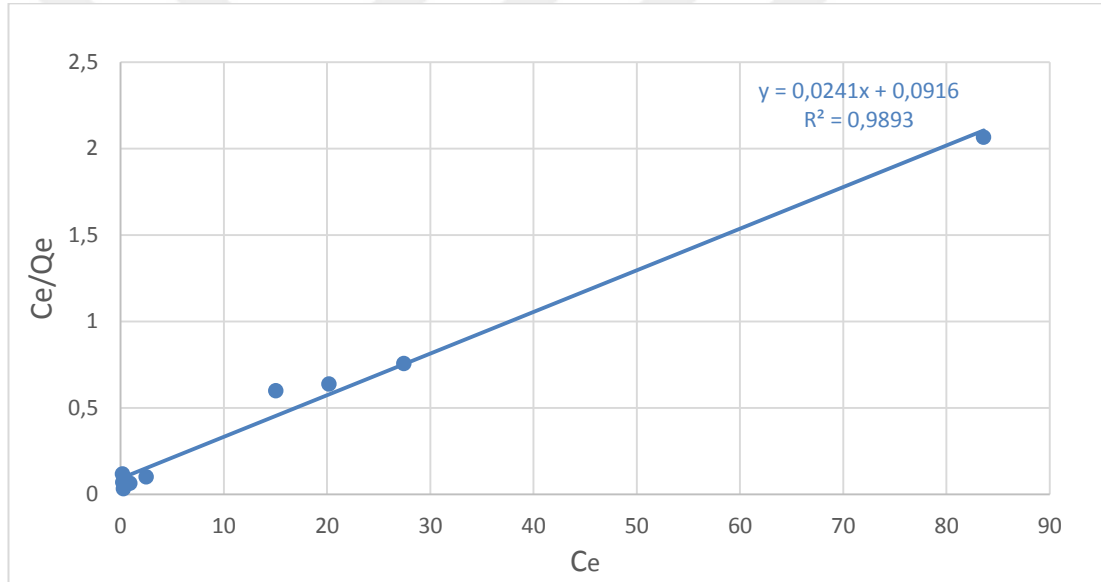
Adsorban ile hedef analitin nicel olarak etkileşebilmesi için geçen süre temas süresidir. Yapılan çalışmada 1 dk ile 180 dk arasında değişen süreler boyunca temas süresi incelenmiştir. Sonunda maksimum geri kazanıma 120 dakikada ulaşıldığı görülmüştür. Bu nedenle sonraki çalışmalar için temas süresi 120 dk olarak seçilmiştir.



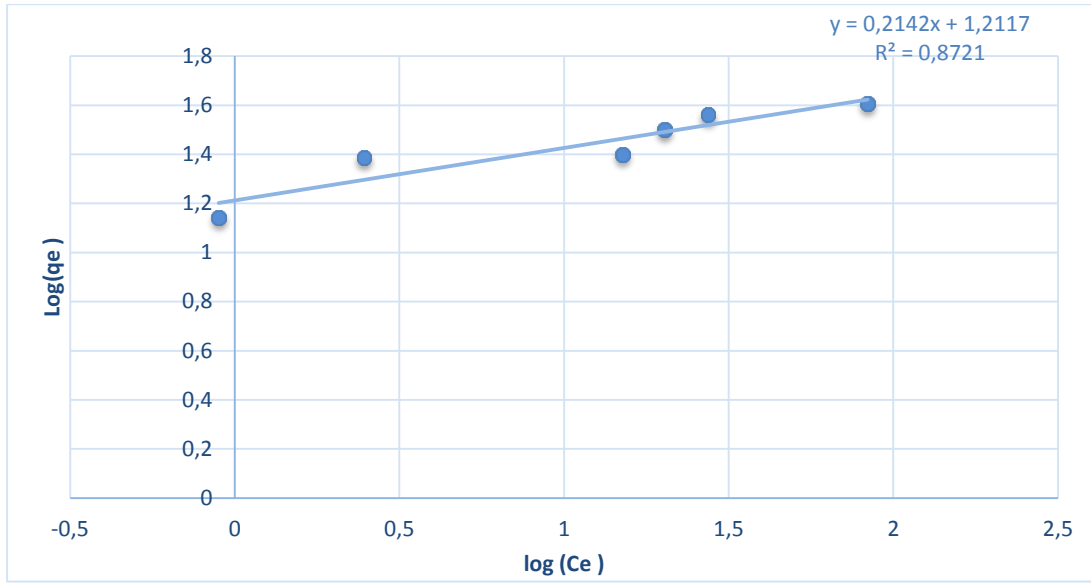
Şekil 5.9. V^{5+} geri kazanım grafiğine temas süresi etkisi ($pH = 3$, adsorban miktarı = 5 mg, V^{5+} derişimi = $1000 \mu g/L$, sıcaklık = $24^\circ C$)

5.6.4. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri V^{5+} iyonlarının denge adsorpsiyonlarını çözümlmek için kullanılmıştır. İzoterm çalışmaları, V^{5+} derişiminin 1 mg/L ile 100 mg/L arasında değerler değıştirilerek adsorpsiyona etkisinin incelenmiştir. Nanopartikülün maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşması derişim arttırılarak sağlanır. Yapılan izoterm çalışlarında Şekil 5.5.'da gösterilen Langmuir modelinin ($R^2 > 0,99$) Şekil 5.4.'te gösterilen Fredundlich modeline göre ($R^2 < 0,87$) V^{5+} adsorpsiyonu için daha uyumlu olduğu görölmektedir. Langmuir izoterm modeli Freundlich izoterm modeline kıyasla adsorpsiyonun tek katmanlı olarak gerçekteştiğini açıklamaktadır, buna göre çalışmada yer alan adorpisyonun tek katmanlı olduğu söylenebilmektedir. Bulunan sonuçlar ile izoterm grafikleri sonuçları Tablo 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.10. V^{5+} adsorpsiyonu langmuir izoterm grafiği (pH = 3, adsorban miktarı = 5 mg, V^{5+} derişimi = 1000-100000 μ g/L , sıcaklık = 24 °C, temas süresi = 120 dk)



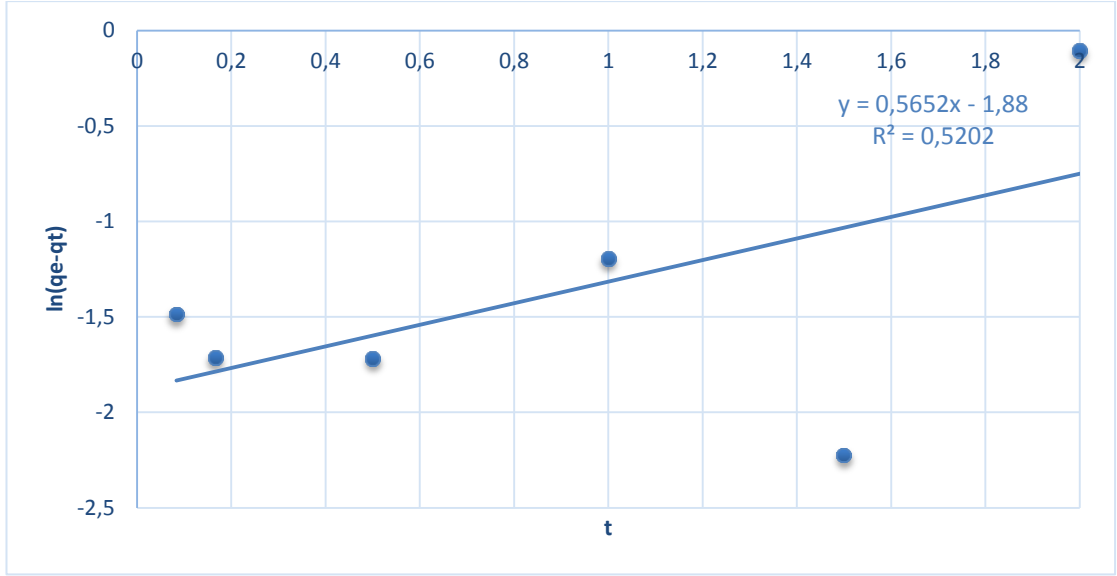
Şekil 5.11. V^{5+} adsorpsiyonu freundlich izoterm grafiği (pH = 3, adsorban miktarı = 5 mg, V^{5+} derişimi = 1000-100000 $\mu\text{g/L}$, sıcaklık = 24 °C, temas süresi = 120 dk)

Tablo 5.1. V^{5+} adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

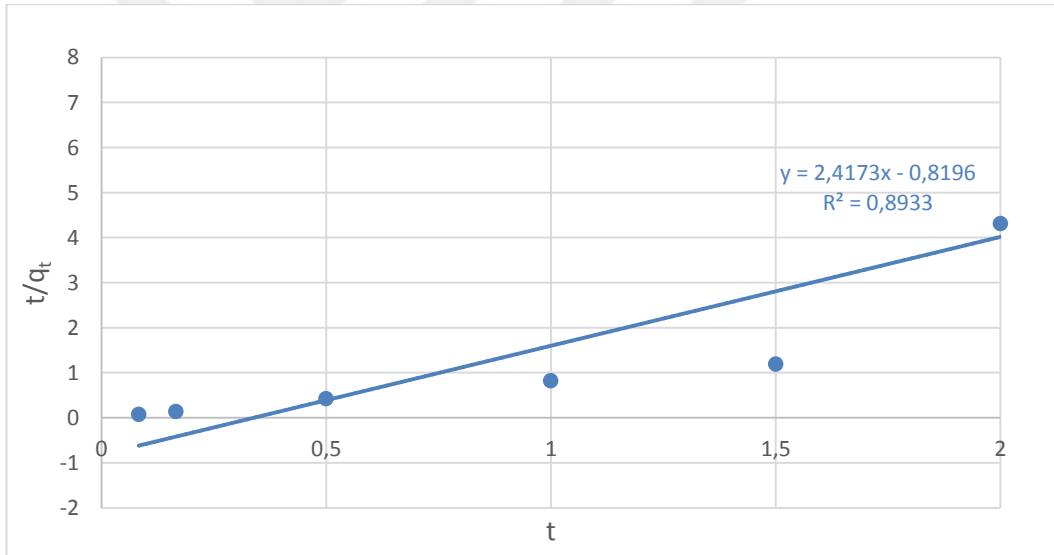
Langmuir			Freundlich		
$q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	R^2	$K_F(\text{L/mg})$	$1/n$	R^2
41,5	0,2631	0,9893	16,3	0,2142	0,8721

5.6.5. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları

Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden denklemlerle çalışarak adsorpsiyon kinetik modelleri değerlendirilmiştir. Bu denklemlerde k_1 (s^{-1}) ve k_2 (g/mg.s) kinetiğin denge hız sabitlerini belirtmektedir. Kinetik çalışmaları için 1 mg/L V^{5+} içeren çözeltilere 5 ile 240 dk aralığında değişen sürelerde adsorpsiyon uygulanmıştır. Çalışmadan elde edilen verilere göre yalancı birinci dereceden kinetik modellemesi ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellemesi yapılmıştır. Şekil 5.6. ve Şekil 5.7.'e bakılarak yalancı ikinci dereceden denklemin ($R^2 > 0,89$) modelleme için sözde birinci dereceden denklemden ($R^2 < 0,56$) daha uyumlu olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.2.'de verilmiştir.



Şekil 5.12. V^{5+} adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden hız denklemleri grafiği (pH = 3, adsorban miktarı = 5 mg, V^{5+} derişimi = 1000 $\mu\text{g/L}$, sıcaklık = 24 $^{\circ}\text{C}$, temas süresi = 120 dk)



Şekil 5.13. V^{5+} adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden hız denklemleri grafiği (pH = 3, adsorban miktarı = 5 mg, V^{5+} derişimi = 1000 $\mu\text{g/L}$, sıcaklık = 24 $^{\circ}\text{C}$, temas süresi = 120 dk)

Tablo 5.2. V^{5+} Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden denklemlerin kinetik modelleme parametreleri

Birinci dereceden denklem			İkinci dereceden denklem		
q_e (mg/g)	k_1 (1/h)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/h.mg)	R^2
6,55	0,5652	0,5202	0,41	7,1276	0,8933

5.6.6. Analitik değerler

Yapılan çalışmada gözlenebilme limiti (LOD), tayin limiti (LOQ), bağıl standart sapma (RSD) ve zenginleştirme faktörü (EF) gibi analitik parametreler hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 5.3.'te verilmiştir. Bağıl standart sapma hesaplamak için 1000 $\mu\text{g/L}$ V^{5+} metal çözeltisi içeren 8 adet çözeltiye adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Bu llen 8 adet çözelti yardımıyla da bağıl standart sapma hesaplanmıştır. Çalışmada hesaplanan RSD değeri %1,20 olarak bulunmuştur. LOD değeri, metal çözeltisi içermeyen 8 adet çözeltiye adsorpsiyon gerçekleştirilerek hesaplanan standart sapma değerinin 3 katının önderiştirme yapılmış kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmesiyle bulunur. Çalışmada LOD değeri 83 $\mu\text{g/L}$ bulunmuştur. LOQ değeri, metal çözeltisi içermeyen 8 adet analit çözeltisine adsorpsiyon gerçekleştirilerek hesaplanan standart sapma değerinin 10 katının önderiştirme yapılmış kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmesiyle bulunur. Çalışmada LOQ değeri 278 $\mu\text{g/L}$ bulunmuştur. EF değeri ise önderiştirme yapılarak hesaplanan kalibrasyon doğrusunun eğiminin önderiştirme yapılmadan hesaplanan kalibrasyon doğrusunun eğimine oranlanmasıyla bulunur. Çalışmada EF değeri 114 bulunmuştur.

Tablo 5.3. Analitik performans parametreleri

Bağıl standart sapma (RSD)	%1,20
Gözlenebilme limiti(LOD)	83 $\mu\text{g/L}$
Tayin limiti (LOQ)	278 $\mu\text{g/L}$
Zenginleştirme faktörü (EF)	114

5.6.7. Ortak iyon etkisi

Derişimi 1000 $\mu\text{g/L}$ V^{5+} çözeltisine adsorbanın seçiciliğini test etmek amacıyla değişen derişimlerde farklı yabancı iyonlar eklenmiş ve optimum koşullarda adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Bir iyonun girişim yaptığını düşünmek için analitin geri kazanım yüzdesini $\pm\%5$ değerinden daha fazla etkileyecek şekilde hata oluşturması gerekmektedir. Bu hesaba göre, ortak iyonlar tarafından tolere edilen maksimum değer ve bu maksimum konsantrasyonda V^{5+} n geri kazanım yüzdesi tablo halinde verilmiştir. Tablo 5.4.'deki sonuçlara göre yöntem, büyük miktarlarda girişim yapan iyonlara rağmen yüksek gerikazanım ile uygulanabilmektedir.

Tablo 5.4. 1 µg/ml V⁵⁺ iyonu ekstraksiyonuna farklı ortak iyonların etkisi

Ortak İyon	Eklenen	Derişim (µg/mL)	V ⁵⁺ Geri Kazanımı (%)
Na ⁺	NaCl	1000	97,6
K ⁺	KNO ₃	1000	96,8
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	100	95,3
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	200	95,3
Fe ³⁺	FeCl ₃ .6H ₂ O	10	96,2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	50	95,1
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	40	97,9
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	10	95,2
NH ₄ ⁺	NH ₄ Cl	250	96,4
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	500	97,6
SO ₄ ²⁻	K ₂ SO ₄	250	97,4
CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COONa	250	98,1
Pb ²⁺	PbNO ₃	20	96,2
Al ³⁺	Al ₂ (NO ₃) ₃	10	96,4

5.6.8. Desorpsiyon

Adsorbandaki çözünen maddenin etkin desorpsiyonu, adsorbanın sık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri için yeniden kullanılabilirliğini doğrulamak için gereklidir. Asidik (HCl) ve bazik (NaOH) ortamın, manyetik Fe₃O₄ yüzeyinde adsorbe edilmiş V⁵⁺ iyonlarının desorplanması üzerindeki etkisi farklı molaritelerde incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. HCl'nin 1 mol/L derişimde maksimum geri kazanıma ulaşıldığından dolayı ileri çalışmalarda HCl derişimi 1 mol/L olarak kullanılmıştır. NaOH'nin desorpsiyon etkinliğinin maksimum geri kazanıma % 87,18 geri kazanıma ulaşılmış fakat % 100 geri kazanım elde edilememiştir. Dikkate değer bir şekilde, daha önce önerildiği gibi, adsorpsiyon yüksek oranda pH'a bağımlıydı ve manyetik Fe₃O₄'ün desorpsiyonu, çözeltinin pH'ı artırılarak gerçekleştirilebilir. Öte yandan, bir desorpsiyon ajanı olarak HCl kullanılması, sulu solüsyonda yüksek sayıda H⁺ iyonunun bulunacağı anlamına gelir; böylece bir katyon değişim mekanizması gerçekleşecektir. Manyetik Fe₃O₄ ve V⁵⁺ arasındaki elektrostatik çekim, düşük HCl konsantrasyonlarında adsorbatın adsorban yüzeyinden ayrılmasını zorlaştırmıştır.

Tablo 5.5. HCl ve NaOH konsantrasyonlarının V^{5+} iyonları desorpsiyon yüzdesi üzerindeki etkisi

Konsantrasyon (mol/L)	Geri Kazanım (%)	
HCl	0,1	46,14
	0,25	74,09
	0,5	93,12
	1	100
	2	91,9
NaOH	0,1	25,12
	0,25	49,03
	0,5	70,32
	1	76,31
	2	87,18

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan tez çalışması kapsamında Igepal Co-520 ile kaplanmış Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklar farklı ağır metallerin zenginleştirilmesi ve ortamdan uzaklaştırılmasında etkili ligand olarak kullanılmıştır. Buna göre Igepal Co-520 ile kaplı nanoparçacık V zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Çalışmada da pH, adsorban miktarı ve temas süresi gibi önemli parametreler optimize edilmiştir. Optimizasyon sonucunda $\text{pH} = 3$, adsorban miktarı 5 mg, temas süresi 120 dakika olarak bulunmuştur. Optimize edilen parametreler ışığında adsorpsiyon kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Burada izoterm modelleri olarak Freundlich ile Langmuir modelleri kullanılmıştır. Langmuir modelinin ($R^2 > 0,99$) Fredundlich modeline göre ($R^2 < 0,87$) daha uyumlu olduğu buna göre çalışmada yer alan adsorpsiyonun tek katmanlı olduğu anlaşılmaktadır. Kinetik modelleri olarak ise yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden denklemlerle çalışılarak adsorpsiyon kinetik modelleri değerlendirilmiştir. Yalancı ikinci dereceden denklemin ($R^2 > 0,89$) modelleme için yalancı birinci dereceden denklemden ($R^2 < 0,56$) daha uyumlu olduğu görülmüştür. Bunlara ek olarak, gözlenebilme limiti 83 $\mu\text{g/L}$, bağıl standart sapma %1,20, zenginleştirme faktörü 114 ve tayin limiti 278 $\mu\text{g/L}$ gibi analitik performans parametreleri hesaplanmış çalışma ile ilgili ileri bilgiler elde edilmiştir. Zenginleştirilen iyonun farklı matriks ortamlarındaki davranışını incelemek için ise farklı derişimlerde ortamda bulunan farklı iyonlar denenmiş, bunların kantitatif şekilde ölçümü nasıl etkilediği hesaplanmıştır. Son olarak ise adsorban olarak kullanılan manyetik nanoparçacık geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sentezlenen nanoparçacıklar FESEM, XRD, FT-IR vb gibi değişik cihazlar ile karakterize edilmiştir. Böylece uygulanan ligandın Fe_3O_4 manyetik nanoparçacığa başarılı bir şekilde kaplandığını ispatlamış ve nanoparçacıkların boyutu ve şekli ile ilgili ileri bilgileri elde edilmiştir. Ölçümlerde kullanılan ICP-OES cihazı ise analitlerin düşük tolerans limitleri ile başarılı bir şekilde ölçümüne olanak vermiştir. Elde edilen Igepal Co-520 ile kaplanmış Fe_3O_4 manyetik nanoparçacığın başarılı bir şekilde sentezlenerek ağır metallerin geri kazanımında etkili olarak kullanıldığını göstermektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Baytak, S., 2003. Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) İyonlarının Mikroorganizma Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirilme şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [2] Caner, C., 2021. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Önderiştirilmesi ve USN-ICP-OES ile Tayini. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya
- [3] Sivrikaya, S., Imamoğlu, M., 2018. Online Solid-Phase Extraction of Cd(II), Cu(II), and Co(II) Using Covalently Attached Bis(salicylaldehyde) to Silica Gel for Determination in Food and Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, 51(5), 773-791
- [4] Kecheng, Z., Yanyan, D., Fu, W., Pin, G., Hanzhong, J., Chengyu, M., Chuanyi, W., 2017. Silane-modified halloysite/ Fe₃O₄ nanocomposites: Simultaneous removal of Cr(VI) Sb(V) and positive effects of Cr(VI) on Sb (V) adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 311:236-246.
- [5] Garcia, A. M., Rodriguez, M.C.P., Uria, J., Sanzmedel, A., 1995. Sb(III) and Sb(V) Separation and analytical speciation by a continuous tandem online separation device in connection with inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 353(2): 128-132.
- [6] Shizhong, C., Shengping, Z., Dengbo, L., 2018. Dispersive Micro-solid Phase Extraction Coupled With Dispersive Liquid-liquid Microextraction for Speciation of Antimony in Environmental Water Samples by Electrothermal Vaporization ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 39(2): 55-61.
- [7] Yıldız, E., Saçmacı, Ş., Kartal, Ş., Saçmacı, M., 2016. A new chelating reagent and application for coprecipitation of some metals in food samples by FAAS. *Food Chemistry*, 194: 143-148.
- [8] Urucu, O. A., Aydın, A., 2015. Coprecipitation for the Determination of Copper(II), Zinc(II) and Lead(II) in Seawater by Flame Atomic Absorpsiyon Spectrometry. *Analytical Letters*, 48(11): 1767-1776.
- [9] Han, Z., Jiaji, H., Xingling, L., Shan, L., Meixia, W., Bingyi, Y., Mei, W., 2019. Combination of sequential cloud point extraction and hydride generation atomic fluorescence spectrometry for preconcentration and determination of inorganic and methyl mercury in water samples. *Microchemical Journal*, 145: 806-812.
- [10] de Andrade, J. K., de Andrade, C. K., Felsner, M. L., Quinaia, S.P., dos Anjos, V. E., 2017. Pre-concentration and speciation of inorganic antimony in bottled water and natural water by cloud point extraction with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Microchemical Journal*, 133: 222-230.

- [11] Wondracek, M. H. P., Jorgetto, A. O., Silva, A. C. P., Ivassechen J. R., Schneider, J.F., Saeki, M. J., Pedrosa, V. A., Yoshito, W. K., Colauto, F., Ortiz, W. A., Castro, G. R., 2016. Synthesis of mesoporous silica-coated magnetic nanoparticles modified with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole and its application as Cu(II) adsorbent from aqueous samples. *Applied Surface Science*, 367: 533-541.
- [12] Mirabi, A., Dalirandeh, Z., Rad, A. S., 2015. Preparation of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for the preconcentration and determination of cadmium ions in food and environmental water samples prior to flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381:138-144.
- [13] Pallavi, S., Sanjay, J., Shailaja, P., Suman, N., 2017. Rapid extraction of uranium from sea water using Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 335: 152-161.
- [14] Bao-Dong, C., Jiu-Xia, Z., Qiang, G., Dan, L., Bi-Feng, Y., Yu-Qi, F., 2014. Rapid and high-throughput determination of endogenous cytokinins in *Oryza sativa* by bare Fe₃O₄ nanoparticles-based magnetic solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 1340:146-150.
- [15] Ghorbani-Kalhor, E., Hosseinzadeh-Khanmiri, R., Abolhasani, J., Babazadeh, M., Hassanpour, A., 2015. Determination of mercury(II) ions in seafood samples after extraction and preconcentration by a novel functionalized magnetic metal-organic framework nanocomposite. *Journal of Separation Science*, 38(7): 1179-1186.
- [16] Chaozhang, C., Bin, H., 2008. Speciation of inorganic tellurium from seawater by ICP-MS following magnetic SPE separation and preconcentration. *Journal of Separation Science*, 31(4): 760-767.
- [17] Huang, Y., Keller, A. A., 2015. EDTA functionalized magnetic nanoparticle sorbents for cadmium and lead contaminated water treatment. *Water Research*, 80: 159-168.
- [18] Somayeh, M., Gholamzera, K., Bahareh, A., Amin, R., 2014. Synthesis and Application of Magnetic Nanoparticle Supported Ephedrine as a New Sorbent for Preconcentration of Trace Amounts of Pb and Cu in Water Samples. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25(11): 2039-2047.
- [19] Caner, C., Dundar, M. S., Altundag H., 2021. Facile Preparation of an Amino – Slane Coated Fe₃O₄ Nanoparticles and its Application for Separation of Antimony (III) and Antimony (V) from Aqueous Solution. *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol. 21, No. 3, 457-467 .
- [20] Faraji, M., Yamini, Y., Saleh, A., Rezaee, M., Ghambarian, M., Hassani, R., 2010. A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 659(1-2), 172-177.
- [21] Zhang, Y., Mei, M., Ouyang, T., Huang, X., 2016. Preparation of a new polymeric ionic liquid-based sorbents for stir cake sorptive extraction of trace antimony in environmental water samples. *Talanta*, 161(1): 377-383.

- [22] Lopez-Molinero, A., Calatayud, P., Sipiera, D., Falcon, R., Linan, D., Castillo, J. R., 2007. Determination of antimony in poly(ethylene terephthalate) by volatile bromide generation flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 158(3-4): 247-253.
- [23] Lopez-Garcia, I., Rengevicova, S., Munoz-Sandoval, M. J., Hernandez-Cordoba, M., 2017. Speciation of very low amounts of antimony in waters using magnetic core- modified silver nanoparticles and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 162(1): 309-315.
- [24] Shizhong, C., Shengping, Z., Dengbo, L., 2018. Dispersive micro-solid phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction for speciation analysis of antimony by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 139: 70-74.
- [25] Suleiman, J. S., Hu, B., Peng, H., Huang, C., 2009. Separation/ preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. *Talanta*, 77(5): 1579-1583.
- [26] Raju C.S.K., Subramanian M.S., 2007. Sequential Separation of Lanthanides, Thorium and Uranium Using Novel Solid Phase Extraction Method from High Acidic Nuclear Wastes. *J. Hazard. Mater.*, 145 (1-2), 315-322.
- [27] Yousefi, S. R., Zolfonoun, E., 2019. On-line determination of ultra-trace of antimony species via hydride generation technique using ultrasonic nebulization system coupled to ICP-OES. *Journal of The Iranian Chemical Society*, 16(5): 979-984.
- [28] Duffus, J. H. , 2002. International union of pure and applied chemistry and health division clinical chemistry section, commission on toxicology. *Pure Appl.Chem.*, Vol.74, No.5, pp.793-807
- [29] A. Teng, X. Xue, 2019. A novel roasting process to extract vanadium and chromium from high chromium vanadium slag using a NaOH-NaNO₃ binary system, *J. Hazard. Mater.* 379 120805.
- [30] J. Bethin, A. Tobin, 1984. Application of vanadium and vanadium alloys to a fusion reactor blanket, *J. Nucl. Mater.* 122-123. 864-868.
- [31] WEAST, R.C. 1987. CRC handbook of chemistry and physics , 67th ed., Boca Raton, Florida, CRC Press.
- [32] R.R. Moskalyk, A.M. Alfantazi, 2003. Processing of vanadium: a review, *Miner. Eng.* 16 (9) 793-805
- [33] W.H. Schlesinger, E.M. Klein, A. Vengosh, 2017. Global biogeochemical cycle of vanadium, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114 (52) E11092-E11100.
- [34] X. Zhu, W. Li, C. Zhang, 2020. Extraction and removal of vanadium by adsorption with resin 2017 from vanadium waste liquid, *Environ. Res.* 180 108865.
- [35] C. Liu, A. Eleish, G. Hystad, J.J. Golden, R.T. Downs, S.M. Morrison, D. R. Hummer, J.P. Ralph, P. Fox, R.M. Hazen, 2018. Analysis and visualization of vanadium mineral diversity and distribution, *Am. Mineral.* 103 (7) 1080–1086.

- [36] W. Song, K. Li, Q. Zheng, H. Li, 2014. A novel process of vanadium extraction from molten vanadium bearing slag, *Waste Biomass Valorizat.* 5 (3) 327-332.
- [37] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 1997. *Enstrümental Analiz Dlkeleri*, s: 199- 201, 203, 212-215, 225-265, Bilim Yayıncılık.
- [38] Boca Raton, Florida: Lewis Publishers . 1997. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ATSDR's Toxicological Profiles: Vanadium. CRC Press, Inc.
- [39] International Programme on Chemical Safety. 1988. Environmental Health Criteria 81 Vanadium. Geneva: World Health Organization.
- [40] D.L. Smith, B. Loomis, D. Diercks, 1985. Vanadium-base alloys for fusion reactor applications – a review, *J. Nucl. Mater.* 135 , 125–139.
- [41] X. Yang, Q. Zhang, K. Shu, Y. Lei, Q. Wang, W. Zhang, 1999. Electrochemical behaviors of a V–Ni amorphous binary alloy, *J. Alloys Compd.* 287 , 104–108.
- [42] T. Muroga, 2016. Vanadium for nuclear systems, *Ref. Module Mater. Sci. Mater. Eng.*
- [43] E.G. Ponyatovskii, I.O. Bashkin, V.G. Tissen, M.V. Nefedova, 2009. Superconductivity of vanadium and vanadium-titanium alloys at high pressure, *JETP Lett.* 89 (5) . 253-255.
- [44] D. Chen, 2021. Annual evaluation of vanadium industry in 2019 (in Chinese), *Hebei Metall.* 301, 1-11+27.
- [45] B.V.R. Raja, 2007. Vanadium market in the world, *Steelworld* 19-22.
- [46] Madany IM, 1992. Raveendran E. Polycyclic aromatic hydrocarbons, nickel and vanadium in air particulate matter in Bahrain during the burning of oil fields in Kuwait. *Sci Total Environ* 116:281–289.
- [47] Byerrum RU, Eckardt RE, Hopkins LL, 1974. et al. Vanadium. Washington, DC: National Academy of Sciences.
- [48] Byrne AR, Kosta L. 1978. Vanadium in foods and in human body fluids and tissues. *Sci Total Environ* 10:17-30.
- [49] Nielsen FG. 1991. Nutritional requirements for boron, silicon, vanadium, nickel, and arsenic: Current knowledge and speculation. *FASEB J* .5:2661–2667.
- [50] Myron DR, Givand SH, Nielsen FH. 1977. Vanadium content of selected foods as determined by flameless atomic absorption spectroscopy. *J Agric Food Chem* 25: 297-299.
- [51] Evangelou, A.M. Vanadium in cancer treatment. *Crit. Rev. Oncol.* 2002, 42, 249–265. [CrossRef]
- [52] DPT VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Antimuan, Tungsten, Nikel, Vanadyum, Molibden, Kalay ve Manganez Raporları.
- [53] Huang, S-H., Juang, R-S., 2011. Biochemical and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles: a review. *Journal of Nanoparticle Research*, 13: 4411-4430.

- [54] Shabestari, K. S., Farshbaf, M., Akbarzadeh, A., Davaran, S., 2017. Magnetic nanoparticles: Preparation methods, applications in cancer diagnosis and cancer therapy. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.*, 45(1): 6-17.
- [55] Kuroiwa, T., Noguchi, Y., Nakajima, M., Sato, S., Mukataka, S., 2008. Production of Chitosan Oligosaccharides Using Chitosanase Immobilized on Amylase-coated Magnetic Nanoparticles. *Process Biochemistry*, 43: 62-69.
- [56] Chen, C.T., Chen, W.Y., Tsai, P. J., Chien, K.Y., Yu, J. S., Chen, Y.C., 2007. Rapid enrichment of phosphopeptides and phosphoproteins from complex samples using magnetic particles coated with alumina as the concentrating probes for maldi ms analysis. *J. Proteoma Res.*, 6(1): 316-325
- [57] Chen, C. T., Chen, Y. C., 2005. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core/shell nanoparticles as affinity probes for the analysis of phosphopeptides using TiO_2 surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 77:5912-5919.
- [58] Lo, C. Y., Chen, W. Y., Chen, Y. C., 2007. Rapid enrichment of phosphopeptides from tryptic digests of proteins using iron oxide nanocomposites of magnetic particles coated with zirconia as the concentrating probes. *J. Proteome Res.*, 6(2): 887-893.
- [59] Carpenter, E. E., Sangregorio, C., O' Connor, C. J., 1999. Effects of shell thickness on blocking temperature of nanocomposites of metal particles with gold shells. *IEEE Trans. Magn.*, 35(5): 3496-3498
- [60] Ban, Z., Barnakov, Y. A., Li, F., Golub, V. O., O'Connor, C. J., 2005 The synthesis of core-shell iron@gold nanoparticles and their characterization. *J. Mater. Chem.*, 15(43): 4660-4662
- [61] Scott, J. H., Majetich, S. A., 1995. Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc. *Phys. Rev. B*, 52(17): 12564-12571
- [62] Vroman, L., 1974. Surface Charge, Protein Adsorption, and Thrombosis. *Science*, 184(4136): 585-586
- [63] Chang, S. Y., Liu, L., Asher, S. A., 1994. Preparation and Properties of tailored morphology, monodisperse colloidal silica-cadmium sulfide nanocomposites. *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (15) : 6739-6744
- [64] Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., 1968. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.*, 26: 62-69
- [65] Shen, L., Laibinis, P. E., Hatton, T. A., 1999 Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: synthesis and interactions at interfaces. *Langmuir*, 15(2): 447-453
- [66] Farrell, D., Majetich, S. A., Wilcoxon, J. P., 2003. Preparation and characterization of monodisperse fe nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 107(40): 11022-11030
- [67] El Harrak, A., Carrot, G., Oberdisse, J., Eychenne-Baron, C., Boue, F., 2004. Surface-atom transfer radical polymerization from silica nanoparticles with controlled colloidal stability. *Macromolecules*, 37(17):6376-6384

- [68] H. Wang, X. Zhao, W. Meng, P. Wang, F. Wu, Z. Tang, J.P. Giesy, 2015. Cetyltrimethylammonium bromide-coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for analysis of 15 trace polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environments by ultraperformance, liquid chromatography with fluorescence detection, *Anal. Chem.* 87 (15) : 7667-7675 <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b01077>
- [69] X. Zhao, Y. Shi, Y. Cai, S. Mou, 2008. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the preconcentration of phenolic compounds from environmental water samples, *Environ. Sci. Technol.* 42 (4): 1201-1206, <https://doi.org/10.1021/es071817w>
- [70] J. Li, X. Zhao, Y. Shi, Y. Cai, S. Mou, G. Jiang, 2008. Mixed hemimicelles solid-phase extraction based on cetyltrimethylammonium bromide-coated nano-magnets Fe₃O₄ for the determination of chlorophenols in environmental water samples coupled with liquid chromatography/spectrophotometry detection, *J. Chromatogr. A* 1180 (1-2) : 24-31, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.12.028>.
- [71] A.A. Rajabi, Y. Yamini, M. Faraji, S. Seidi, 2013. Solid-phase microextraction based on cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for determination of antidepressants from biological fluids, *Med. Chem. Res.* 22 (4) : 1570-1577, <https://doi.org/10.1007/s00044-012-0158-z>
- [72] K. Khoshnevisan, M. Barkhi, D. Zare, D. Davoodi, M. Tabatabaei, 2011. Preparation and characterization of CTAB-Coated Fe₃O₄ nanoparticles, *Synth. React. Inorg. M.* 42 (5): 644-648, <https://doi.org/10.1080/15533174.2011.614997>.
- [73] J.A.R. Guivar, E.A. Sanches, C.J. Magon, E.G.R. Fernandes, 2015. Preparation and characterization of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-stabilized Fe₃O₄ nanoparticles for electrochemistry detection of citric acid, *J. Electroanal. Chem.* 755. 158-166, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.036>.
- [74] A.A. Rajabi, Y. Yamini, M. Faraji, F. Nourmohammadian, 2016. Modified magnetite nanoparticles with cetyltrimethylammonium bromide as superior adsorbent for rapid removal of the disperse dyes from wastewater of textile companies, *Nanochem. Res.* 1 (1): 49-56, <https://doi.org/10.7508/NCR.2016.01.006>.
- [75] Nakajima, J., 2005. Studies On Sensitive and Precise Analysis of Trace Heavy Metals in Environmental Samples. Chiba University
- [76] Aydın, F., 2008. Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal iyonlarının Zenginleştirilmeleri. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [77] Minczewski, J., Chwastowska, J. ve Dybezynski, R., 1982. Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis. Ellis Horwood, Newyork.
- [78] Öztaş, S., 1994. Bazı Eser Elementlerin Kobalt Ditiyokarbamatla Birlikte Çöktürülerek Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
- [79] Elçi, L., ğahin, U. ve Öztağ, S., 1997. Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobaltdiethyldithiocarbamate coprecipitation. *Talanta*, 44 (1), 1017-1023.

- [80] Ayyıldız, M. F., Fındıkoğlu, D. S., Selali Chorney, S., Bakırdere, A., 2020. Simple and Efficient Preconcentration Method Based on Vortex Assisted Reduced Graphene Oxide Magnetic Nanoparticles for the Sensitive Determination of Endocrine Disrupting Compounds in Different Water and Bbay Food Samples by GC-FID. *J. Food Compos. Anal.*, 88:109431.
- [81] Zief, M., 2005. Solid Phase Extraction for Sample Preparation. JT Baker, Phillipsburg.
- [82] Heub, S., Tschärner, N., Kehl, F., Dittrich, P. S., Barbe, L., 2016. A Simple method for Automated Solid Phase Extraction of Water Samples for Immunological Analysis of Small Pollutants. *J. Vis. Exp.*, 107: 53438
- [83] Fritz, J.S., 1999. Analytical Solid Phase Extraction. 2-14 , Wiley-VCH , New York.
- [84] Ozmen, M., Can, K., Arslan, G., Tor, A., Cengelöglu, Y., Ersoz, M., 2010. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, *Desalination*. 254(1-3): 162-169.
- [85] Bagheri, H., Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., Khoshsavar, H., 2012. Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 97: 87-95.
- [86] Li, X. S., Zhu, G. T., Luo, Y. B., Yuan, B. F., Feng, Y. Q., 2013. Synthesis and Applications of Functionalized Magnetic Materials in Sample Preparation. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 45: 233-247.
- [87] 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). *Microchim. Acta*, 181: 543- 551.
- [88] Bagheri, A., Behbahani, M., Amini, M. M., Sadeghi, O., Tootoonchi, A., Dahaghin, Z., 2012. Preconcentration and separation of ultra-trace palladium ion using pyridine-functionalized magnetic nanoparticles. *Microchim. Acta*, 178:261-268.
- [89] Yen, C. H., Lien, H. L., Chung, J. S., Yeh, H. D., 2017. Adsorption of precious metals in water by dendrimer modified magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 322(A): 215-222.
- [90] Roto, R., Yusran, Y., Kuncaka, A., 2016. Magnetic adsorbent of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chlorauric ion adsorption. *Appl. Surf. Sci.*, 377: 30-36.
- [91] Zhou, L., Xu, J., Liang, X., Liu, Z., 2010. Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine. *J. Hazard. Mater.*, 182(1-3): 518-524.
- [92] Jainae, K., Sanuwong, K., Nuangjamnong, J., Sukpirom, N., Unob, F., 2010. Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine. *Chem. Eng. J.*, 160(2): 586- 593.

- [93] Zhang, X., Zhang, Y., Zhang, X., Li, S., Huang, Y., 2017. Nitrogen rich coreshell magnetic mesoporous silica as an effective adsorbent for removal of silver nanoparticles from water. *J. Hazard. Mater.*, 337: 1-9.
- [94] Ghanei-Motlagh, M., Fayazi, M., Taher, M. A., Jalalinejad, A., 2016. Application of magnetic nanocomposite modified with a thiourea based ligand for the preconcentration and trace detection of silver(I) ions by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Chem. Eng. J.*, 290: 53-62.
- [95] Gómez-Pastora, J., Bringas, E., Ortiz, I., 2014. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chem. Eng. J.*, 256: 187-204.
- [96] Abas, S.N.A., Ismail, M.H.S., Kamal, M.L. and Shamsul Izhar, S., 2013. Adsorption Process of Heavy Metals by Low-Cost Adsorbent: A Review. *World Applied Sciences Journal*, 28, 1518-1530.
- [97] Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S. and Pittman, Jr.C.U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191-202.
- [98] Karagunduz, A., Unal, D., 2006. New method for evaluation of heavy metal binding to alginate beads using pH and conductivity data. *Adsorption*, 12(3): 175-184.
- [99] Rhazi, M., Desbrieres, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P., Alagui, A., 2002. Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan. Application to the treatment of liquid waste. *Eur. Polym. J.*, 38(8): 1523-1530.
- [100] Brandani, S., 2020. Kinetics of liquid phase batch adsorption experiments. *Adsorption*. <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00258-9>.
- [101] Cheng, S., Li, S., Liu, J., Liu, B., Zhang, Z., 2019. First principles study of H₂O adsorption on U₂Ti (1 1 0) surface. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 457, 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.07.037>.
- [102] Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., Maghat, H., 2018. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudosecond order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science* 4, 244-254. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>.
- [103]] Georgin, J., da Silva Marques, B., da Silveira Salla, J., Foletto, E.L., Allasia, D., Dotto, G.L., 2018. Removal of Procion Red dye from colored effluents using H₂SO₄-HNO₃-treated avocado shells (*Persea americana*) as adsorbent. *Environ Sci Pollut Res* 25, 6429–6442. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0975-1>.
- [104] Malana, M.A., Qureshi, R.B., Ashiq, M.N., 2011. Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA, VA, AA) composite: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 172, 721-727. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.041>.

- [105] Okewale, A.O., Babayemi, K.A., Olalekan, A.P., 2013. Adsorption Isotherms and Kinetics Models of Starchy Adsorbents on Uptake of Water from Ethanol - Water Systems. *International Journal of Applied Science and Technology* 3, 35-42.
- [106] Chien, S.H., Clayton, W.R., 1980. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils1. *Soil Science Society of America Journal* 44, 265. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x>.
- [107] Zhang, Y., Xu, Q., Zhang, S., Liu, J., Zhou, J., Xu, H., Xiao, H., Li, J., 2013. Preparation of thiol-modified Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles and their application for gold recovery from dilute solution. *Sep. Purif. Technol.*, 116: 391-397.
- [108] Foo, K. Y., Hameed, B. H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, 156(1): 2-10.
- [109] Langmuir, I., 1916. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids, *Journal of American Chemical Society*, 38, 2221-2295.
- [110] Peng, X., Zhang, W., Gai, L., Jiang, H., Tian, Y., 2016. Thiol-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ Microspheres with Superparamagnetism and Their Adsorption Properties for Au(III) Ion Separation. *Russ. J. Phys. Chem.*, 90: 1656-1664.
- [111] Michalke, B., 2002. The coupling of LC to ICP-MS in element speciation: I. General aspects. *Trends Anal. Chem.*, 21(2): 142-153.
- [112] Boss CB., Fredeen KJ., *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Second Edition. Perkin elmer, pp. 36-71.
- [113] Hou X., Jones BT., *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*. pp. 2
- [114] Fernández-Martínez R., Caballero Q., 2005. Application of ICP-OES to the determination of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films used as absorber materials in solar cell devices *Analytical and Bio analytical Chemistry*, 382(2):466-470.
- [115] Caruso, F., Mantellato, S., Palacios M., Flatt, R. J., 2017. ICP-OES method for the characterization of cement pore solutions and their modification by polycarboxylate-based superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 91: 52-60.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Nergiz SEVGİN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014,Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek lisans** : Devam Ediyor ,Sakarya Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2015-2023 yılları arasında Milli Eğitim Bakanlığı'nda öğretmen olarak çalıştı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Sevgin N., Caner C., Altundağ H. (2022-26 Aralık). Vanadium Preconcentration Using Magnetic Solid Phase Extraction Method And Determination By ICP-OES. In: 4th International Conference on Innovations in Natural Science & Engineering. Baku, Azerbaijan.

DİĞER ESERLER: