

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

**MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE
KOBALT VE KADMIYUM İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ
VE ICP-OES TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melike YOĞURTÇUOĞLU ÇİFTÇİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Bilim Dalı

AĞUSTOS 2023

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

**MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE
KOBALT VE KADMIYUM İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ
VE ICP-OES TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melike YOĞURTÇUOĞLU ÇİFTÇİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ

AĞUSTOS 2023

Melike YOĞURTÇUOĞLU ÇİFTÇİ tarafından hazırlanan “MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE KOBALT VE KADMİYUM İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ICP-OES TAYİNİ” adlı tez çalışması 18.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Can Serkan KESKİN Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Dr. Öğr. Üyesi Sevgi BALCIOĞLU 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 YÖNTEMİ İLE KOBALT VE KADMIYUM İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ICP-OES 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, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(...../08/2023)

(imza)

Melike YOĞURTÇUOĞLU ÇİFTÇİ



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimi boyunca desteğini esirgemeyen, araştırma konusunun belirlenmesinde ve tez ile ilgili tüm çalışmalarında önder olan sayın hocam Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a, laboratuvar çalışmalarım boyunca, destek ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Celal CANER'e, her türlü imkânından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü ve çalışanlarına, yardımına ihtiyaç duyduğum her konuda hep yanımda olan değerli ablam Melek YOĞURTÇUOĞLU'na, her zaman her koşulda yanımda olan ve desteğini esirgemeyen eşim Özgür ÇİFTÇİ'ye, son olarak tez çalışmam süresince beni destekleyen ailemin tüm bireylerine kalpten teşekkürlerimi sunarım.

Melike YOĞURTÇUOĞLU ÇİFTÇİ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLER VE ANALİT ELEMENTLERİN ÖNEMİ	5
2.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Ağır Metaller	5
2.1.1. Kobalt	6
2.1.1.1. Kobalt elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	6
2.1.1.2. Kobalt elementinin doğada bulunuşu	6
2.1.1.3. Kobalt elementinin kullanım alanları	7
2.1.1.4. Kobalt elementinin sağlığa etkileri	7
2.1.1.5. Kobalt elementinin çevreye etkileri	8
2.1.2. Kadmiyum	8
2.1.2.1. Kadmiyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
2.1.2.2. Kadmiyum elementinin doğada bulunuşu	9
2.1.2.3. Kadmiyum elementinin kullanım alanları	9
2.1.2.4. Kadmiyum elementinin sağlığa etkileri	9
2.1.2.5. Kadmiyum elementinin çevreye etkileri	9
3. MANYETİK NANOPARÇACIK	11
3.1. Manyetik Nanoparçacıkların Kullanım Alanları	12
3.2. Manyetik Nanoparçacıkların Sentez Metotları	12
3.2.1. Birlikte çöktürme	13
3.2.2. Mikroemülsiyon	13
3.2.3. Termal ayrışma	14
3.2.4. Hidrotermal sentez	14
3.2.5. Sonokimyasal depozisyon	15
3.2.6. Yeşil sentez	15
3.3. Manyetik Nanoparçacıkların Kaplama Metotları	15
3.3.1. Organik kaplamalar	16
3.3.1.1. Polimerler	16
3.3.1.2. Yüzey aktif maddeler	16
3.3.2. İnorganik kaplamalar	17
3.3.2.1. Değerli metaller	17
3.3.2.2. Metal oksitler	17
3.3.2.3. Karbon	17

3.3.2.4. Silika.....	17
3.4. Nanoparçacıkların Karakterizasyon Yöntemleri	18
3.4.1. TEM (Geçirimli elektron mikroskobu analizi).....	18
3.4.2. SEM (Taramalı elektron mikroskopisi).....	18
3.4.3. FESEM (Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopisi) ve EDX (enerji dağılımlı x ışını spektroskopisi)	18
3.4.4. XRD (X-ışını kırınımı).....	19
3.4.5. FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi).....	19
3.4.6. TGA (Termogravimetri analizi)	19
4. ESER ELEMENTLER	21
4.1. Eser Elementleri Zenginleştirme Yöntemleri	21
4.1.1. Uçurma	21
4.1.2. Elektrolitik biriktirme.....	22
4.1.3. Sıvı sıvı ekstraksiyonu	22
4.1.4. Sıvı membran ekstraksiyonu	22
4.1.5. Biyosorbent ekstraksiyonu	23
4.1.6. İyon değiştirme.....	23
4.1.7. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu	23
4.1.8. Ortak çöktürme.....	24
4.2. Katı Faz Ekstraksiyonu.....	24
4.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu	26
4.3.1. Manyetik katı faz ekstraksiyonunu etkileyen faktörler	27
4.4. Adsorpsiyon.....	30
4.4.1. Adsorpsiyonu etkileyen unsurlar.....	31
4.4.2. Adsorpsiyon izotermi.....	31
4.4.2.1. Langmuir izotermi.....	32
4.4.2.2. Freundlich izotermi	33
4.4.3. Adsorpsiyon kinetiği	33
4.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES).....	35
5. GEREÇ, YÖNTEM VE DENEYSEL SONUÇLAR	39
5.1. Kullanılan Cihazlar.....	39
5.2. Çalışmada Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar	39
5.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Prosedürü	40
5.4. Sentez Aşamaları	40
5.4.1. Fe ₃ O ₄ -APTES sentezi.....	40
5.4.2. Fe ₃ O ₄ @APTES@TX-114 sentezi	41
5.5. Adsorban Karakterizasyonu	42
5.5.1. FESEM	42
5.5.2. EDS	44
5.5.3. FT-IR	45
5.5.4. TGA.....	46
6. OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI	49
6.1. Geri Kazanıma pH'nın Etkisi	49
6.2. Geri Kazanıma Adsorban Miktarı Etkisi	49
6.3. Geri Kazanıma Temas Süresi Etkisi.....	50
6.4. Geri Kazanıma Adsorpsiyon İzoterm Çalışmalarının Etkisi	51
6.5. Geri Kazanıma Adsorpsiyon Kinetik Çalışmalarının Etkisi	54
6.6. Geri Kazanıma Adsorpsiyon Desorpsiyon Çalışmalarının Etkisi	57
6.7. Geri Kazanıma Ortak İyon Çalışmalarının Etkisi	58
6.8. Geliştirilen Yöntemin Analitik Performansı	59

7. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ.....	71





KISALTMALAR

TX-114	: Triton X-114, Polyethylene glycol tert-octylphenyl ether
APTES	: (3-Aminopropyl)triethoxysilane
MNP	: Manyetik nanoparçacık
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi
AES	: Atomik emisyon spektrometresi
AFS	: Atomik floresans spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
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
nm	: Nanometre
HR-TEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopu
MRI	: Manyetik rezonans görüntüleme
GC	: Gaz kromatografisi
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
TEOS	: Tetra etoksi silan
LC-MS/MS	: Tandem kütle spektrometresi ile kombine sıvı kromatografisi
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopu
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
PCS	: Foton korelasyon spektroskopisi
EDXD	: Enerji dağıtıcı x-ışını kırınımı
USN	: Ultrasonik nebülizer
RSD	: Bağlı standart sapma
LOD	: Gözlenebilme limiti
LOQ	: Ölçülebilmeye limiti
EF	: Zenginleştirme faktörü

RF : Radyo frekansı
SPE : Katı faz ekstraksiyonu
MSPE : Manyetik katı faz ekstraksiyonu
OTA : Okratoksin A



SİMGELER

Co	: Kobalt
Cd	: Kadmiyum
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



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 6.1. Co^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.	54
Tablo 6.2. Co^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu için sözde birinci dereceden ve ikinci dereceden denklemlerin kinetik modelleme parametreleri.....	57
Tablo 6.3. HCl ve NaOH konsantrasyonlarının Co^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının desorpsiyon yüzdesi üzerindeki etkisi	57
Tablo 6.4. Co^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının geri kazanımda yabancı iyonların tolerans sınırı ve yüzde geri kazanımı	58
Tablo 6.5. Analitik performans parametreleri	59



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Periyodik cetvelde kobalt elementinin yeri.	6
Şekil 2.2. Periyodik cetvelde kadmiyum elementinin yeri.	8
Şekil 4.1. Katı faz ekstraksiyonunun aşamaları.	25
Şekil 4.2. Manyetik katı faz ekstraksiyonun temsili şematik gösterimi.	27
Şekil 4.3. ICP-OES cihazının şematik gösterimi.	36
Şekil 5.1. Fe ₃ O ₄ @APTES@TX-114 Sentez Şeması	41
Şekil 5.2. Fe ₃ O ₄ FESEM görüntüsü.	42
Şekil 5.3. Fe ₃ O ₄ @APTES FESEM görüntüsü.	43
Şekil 5.4. Fe ₃ O ₄ @APTES@TX-114 FESEM görüntüsü.	43
Şekil 5.5. Fe ₃ O ₄ EDS spektrumu.	44
Şekil 5.6. Fe ₃ O ₄ @APTES EDS spektrumu.	44
Şekil 5.7. Fe ₃ O ₄ @APTES@TX-114 EDS spektrumu.	45
Şekil 5.8. Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @APTES ve Fe ₃ O ₄ @APTES@TX-114 FT-IR spektrumları.	46
Şekil 5.9. Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @APTES ve Fe ₃ O ₄ @APTES@TX-114 TGA spektrumları.	47
Şekil 6.1. Co ²⁺ ve Cd ²⁺ geri kazanım grafiğine pH etkisi.	49
Şekil 6.2. Co ²⁺ ve Cd ²⁺ geri kazanım grafiğine adsorban miktarı etkisi.	50
Şekil 6.3. Co ²⁺ ve Cd ²⁺ geri kazanım grafiğine temas süresi etkisi.	51
Şekil 6.4. Co ²⁺ adsorpsiyonu Langmuir izoterm grafiği.	52
Şekil 6.5. Co ²⁺ adsorpsiyonu Freundlich izoterm grafiği.	52
Şekil 6.6. Cd ²⁺ adsorpsiyonu Langmuir izoterm grafiği.	53
Şekil 6.7. Cd ²⁺ adsorpsiyonu Freundlich izoterm grafiği.	53
Şekil 6.8. Co ²⁺ adsorpsiyonu için sözde birinci dereceden hız denklemi grafiği.	55
Şekil 6.9. Co ²⁺ adsorpsiyonu için sözde ikinci dereceden hız denklemi grafiği.	55
Şekil 6.10. Cd ²⁺ adsorpsiyonu için sözde birinci dereceden hız denklemi grafiği.	56
Şekil 6.11. Cd ²⁺ adsorpsiyonu için sözde ikinci dereceden hız denklemi grafiği.	56



MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE KOBALT VE KADMIYUM İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ICP-OES TAYİNİ

ÖZET

Endüstri ve sanayinin artması ile doğal kaynakları yok olmakta ve çevre kirliliği artış göstermektedir. Çevrede biriken ağır metaller ekosisteme dahil olarak besin zincirine katılmaktadır. Bu sebepten günümüzde ağır metal tayinleri ve ağır metallerin geri kazanımları önem kazanmıştır.

Bu çalışmada ekstraksiyon yöntemlerinden biri olan manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu tez, adsorban olarak sırasıyla APTES ve TX-114 ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 nanoparçacığının sentezlenmesi ve daha sonra bu nanoparçacıkların Co(II) ve Cd(II) ağır metal katyonları ile zenginleştirilerek manyetik katı faz ekstraksiyon tekniği ile tayin edilmesi çalışmasıdır. FESEM, EDX, FT-IR ve TGA cihazları kullanılarak ağır metal tayini için sentezlenen manyetik nanoparçacıkların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu aşamadan sonra tüm tayinler ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Yapılan deneylerin tümünde iç standart madde olarak In kullanılmıştır. Çalışmada hem Co(II) hem de Cd(II) iyonları için tüm aşamalar ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. pH değeri, adsorban miktarı ve temas süresinin zenginleştirilme çalışmasına etkileri araştırılmış ve böylece zenginleştirme için optimum koşullar tespit edilmiştir. İlave olarak yapılan çalışmalarda adsorpsiyon izotermelerinin, adsorpsiyon kinetiğinin, desorpsiyon ve ortak iyon çalışmalarının Co(II) ve Cd(II) ağır metal katyonlarının geri kazanıma etkileri araştırılmıştır. Yöntemin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Geliştirilen yöntemin analitik performansı RSD (bağıl standart sapma), LOD (gözlenebilme limiti) , LOQ (ölçülebilme limiti) , ve EF (zenginleştirme faktörü) analitik değerleri bulunarak değerlendirilmiştir. Co(II) ve Cd(II) ağır metal katyonları ile zenginleştirilen adsorban madde, harici bir manyetik alan uygulaması yapılarak herhangi ek bir işlem yapılmadan çözeltiden kolaylıkla ayrılmıştır. Yapılan çalışmada pH=7, adsorban miktarı 10 mg ve temas süresi 180 dakika olarak optimum koşullar belirlenmiştir. Bu koşullarda Co(II) ve Cd(II) ağır metal katyonlarının sulu çözeltiden önderiştirilme işlemi gerçekleştirilmiştir. İzoterm çalışmalarında, ayrı deneylerde Co(II) ve Cd(II) derişiminin 1 mg/L ile 50 mg/L arasında farklı değerler uygulanarak adsorpsiyona etkisini incelenmiş olup Co için Langmuir modeli ($R^2>0,99$) Freundlich modeli ($R^2>0,97$); Cd için Langmuir modeli ($R^2>0,98$) Freundlich modeli ($R^2>0,96$) için değerleri bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetik çalışmalarında sözde birinci dereceden ve sözde ikinci dereceden denklemlerle çalışılmıştır. Co(II) iyonu için sözde ikinci derecede denklemin ($R^2>0,99$) değeri neticesinde sözde birinci dereceden denklemden ($R^2<0,74$) daha uyumlu; Cd(II) iyonu için sözde ikinci derecede denklemin ($R^2>0,99$) değeri neticesinde sözde birinci dereceden ($R^2<0,73$) daha uyumlu olduğu görülmüştür. Co(II) ve Cd(II) iyonlarının desorplanması üzerindeki etkisi asidik ve bazik ortamlarda, 0,25 mol/L ile 1,5 mol/L aralığında 4 farklı konsantrasyonda incelenmiş olup, HCl'nin 1,5 mol/L derişimde hem Co(II) hem de Cd(II) için maksimum geri kazanıma ulaştığı tespit edilmiştir.

NaOH'ın desorpsiyon çalışmasında her iki ağır metal için de kayda değer geri kazanım elde edilememiştir. Ortak iyon çalışmasında birçok katyon ve anyonun farklı derişimlerdeki geri kazanımına etkisi incelenmiş olup bu iyonların belirli konsantrasyonlardaki varlığında Co(II) ve Cd(II) ağır metal katyonlarının deneysel olarak %95 üzerinde geri kazanıldığı görölmüştür. Bağlı standart sapma değerleri (RSD), ölçülebیلme limiti (LOQ), gözlenebیلme limiti(LOD) ve zenginleştirme faktörü (EF) sırası ile Co²⁺ için %3,05, 1,88 µg/L, 0,564 µg/L, 109,41; Cd²⁺ için %1,40, 2,963 µg/L, 0,889 µg/L, 20,99 olarak hesaplanmıştır.



PRECONCENTRATION OF COBALT AND CADMIUM IONS WITH MAGNETIC SOLID PHASE EXTRACTION AND DETERMINATION BY ICP-OES

SUMMARY

Natural resources are disappearing and environmental pollution is increasing due to the rise of industry. Heavy metals accumulating in the environment are included in the ecosystem and become a part of the food chain. This situation poses a danger to the health of both people and other living things in the ecosystem. Therefore, heavy metal determination and recovery of heavy metals have gained importance nowadays.

In this presented study, Co (II) and Cd (II) ions were studied as heavy metal cations. The main reason for working with these metal cations is the widespread use of cadmium and cobalt elements. Cobalt is an essential trace metal found in vitamin B12. Although cobalt is an essential nutrient, it causes various adverse effects as a result of excessive oral doses. For example, inhalation of cobalt triggers lung diseases such as asthma and pneumonia. In addition, cobalt has many different uses in the industry. For example, it is used in the production of magnetic and stainless steel, in the paint industry, and in the treatment of cancer with the cobalt 60 isotope. Cadmium element is used in rechargeable batteries and accumulators, in steel production to reduce corrosion of steel. Cadmium compounds are known to be carcinogenic to humans. Cadmium is associated with lung cancer, prostate and kidney cancer. Cadmium gradually accumulating in the body causes health problems. Cd, a toxic element, poses a high threat to soil quality and food security.

In this study, magnetic solid phase extraction method, which is one of the extraction methods, was used. In recent years, magnetic nanoparticles have been used frequently in the SPE method. A new method for SPE, magnetic solid phase extraction (MSPE), was using these nanoparticles. As magnetic nanoparticles are used magnetic sorbents or modified magnetic sorbents. In this method, magnetic sorbents are used for the extraction of target analytes. In the first step, the analytes are adsorbed, and then these particles are separated from the sample solution using an external magnetic field and after this analyzed. Magnetic sorbents have many advantages over traditional sorbents. This method, which is easier and gives faster results, can be preferred over SPE. Other advantages of the widespread use of MSPE can be listed as follows: use of less organic solvents, less waste generation, higher enrichment factor.

Magnetic nanoparticles are used because of their physical and magnetic properties, high magnetic capacity, low toxic effects, suitability for surface coating, chemical stability, biocompatibility, suitable for surface modifications and simple separation methods. The most commonly used MNP Fe_3O_4 compound as an adsorbent. By controlling the surface properties and magnetic properties of this compound, it adsorbs the desired product on the surface and selectively separates it from the solution. Since the surface of nanoparticles containing iron oxide is hydrophobic, the nanoparticles show agglomeration behavior in order to minimize their surface energies, one of the disadvantages is that they form large particles by clustering. Modification of

nanoparticles with suitable materials is necessary in order to avoid these negative situations.

The thesis is the synthesis of the Fe₃O₄ nanoparticle modified with APTES and TX-114, respectively, as adsorbent, and then determining these nanoparticles by magnetic solid phase extraction technique, by enriching them with Co(II) and Cd(II) heavy metal cations. Using FESEM, EDX, FT-IR, and TGA devices, the characterization of magnetic nanoparticles synthesized to determine heavy metals was performed. After this stage, all the determinations were made with the ICP-OES device. It was used as a standard internal substance in all of the experiments. All chemicals used for the experiment were of analytical purity, therefore they were used directly.

The most powerful of elemental analysis laboratories, ICP OES, is widely used in routine analysis with its robustness, precise, accurate procedures and technique that will benefit greatly from fast. It is capable of simultaneous determination for up to 70 elements. ICP-OES has the least interference of all analytical atomic spectrometry techniques.

The study performed all sets separately for Co (II) and Cd (II) ions. The effects of pH value, adsorbent amount, and contact time on the enrichment study were investigated, and thus optimal conditions for enrichment were determined. In addition, the effects of adsorption isotherms, adsorption kinetics, desorption, and foreign ion studies on the recovery of Co(II) and Cd(II) heavy metal cations were investigated. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻ ions were used in foreign ion study. The method was compatible with both Langmuir and Freundlich isotherm models. The analytical performance of the developed method was evaluated by finding the analytical values RSD (relative standard deviation), LOD (limit of detection), LOQ (limit of quantification), and EF (enrichment factor). The adsorbent material enriched with Co(II) and Cd(II) heavy metal cations is easily separated from the solution by applying an external magnetic field without additional processing. The study determined optimal conditions as pH = 7, adsorbent amount 10 mg, and contact time 180 minutes. The heavy metal cations Co(II) and Cd(II) from the aqueous solution were initiated in these conditions.

In isotherm studies, the effects of Co(II) and Cd(II) concentration on adsorption were examined by applying different values between 1 mg/L and 50 mg/L in separate experiments, and the Langmuir model for Co ($R^2 > 0.99$) was found for Freundlich model ($R^2 > 0.97$); the Langmuir model for Cd ($R^2 > 0.98$) was found for Freundlich model ($R^2 > 0.96$). In adsorption kinetics studies, so-called first-degree and so-called second-degree equations were studied. As a result of the value of the so-called second-order equation ($R^2 > 0.99$) for the Co(II) ion, it was observed that the so-called first-order equation ($R^2 < 0.74$) is more compatible than the so-called second-order equation ($R^2 > 0.99$). The so-called second-order equation ($R^2 < 0.73$) for the Cd(II) ion is more compatible than the so-called first-order equation. The effect of Co(II) and Cd(II) ions on displaying was studied at four different concentrations in acidic and basic environments, ranging from 0.25 mol/L to 1.5 mol/L. It was found that HCl achieves maximum recovery for both Co(II) and Cd(II) at a concentration of 1.5 mol/L. NaOH's desorption study did not achieve significant recovery for both heavy metals. The joint ion study examined the effect of recovery of many cations and anions at different concentrations. In the presence of these ions at specific concentrations, the Co(II) and Cd(II) heavy metal cations were experimentally recovered over 95%. In order of relative standard deviation values (RSD), limit of quantification (LOQ), limit of

detection (LOD) and enrichment factor (EF) were calculated as for Co^{2+} 3.05%, 1.88 $\mu\text{g/L}$, 0.564 $\mu\text{g/L}$, 109.41; for Cd^{2+} 1.40%, 2.963 $\mu\text{g/L}$, 0.889 $\mu\text{g/L}$, 20.99.





1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve hızlı endüstrileşme ile insanoğlunun yaşam koşulları yükselirken diğer yandan insanın doğa ile bu kadar etkileşmesi sonucunda doğal kaynakların yok olması ve çevre kirliliği görülmektedir. Bu durum hem insanların hem de ekosistemdeki diğer canlıların sağlığı için ağır tehdit oluşturmaktadır. Bu gelişmeler ve değişimler neticesinde doğal olarak eser element analizlerinin önemini ortaya çıkmaktadır. Ekosistemde yer alan bazı eser elementler aynı zamanda ağır metal olarak da karşımıza çıkmaktadır. Bu elementlerden bazıları Çinko (Zn), demir (Fe), manganez (Mn), krom (Cr), bakır (Cu), kobalt (Co), civa (Hg), arsenik (As), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), vb. [1].

Bu eser elementlerin bazıları faydalı iken bazıları da ekosistemde yer alan insan ve diğer canlılar için toksiktir. Doğada biyolojik olarak parçalanamayan ağır metaller çevrede birikerek insan ve diğer canlılar için tehdit unsuru olmaktadır. Doğal yollarla birçok ağır metal su ve havaya karışarak besin ekosistemine dâhil olmaktadır [2].

Tez kapsamında çalışılan ve ağır metallerden biri olan kobalt çok yaygın olarak kullanılan bir elementtir. Ferromagnetik özelliği sayesinde yüksek sıcaklıklarda magnetik özelliğe gereksinim duyulan malzemelerin yapısında, manyetik ve paslanmaz çelik üretiminde, hem dayanıklı hem de korozyona dirençli olması sebebiyle elektrolizle kaplama işleminde, jet motorlarında, telefon – bilgisayar bataryaları gibi şarjlı pillerin yapımında, mavi rengi sayesinde boya endüstrisinde, kozmetik sanayisinde, cam, porselen ve tekstil sanayisinde, kobalt 60 izotopu ile kanser tedavisinde, korozyona direnci sayesinde protezlerin üretiminde kullanılmaktadır [3]. Kobalt, B12 vitamininin bir bileşeni olarak işlev gören temel bir eser elementtir. Kobalt temel bir besin maddesi olmasına rağmen, aşırı oral doz alımı neticesinde çeşitli olumsuz etkilere neden olur. Canlı beslenmesinde önemli bir yer tutan kobalt toprakta az miktarda bulunduğu zaman bu bölgede yetişen bitkilerle beslenen hayvanlar vücuduna yeteri kadar kobalt alımı yapamaz ve kobalt eksikliğinden hastalanır. Maden ocaklarına yakın mesafedeki topraklarda ise kobalt

miktarı fazla olduğundan bu bölgede yetişen bitkilerle beslenen hayvanlar da kobaltın aşırı alımına bağlı sağlık sorunları ile karşılaşabilmektedir [4].

Tez kapsamında diğer çalışılan ağır metal kadmiyum elementidir. Kadmiyum diğer metallerle birleşerek alaşımlarda, yeniden şarj edilebilen pillerde ve akülerde, çeliğin korozyonunu azaltmak amacıyla elektro kaplamasında kullanılır [4-5]. Vücutta kademeli olarak biriken kadmiyum sağlık açısından problemler yaratmaktadır [6]. Kadmiyum bileşikleri, insanlar için kanserojen olarak bilinir. Kadmiyum insanlarda akciğer kanseri, prostat ve böbrek kanseri ile de doğrudan bağlantılıdır [7]. Aşırı kadmiyum alımı canlılarda kalsiyum ve fosfor kaybına bağlı olarak kemik yoğunluğunu azaltır. Hem Cd hem de Ca ince bağırsakta emildiğinden burada Cd, epitel bağırsak villuslarındaki bağlanma bölgeleri için Ca^{+2} iyonlarına etki ederek doğrudan Ca Emilimini bozar ve dolaylı olarak D3 vitamini metabolizmasına negatif yönde etki eder. Toksik bir element olan Cd, toprak kalitesi, gıda güvenliği ve insan sağlığı için yüksek tehdit oluşturmaktadır [8]. Yüksek miktarda Cd içeren topraklardaki mikroorganizmaların işlemleri etkilenebilmekte ve bunun sonucunda toprak ekosistemi zarar görmektedir. Yüksek miktarda kadmiyum içeren toprakta bulunan bu toksik element besin zinciri ile insanlara geçebilmektedir [4].

Eser elementler genellikle ppm ($\mu\text{g/mL}$) veya ppb ($\mu\text{g/L}$) düzeyinde derişime sahip olan elementlerdir. Düşük konsantrasyonları sebebiyle eser elementlerin aletli yöntemlerin hepsiyle tayin edilmesi mümkün değildir [9]. Bu sebeple çoğu eser element tayininde bir önderistirme ve ayırma yöntemine ihtiyaç vardır. Analit öncelikle içinde bulunduğu ortamdan ayırma işlemi yapılarak başka ortam içerisine alınır. Sonrasında zenginleştirme işlemleri yapılarak konsantrasyonları artırılıp aletli yöntemlerle analiz edilebilecek hale getirilir [10].

Eser elementlerin tayininde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), atomik emisyon spektrometresi (AES), kütle spektrometresi (MS), nötron aktivasyon analizi (NAA), indüktif eşlenmiş plazmalı–atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), indüktif eşlenmiş plazmalı–kütle spektrometresi (ICP-MS), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), x-ışınları floresans spektrometresi (XRF), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) gibi enstrümantal yöntemler kullanılmaktadır [10-12]. 70'e kadar element için eş zamanlı belirleme sağlama yeteneğine sahip ICP-OES cihazı sağlamlığı ve kolay kullanımı sebebiyle eser element

analizi için en yaygın kullanılan cihazlardan biridir [13]. ICP-OES cihazı ile çok düşük hacimlerde çalışarak yüksek doğrulukta sonuçlar elde etmek mümkündür [14].

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında: sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon-değiştirme, elektrokimyasal biriktirme, birlikte çöktürme, membran filtrasyonu, katı-faz ekstraksiyonu, bulutlanma noktası gibi yöntemler yer almaktadır. Katı faz ekstraksiyonu en yaygın olarak kullanılan eser element zenginleştirme yöntemlerinden bir tanesidir. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre hızlı oluşu ve kullanım kolaylığının yanı sıra daha az organik çözücü kullanılması, büyük hacimli çözeltilerle çalışma olanağı sunması, düşük reaktif gereksinimi, tekrar tekrar kullanılabilmesi ve büyük zenginleştirme faktörü elde edilebilmesi gibi üstünlükleri mevcuttur [9-10, 12].

Manyetik nanoparçacıkların (MNP) katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanılması son yıllarda önem kazanmıştır. “Manyetit” adı verilen demir içeren nano boyutlu malzemeler hem geniş özgül yüzey alanına sahip oluşu hem de yüzeylerinde bulunan reaktif bölgenin fazla olması sebebiyle yüksek tepkime hızına sahiptir. MNP'lere yapılan modifikasyonlar ile birlikte bu parçacıkların kararlılıkları artırılmış ve bu parçacıklara yüksek seçicilik kazandırılmıştır [15-18].

Demir oksit içeren nanoparçacıkların yüzeyi hidrofobik olduğundan yüzey enerjilerini en aza indirmek için nanoparçacıklar topaklanma davranışı gösterirler, bu olumsuz durumlarının yaşanmaması için nanoparçacıkların uygun malzemelerle modifikasyonu gereklidir [19]. Süper paramanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkları, harici bir manyetik alan olsun ya da olmasın yüzey özelliklerinin ve manyetik özelliklerinin kontrol edilebilmesi sayesinde istenilen ürünü yüzeyde adsorbe eder ve seçici olarak çözeltiden ayırır [20].

Yapılan tez çalışmasında demir oksit içeren manyetik nanoparçacıklar sırası ile APTES ve TX-114 ile başarılı şekilde kaplanmıştır. Sentezlenen nanoparçacıkların alan emisyon taramalı elektron mikroskopu (FESEM), enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX), fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) ve termogravimetrik termal analiz cihazı (TGA) ile karakterizasyonu yapılarak kaplamanın doğruluğu kanıtlanmıştır. Ortalama boyutları, yüzey özellikleri ve termogravimetrik davranışları incelenenler MNP'ler kobalt ve kadmiyum katyonları ile zenginleştirilerek gerçekleştirilen deneylerde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.



2. AĞIR METALLER VE ANALİT ELEMENTLERİN ÖNEMİ

Özkütlesi 5 g/mL' ten büyük olan, fiziksel, kimyasal, biyolojik özellikleri birbirinden farklı olabilen, canlılar üzerinde toksik etkileri bulunabilen periyodik cetveldeki altmıştan fazla metali içeren grup ağır metaller olarak bilinir [21]. Ağır metallere örnek olarak verilebilecek metallere bazıları şunlardır: Vanadyum(V), krom(Cr), manganez (Mn), demir (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn), arsenik (As), selenyum (Se), gümüş (Ag), kadmiyum (Cd), kalay (Sn), antimon(Sb), platin (Pt), altın (Au), cıva (Hg), kurşun (Pb)

Kimyasal özellikleri bakımında birçok alanda yaygın olarak kullanılabilen ağır metaller, günlük yaşamımızda da karşımıza sıklıkla çıkmaktadır. Ağır metaller genellikle demir-çelik endüstrisi, metal temizleme, metal ve elektro kaplama, matbaacılık, boya, otomobil parçaları üretimi, tekstil sanayisi, petrokimya gibi alanlarda kullanıldığından bu sanayilerden gelen atık sularda bulunma olasılığı yüksektir [22].

Doğada biyolojik olarak parçalanamayan ağır metaller çevrede birikerek insan ve diğer canlılar için risk oluşturmaktadır. Doğal yollarla birçok ağır metal su ve havaya karışmaktadır, ancak çevrede oluşan bu ağır metal kirliliğin kat kat fazlası insan kaynaklı olarak doğada metal kirliliği yaratmaya devam etmektedir. Doğada bulunan bu ağır metaller ekosistem döngüsüne katıldıklarından dolayı canlı vücudunda birikim yapar ve toksik etki gösterirler [23-24].

2.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Ağır Metaller

Tez çalışmasında kadmiyum (II) ve kobalt (II) iyonları kullanılmış olup bu iki metalin özellikleri aşağıda verilmiştir:

2.1.1. Kobalt

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Şekil 2.1. Periyodik cetvelde kobalt elementinin yeri.

Kobalt periyodik cetvelde Şekil 2.1’de gösterildiği üzere grup VIII B elementlerindendir. Simgesi Co olan kobaltın atom numarası 27, atom ağırlığı ise 58,93 g/mol’dür. Gümüş renginde ve sert bir metal olan kobalt, davranış ve özellik bakımından grubunda yer alan nikel ve demire çok benzemektedir.

2.1.1.1. Kobalt elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Elektronik konfigürasyonu $[Ar].3d^7.4s^2$ şeklinde olan kobaltın kabuk yapısı da 2.8.15.2 şeklindedir. Pauling birimine göre elektronegatiflik değeri 1.88’dir. Elektron ilgisi, erime noktası, kaynama noktası, molar hacim, buharlaşma entalpisi ve atomlaşma entalpisi değerleri sırasıyla 63.7 kJ/mol, 1495 °C (1768 K), 2927 °C (3200 K), 6,67 mL/mol, 357 kJ/mol, 426 kJ/mol’ dür. Yoğunluğu 8,900 g/mL olan kobaltın 6 tane izotopu bilinmektedir. Bunlar ^{56}Co , ^{57}Co , ^{58}Co , ^{59}Co , ^{60}Co , ^{61}Co olarak bilinir [4]. Kobalt ferromanyetik özelliğe sahip, gümüşü-beyaz, sert, parlak, kırılğan bir metaldir. Kimyasal olarak aktif bir element olduğundan birçok elementle olan bileşiği bilinmektedir.

2.1.1.2. Kobalt elementinin doğada bulunuşu

Kobalt, yer kabuğunda nispeten nadir bulunan bir elementtir ve genellikle bakır, nikel, manganez ve arsenik gibi diğer metallerle birlikte bulunur. Yeryüzünde arsenik ve sülfür bileşikler halinde bulunan kobaltın minerallerine örnek olarak kobaltit $[CoAsS]$, smaltit $[CoAsS_2]$, linnalit $[Co_3S_4]$ verilebilir [25].

Türkiye’deki kobalt yatakları incelendiğinde iki tip cevherleşme olduğu görülmektedir. Bunlar sülfürlü cevherler ve lateritik (oksitli) cevherlerdir. Sülfürlü cevherlerin örneği Kastamonu-Küre ve Ergani-Maden yataklarıdır; lateritik cevherlerin örneği ise Manisa-Çaldağ/Gördes yataklarıdır [3].

2.1.1.3. Kobalt elementinin kullanım alanları

Kobalt en çok demir elementi ile yaptığı alaşımları hâlinde kullanılır. Kobaltın alaşımlarda tercih edilmesinin en önemli sebeplerinden biri alaşımlara mekanik ve manyetik özellik kazandırmasıdır. Ferromagnetik özelliği sayesinde yüksek sıcaklıklarda magnetik özelliğe gereksinim duyulan malzemelerin yapısında kullanılır. Bu nedenle sıklıkla kullanıldığı bir alan da manyetik ve paslanmaz çelik üretimidir. Çelik yapımında % 40'a kadar kobalt ilavesinde çeliğin mıknatıslanma özelliğini iyileştirir. Hem dayanıklı hem de korozyona dirençli bir metal olan kobalt elektrolizle kaplama işleminde de kullanılmaktadır. Kobalt, elektroliz yöntemi ile diğer metallerin kaplanmasında kullanılır.

Kobalt ısıya dayanımı ve korozyona karşı dirençli olması sebebiyle jet motorlarında süper alaşım olarak kullanılır. Ayrıca telefon – bilgisayar bataryaları gibi şarjlı pillerin yapımında, paslanmaz çelik sanayinde, ferromanyetik özelliği sayesinde mıknatıslarda, katalizör üretiminde, sert metal olduğundan dolayı elmas kesici uçlarda da kullanımı bilinmektedir. Mavi rengi sayesinde boya endüstrisinde, kozmetik sanayisinde, cam, porselen ve tekstil sanayinde de kullanılır. Sağlık alanında önemli bir yeri olan kobalt, kobalt 60 izotopu ile kanser tedavisinde, korozyona direnci sayesinde protezlerin (yapay dirsek, kalça) üretiminde kullanılmaktadır [3].

2.1.1.4. Kobalt elementinin sağlığa etkileri

Kobalt, B12 vitamininin bir bileşeni olarak işlev gören temel bir eser metaldir. Kobalt temel bir besin maddesi olmasına rağmen, aşırı oral doz alımı neticesinde çeşitli olumsuz etkilere neden olur. Örneğin solunum yoluyla vücuda kobalt alındığında astım ve zatürre gibi akciğer hastalıklarını tetiklediği bilinmektedir. Kobaltın deriye nüfuz etmesi sonucunda canlılarda alerjik hastalıklara, ağız yoluyla vücuda girmesi halinde sindirim ve hematolojik bozukluklara sebep olmaktadır [25]. Aşırı kobalt maruziyeti sonucu oluşan sağlık problemlerine mide bulantısı ve kusma, görme bozuklukları, kalp problemleri, tiroid bozuklukları da eklenebilir [4].

Ayrıca radyoaktif kobalt kanser tedavilerinde tümör parçalamak için kullanılır. Bu tedaviyi alan kişilerde saç dökülmesi, kusma, diyare gibi sıkıntılar görülebilir. Radyoaktif kobaltın radyasyon yayması neticesinde bu sıkıntılar dışında kısırlık, kanama, koma hatta ölüme sebep veren durumlar yaşanabilir [4].

2.1.1.5. Kobalt elementinin çevreye etkileri

Canlı beslenmesinde önemli bir yer tutan kobalt toprakta az miktarda bulunduğu zaman bu bölgede yetişen bitkilerle beslenen hayvanlar vücuduna yeteri kadar kobalt alımı yapamaz ve kobalt eksikliğinden hastalanır. Maden ocaklarına yakın mesafedeki topraklarda ise kobalt miktarı fazla olduğundan bu bölgede yetişen bitkilerle beslenen hayvanlar kobaltın aşırı alımına bağlı olarak sağlık sorunları ile karşılaşabilmektedir. Fakat bütün araştırmalar neticesinde kobaltın besin zincirine ciddi bir etkisi olmadığı düşünülmektedir. Tükettiğimiz yiyecekler genelde yüksek miktarda kobalt içermez [4].

2.1.2. Kadmiyum

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Şekil 2.2. Periyodik cetvelde kadmiyum elementinin yeri.

Kadmiyum periyodik cetvelde Şekil 2.2’de gösterildiği üzere grup II B elementlerindendir. Simgesi Cd olan kadmiyumun atom numarası 48, atom ağırlığı ise 112,411 g/mol’dür.

2.1.2.1. Kadmiyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Elektronik konfigürasyonu $[Kr].4d^{10}.5s^2$ şeklinde olan kobaltın kabuk yapısı da 2.8.18.18.2 şeklindedir. Pauling birimine göre elektronegatiflik değeri 1.69’dur. Erime noktası, kaynama noktası, molar hacim, buharlaşma entalpisi ve atomlaşma entalpisi değerleri sırasıyla 321,07°C (594,22 K), 767°C (1040 K), 13,00 mL/mol, 100 kJ/mol, 112 kJ/mol’dur. Yoğunluğu 8,650 g/mL olan kadmiyum elementinin izotopları şu şekilde sıralanabilir: ^{188}Cd , ^{109}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd , ^{116}Cd , ^{117}Cd [4]. Kadmiyum parlak, gümüş renkli, iletken bir metaldir. Bıçakla kesilecek kadar yumuşak olan bu metal havada çabuk kararır.

2.1.2.2. Kadmiyum elementinin doğada bulunuşu

Kadmiyumun doğada tek başına bulunmaz, genellikle çinko filizleri ile birlikte bulunan bu element görünüş ve bileşikleri ile çinko elementi ile benzerlik gösterir [26]. Kadmiyum birçok çinko filizinde bulunduğu için çinko elde edilmesi esnasında yan ürün olarak elde edildiğinden madeni işletmesi bulunmaz [4].

2.1.2.3. Kadmiyum elementinin kullanım alanları

Kadmiyum diğer metallerle birleşerek alaşımlarda, yeniden şarj edilebilen pillerde ve akülerde kullanılır [5]. Ayrıca çeliğin korozyonunu azaltmak amacıyla elektro kaplamasında ve nötronları absorplama özelliği sayesinde nükleer füzyonu kontrolde bariyer olarak kullanılır [4].

2.1.2.4. Kadmiyum elementinin sağlığa etkileri

Bünyesinde 3 mg/kg'dan fazla kadmiyum bulunduran bitkileri tüketen canlılarda kadmiyumun toksik etkilerine rastlanılmaktadır. Vücutta kademeli olarak biriken kadmiyum sağlık açısından problemler yaşatmaktadır [6].

Kadmiyum bileşikleri, insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılır. Kadmiyumun insanlarda kanserojen olduğuna dair en geçerli bilgi, mesleki kadmiyum maruziyetinin akciğer kanseri ile ilişkili olduğunu gösteren çalışmalardır. Kadmiyum maruziyeti insanlarda prostat ve böbrek kanseri ile de doğrudan bağlantılıdır [7].

Aşırı Kadmiyum alımı canlılarda kalsiyum ve fosfor kaybına bağlı olarak kemik yoğunluğunu azaltır. Hem Cd hem de Ca ince bağırsakta emildiğinden burada Cd, epitel bağırsak villuslarındaki bağlanma bölgeleri için Ca^{+2} iyonlarına etki ederek doğrudan Ca emilimini bozar ve dolaylı olarak D3 vitamini metabolizmasına negatif yönde etki eder [8].

Kadmiyumun sebep olduğu diğer sağlık problemleri diyare, mide ağrıları ve şiddetli kusmadır. Üreme bozukluklarına da sebep olan kadmiyum maruziyeti doğumdan önce ölümlere, merkezi sinir sisteminde ve bağışıklık sisteminde hasara neden olur. Ayrıca psikolojik bozukluklar, DNA hasarı gibi sağlık problemleri sebep olduğu olumsuz durumlara örnek olarak verilebilir [4].

2.1.2.5. Kadmiyum elementinin çevreye etkileri

Toprak ve gıda mahsullerinin kadmiyum kontaminasyonu, kontrolsüz sanayileşme, sürdürülemez kentleşme ve yoğun tarımsal uygulamalardan kaynaklanan bir çevre

sorunudur. Toksik bir element olan Cd, toprak kalitesi, gıda güvenliği ve insan sağığı için yüksek tehdit oluşturmaktadır [8].

Yüksek miktarda Cd içeren topraklardaki mikroorganizmaların işlemleri etkilenebilmekte ve bunun sonucunda toprak ekosistemi zarar görmektedir [4].

Yüksek miktarda kadmiyum içeren toprakta bulunan bu toksik element besin zinciri ile insanlara geçebilmektedir, özellikle asidik topraklarda yetişen bitkilerle beslenen canlıların vücudunda kadmiyum kolaylıkla birirmektedir. Bu bitkilerle beslenen canlılar için bu durum tehlike arz etmektedir. Çok düşük miktarlarda dahi kadmiyuma maruz kalan solucanlar ve diğer toprak organizmaları kadmiyum zehirlenmesi yaşar ve hatta ölebilirler [4]. Hayvanlarda kadmiyum etkisi birden fazla bölgede çeşitli kanserlere neden olabilir [7]. Kadmiyumun aşırı alımında hayvanlarda görülebilen diğer sağılık problemlerine örnek olarak yüksek kan basıncı, karaciğer hastalıkları, sinir ya da beyin hasarları verilebilir [4].

3. MANYETİK NANOPARÇACIK

Nanoteknoloji günümüzde temel bilimlerin yanında bilgisayar, tıp, elektrik-elektronik gibi birçok alanda da kullanım yeri bulan teknolojik çalışmalardır. Nanoteknolojinin ilk vazgeçilmez basamağı da nano boyutlu malzeme tasarlamaktır. Nano boyutlu malzemelerin çıkış noktası olan nanoparçacıklar günümüzde büyük ölçüde farklı özelliklerde hazırlanabilmektedir. Ayrıca nanokristaller, nanotüpler, nanoteller de nano boyutlu malzemelere örnek olarak verilebilir [27]. Nanoparçacıklar boyut itibarı ile 100 nm den daha küçük, farklı boyutlarda tasarlanabilen, organik veya inorganik maddelerden sentezlenebilen, içeriği bakımından birçok özellik barındırabilen yapılardır [28].

Manyetik nanoparçacık (MNP) manyetik alanlar kullanılarak tasarlanan bir nanopartikül sınıfıdır. MNP'ler genellikle demir, nikel veya kobalt gibi bir manyetik malzeme ve işlevsel bir kimyasal bileşenden oluşur. Şimdiye kadar sentezlenen nanoparçacıklardan saf metal nanopartiküller (Fe, Co, Ni), metal oksitler (manyetit: Fe_3O_4 , maghemit: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ferritler (MFe_2O_4 , M = Cu, Ni, Mn, Mg, vb.) ve metal alaşımları (FePt, CoPt) bilinmektedir. Demir oksitler MNP sentezlenmesinde diğer manyetik malzemelere göre bozunmaya karşı dirençli ve düşük toksisiteye sahip oluşu sebebiyle daha çok kullanılmaktadır [29].

Adsorban olarak en çok kullanılan MNP Fe_3O_4 bileşiğidir, adsorpsiyon işleminden sonra ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedir [30]. Süper paramanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkları, harici bir manyetik alan olsun ya da olmasın yüzey özelliklerinin ve manyetik özelliklerinin kontrol edilebilmesi sayesinde istenilen ürünü yüzeyde adsorbe eder ve seçici olarak çözeltiden ayırır [20]. Laboratuvar ortamında sentezlenen bu MNP havada oksitlenerek magnetizma kaybına uğrar ve dolayısıyla kullanım ömrü kısalmır. Demir oksit içeren nanoparçacıkların yüzeyi hidrofobik olduğundan yüzey enerjilerini en aza indirmek için nanoparçacıklar topaklanma davranışı gösterirler, kümeleşerek büyük parçacıklar oluşturması dezavantajlarındandır [19]. Bu olumsuz durumlarının yaşanmaması için nanoparçacıkların uygun malzemelerle modifikasyonu gereklidir.

3.1. Manyetik Nanoparçacıkların Kullanım Alanları

MNP'ler fiziksel ve manyetik özellikleri, yüksek oranda mıknatıslanma kapasitesi, toksik etkilerinin az oluşu, yüzey kaplama için uygunluğu, kimyasal stabiliteleri, biyouyumlulukları, yüzey modifikasyonları için uygun olmaları ve basit ayırma yöntemleri nedeniyle enerji, inşaat, sağlık hizmetleri, tarım ve gıda gibi birçok sektörde kullanım alanına sahiptirler [31].

Çeşitli alanlarda kullanılabilen manyetik nanoparçacıklar tıp alanında hem terapötik hem de teşhis amaçlı yer bulurlar [32]. Gelişmiş manyetik rezonans görüntüleme (MRI), hedefli ilaç ve gen iletimi, hipertermi tedavisi, kanser tedavisi, doku mühendisliği, hücre izleme ve biyoayırma gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir [33]. Diğer kullanım alanlarına örnek olarak kataliz, manyetik soğutma sistemleri, veri depolama, çevresel iyileştirme, nanoakışkanlar, optik filtreler, seramik, boya ve porselen sektörlerinde sentetik pigmentler olarak endüstriyel uygulamalar, çeşitli organik ve inorganik kirliliklerin, yer altı suları, toprak, hava gibi çevresel kaynaklardan uzaklaştırılması gibi çevresel uygulamalar verilebilir [29, 34-35].

3.2. Manyetik Nanoparçacıkların Sentez Metotları

MNP'lerin özelliklerinin araştırılması sentez ve üretim uygulamaları ile başlamaktadır [34]. MNP'lerin performansı uygun tasarım ve sentezlenmeleri ile doğrudan ilişkilidir. Son yıllarda, çeşitli alanlardaki uygulamalar için manyetik nanoparçacıkları hazırlamak ve sentezlemek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Sentez aşamasında, MNP'lerin bazı özellikleri dikkate alınarak işlem yapılmaktadır. Bu özelliklerden bazıları MNP'lerin boyutu, şekli, toksik olmaması, uygun yüzey kaplaması gibidir. Uygun bir sentez yöntemi seçilerek tüm bu özellikler kontrol edilebilir [29].

Nanomalzemelerin sentezinde temel yaklaşım, kimyasal reaksiyonları başlatmak ve reaksiyon ürünlerinin çekirdeklenmesini ve büyümesini kontrol etmektir. Bu reaksiyonlar sınırlı bir ortamda yürütülür ya da yüzey ligandlarının dinamik bağlanması yoluyla sürecin kontrolü sağlanır. Birçok çeşitli yöntem arasından, iyi boyut dağılımına sahip kararlı MNP'ler üretmede en başarılı olanlar tercih edilir [34].

Nanoparçacıkların sentez yöntemleri “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” yöntemler olmak üzere 2 farklı başlık altında incelenebilir. Büyük malzemelerin

aşınması neticesinde parçalanarak nanoparçacık oluşturulması birinci yöntem yani yukarıdan aşağıya yöntemidir. Bu yöntemle sentezlenen parçacıklar geniş boyut dağılımına ve çeşitli şekillere sahiptirler. Mekanik aşındırma, yüksek enerjili termal yöntemler yukarıdan aşağıya yöntemine örnek olarak gösterilebilirler. Diğer yöntem olan aşağıdan yukarıya yöntemi atom veya moleküllerin birleşmesi ile büyük nanoparçacık oluşturulmasına dayanır. Bu yöntemle sentezlenen nanoparçacıklar boyut ve şekil açısından daha düzgün bir dağılım gösterirler. Aşağıdan yukarıya yöntemine örnek olarak sol-jel, kimyasal buharlaştırma, yanma, ultrasonik sprey pirolizi verilebilir [36].

MNP'lerin sentezi için mikroemülsiyon, sol-jel sentezi, kimyasal birlikte çöktürme, hidrotermal ve termal ayrışma, sonokimyasal, mikrodalga destek, kimyasal buhar biriktirme, yanma sentezi, lazer piroliz sentezi gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [11, 20, 37].

Kimyasal sentezler, tek bir reaksiyonda büyük miktarlarda nanoparçacıklar elde etmek için güçlü ve hızlı bir yöntemdir [34].

3.2.1. Birlikte çöktürme

Mevcut tüm yöntemler arasındaki uygulaması en kolay ve verimli yöntem sulu ortamda demir tuzlarının birlikte çöktürülmesidir. Nanoparçacıkların boyutu ve şekli tuzun yapısı, çözeltinin pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, ortamın iyonik kuvveti gibi deneysel koşullar kontrol edilerek ayarlanabilir [20].

Manyetit içeren (Fe_3O_4) MNP sentezi için iki ana yöntem vardır. Birinci yöntemde, demir hidroksit süspansiyonları farklı oksitleyici ajanlarla oksitlenir. Örneğin, dar boyutlu küresel manyetit parçacıklarını elde etmek için Fe (II) tuzu, baz ve hafif bir oksitleyici yeterlidir. İkinci yöntemde, sulu ortamda ferröz ve ferrik hidroksitlerin stokiyometrik karışımlarının yaşlandırılması sonucunda homojen boyutta küresel partiküller halinde manyetit (Fe_3O_4) veya maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oluşur. Deneysel çöktürme ortamının pH'ı ve iyonik gücü ayarlanarak, parçacıkların ortalama boyutunu kontrol etmenin mümkün olduğu kanıtlanmıştır [37].

3.2.2. Mikroemülsiyon

Mikroemülsiyonlar, yağ, su, yüzey aktif madde ve yardımcı yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanan berrak karışımlardır. Bu karışımlar birbiri ile karışmayan iki sıvının termodinamik olarak kararlı ve izotropik dağılımıdır. Mikroemülsiyonlar,

yağda su veya suda yağ olarak sınıflandırılabilirler. Özellikle yağın içerisinde su mikroemülsiyonları, nanopartiküllerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [37]. Mikroemülsiyon bazlı sentezlerin gerçekleşmesi için düşük sıcaklıklar yeterlidir. Bu yöntemin endüstriyel bir seviyeye ölçeklendirilmesi kolaydır. Dezavantajı ise düşük sıcaklıklarda çekirdeklenme hızının yavaş olması sebebiyle nanoparçacıkların bazen daha az kristalli ve daha fazla çoklu dağılım göstermesidir [34].

3.2.3. Termal ayrışma

Son yıllarda organometalik bazlı sentezler yüksek reaksiyon sıcaklığında gerçekleştiğinden yüksek kristallik ve monodispersiteye sahip yüksek kalitede manyetik nanoparçacıkları sentezlemek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [34]. Reaktif olarak organometalik bileşiklerin, sıcak sürfaktan solüsyonlarına hızlı enjeksiyonu ile gerçekleştirilen bu yöntem birlikte çöktürme yöntemlerine göre boyut kontrolünü daha iyi yapar [37]. Bu yöntem, yüksek sıcaklıkta sıfır değerlikli organometalik öncülerin termal ayrışmasını veya kaynama noktası yüksek olan çözücülerde dengeleyici ligandların varlığında metal tuzlarının indirgenmesini kapsar [34]. Bu yöntemi kullanarak yapılan bir çalışmada Sun ve arkadaşları demir asetilasetonat, kobalt asetilasetonat ve manganez asetilasetonun termal ayrışmasıyla tek dağılımlı ferrit nanomiknatısların hazırlandıklarını bildirdiler. Platin asetilasetonatin ($Pt(acac)_2$) eş zamanlı indirgenmesi ve demir pentakarbonilin ($Fe(CO)_5$) oleik asit ve oleylaminin varlığında termal ayrışmasıyla monodispers Fe-Pt nanoparçacıklarını da bu yöntemle sentezlemek mümkündür [37]. Ancak bu yöntemin dezavantajı kullanılan çözücülerin, ligandların ve öncüllerin toksik olması nedeniyle uygulamaların sınırlı oluşudur [34].

3.2.4. Hidrotermal sentez

Diğer adıyla solvotermal sentez olan bu sentez yönteminde MNP'ler, bileşimi ve morfolojik özellikleri kontrol edilebilen dar boyut dağılımına sahip ince tozlar sentezlenebilir. Sentez kapalı sistemlerde (otoklav gibi) suyun kaynama derecesinin üzerine kadar ısıtılıp numunenin yüksek basınçta buhara maruz bırakılması ile gerçekleştirilir [38]. Bu teknikte reaksiyon yavaş ilerlediği için oluşabilecek dezavantaj durumu yöntemle mikrodalga ısıtma sistemi dâhil edilerek bertaraf edilebilir [39].

3.2.5. Sonokimyasal depozisyon

Yüksek enerjili gerçekleşen sonokimyasal reaksiyonlar neticesinde nanoyapılar meydana gelmektedir. Bir sıvı içinde bulunan kimyasal türler 5000°C sıcaklık ve 1700 atm'lik basınç gibi aşırı koşullarda gaz fazına geçer ve genişir. Genleşen kabarcıklar ultrasonik etki ile karışır ve şekillenir. Bu tabakanın soğuması esnasında sıvı içinde bulunan türlerden yüksek monodağılımlı nanoparçacıklar birikmeye başlar [38]. Yapılan bir çalışma sonucunda sonokimyasal yöntemler kullanılarak yüksek kristallikte Fe₃O₄ nanoparçacıklar sentezlendiği bilinmektedir [40].

3.2.6. Yeşil sentez

Çevre dostu olan bu yöntemin esas amacı kolay, düşük maliyetli ve tekrarlayan tekniklerle yüksek saflıkta nanoparçacıklar üretmektir. Biyosentez veya yeşil sentez denilen bu yöntem aşağıdan yukarıya sentez yöntemi olarak bilinir. Kimyasal sentez aşamalarında zor laboratuvar koşulları, yüksek maliyet ve kullanılan malzemelerin toksik olması sebebiyle yeşil sentez yöntemi çalışmaları günümüzde hız kazanmaktadır. Bitkilerin ve mikroorganizmaların kullanılabildiği bu yöntemde yapılan çalışmalar sonucunda manyetik özelliklere sahip nanoparçacıkların üretildiği bilinmektedir. Örneğin yapılan bir çalışmada aerobik koşullar altında aktinobakteriler kullanılarak manyetit nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Başka bir çalışmada manyetotaktik bakteriler ve aerobik durumda indirgeyici özellik gösteren bakteriler kullanılarak süperparamanyetik özellikteki FeO nanoparçacıklarının sentezlendiği bilinmektedir [36].

3.3. Manyetik Nanoparçacıkların Kaplama Metotları

Bir kaplamaya sahip olmayan MNP'ler, büyük yüzey alanı/hacim oranlarına ve topaklanma eğilimine sahip hidrofobik yüzeylere sahiptir. MNP'lerin yüzeyleri MNP'leri topaklanmadan korumak, kümeleşmelerini engellemek, MNP'lere koloidal stabilite sağlamak ve MNP'lerin istenen özelliklerini sürdürebilmeleri için farklı biyoyumlu kaplama malzemeleri ile kaplanmalıdır [19].

MNP yüzey kimyasını değiştirmek için kullanılabilecek kaplama malzemesi grubuna örnek olarak dekstran, kitosan gibi organik polimerler; sodyum oleat ve dodesilamin gibi organik yüzey aktif maddeler; altın gibi inorganik metaller; silika ve karbon gibi inorganik oksitler verilebilir [33].

Bir manyetik alanın yokluğunda, yüzeyi kaplama olan MNP'ler çözelti içinde çökelme veya kümelenme göstermez. Ayrıca kaplama sayesinde MNP'lerin istenen biyomolekül ile birleşmesi de kolaylaşabilmektedir, aynı zamanda biyolojik varlıkları toksik reaksiyonlardan koruyarak gelişmiş biyoyumumluluk sağlar [20, 41].

3.3.1. Organik kaplamalar

Demir oksit içeren MNP'leri kararlı hale getirebilmek için çoğunlukla yüksek yoğunluklu bir kaplama tercih edilir. Nanoparçacığın topaklaşmasını önlemek için, hazırlık sırasında genellikle bir yüzey aktif madde veya bir polimer eklenir [31].

3.3.1.1. Polimerler

Polimerik kaplamalı malzemeler sentetik (polietilen glikol, polivinil alkol, polilaktik asit, polivinilpirolidon vb.) veya doğal (jelatin, nişasta, dekstran, kitosan vb.) olarak sınıflandırılabilir. Bu maddeler yüzeye spesifik bir şekilde yapışır [31]. MNP'leri polimerle kaplamak için öngörülen iki yöntemden birincisinde polimerlerin yüzeye kemisorpsiyonla bağlanması; ikincisinde ise polimerizasyon söz konusudur. Yani yüzeyde başlatılan polimerizasyon ile polimer zinciri elde edilir. Polimerle kaplamanın dezavantajı ince tabaka halinde kaplama yapılmış bir MNP'nin stabil olmayışıdır. Havada kararlı değildir, asidik çözelti karşısında manyetizmasını kaybeder. Avantajı ise yüzey aktif maddelere göre itme kuvvetlerini daha çok artırmasıdır [42].

Yapılan bir çalışmada birlikte çöktürme yollarıyla hazırlanan manyetik nanopartiküllerin organik polimerlerle modifikasyonun, nanoparçacıklara kimyasal kararlılık, dağılılabilirlik ve işlevsellik gibi birçok avantaj sağladığı görülmüştür [37].

3.3.1.2. Yüzey aktif maddeler

Sulu bir ortamda dağılılabilirliği arttırmak için genellikle sodyum oleat, dodesilamin ve sodyum karboksimetil selüloz gibi çeşitli yüzey aktif maddeler kullanılır [31]. Ayrıca organik yüzey aktif maddelerden olan oleik asit metal yüzeyine karboksil grubu sayesinde güçlü bir bağlanma yapacağından iyi bir kaplama malzemesi olarak kullanılır [11].

3.3.2. İnorganik kaplamalar

3.3.2.1. Değerli metaller

Demir oksit içeren nanoparçacıkları, kararlı parçacıklar oluşturabilen altın gibi değerli metallerle kaplamak özellikle oksitleyici maddelere karşı etkili bir şekilde koruma sağlamaktadır. Altın kaplamanın demir oksit MNP'lerin manyetik özelliklerini zayıflatabildiği ve elde edilmesinin zor olduğu bilinir. Ancak elde edildiği takdirde bu MNP'ler nötr ve asidik koşullar altında kararlıdır. Altın MNP'ler için iyi bir yüzey kaplama malzemesidir, MNP'lere biyoyumluluk, işlevselleştirme kapasitesi ve üstün optik özellikler kazandırır [33].

3.3.2.2. Metal oksitler

İnorganik kaplamalar sınıfında yer alan metal oksitlerle kaplama, MNP'leri korumaya yönelik yüzey modifikasyonlarından biridir. Bu yöntem iki türlü gerçekleşmektedir. Birinci yöntemde saf metal çekirdeğinin kontrollü oksidasyonu yapılmaktadır. Dolayısıyla MNP'lerin dış yüzeyinde oksidasyona karşı kararlı davranan bir oksit tabakası oluşturulmuş olacaktır [43]. Diğer yöntemde ise MNP'lerin yüzeyinin titanyum oksit, zirkonyum oksit ve alüminyum oksit gibi metal oksitlerle kaplanması söz konusudur [44-46].

3.3.2.3. Karbon

Son yıllarda karbon kaplı MNP'ler kullanım alanlarının çeşitliliğinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Karbon kaplama, ucuz bir yöntem olması ve karbon kaplı MNP'lerin biyoyumlu, hafif ve kimyasal olarak stabil olmaları sebebiyle yüzey kaplama için tercih edilen bir yöntemlerden biridir [11].

3.3.2.4. Silika

Stöber tarafından geliştirilen sol-jel yöntemi ile tetra etoksi silan'ın (TEOS) suyla reaksiyonu sonucunda magnetik yüzeylerinin silika kaplanması söz konusudur. Bu metotla elde edilen silika yüzeyi MNP'yi oksidasyona karşı korur. Bu yöntem basit bir yöntem olmasına karşın dezavantajı silika yüzey tabaka kalınlığının kontrol edilmesi gerekliliğidir [35, 47].

Silika kaplama pH değeri çok düşük olmadığı takdirde sulu çözeltilerde yüksek kararlılıktadır. Oksidasyonun önlenmesi için de iyi bir kaplama örneğidir. Ancak MNP'leri silika ile gözeneksiz ve yoğun bir şekilde modifiye etmek oldukça zordur, kararlılıkları ise bazik ortamlarda bozulabilmektedir [11].

Son zamanlarda tek dağılımlı silika kaplı demir oksit süperparamanyetik nanopartiküllerin hazırlanması ve biyolojik makromoleküllerin nanopartiküllerin gözeneklerinde daha fazla tutulması için mikroemülsiyon yöntemini de kullanmışlardır [37].

Biyoteknolojide kullanılan MNP'lerin hazırlanması için mikroemülsiyon yönteminde geline son gelişmeler neticesinde silika kaplı manyetik nanopartiküllerin hazırlanması da hız kazanmıştır. Bir çalışmada, β laktamaz enzimi taşımak için silika modifiyeli kontrollü bir boyuta sahip koloidal kararlı MNP kullanılmıştır. Bu çalışma neticesinde bu yeni immobilizasyon türünün enzim izolasyonuna serbest enzim kadar iyi ulaşabildiği görülmüştür. Ayrıca manyetik ayırma uygulaması sonrasında geri kazanım ve yeniden kullanılabilirliğe uygun olduğu gözlenmiştir [37].

3.4. Nanoparçacıkların Karakterizasyon Yöntemleri

Sentezlenen nanoparçacığın karakterizasyonu yapılarak nanoparçacığın boyutu, şekli, morfolojisi, yapısı, manyetik özellikleri hakkında ileri derece bilgiler elde etmek mümkündür. Karakterizasyon çeşitli mikroskobik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak yapılabilir.

3.4.1. TEM (Geçirimli elektron mikroskobu analizi)

Geçirimli elektron mikroskobu sentezlenen nanoparçacıkların boyutu, dağılımı ve morfolojisini belirlemek için kullanılan bir cihazdır [48]. Cihazın yüksek büyütme özelliği sayesinde görüntü ve kırınım model bilgisi hakkında bilgiler sunmaktadır [49]. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM) ayrıca atomik düzenleme üzerine de bilgiler vermektedir [11].

3.4.2. SEM (Taramalı elektron mikroskopisi)

1930'lı yıllarda Manfred von Ardenne öncülüğünde geliştirilen SEM'in (Scanning Electron Microscope), görüntü elde etmesi yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektron demeti ile numune yüzeyinin taranması prensibine dayanır [38]. Bu cihaz sayesinde nanoparçacıkların boyut ve morfolojisi hakkında ileri bilgi elde edilebilir.

3.4.3. FESEM (Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopisi) ve EDX (enerji dağılımlı x ışını spektroskopisi)

FESEM analizi nicel karakterizasyonlar için tercih edilmesine karşın, maddelerin kimyasal bileşiminin tespiti için EDX analizi yapılmaktadır. Her iki analiz de hızlı ve

kolay gerçekleşmektedir. FESEM'e bağlı EDX örnek yüzeyinde bulunan taneciklere özgü X-ışınlarının toplanması yoluyla ölçümler yapmaktadır [50-51].

3.4.4. XRD (X-ışını kırınımı)

Maddenin kristal düzlemi üzerine paralel gelen X-ışınları demetinin yansıması X-ışınlarının kırınımı olarak isimlendirilir. Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve kristal atom düzlemleri arasındaki uzaklık hakkındaki bilgiler pratik ve uygun bir teknik olan XRD tekniği ile bulunabilmektedir [38]. Numune yapısını belirlemek için kullanılan bu yöntemin dezavantajı büyüyen kristallerdeki karmaşıklık nedeniyle yeterli sonuç verememesidir [52].

3.4.5. FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi)

FT-IR spektroskopisi, çeşitli fonksiyonel grupların varlığının belirlenmesinde kullanılan yararlı bir yöntemdir. Nanoparçacıkların yüzey karakterizasyonun yüzeye bağlanmış fonksiyonel grupları doğrulamak için de kullanılır [36].

3.4.6. TGA (Termogravimetri analizi)

Termogravimetrik analiz maddelerin termal aktivitesini analiz etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu teknikte bileşenlerin termal bozunma sıcaklığı tespit edilerek nicel analizleri yapılabilir. Numunelerin kimyasal bileşimi ve termal kararlılığı hakkında da bilgi sahibi olunabildiği bu yöntemde MNP'lere yüzey aktif madde veya polimerle kaplama yapıldığında yüzeydeki bağlanma verimi de bulunabilir [11, 36].



4. ESER ELEMENTLER

Genel anlamda çözeltilerde $\mu\text{g/L}$ düzeyindeki konsantrasyonlarda bulunan elementler için eser element tanımı kullanılabilir. Düşük konsantrasyonlarına rağmen eser elementler hem canlılar için hem de endüstri gibi pek çok alanda önemli rol oynamaktadır [53].

Düşük konsantrasyondaki metallerin tayini günümüzde çok önemli ve üzerinde çalışmalar yapılan konulardandır. Bu tayinler AAS, ETAAS, ICP-OES ve ICP-MS gibi birçok aletli yöntemle yapılabilir. Ancak bu cihazların yüksek seçicilik ve duyarlılığına rağmen eser elementlerin tayini bu elementlerin düşük konsantrasyon ve yüksek matriks girişimleri sebebiyle zordur. Bundan dolayı tayinden önce eser metallerin matrikslerinden ayrılması ve zenginleştirilmesi gerekmektedir. Analitik işlemlerde en önemli adımlardan biri zenginleştirme basamağıdır. Zenginleştirme yöntemi ile analitin derişimi başlangıç derişime göre artırılarak tayin edilecek düzeye çıkarılır [54]. Zenginleştirme işlemi ile aynı zamanda örnek içinde var olan analitin tayininde bozucu etkiye sebep olabilecek bileşenler ortamdan uzaklaştırılmış olur [55].

4.1. Eser Elementleri Zenginleştirme Yöntemleri

Çevresel, biyolojik örneklerin ve gıda örneklerinin eser elementler içerdiği bilinmektedir. Metal iyonlarının toksisitesi göz önüne alındığında eser element tayini kaçınılmazdır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde birçok yöntem geliştirilmiş olup bu yöntemlerden bazıları aşağıda başlıklar halinde açıklanmıştır. Zenginleştirme yöntemiyle eser elementin hem konsantrasyonu artırılır hem de matriksten ayrılması sağlanır.

4.1.1. Uçurma

Uçuculuğu çok yüksek olan elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için uygulanabilen bir tekniktir. Bu tekniğin kullanıldığında verimli sonuç elde edebilmek için matriks ve tayini yapılacak eser element arasında uçuculuk farkının yüksek

olması ön şarttır. Yöntemin iki şekilde uygulaması yapılabilir. İlk yöntemde eser element matriksten uçurulur, ikinci yöntemde matriks eser elementten uçurulur. Matriks ya da eser elementten hangisi daha uçucu ise o uçurulur [10].

4.1.2. Elektrolitik biriktirme

Uygun laboratuvar koşullarında zenginleştirilmek istenilen eser elementlerin elektroliz yöntemi ile bir elektrot üzerinde biriktirilmesi ve elektrot üzerinde biriken elementlerin fiziksel veya kimyasal olarak sıyrılarak alınması esasına dayanır [56]. Elektrolizin yanı sıra eser elementlerin zenginleştirilmesinde anodik sıyırma yöntemi de sıklıkla kullanılmaktadır. Elementlerin elektrot üzerinde birikmesine elektrodun cinsi ve türü, elektroliz hücresi ve örneğin bileşimi etki eder. Çalışma elektrodu olarak genellikle civa veya platin elektrot kullanılır [12].

4.1.3. Sıvı sıvı ekstraksiyonu

Sıvı sıvı ekstraksiyonu, analitin su ve organik çözücü gibi birbiri ile karışmayan faz arasında ayrışmasına dayanan bir metottur. Bu yöntem sulu ortamdan metal türlerinin organik çözücülerin yardımıyla geri kazanımı, ayrılması ve önderiştirilmesi gibi işlemlerde kullanılır. Bu işlem analitin sulu çözeltisinden su ile karışmayan bir çözücü yardımıyla ayrılması ve sonrasında bu organik çözücüye geçmesi yoluyla gerçekleşir. Bu şekilde tayin edilmek istenen iyon hem derişik hale geçer hem de ortamda bulunan tayini bozabilecek kapasitedeki diğer iyonlardan ayrılmış olur. İki farklı şekilde uygulaması bulunan sıvı sıvı ekstraksiyon yönteminde ilk ve sıklıkla tercih edilen yöntem eser elementlerin uygun ligand ile şelatı oluşturularak organik faza geçmesi esasına dayanır. İkinci ve daha az kullanılan yöntem ise eser elementlerin sulu fazda kalarak tayininin yapılmasına dayanır. Bu yöntemin avantajları basit kullanımı, hızlı ve geniş uygulama imkânı iken dezavantajları organik çözücülerin ve bertarafının maliyetli oluşudur [10, 12].

4.1.4. Sıvı membran ekstraksiyonu

Eser elementlerin geri kazanımı için kullanılan yöntemlerden biri olan sıvı membran ekstraksiyon yöntemi denge gerektirmeyen bir prosestir. Toprakta nadir bulunan elementlerin geri kazanımı için kullanılır [57]. Bakır, nikel, kobalt, platin, altın gibi birçok çeşitli element bu teknikle ekstrakte edilebilir. Toplu sıvı membran, emülsiyon sıvı membran, destekli sıvı membran ve çukur fiber destekli sıvı membran gibi farklı türleri de bulunmaktadır [11].

4.1.5. Biyosorbent ekstraksiyonu

Biyosorbentler, çözülmüş metal iyonlarını ayrıştırma kabiliyetine sahiptir. Hem zamandan tasarruf sağlayan hem de yüksek verimle gerçekleşen bu yöntem özellikle yüksek hacimli ve düşük konsantrasyonlu kompleks atık suların arıtımı için elverişli bir metottur. Bu teknikte kolay ulaşılabilen, ucuz ve ölü biyokütle kullanılır. Mikroorganizmanın çoğunun yüzeyi negatif yüklü olduğundan pozitif yüklü metal iyonlarını kolaylıkla adsorbe edebilir [58].

4.1.6. İyon değiştirme

Bu yöntem elektrolitik bir çözeltinin iyon değiştirici reçinelerden geçirilerek çözelti içerisinde bulunan istenilen iyonlar ile reçinede bulunan aynı yüklü iyonların yer değiştirmesi esasına dayanır. Böylelikle katı yüzeyinde tutulan iyonlar uygun bir çözücü yardımıyla küçük bir hacme alınarak zenginleştirme yapılmış olur. İyon değiştirme reçineler sayesinde eser elementlerin daha çok önderiştirmesi için yapılır. İyon değiştirici reçineler doğal veya yapay olarak sınıflandırılmalarının yanı sıra organik veya inorganik karakterli olarak da sınıflandırılabilirler. İnorganik karakterli iyon değiştirici reçinelere örnek olarak killer ve zeolit; organik karakterli iyon değiştiricilere örnek olarak sülfone edilmiş polistiren, poliaminpolistiren verilebilir. İyon değiştirici reçineler seçilirken, iyon değiştirici analit için seçim göstermeli, iyon değiştirici geri kazanılabilir olmalı, reaksiyon hızlı gerçekleşmeli gibi özellikler dikkate alınmalıdır [59-60].

4.1.7. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu

Hiroto Watanabe ve çalışma arkadaşları tarafından ortaya koyulan bu yöntem ağır metal giderimi için çevre dostu olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde çözücü olarak su kullanılması söz konusudur. Ayrıca yöntem organik bileşiklerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde de kullanılmaktadır [61]. Basit, düşük maliyetli bir yöntem olmanın yanında yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesinden dolayı çevresel, biyolojik ve kimyasal alanlarda geniş çalışma imkânı sağlar [62]. Yöntemin prensibi ayrılmak istenen türün yüzey aktif maddeler yardımıyla misellere hapsedilerek ortamdan ayrılmasıdır. Miseller çözünürlüğü yüksek küresel yapılı türlerdir. Ayrılmak istenen türün bulunduğu çözeltiye kompleksleştirici ilave edilerek metal iyonlarının kompleksi oluşur, ortama ilave edilen yüzey aktif maddeler sayesinde su içerisinde hidrofobik hücreler oluşturulur. Analit miseller içine hapsolür, çözelti bulutlanma noktasına kadar ısıtılır. Bulutlanma noktası sulu fazın ve yüzey aktif maddenin

ayrışmaya başladığı noktadır ki bu noktada çözelti bir bulut şekliyle gözükür. Bulutlanma noktasına gelindiği sıcaklıkta çözelti santrifüjlendikten sonra buz banyosunda soğutulur. Soğutma işlemi ile fazlar iyice belirginleşir. Oluşan iki fazdan biri sulu faz, diğeri ise yüzey aktif madde bakımından zengin olan fazdır. Fazların ayrılması ile analit ortamdan ayrılarak zenginleştirilme işlemi yapılmış olur [12].

4.1.8. Ortak çöktürme

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemlerden biri olan ortak çöktürme yönteminde temel prensip eser elementlerin düşük konsantrasyon gibi sebeplerle doğrudan çöktürülemediği durumlarda analit iyonlarının başka bir çökelek üzerinde biriktirilerek ayrılması olayıdır. Matriks ortamından ayrılan analitin uygun aletli analizi ile tayini yapılabilir. Eser elementler 3 farklı şekilde çökelek üzerinde toplanırlar. Bunlar, karışık kristal oluşumu, hapsedme ve yüzey adsorpsiyonu işlemleridir [59].

İnorganik veya organik karakterli toplayıcı çökelekler olabilir. İnorganik toplayıcılar hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitlerdir. Örnek verilecek olursa $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CuS , BaSO_4 ve FePO_4 gibi bileşikler inorganik toplayıcılardır. Organik toplayıcılar bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligandlardır [12].

Bu yöntemin avantajları düşük maliyetli olması ve uygulama kolaylığıdır. Dezavantajları ise çok saf çökelek elde edilememesi, çöktürme prosesinin yavaş ilerlemesi, uzun işlem basamakları neticesinde kirlenme ve madde kaybının fazla olması söylenebilir [59].

4.2. Katı Faz Ekstraksiyonu

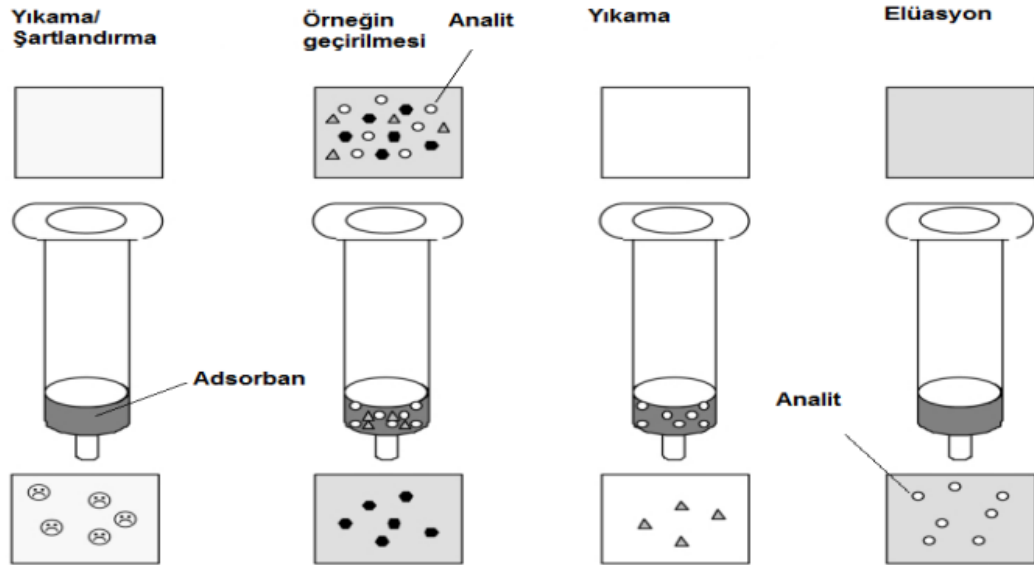
Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine alternatif bir yöntem olarak ortaya çıkan katı faz ekstraksiyonu (Solid phase extraction-SPE) bir katı ve bir sıvı fazın etkileşimi ile gerçekleşen adsorpsiyona dayalı bir zenginleştirme yöntemidir. Bu yöntemle analitin katı faz üzerine adsorpsiyonu ile saflaştırma ve deriştirme işlemlerinin gerçekleşmesi söz konusudur [55].

Şekil 4.1' de görüldüğü üzere katı faz ekstraksiyonu temelde 4 ana basamaktan oluşmaktadır.

1. Aşama katı sorbentin uygun çözücü ile şartlandırılmasıdır. Bu basamakta sorbent uygun bir çözelti ile yıkanarak hem ıslanır hem de hem de istenmeyen

safsızlıklardan kurtulmuş olunur. Örnek geçirilmesi esnasında sorbent kuru olduğu takdirde analitler tutunamadığı için yüksek geri kazanım elde edilemez [63].

2. Aşama numunenin kolondan geçirilmesidir. En düşük 1 mL en çok 1 L hacim olacak şekilde örnek çözelti yerçekimi, pompa gibi sistemlerle kolondan geçirilir. Örneğin kolondan geçirilirken ki akış hızı ne çok hızlı ne de çok yavaş olmamalıdır. Analitlerin sorbente etkin tutunması bu aşamada önem arz eder. Sorbente analit ile matriks iyonları da tutunabilir [63].
3. Aşama yıkama veya seçimli yıkamadır. Tercihen sorbent üzerine tutunma gerçekleştirmiş matriks bileşenlerini ayırmak amacıyla katı sorbentin düşük eluasyon kuvvetine sahip bir çözelti ile yıkanmasıdır [63].
4. Aşama son aşama olan elüasyon aşamasıdır. Kolondan geçirilen uygun elüent ile istenilen analitin elüe edilmesi amaçlanır. Organik veya inorganik elüentler kullanılabilir. Elüentin hacmini ve akış hızını analitin yüksek verimde geri kazanılması adına doğru ayarlamak çok önemlidir [63].



Şekil 4.1. Katı faz ekstraksiyonunun aşamaları [63].

Katı faz ekstraksiyonunda analitin sorbente tutunması sorbente ve eser elementin yapısına bağlıdır. Bu sebeple sorbent seçimi için dikkate alınması gereken bazı özellikler vardır. Bunlar: yüksek adsorplama kapasitesi, kimyasal kararlılıkta olması, reaksiyonunun hızlı gerçekleşmesi, tekrar kullanılabilir olması, uygun pH aralığında

birçok analit için seçimli olması [59]. Katı faz olarak, adsorplama kapasitesi yüksek organik veya inorganik adsorbanlar kullanılır [10].

Bu yöntem geniş bir kullanım alanına sahiptir. Katı faz ekstraksiyonu, çevresel örneklerde ve gıda örneklerinde eser düzeydeki ağır metallerin zenginleştirilmeleri ve ayrılmasında; toksikolojide zehir analizlerinde; farmakolojide ilaç analizlerinde ve tıbbi bitkilerin ekstraksiyonunda; kan, serum, idrar gibi biyolojik örneklerde kirletici analizinde; biyoanaliz; kozmetik; analitik; biyokimya ve adli tıp alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [64].

Ön işlem süresinin kısa oluşu, kısa ekstraksiyon süresi, yüksek zenginleştirme faktörü, reaktiflerin tekrar kullanılabilirliği, düşük işlem maliyeti, çevre dostu oluşu, geniş uygulama alanı bu yöntemin tercih edilme sebebini açıklamaktadır [59, 65].

4.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu

Son yıllarda, nano boyutlu malzemelerin kullanımına mühendislik, yaşam bilimleri ve endüstri gibi alanlarda sıklıkla rastlanmaktadır. Ayrıca medikal uygulamalarda da MNP'lerin kullanımı mevcuttur. Bunların yanında analitik kimya uygulamalarında manyetik nanopartiküller katı faz ekstraksiyonunda metal iyonlarının uzaklaştırılması işleminde de kullanılmaktadır. Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) özünde bir katı faz ekstraksiyonudur. Örnek hacimlerindeki farklı organik ve inorganik kirliliklerin elüsyonu ve önderiştirilmesi için manyetik adsorbanların kullanıldığı bir yöntemdir [19]. Bu yöntemin prensi analitin manyetik nanoparçacıklara adsorpsiyonu ve sonrasında bir mıknatıs yardımıyla ortamdan ayrılması işlemidir [66]. MNP'lerin bu uygulamada tercih edilmelerinin en büyük sebepleri geniş yüzey alanına sahip olmaları, tekrar kullanılabilimleri ve prosesin ekstra santrifüj veya filtrasyon işlemi gerektirmemesidir [65]. Manyetik nanoparçacıkların ekstraksiyonunun sadece basit bir mıknatıs ile gerçekleştirilebilmesi ekstra işlem gerektirmemesi de büyük avantajdır. Mıknatısla ayırma işlemi ile kısa sürede MNP'lerin çözelti ortamından ayrılması sağlanır.

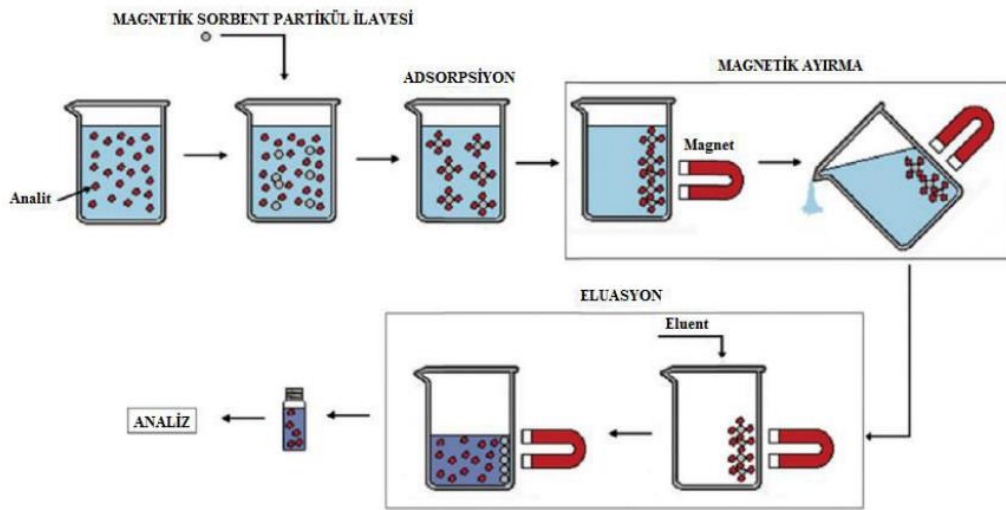
Manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi genellikle 3 ana basamakta ilerler.

1. basamak adsorpsiyon basamağıdır. Analitleri içeren numune çözeltisine MNP'ler ilave edilerek adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi sağlanır. MNP'ler

ve analitin yüksek verimli etkileşmesi için adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi gibi parametrelere önem verilmelidir.

2. basamak ayırma basamağıdır. Harici manyetik alan uygulanarak MNP'ler sıvı fazdan ayrılır. Bu işlem hem adsorpsiyon işleminden hem de desorpsiyon işleminden sonra uygulanır. Adsorpsiyon işleminden sonra uygulandığında yüzeyine analit elementleri adsorbe etmiş MNP'lerin örnek çözeltiden ayrılmasını sağlamak amacıyla.
3. basamak desorpsiyon basamağıdır. Son basamak olan bu basamakta MNP'lere adsorbe olmuş analitlerin MNP'lerin yüzeyinden ayrılması gerçekleşir. Ayırma işlemi ile birlikte analitlerin bir elüent fazına alınması söz konusudur. Bu aşamanın verimi dikkate alındığında uygun elüent seçmek çok önem arz etmektedir [11].

Magnetik ayırma işleminin temsili şematik gösterimi Şekil 4.2' de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Manyetik katı faz ekstraksiyonun temsili şematik gösterimi [67].

Organik ve inorganik kirleticilerin zenginleştirilmesi amacıyla TiO_2 , Al_2O_3 , FeS , MWCNT, ZrO_2 , SiO_2 , MnO ve CeO_2 kullanılan nanopartiküllerden bazılarıdır.[68]

4.3.1. Manyetik katı faz ekstraksiyonunu etkileyen faktörler

Manyetik katı faz ekstraksiyonuna etki eden etmenler pH, adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, ortak iyonlar, elüent tipi, örnek hacmi ve manyetik adsorbanların geri kazanılma oranıdır. Bu parametreleri anlayıp yorumlamak ağır metallerin sulu ortamlardan adsorpsiyonunu ve geri kazanılma verimliliğini anlamaya yardımcı olur.

Bütün adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon veriminin hesaplanmasında örnek çözeltisinin pH değeri en önemli parametrelerden biridir. Analitin adsorbanın yüzeyine tutunması dolaylı yoldan örnek çözeltisinin pH değerinden etkilenir. Örneğin pH değeri adsorbanın yüzey yüküne etkiler, adsorbanın yüzey yükü de analitin adsorbanın yüzeyine tutunma oranını etkiler [19]. Manyetik katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile yapılan literatür çalışmalarında çözelti pH'ının büyük önem taşıdığı görülmüştür. İncelenen bir çalışmada Co, CoO ve grafit karbondan (Co/CoO@C) oluşan manyetik karbon nanopartiküller fenilüre herbisitlerin manyetik katı faz ekstraksiyonu için bir sorbent olarak kullanılmıştır. Örnek çözeltinin pH'ı 2.0–9.0 aralığında incelendiğinde hedef analitlerin ekstraksiyon geri kazanımlarının pH 2.0–5.0 aralığında yükseldiğini ancak en yüksek geri kazanımların pH 6.0–7.0'da elde edildiği görülmüştür. Geri kazanım yüzdesinin hem asidik hem de bazik ortamlarda düşük olduğu gözlenmiş bunun sebebinin de MNP'nin bazı yapılarının asidik ve bazik koşullar altında çökmesi olabileceği öngörülmüştür. Aynı çalışmada 10 mg ila 130 mg arasında farklı değerlerde adsorban miktarı araştırılmıştır. Sonuçlar MNP miktarı 100 mg'a kadar arttığında geri kazanım yüzdesinin de doğru orantılı olarak arttığını ancak 100 mg ve 130 mg arasında uygulanan adsorban miktarı değişiminin geri kazanım yüzdesini önemli ölçüde etkilemediği hatta verimin bir miktar düştüğü izlenmiştir [69].

İncelenen başka bir çalışmada Fe₃O₄@DhaTab nanomalzemesi gıdalarda Okratoksin A (OTA) için MSPE adsorbanı olarak kullanılmıştır. OTA'nın yeterli adsorpsiyonunu sağlamak için adsorpsiyon süresi araştırılmış, bu sebeple 2 dakikadan 20 dakikaya kadar farklı süreler uygulanarak sonuçlar incelenmiştir. Pik alanlarındaki verilere bakılarak sonuçlarda büyük bir artış olmadığı gözlenmiştir. Buradan anlaşıldığı üzere OTA'nın Fe₃O₄@DhaTab üzerindeki dengesine 2 dakika içinde ulaştığı görülmüştür [70].

İncelenen başka bir çalışmada su numunelerinde eser miktarda bulunan Hg²⁺, Pb²⁺, Co²⁺ ve Cd²⁺ ağır metallerinin zenginleştirilerek sulardan adsorpsiyonu ve ayrılması için poliamidoamin dendrimer ile modifiye edilmiş Fe₃O₄ nanomalzemeler l-Sistein ile işlevselleştirilerek manyetik katı faz ekstraksiyonu prosesine uğratılmıştır. Bu çalışmaların bir tanesi örnek hacminin ekstraksiyona etkisidir. Bu kapsamda örnek hacim 20 ile 100 mL arasında deneysel incelenmiştir. Örnek hacim 20 ml den 80 mL ye çıkarıldığında ekstraksiyon verimleri Hg²⁺ için %91, Pb²⁺ için %90, Co²⁺ için %89

ve Cd^{2+} için % 83 olarak belirlenmiş ve daha yüksek örnek hacimlerinde bu oranların bir miktar düştüğü tespit edilmiştir. Bunun sebebi sabit miktardaki adsorbanın, belirli aktif bölgede bulunan hedef analitleri adsorbe edebilmesi olarak açıklanmıştır. Hedef analitin birim hacim başına daha az adsorban ile etkileşmesi verimi azaltmıştır. Bu sebeple örnek hacim deneylerde 80 mL kullanılmıştır. Aynı çalışmada ele alınan diğer bir konu da ortak iyon etkisidir. Gerçek su numuneleri bulunan bazı iyonlar Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , CO_3^{2-} ve SO_4^{2-} adsorpsiyon bölgelerine tutunarak ekstraksiyon performansını etkileyebilir. Hg^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} konsantrasyonları 20 $\mu\text{g/L}$ 'de tutularak deneysel olarak diğer iyonların etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde hedef analitin konsantrasyonundan 1000 kat daha yüksek konsantrasyonda bulunan Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} ve CO_3^{2-} ve hedef analitin konsantrasyonlarından 2000 kat daha yüksek konsantrasyonlarda bulunan Na^+ , K^+ ve Cl^- iyonlarının varlığında analizin etkilenmediği görülmüştür. Ni^{2+} , Fe^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının konsantrasyonu hedef analitin konsantrasyonundan 50 kat daha yüksek olduğunda geri kazanımların bir miktar düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni, rekabetçi adsorpsiyon meydana gelmesidir [71]. Görüldüğü gibi ortamda bulunan matriks iyonları ekstraksiyon verimini belirli ölçüde etkileyebilmektedir.

Analit ile adsorban etkileşimlerini yok ederek hedef analitin adsorbandan ayrılması elüent sayesinde gerçekleşir. MSPE prosesinde en uygun elüenti seçmek hedef analitin desorpsiyon verimini artıracaktır. Hedef analit ile aynı polariteye sahip elüent seçimi uygun olacağı gibi aynı zamanda elüent seçiminde adsorban ile analit arasındaki etkileşimlerden daha kuvvetli etkileşime sahip elüent seçilmelidir [72]. Bu konuda literatür incelendiğinde HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , tiyoüre ve tiyosülfat gibi reaktiflerin elüent olarak kullanıldığı görülmektedir [11].

Manyetik nanoparçacıkların yapıları bozulmadan tekrar üretilmeleri ve geri dönüştürülerek tekrardan kullanılmaları önemlidir. MSPE yönteminde MNP'ler örnek çözeltilerden kolaylıkla ayrılabilir. Yapılan bir çalışmada işlevselleştirilmiş indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanılarak aljinat bazlı biyo sünger formunda kararlı ve sağlam adsorbanlar üretilerek rGO içine manyetik demir oksitler eklenerek adsorban malzemenin kapasitesi artırılmış ve manyetik alan oluşturulmuştur. Sentezlenen bu adsorban ağır metallerden Pb^{2+} ve Cd^{2+} 'nin uzaklaştırılmasında başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Üretilmiş olan bu nano boyutlu malzemenin

sürdürülebilir ve geliştirilebilir olduğu rapor edilmiş olup bu uygulama ile yeşil kimyaya katkı sağladıkları vurgulanmıştır [73].

4.4. Adsorpsiyon

Katıların bir olgusu olan adsorpsiyon, katı maddelerin elektriksel veya kimyasal özelliklerine bağlı olarak gaz, sıvı ya da herhangi bir çözelti içinde çözülmesi ile maddenin molekül, atom veya iyonlarının yüzeyde meydana gelen tutunma olayıdır. Sıvı veya katı yüzeyinde konsantrasyonu artan maddeye adsorplanan veya adsorbat; maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı veya adsorban denir. Yüzeyde tutulan taneciklerin yüzeyden uzaklaşmasına ise desorpsiyon denir. Desorpsiyon olayı, fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur [74]. Adsorpsiyon prosesinin temel prensibi, yüzeyde moleküllere etki eden dengeye gelmemiş olan kuvvetlerin diğer moleküller ile etkileşmesi neticesinde dengeye gelmesi işlemidir [75].

Adsorpsiyonun önemli avantajlarından bazıları şunlardır: adsorban çeşitliliğine sahip olması, tasarımının basit ve maliyetinin düşük olması, kullanımı basit ve toksisitesinin düşük olması ve bütün bunların yanında yüksek verimlilik sunması [75].

Adsorban ile adsorbat arasındaki moleküler etkileşime bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi vardır.

- Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat arasında herhangi bir elektron alışverişi veya paylaşımının söz konusu olmadığı, bu moleküller arasında etkin çekim kuvvetinin zayıf etkileşim Van Der Waals bağları olduğu adsorpsiyon çeşididir. Tersinirdir, kimyasal adsorpsiyona göre daha çok zayıf bağlar oluşur. Zayıf bağlarla tutunan molekülün taneciğin yüzeyden ayrılması oldukça kolaydır [76].
- Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında elektron alışverişi veya paylaşımının olduğu, fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon kimyasal koşullar değişmediği sürece tersinmezdir. Kimyasal olarak adsorpsiyon işlemi gerçekleşmiş molekülleri yüzeyden ayırmak zordur, bunun için büyük miktarda enerji gerekir. Ayrıca bu uygulama, adsorbanın deformasyonuna veya bozulmasına sebep olabilir [77].
- İyonik (elektrostatik) adsorpsiyon, temelinde elektrostatik çekim kuvvetlerinin olduğu adsorpsiyondur. İyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır.

Elektrik yükü fazla olan ve iyon çapı düşük olan molekül çok daha iyi adsorbe olur [75].

4.4.1. Adsorpsiyonu etkileyen unsurlar

Adsorpsiyon prosesine birden fazla parametre etki eder. Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şunlardır:

- **Adsorbanın özellikleri:** Adsorpsiyon yüzeyde vuku bulan bir işlem olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Katı adsorbanın birim yüzey alanı ve gözenekliliği ile adsorbe edilen türlerin miktarı artar. Adsorbanın tanecik boyutu küçüldükçe adsorpsiyon oranı artar [77]. Adsorban miktarı ve yüzey özellikleri de adsorpsiyonu etkileyen diğer parametrelerdendir. Ayrıca adsorban seçimi yapılırken maddenin kolay bulunabilir olması, ucuz olması, geri dönüştürülebilir olması ve kararlı yapıda olması önemlidir [75].
- **Adsorbatın özellikleri:** Adsorpsiyon prosesi üzerine önemli etkisi olan çözünürlük genellikle adsorpsiyon kapasitesi ile ters orantılı değişir. Adsorbatın çözünürlüğünün yüksek olması çözelti ile kurduğu bağın o kadar güçlü olması demektir ve dolayısıyla adsorpsiyon verimi o derecede azalacaktır. Bir diğer önemli özellik adsorbatın molekül büyüklüğüdür. Molekül büyüklüğü ile adsorpsiyon verimliliği de doğru orantılı artmaktadır [75].
- **Ortamin özellikleri:** pH, sıcaklık, zaman ve ortamdaki diğer çözünmüş maddeler adsorpsiyonu etkileyen diğer faktörlerdendir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe oldukları için çözeltinin pH'ı diğer iyonların adsorpsiyonunu etkiler [76]. Sıcaklığın adsorpsiyon işlemine etkisi çok büyük olmamasına rağmen egzotermik reaksiyonlarda azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü yani verimi artar [75].

4.4.2. Adsorpsiyon izotermi

Ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyon sürecini daha verimli ve uygun hale getirmenin yanı sıra adsorpsiyonun doğasını anlamak da önemlidir. Adsorpsiyon prosesi denge tepkimeleri gibidir. Çözelti ile adsorban madde ile etkileştiğinde adsorbe edilen maddenin konsantrasyonu azalmaya başlar. Adsorban yüzeyinde ise madde birikerek denge durumuna ulaşıldığında adsorbe edilen

maddenin konsantrasyonu sabitlenmiş olur. Özetle adsorpsiyon işlemi, adsorban yüzeyinde biriken madde ve çözeltide bulunan maddenin konsantrasyonu dengeye ulaşana kadar devam eder. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve pH ortamında adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (q_e) ile çözeltide serbest halde kalan madde konsantrasyonu (C_e) arasındaki denge durumunu gösteren grafiklerdir. Grafiklerden elde edilen veriler sayesinde adsorbentın özellikleri, adsorpsiyon kapasitesi gibi özellikler yorumlanabilir. Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini yorumlayabilmek adına çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorpsiyon izotermi tanımlamak için kullanılan eşitliklerden bazıları Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R), Frumkin, Redlich-Peterson, Sips, Frenkel-Halsey-Hill (FHH), Radke-Prausnitz eşitlikleridir. Adsorpsiyon prosesinde adsorbe edilen ve adsorplayan maddenin türüne göre bu eşitliklerden biri ya da birkaçı uygun olmaktadır, bazen de bir modele uygunken şartlar değiştiğinde aynı modele uygun olmamaktadır. En çok ele alınan izoterm Freundlich ve Langmuir formülleridir [76-78].

4.4.2.1. Langmuir izotermi

Irving Langmuir tarafından 1916 yılında ortaya konulan Langmuir izoterm modeli, homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiği varsayılan adsorpsiyon prosesinde uygulanır. Bu modele göre adsorbat madde başlangıç anındaki konsantrasyonu ile lineer artar. Yüzey alanı ve adsorbat maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılı bir şekilde adsorpsiyon hızı da artar. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde biriken madde ile doğru orantılı olarak değişir [75]. Bu modelin avantajı katı yüzeyler üzerinde meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamasıdır [76]. Bu modele ilişkin eşitlik denklem 4.1’de gösterilmiştir.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_1} \cdot \frac{1}{q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (4.1)$$

Burada, c_e çözelti içindeki analitin denge konsantrasyonu (mg/L), q_e sorbentler üzerindeki adsorbe edilmiş analit miktarı (mg/g), k_1 adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili sabit (L/mg) ve q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g).

4.4.2.2. Freundlich izotermi

Freundlich izoterm modeli, ideal olmayan sistemlerdeki (heterojen yüzeyler ve çok tabakalı sistemlerde) adsorpsiyonu açıklamaya çalışmaktadır. Bu modele ilişkin eşitlik denklem 4.2' de verilmiştir [78].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.2)$$

Denkleme göre K_F adsorpsiyon kapasitesi n ise yoğunlukla ilgili Freundlich eşitlik sabitleridir. C_e ise çözelti içindeki denge analit iyon derişimidir.

4.4.3. Adsorpsiyon kinetiğı

Adsorpsiyon prosesinde adsorbat ve adsorban arasındaki etkin temas süresi belirlenerek adsorpsiyon kinetiğı anlamak mümkündür. Adsorpsiyon prosesi dört temel basamakta gerçekleşir.

1. Gaz veya sıvı fazda adsorplanan madde ile adsorban etrafında film tabakası oluşturacak şekilde difüze olduğı aşamadır. Genellikle ortam karıştırıldığı için ihmal edilen aşamadır. (Film Tabakası Difüzyonu)
2. Film tabakasına gelen adsorplanmak istenen maddenin adsorban yüzeyine gelerek buradaki durgun kısımlardan gözeneklere ilerlediğı aşamadır. (Sınır Tabakası Difüzyonu)
3. Bu aşama adsorplamak istenen maddenin, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonunun gerçekleşeceği yüzeye ilerlediğı aşamadır. (Gözenek Difüzyonu)
4. Son aşama adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeyde adsorplanmak istenilen maddenin adsorbanın gözenek yüzeylerine tutunduğı aşamadır. (Sorpsiyon)

Adsorpsiyon hızı her zaman en yavaş basamak ile belirlenir. Film tabakası difüzyonu aşamasında karıştırma yapılmaz ise en yavaş basamak bu olacağı için adsorpsiyon hızı birinci basamakta belirlenir. Ancak iyi bir karıştırma ortamının gerçekleştiğı uygulamalarda hız ikinci ve üçüncü basamakta belirlenir. Son aşama ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleştiğinden hız belirlemede kullanılmaz [77].

Adsorpsiyon oranını belirlemek amacıyla adsorpsiyon kinetik modelleri yaratılmıştır. Adsorpsiyon kinetik modellerinden yaygın olarak kullanılanlardan bazıları şunlardır:

1. Sözde birinci dereceden hız,

2. Söзде ikinci dereceden hız,
3. Elovich,
4. Molekül içi difüzyon,
5. Bangham,
6. Modifiye Freundlich denklemleridir [76].

Söзде birinci dereceden hız denklemi Lagergren ya da pseudo birinci dereceden denklem olarak adlandırılır. Sıvı-katı adsorpsiyon uygulamalarında katı maddenin tutma kapasitesine bağlı olarak tanımlanabilir. Bu denkleme ilişkin eşitlik denklem 4.3 ile verilmiştir. Bu denklemde yer alan q_e ; dengede adsorbe edilen madde miktarı, q_t ; t zamanında adsorbe edilen madde miktarı, k_1 ; söзде birinci dereceden hız sabiti, t; zamandır [75].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (4.3)$$

Söзде ikinci dereceden hız denklemine ait eşitlik denklem 4.4 ile verilmiştir. Bu denklemde q_e ; denge anında adsorplanan madde miktarı, q_t ; t zamanında adsorplanan madde miktarı, k_2 ; söзде ikinci derece hız sabitidir [76].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{1}{q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (4.4)$$

Heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyon için geliştirilmiş kinetik model Elovich hız denklemidir. Bu denkleme ilişkin eşitlik denklem 4.5 ile verilmiştir. Bu eşitlikte, α başlangıç adsorpsiyon hız sabiti, β desorpsiyon sabiti ve q_t t anında adsorbe edilen madde miktarıdır [79].

$$q_t = \frac{1}{\beta t} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (4.5)$$

Molekül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilen bir kinetik modeldir. Bu modele ait eşitlik denklem 4.6 ile verilmiştir. Denklemde yer alan q_t ; t zamanında adsorplanan madde miktarı, k_{int} ; molekül içi difüzyon hız sabiti, c; sınır tabaka kalınlığını temsil eden sabit bir değerdir [80].

$$q_t = k_{int} \cdot t^{0.5} + c \quad (4.6)$$

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

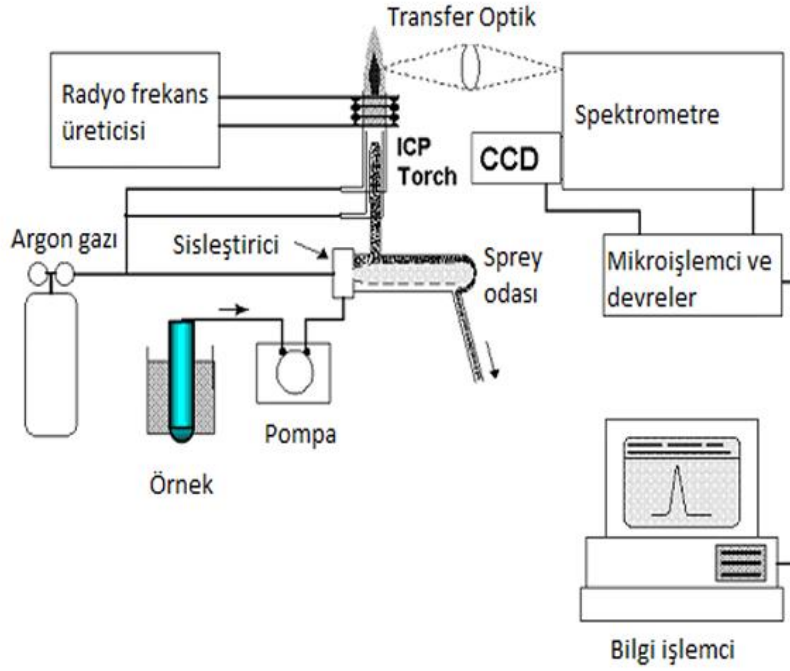
Çok elementli spektrometrik analizler için radyant enerji emisyonuna dayanan analitik teknikler uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Emisyon çalışmalarında düşük maliyetli ve bazı elementlerin uyarılmasında etkili olan alev ilk kaynak olarak kullanılmıştır. Ancak kararsızlığı, atomizasyon için yetersiz enerjisi ve birçok analiti uyarması gibi dezavantajlara sahip olduğu için bu konuda çalışmalara ağırlık verilerek plazma kaynakları spektrometrik emisyonla analiz amacıyla geliştirilmiştir. Yüksek frekanslı bir elektromanyetik alan veya bir doğru akım tarafından enerji verilen bir argon plazması, yüksek kaliteli spektrometrelerle birleştirildiğinde, çok yönlü ve algılama kapasitesi yüksek indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) karşımıza çıkmaktadır [81].

ICP-OES, sayısız numune tipinde eser elementlerin aynı anda kantitatif tayininde popüler olarak kullanılan analitik yöntemlerden biridir. Elemental analiz laboratuvarlarının en güçlüsü ICP-OES, sağlamlığı, hızlı, kesin ve doğru prosedürlerden son derece fayda sağlayacak tekniği ile rutin analizlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [13].

ICP kaynağında, kimyasal olarak inert argon gazından yüksek enerjili ve frekanslı iyonlaşmış bir plazma üretilmektedir. Bu plazma 6000-10000 K sıcaklığına erişebilmektedir. Yüksek sıcaklıktaki plazma, enjekte edilen numunedeki elementlerin ayrışması, atomlaşması ve uyarılmasını mümkün kılmaktadır. Bunların neticesinde uyarılan atomlar kendilerine özgü frekansta ışın yayarlar. Yayıdıkları ışının şiddeti numune içindeki elementin konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değişmektedir. ICP-OES cihazı ile çok düşük hacimlerde çalışarak yüksek doğrulukta sonuçlar elde etmek mümkündür [82].

ICP-OES ile çalışma sırasında sıvı ve gaz numuneleri doğrudan cihaza enjekte edilebilirken katı numuneleri ekstraksiyon veya asitle parçalama yoluyla çözelti haline getirilmelidir. Numune bir aerosole dönüştürülerek plazmanın merkezine enjekte edilir. Çok yüksek sıcaklıkta bulunan plazma sayesinde aerosol hızla buharlaşır. Atomlaşma işlemi ile serbest hale geçen gaz halindeki analit elementler uyarılma sonucunda yüksek enerji kazanırlar. Atomları iyonlara dönüştürmek ve iyonları uyarmak için gereken enerji de mevcuttur. Hem atomik hem de iyonik durumda olan uyarılmış kimyasal türler temel duruma geçerken bir foton emisyonu yaparlar. Fotonların dalga boyu karakteristik olduğundan elementler tanınabilir. Yayılan ışın

şiddeti elementin konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğundan nicel analiz gerçekleştirilebilir. Yayılan fotonlar mercek veya içbükey ayna ile toplanarak bir monokromatöre, dalga boyu seçme cihazına, gelir. Monokromatörden çıkan belirli dalga boyu, bir fotodetektör tarafından elektrik sinyaline dönüştürülerek cihaza bağlı bilgisayarda görüntülenir ve kaydedilir [83].



Şekil 4.3. ICP-OES cihazının şematik gösterimi [84].

70'e kadar element için eş zamanlı belirleme yeteneğine sahip olan ICP-OES birçok avantajına rağmen ICP-MS kadar hassas ve FAAS kadar ucuz olmayan bir tekniktir [13].

ICP-OES tüm analitik atomik spektrometri teknikleri arasında en az girişime sahip olanıdır. Bunun en önemli sebepleri öncelikle argon plazmasının kimyasal olarak inert olması ve plazmanın çok yüksek sıcaklıklara çıkabilmesidir. Düşük sıcaklıkta bir alevde kimyasal müdahaleler ciddi sorun haline gelebilirken yüksek sıcaklık kimyasal etkileşimleri azaltmakta oldukça faydalıdır. Örneğin ortamdaki düşük alüminyum konsantrasyonu dahi alevli AAS'de kalsiyum tayinini engellerken, yüksek alüminyum konsantrasyonunda ICP-OES'de girişim gözlenmez [83].

Ancak ICP-OES'de kimyasal girişimler görülebilmektedir. Bu girişimleri azaltabilmek için yüksek RF gücü ve/veya daha düşük iç argon akış hızları kullanılabilir. Kimyasal girişimlerden biri sözde kolay iyonize element etkisidir.

Düşük iyonlaşma potansiyeline sahip bu elementlerin yüksek konsantrasyonları analitin türüne bağlı olarak emisyon sinyallerini bastırabilir veya artırabilir. Bu etkiyi azaltmak numune solüsyonunu seyreltmek ile mümkündür. Bazen, daha yüksek RF gücü veya matematiksel düzeltme de bu etkiyi azaltmak için kullanılabilir. Bu tür girişimleri en aza indirmek için gözlem genişliği, görüntüleme yüksekliği ve görüntüleme hacmi gibi enstrümantal koşullar dikkate alınabilir [83].

ICP-OES'deki en yaygın karşılaşılan girişim arka plan girişimi de olarak bilinen spektral girişimdir. Plazmanın çok elementli yapısından kaynaklanan bu tür girişim yüksek çözünürlüklü spektrometrelerin kullanılması ile bertaraf edilebilir. Buna rağmen girişim hala önlenmemişse gelişmiş arka plan düzeltme teknikleri kullanılır ya da tayini yapılan elementler için farklı bir analitik dalga boyu seçilir. Spektral müdahaleler dört başlıkta incelenecek olursa:

- Basit arka plan kayması, belirli bir dalga boyu aralığında analitik çizginin her iki tarafında aşağı veya yukarı yönlü olabilen bir kaymadır. Bu etkiyi azaltmak için arka planda girişim yapmayan bir dalga boyunda farklı bir analitik çizgi seçilebilir veya analit elementinin analitik çizgisinin profiline yakın bir yerde ölçerek arka plan düzeltilir.
- Eğimli arka plan kayması, analitik çizginin profilinin her iki tarafında birer adet bulunan arka plan düzeltme noktası ile düzeltilir.
- Doğrudan spektral örtüşme hem analitin dalga boyunda hem de karışan element için farklı bir dalga boyunda sinyalin eşzamanlı ölçümleri yapılarak düzeltme faktörü hesaplanıp kullanılması ile bu girişim düzeltilir.
- Karmaşık arka plan kayması, analit dalga boyuyla çakışan birçok yoğun, yakın aralıklı emisyon çizgilerinin oluşmasıdır. Farklı bir analitik dalga boyu seçilerek bu girişim düzeltilir [83].



5. GEREÇ, YÖNTEM VE DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Kullanılan Cihazlar

Deney için gerekli tüm derişimler Spectro Arcos marka ICP-OES (Spectro, Almanya) kullanılarak bulunmuştur. Nanoparçacık karakterizasyonu aşamalarında nanoparçacıkların yüzey morfolojisi Quanta 450 FEG (FEI, Japonya) FESEM ile incelenmiş olup nanoparçacıkların kimyasal bileşimi de FESEM'e (SEM-JEOL-JSM 6060LV) bağlı EDX ile belirlenmiştir. Rigaku D marka DMAX-2000 (Rigaku D, Japonya) cihazı ile kristal yapının XRD ölçümleri ile yapılmıştır. Perkin Elmer'in Spectrum 2 FT-IR spektrometresi kullanılarak nanoparçacıkların FT-IR spektrumları alınmıştır. SDT Q600 (TA Instruments, Almanya) ile termogravimetrik ve diferansiyel analizler yapılmıştır. Çalışmanın tüm aşamalarındaki pH değerleri Orion 2-Star pH metre (Thermo Fischer Scientific, ABD) ile bulunmuştur. Tüm çözeltilerin ve örneklerin hazırlanmasında Milli-Q® Integral 10 su saflaştırma sistemi (Merck, Almanya) ultra saf su kaynağı olarak kullanılmıştır. Çözündürme işlemleri için Bandelin Sonorex Super RK 225 ultrasonik banyo (Bandelin, Almanya) tercih edilmiştir. Manyetik nanoparçacıkları ayırma işlemleri için Nd-Fe-B mıknatısı (40 mm x 20 mm x 10 mm) kullanılmıştır.

5.2. Çalışmada Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Deneyde kullanılan bütün cam malzemeler bir gece öncesinden 3 mol/L nitrik asit çözeltilisine yatırılmış olup kullanılmadan saf su ile yıkanmıştır.

Deney için kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olduğundan doğrudan kullanılmışlardır. Çözeltilerin pH ayarlamaları için 0,1 mol/L HCl (Merck, Almanya) ve 0,1 mol/L NaOH (Merck, Almanya) kullanılmıştır. Manyetik nanoparçacık sentezi için demir(II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Merck, Almanya) ve demir(III) klorür hegzahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Merck, Almanya) kullanılmıştır. Sentezlenen MNP daha sonra sırasıyla APTES ve TX-114 ile kaplanmıştır.

5.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu Prosedürü

Öncelikli olarak son derişim 1000 µg/L olacak şekilde ortama Co ve Cd çözeltileri eklenmiş sonrasında 0,1 mol/L NaOH ve/veya 0,1 mol/L HCl ilavesiyle örnek çözeltinin pH değeri 7 olacak şekilde ayarlanmıştır. Deney tüpü iyice çalkalandıktan sonra çözeltiye ligand olarak 10 mg Fe₃O₄@APTES@TX-114 eklenmiş çözeltinin son hacmi, ultra saf su kullanılarak 5 mL ye tamamlanmıştır. Elde edilen karışımın 180 dakika çalkalanması sağlanmıştır. Sonraki aşamada tüpe kuvvetli bir mıknatıs yaklaştırılmış ve MNP'lerin belirli bir bölgede toplanması gerçekleştirilmiştir. Birkaç dakika sonrasında çözelti belirgin bir şekilde berraklaştığında süpernatant çözeltinin dekantasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözeltiye iç standart olarak In eklenerek ICP-OES cihazında okuması yaptırılıp gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

5.4. Sentez Aşamaları

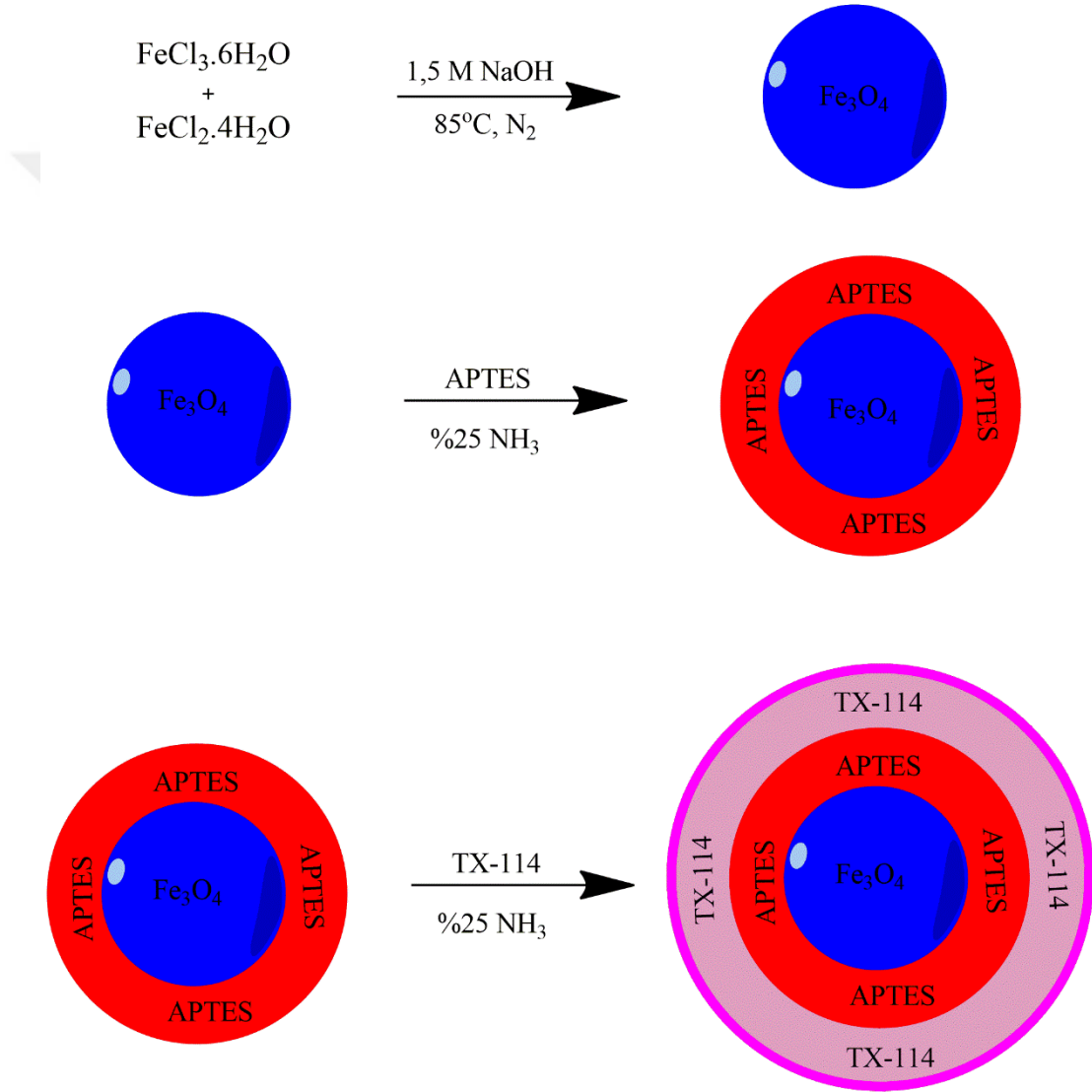
Adsorban olarak manyetik katı faz ekstraksiyonunda kullanılacak olan Fe₃O₄@APTES@TX-114 manyetik nanoparçacıklarının sentezi aşamalı bir şekilde aşağıda açıklanmıştır. Sentezin şematik gösterimi Şekil 5.1.'de detaylı olarak gösterilmiştir.

5.4.1. Fe₃O₄-APTES sentezi

8,67 g FeCl₃.6H₂O ve 3,14 g FeCl₂.4H₂O bir behere alınarak 25 mL 0,4 mol.L⁻¹ HCl çözeltisinde ultrasonik banyo yardımı ile çözündürülmüştür. Aynı anda 15 g NaOH katısı ultra saf suda çözündürülerek 250 mL hacme tamamlanmış ve 1,5 mol.L⁻¹ NaOH hazırlanmıştır. NaOH çözeltisi azot ortamında sürekli olarak karıştırılarak hazırlanan demir çözeltisi damla damla (toplam 30 dakikada) sodyum hidroksit çözeltisine eklenmiş ve siyah renkli Fe₃O₄ nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Reaksiyon 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra elde edilen katı mıknatıs yardımı ile çözeltiden ayrılmış ve birkaç kez saf su ve etanolle yıkanarak 60°C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, sentezlenen manyetit erlene alınarak üzerine 40 mL saf su, 160 mL etanol ve 6 mL %25 lik derişik NH₃ sırasıyla eklenmiş ve ultrasonik banyo yardımıyla dispers edilmesi sağlanmış, dispers edilen manyetit üzerine 2 mL APTES eklenerek reaksiyon 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen katı 3 kez etanolle yıkanarak 60°C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. İşlem sonunda 2,84 g ürün elde edilmiştir.

5.4.2. Fe₃O₄@APTES@TX-114 sentezi

Fe₃O₄-APTES nanoparçacıkların yüzey aktif madde ile kaplanması için üst basamakta elde edilen Fe₃O₄-APTES nanoparçacıktan 2 gram alınarak üzerine 100 mL etanol eklenmiş ve 30 dakika boyunca ultrasonik banyo yardımıyla çözelti içinde dağıtılmıştır. Karışımın üzerine sırasıyla 7,5 mL %25'lik NH₃ ve 5 mL TX-114 eklenerek 700 rpm hızla 24 saat boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. Süre sonunda elde edilen katı mıknatıs yardımıyla 3 kere etanolle yıkanarak vakum etüvünde kurutulmuştur. Reaksiyon sonunda yaklaşık olarak 2,1 gram ürün elde edilmiştir.

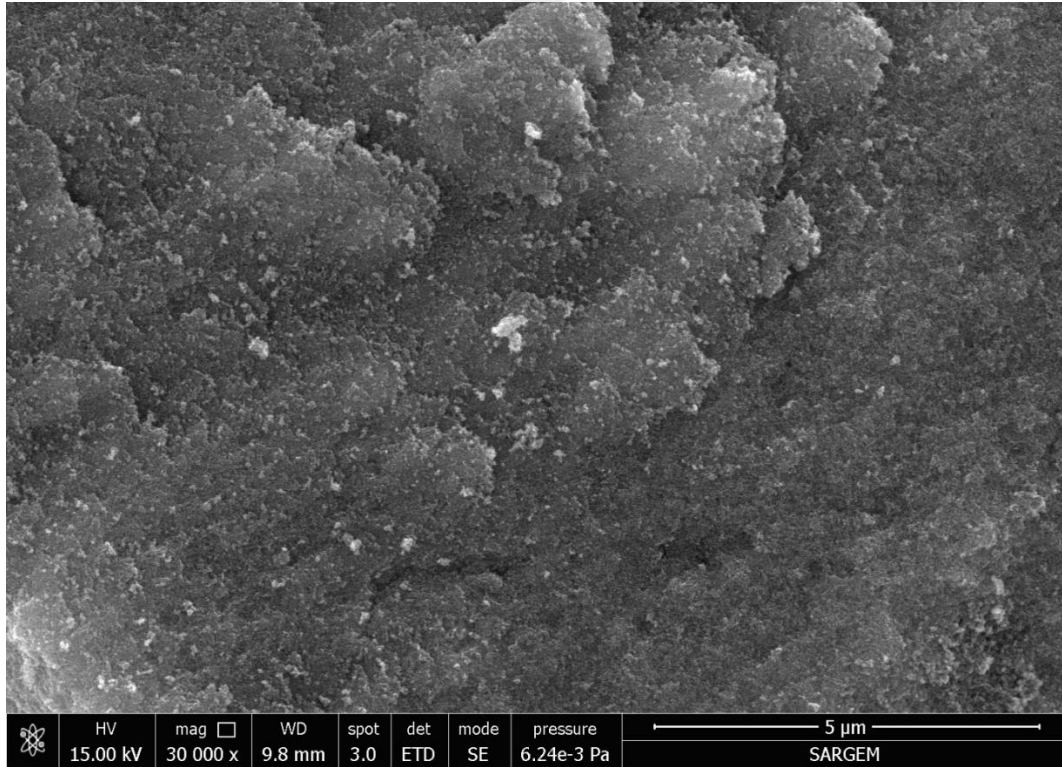


Şekil 5.1. Fe₃O₄@APTES@TX-114 Sentez Şeması.

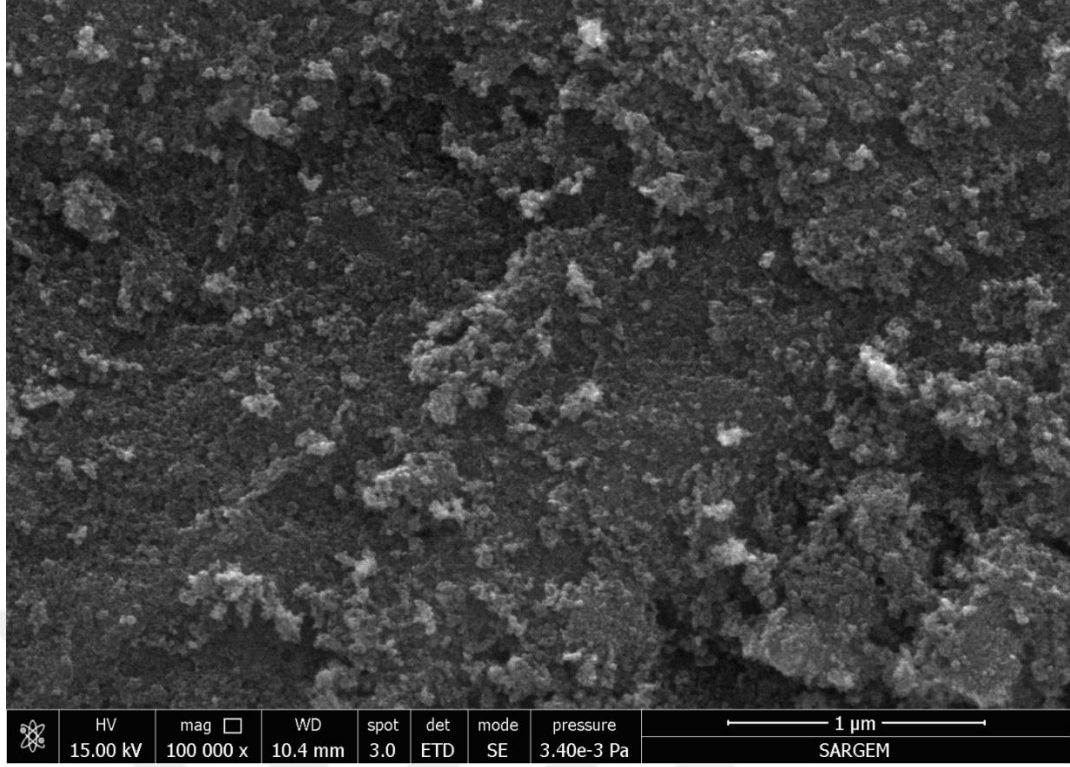
5.5. Adsorban Karakterizasyonu

5.5.1. FESEM

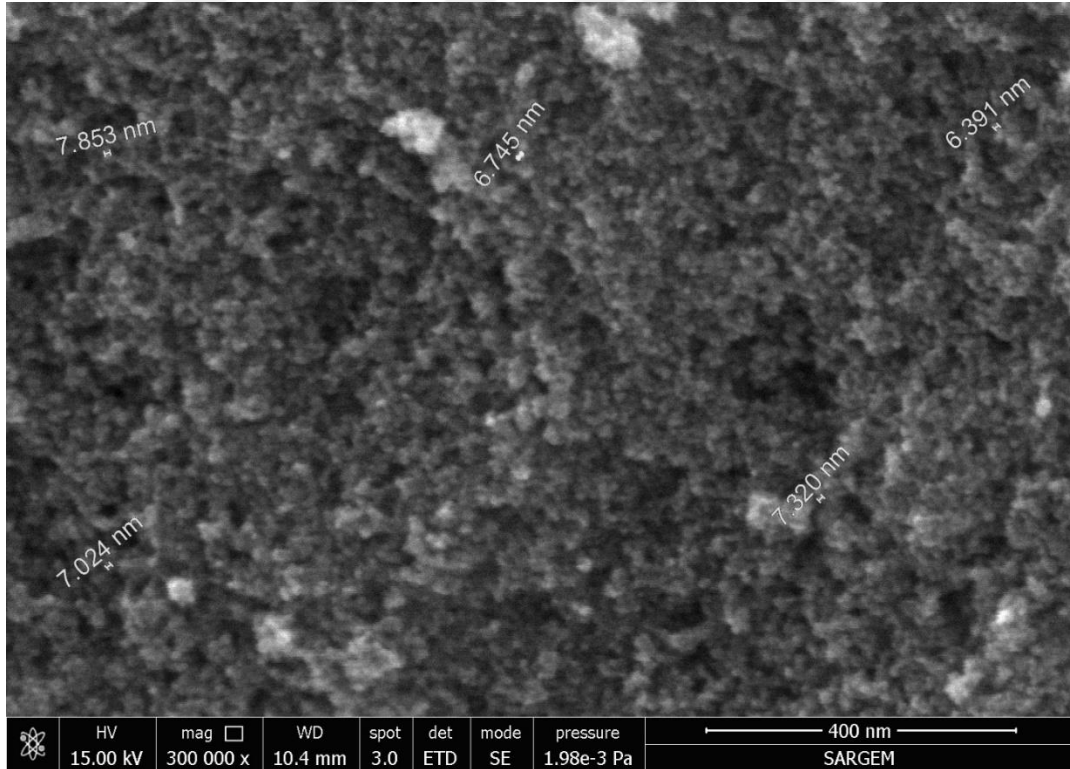
FESEM ile gerçekleştirilen görüntü alma işlemleri Fe_3O_4 için Şekil 5.2., $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}$ için Şekil 5.3., $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}@\text{TX-114}$ için Şekil 5.4.'te verilmiştir. FESEM yardımıyla sentezlenen nanoparçacıkların kaplanmadan önceki ve sonraki yüzey morfoloji, yapı ve boyut özellikleri incelenmiştir. Şekil 5.2.'de kaplanmamış olarak kümelenmiş halde bulunan Fe_3O_4 nanoparçacıklar APTES ile kaplandıklarında küresel şekilde olurlar, bu da Şekil 5.3.'te görülebilir. Şekil 5.4.'te ise TX-114 ile kaplanan nanoparçacığın ortalama boyutu 10 nm civarındadır ve nanoparçacığın çekirdek-kabuk yapısında sentezlendiği farklı bölümlerdeki farklı elektron yoğunlukları sayesinde anlaşılabilir.



Şekil 5.2. Fe_3O_4 FESEM görüntüsü.



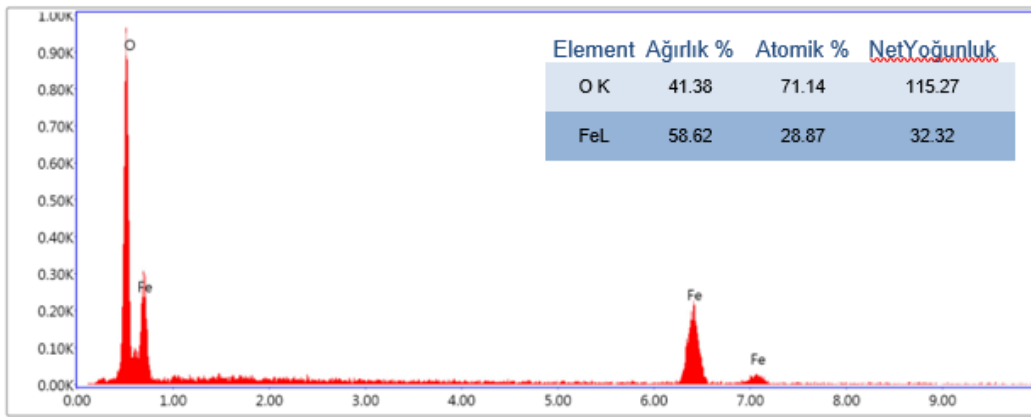
Şekil 5.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}$ FESEM görüntüsü.



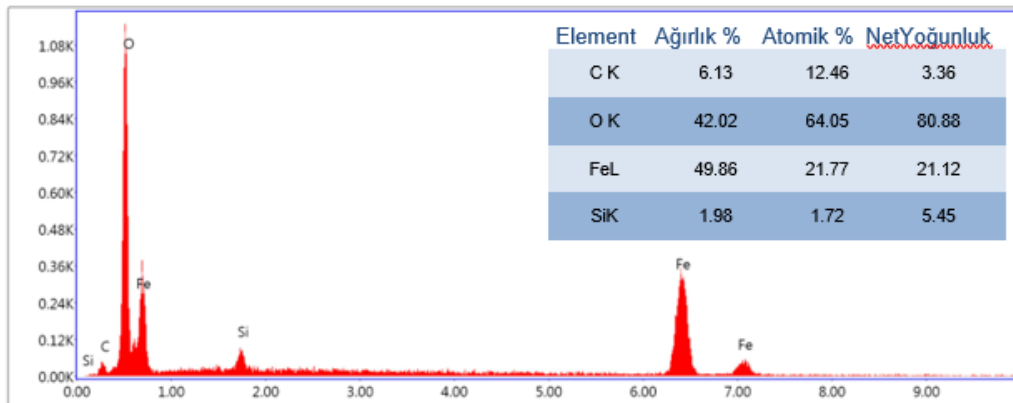
Şekil 5.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}@\text{TX-114}$ FESEM görüntüsü.

5.5.2. EDS

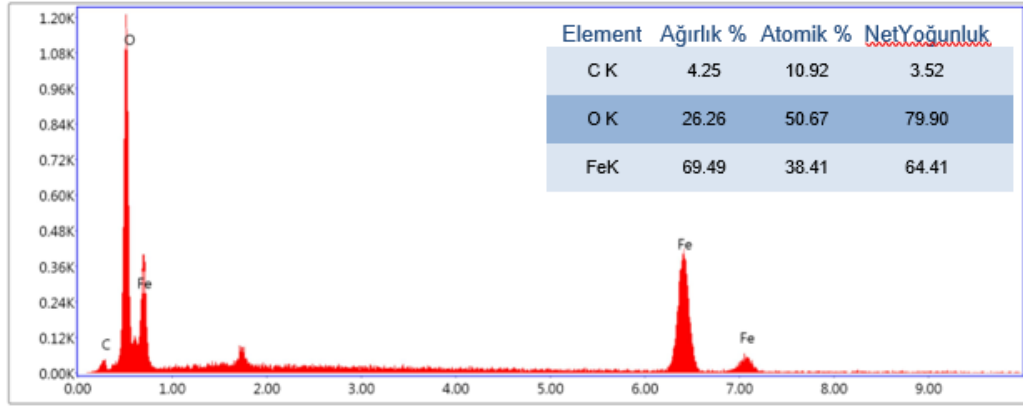
Numunenin elementel analizi için Enerji dağılımlı x-ray spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. Buna göre sentezlenen nanoparçacıklar için EDS spektrumları Fe_3O_4 için Şekil 5.5., $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}$ için Şekil 5.6., $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}@\text{TX-114}$ için Şekil 5.7.'de verilmiştir. Şekil 5.5.'te sentezlenen Fe_3O_4 nanoparçacığının Fe ve O den oluştuğu ve oluşma oranları verilmiştir. Şekil 5.6.'da görülen Si piki ise silisyum içeren APTES kaplama ajanının nanoparçacığa başarılı şekilde bağlandığını ispatlamaktadır. Yine APTES molekülü C içerdiğinden dolayı burada C piki de görülür. Normal olarak yüzey aktif madde ile kaplanan nanoparçacığının C pik yoğunluğunun artması gerekirken Şekil 5.7.'de görülen C pikinin yoğunluğu azalmıştır, bunun nedeni malzemelerin ölçülen yüzeylerinin karbon temelli olması nedeniyle sağlıklı bir sonuç elde edilememesinden ileri gelir, kaplanan TX-114 yüzey aktif maddesinin varlığı diğer teknikler ile ispat edilecektir.



Şekil 5.5. Fe_3O_4 EDS spektrumu.



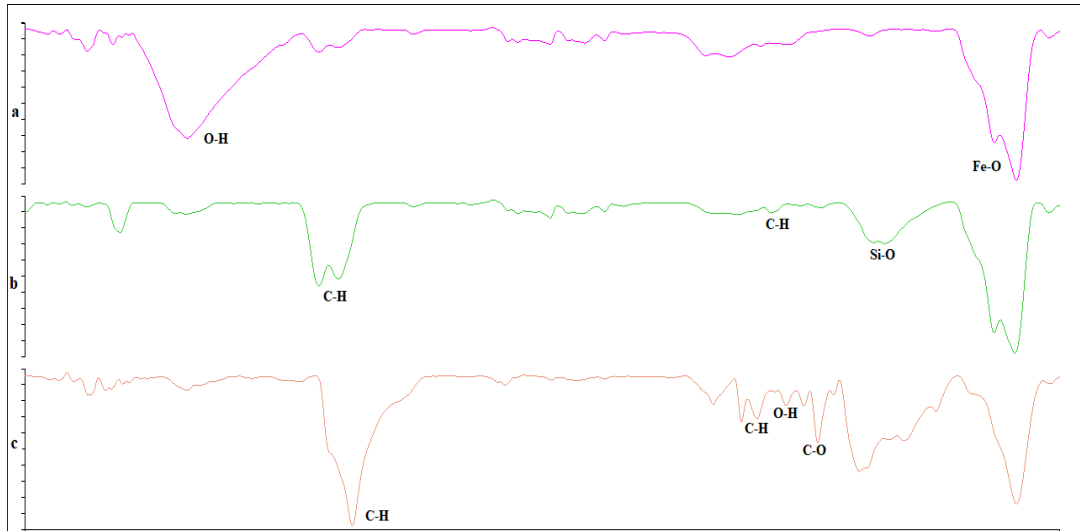
Şekil 5.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}$ EDS spektrumu.



Şekil 5.7. Fe₃O₄@APTES@TX-114 EDS spektrumu.

5.5.3. FT-IR

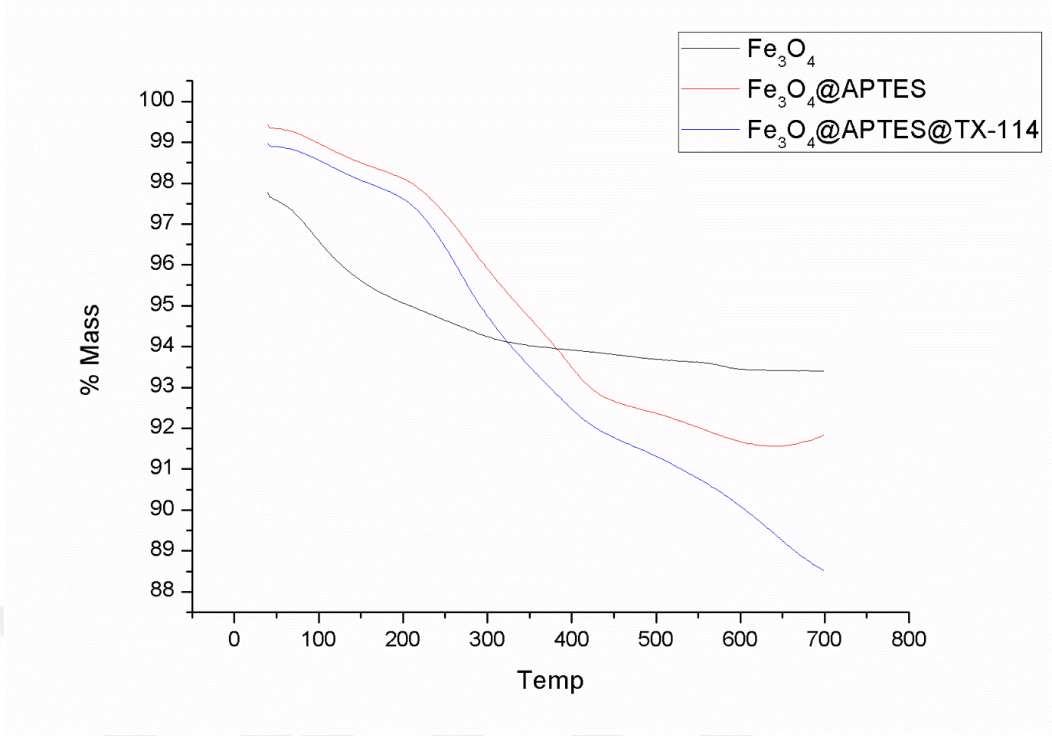
Her bir basamakta sentezlenen nanoparçacıkların FTIR spektrumları Fe₃O₄ için Şekil 5.8.a., Fe₃O₄@APTES için Şekil 5.8.b., Fe₃O₄@APTES@TX-114 için Şekil 5.8.c’de gösterilerek fonksiyonel gruplar belirlenmeye çalışılmıştır. Buna göre, Fe₃O₄ nanoparçacığı 547 cm⁻¹ ve 624 cm⁻¹ bantlarında Fe-O gerilme titreşimlerine bağlı pikler vermektedir. Ayrıca, 3427 cm⁻¹ bandı O-H gerilme titreşimlerinin pikleridir. Fe₃O₄@APTES nanoparçacığında ise farklı olarak bulunan 1056 cm⁻¹ ve 1148 cm⁻¹ bantları Si-O-Si gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Ayrıca bu spektrumda bulunan 2869 cm⁻¹ ve 2964 cm⁻¹ bantları C-H gerilme titreşim pikleri iken C-H eğilme titreşim bandı 1457 cm⁻¹ pikinde görülmektedir. Son basamakta sentezlenen Fe₃O₄@APTES@TX-114 nanoparçacığında bulunan 2940 cm⁻¹ ve 2858 cm⁻¹ bantları C-H gerilme titreşimi pikleridir ve b spektrumundan farklı olarak daha şiddetlidirler, bu da TX-114 yüzey aktif maddesinin nanoparçacığa başarılı bir şekilde kaplandığını ispatlar. Yine 1450 cm⁻¹ bandı da C-H eğilme titreşim bandı olup b spektrumundan daha şiddetli şekilde oluşmuştur. Ayrıca 1354 cm⁻¹ ve 1240 cm⁻¹ bantları sırasıyla O-H esneme ve C-O gerilme piklerine aittir.



Şekil 5.8. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}@\text{TX-114}$ FT-IR spektrumları.

5.5.4. TGA

Termogravimetrik analiz metodu ile sıcaklık artışıyla beraber incelenen malzemelerdeki kütle kaybı incelenmektedir, böylelikle nanoparçacığın kaplanma işlemleri hakkında bilgi elde edilir. Sentezlenen her bir nanoparçacığın termogravimetrik analiz spektrumları için Şekil 5.9.'da verilmiştir. Buna göre spektruma bakıldığında Fe_3O_4 nanoparçacığında görülen 50-150°C arası kütle kaybı malzemeye fiziksel olarak adsorbe olmuş su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}$ nanoparçacığında gerçekleşen 250-400°C arasındaki kütle kaybı ise nanoparçacığa bağlanan APTES moleküllerinin bozunmasından meydana gelmektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}@\text{TX-114}$ grafiğinde bulunan 400-600°C arası oluşan kütle kaybı TX-114 moleküllerinin bozunmasından meydana gelmektedir ve ligandın nanoparçacığa bağlandığını ispatlamaktadır.



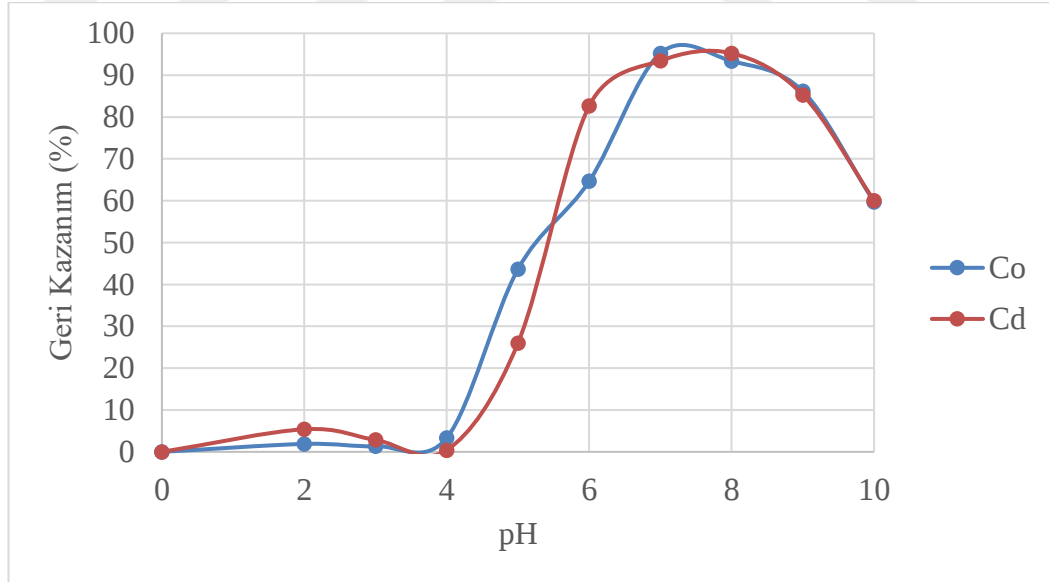
Şekil 5.9. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}@\text{TX-114}$ TGA spektrumları.



6. OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI

6.1. Geri Kazanıma pH'nın Etkisi

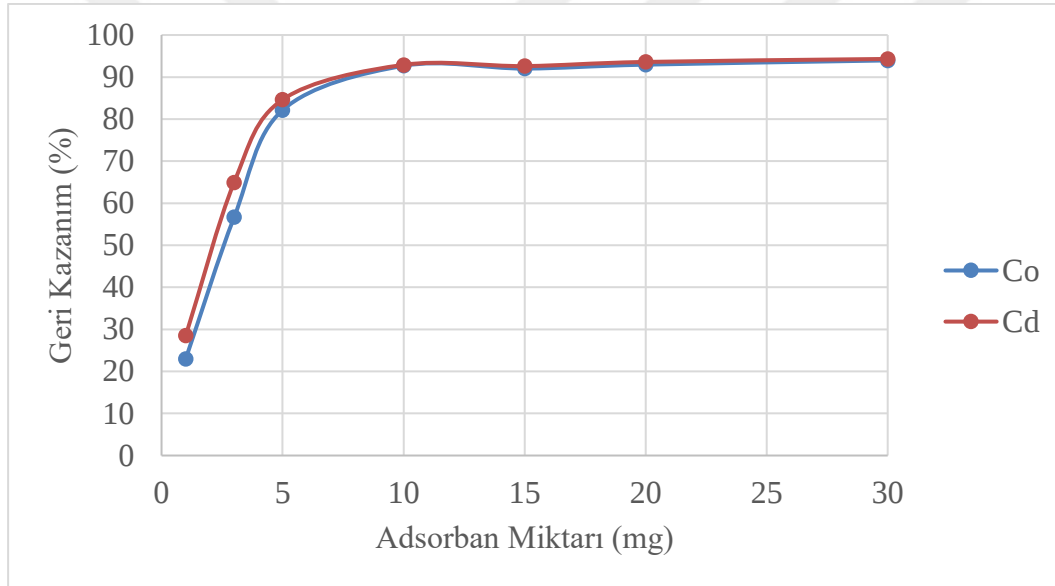
Katı faz ekstraksiyon prosedüründe metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı incelenirken yapılan ilk çalışma pH çalışmalarıdır. Bu çalışmada manyetik nanoparçacık “Fe₃O₄@APTES@TX-114” içeren çözeltilere multi çözeltiler eklenmiştir. Multi çözelti içerisinde arsenik, kadmiyum, krom, kobalt, bakır, demir, mangan, nikel, çinko, kurşun, vanadyum, talyum, selenyum, antimon, arsenik, berilyum, alüminyum, bizmut, molibden, kalay gibi birçok metal bulunmaktadır. Metallerin adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek için model çözeltilere 2’den 10’a kadar farklı pH değerleri uygulanmıştır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda Şekil 6.1’ de görüldüğü üzere kobalt ve kadmiyum katyonlarının pH=7’de kantitatif olarak yüksek miktarda geri kazanıldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar göz önüne alınarak sonraki çalışmaların pH= 7 olacak şekilde devam edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 6.1. Co²⁺ ve Cd²⁺ geri kazanım grafiğine pH etkisi. (adsorban miktarı: 20mg, Co²⁺ ve Cd²⁺ derişimleri: 1000 µg/L, sıcaklık: 24°C, temas süresi: 180dk.)

6.2. Geri Kazanıma Adsorban Miktarı Etkisi

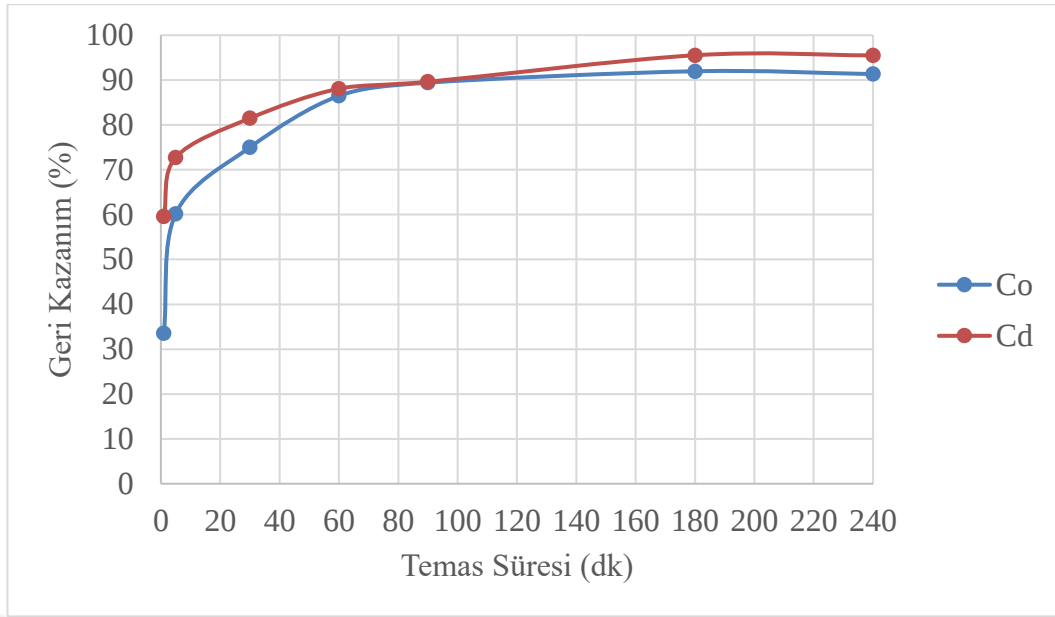
Bu çalışmada metal iyonları için adsorban olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APTES}@\text{TX-114}$ kullanılmıştır. Metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı açısından adsorban miktarının tayininin tespiti oldukça önemlidir. Farklı miktarlarda ligand içeren çözeltilerde Co^{+2} ve Cd^{+2} metal iyonlarının geri kazanma verimlerinin incelenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada model çözeltilere 1 ile 30 mg arasında değişen adsorban maddeler eklenmiştir. Şekil 6.2’de de görüldüğü gibi adsorban miktarı olarak 10 mg ve üzeri değerlerde geri kazanım yüzdesi maksimum değere ulaşmıştır. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak sonraki deneylerde ligand miktarı olarak 10 mg kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 6.2. Co^{2+} ve Cd^{2+} geri kazanım grafiğine adsorban miktarı etkisi. (pH: 7, Co^{2+} ve Cd^{2+} derişimleri: $1000\mu\text{g/L}$, sıcaklık: 24°C , temas süresi: 60dk.)

6.3. Geri Kazanıma Temas Süresi Etkisi

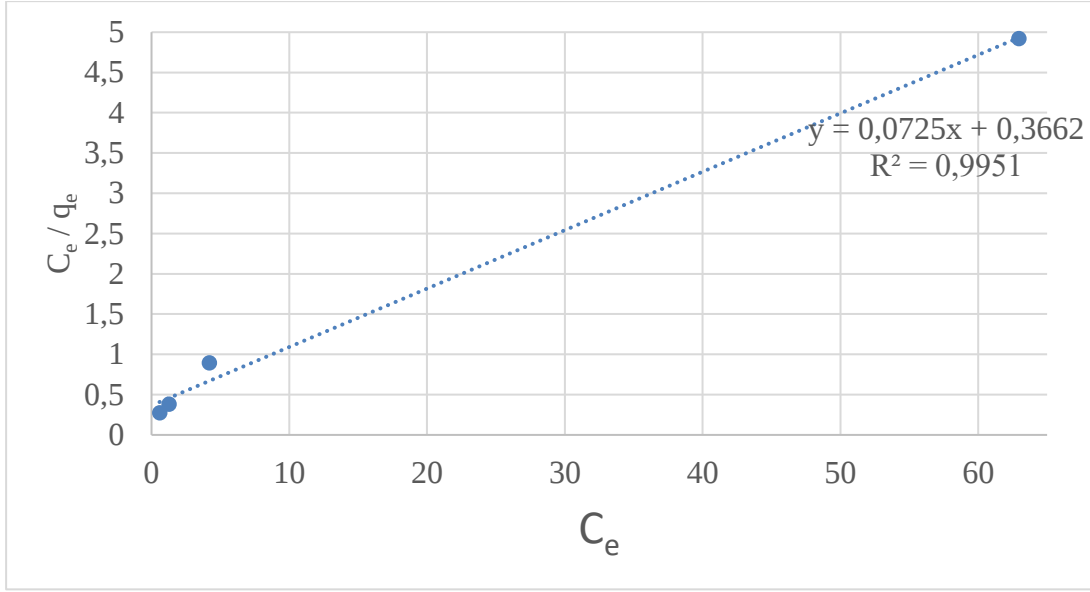
Bu çalışmada adsorban ile metal iyonlarının tam olarak etkileşmesi için geçen temas süreleri araştırılmıştır. 1 dakika ve 240 dakika aralığında farklı sürelerle çalışılmıştır. Şekil 6.3’de de görüldüğü gibi 180. dakikada maksimum geri kazanıma ulaştığı tespit edilmiştir. Bu veriler göz önünde bulundurularak sonraki çalışmalar için temas süresi 180 dakika olacak şekilde karar verilmiştir.



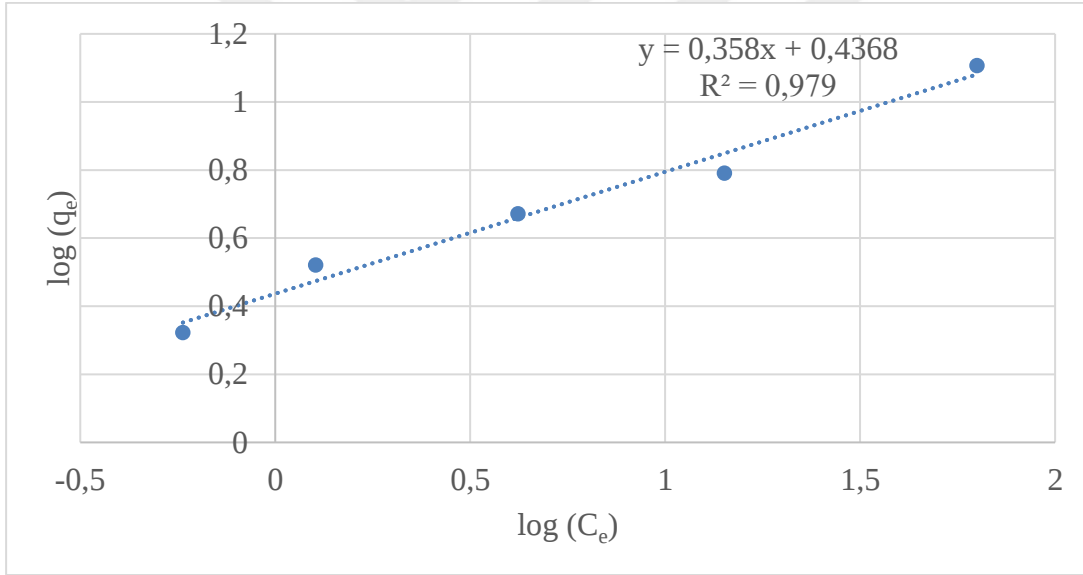
Şekil 6.3. Co²⁺ ve Cd²⁺ geri kazanım grafiğine temas süresi etkisi. (pH: 7, adsorban miktarı: 10mg, Co²⁺ ve Cd²⁺ derişimleri: 1000µg/L, sıcaklık: 24°C.)

6.4. Geri Kazanıma Adsorpsiyon İzoterm Çalışmalarının Etkisi

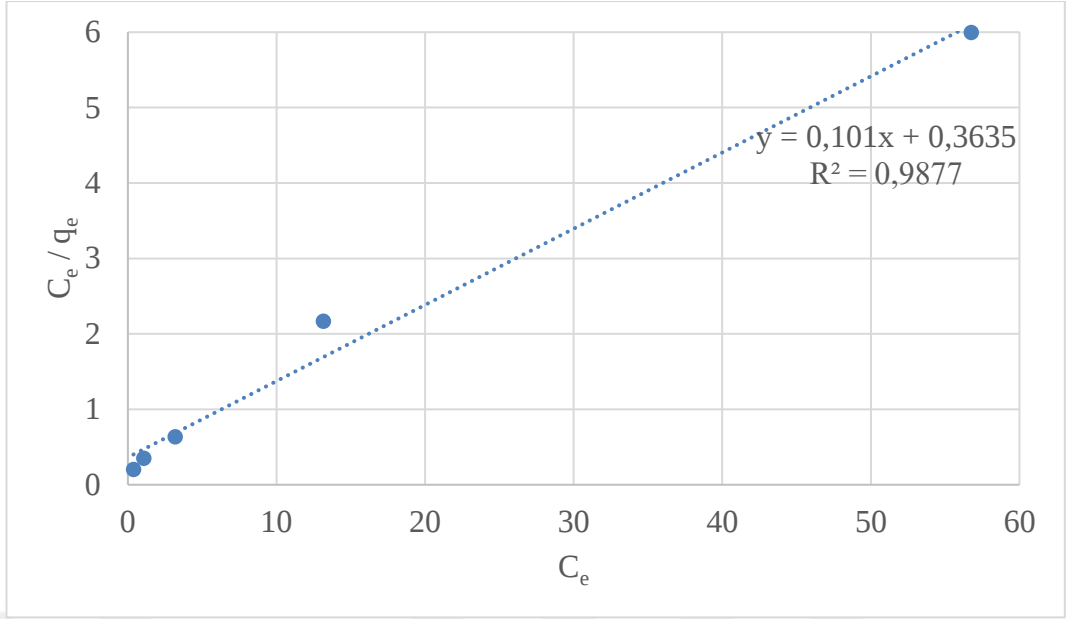
Adsorpsiyon izotermi grafikleri, sabit sıcaklık ve pH'da, adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (q_e) ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu (C_e) arasındaki denge durumunu ifade eden grafiklerdir. Co²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının denge adsorpsiyonlarını yorumlamak için bu çalışmada 2 farklı izoterm modeli kullanılmıştır: Langmiur ve Freundlich izoterm modelleri. İzoterm çalışmalarında Co²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının derişimlerinin adsorpsiyona etkisini incelemek için bu iyonların çözeltilerine 1 mg/L ile 50 mg/L arasında farklı derişimler uygulanmıştır. Çalışmanın sonucunda hem Langmuir hem de Freundlich grafiklerinden elde edilen yüksek R^2 değerlerinden de anlaşıldığı üzere her iki metal iyonlarının da adsorpsiyonlarının uyumlu olduğu belirlenmiştir. Co²⁺ iyonu için Langmuir izoterm grafiği Şekil 6.4, Freundlich izoterm grafiği Şekil 6.5; Cd²⁺ iyonu için Langmuir izoterm grafiği Şekil 6.6 ve Freundlich izoterm grafiği Şekil 6.7' de gösterilmiş olup bulunan sonuçlar Tablo 6.1'de verilmiştir.



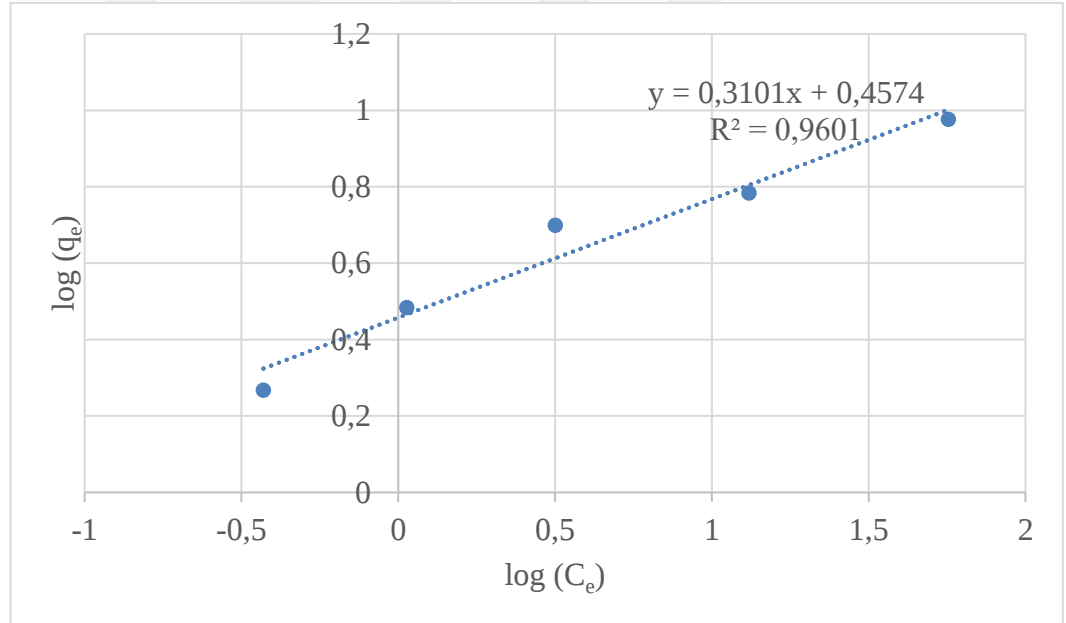
Şekil 6.4. Co^{2+} adsorpsiyonu Langmuir izoterm grafiği. (pH: 7, adsorban miktarı: 10mg, Co^{2+} derişimleri: 1000 – 50000 $\mu\text{g/L}$, sıcaklık: 24°C, temas süresi: 180 dakika.)



Şekil 6.5. Co^{2+} adsorpsiyonu Freundlich izoterm grafiği. (pH: 7, adsorban miktarı: 10mg, Co^{2+} derişimleri: 1000 – 50000 $\mu\text{g/L}$, sıcaklık: 24°C, temas süresi: 180 dakika.)



Şekil 6.6. Cd^{2+} adsorpsiyonu Langmuir izoterm grafiği. (pH: 7, adsorban miktarı: 10mg, Cd^{2+} derişimleri: 1000 – 50000 $\mu g/L$, sıcaklık: 24°C, temas süresi: 180 dakika.)



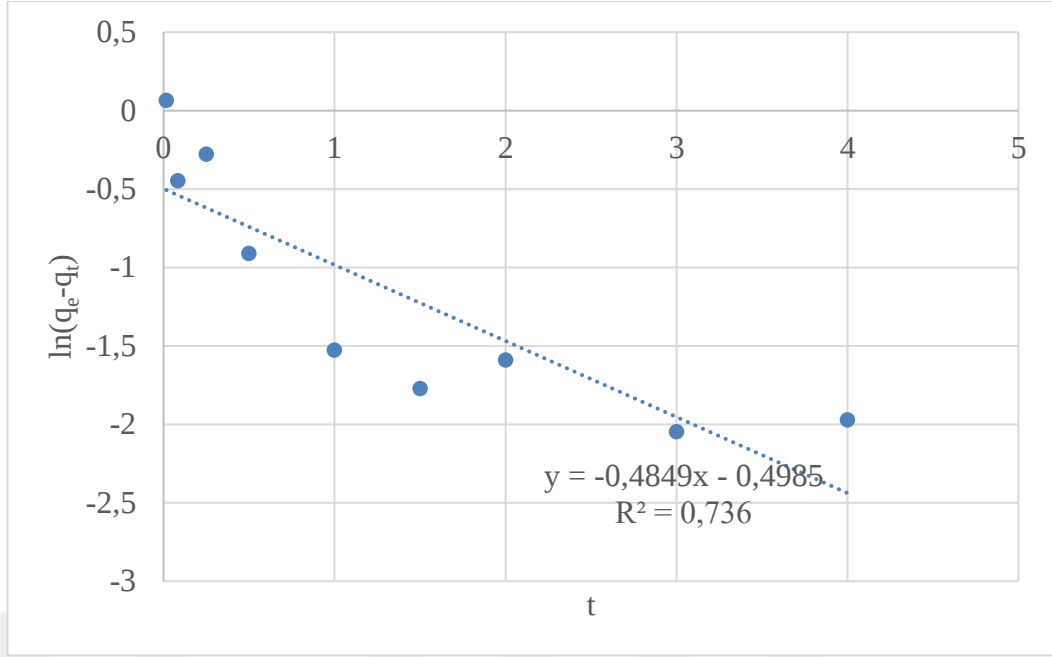
Şekil 6.7. Cd^{2+} adsorpsiyonu Freundlich izoterm grafiği. (pH: 7, adsorban miktarı:10mg, Cd^{2+} derişimleri: 1000 – 50000 $\mu g/L$, sıcaklık: 24°C, temas süresi: 180 dakika.)

Tablo 6.1. Co^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.

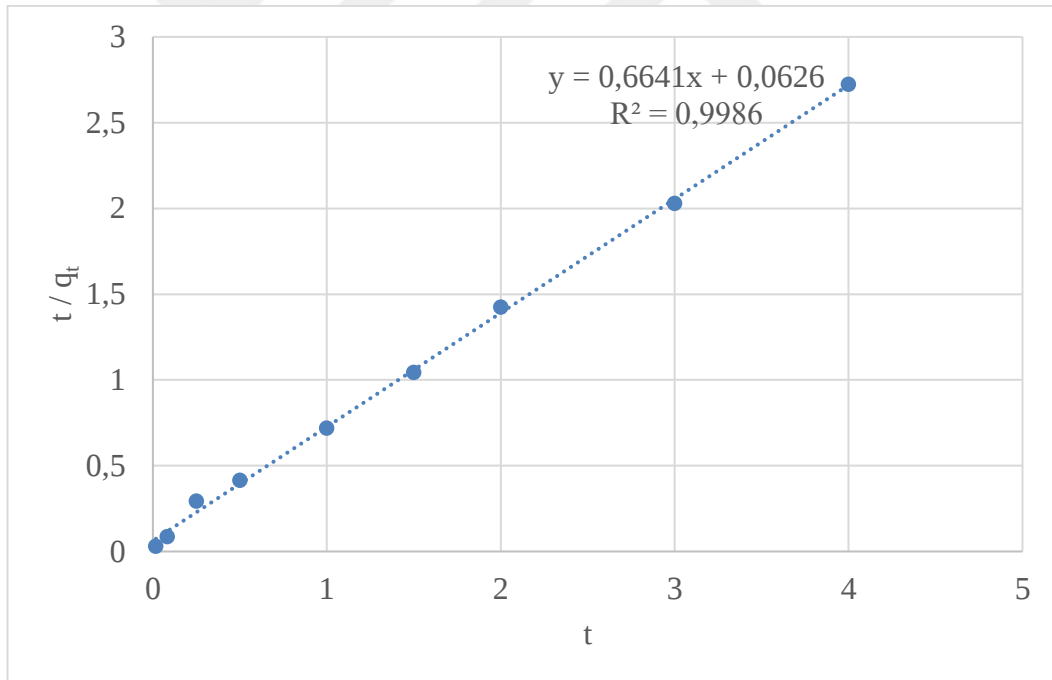
	Langmuir			Freundlich		
	$q_m(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	R^2	$K_F(\text{L/mg})$	$1/n$	R^2
Co^{2+}	13,793	0,197	0,9951	2,73	0,358	0,9790
Cd^{2+}	9,900	0,277	0,9877	2,87	0,3101	0,9601

6.5. Geri Kazanıma Adsorpsiyon Kinetik Çalışmalarının Etkisi

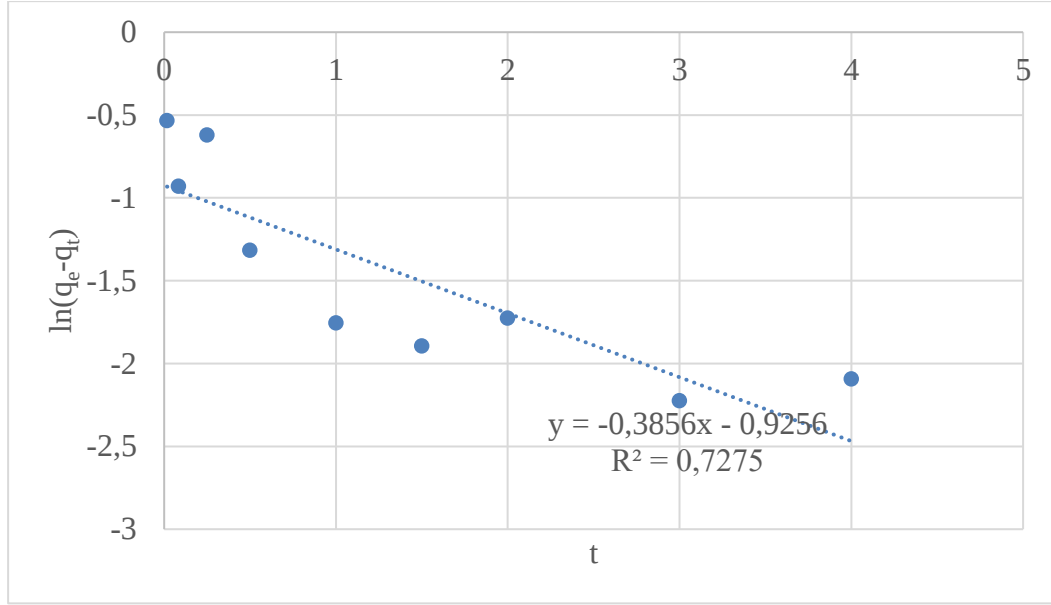
Geri kazanıma adsorpsiyon kinetik çalışmalarının etkisini incelemek için sözde birinci derece ve sözde ikinci derece olmak üzere iki farklı kinetik model ile çalışılmıştır. Co^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarını içeren çözeltilere 1 dakika ile 240 dakika aralığında farklı değerlerdeki sürelerde adsorpsiyon uygulanmıştır. Elde edilen verilerine göre her element için iki farklı kinetik model ile ilgili grafikler çizilmiştir. Grafikler Şekil 6.8, Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11’de gösterilmektedir. Grafiklerden anlaşıldığı üzere ikinci dereceden denklemlerin çalışıldığı modelin yüksek R^2 değerlerine bakarak daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bulunan sonuçlar Tablo 6.2’de verilmiştir.



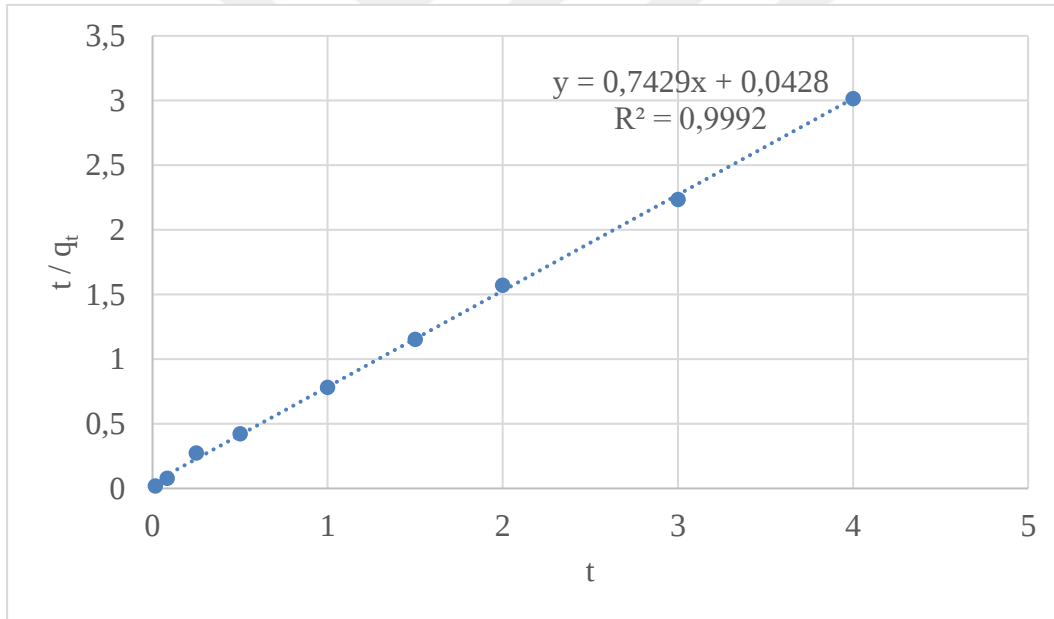
Şekil 6.8. Co^{2+} adsorpsiyonu için sözde birinci dereceden hız denklemi grafiği. (pH: 7, adsorban miktarı:10mg, Co^{2+} derişimleri: 1000 $\mu\text{g/L}$, sıcaklık: 24°C, temas süresi: 180 dakika.)



Şekil 6.9. Co^{2+} adsorpsiyonu için sözde ikinci dereceden hız denklemi grafiği. (pH: 7, adsorban miktarı:10mg, Co^{2+} derişimleri: 1000 $\mu\text{g/L}$, sıcaklık: 24°C, temas süresi: 180 dakika.)



Şekil 6.10. Cd²⁺ adsorpsiyonu için sözde birinci dereceden hız denklemleri grafiği. (pH: 7, adsorban miktarı:10mg, Cd²⁺ derişimleri: 1000 µg/L, sıcaklık: 24°C, temas süresi: 180 dakika.)



Şekil 6.11. Cd²⁺ adsorpsiyonu için sözde ikinci dereceden hız denklemleri grafiği. (pH: 7, adsorban miktarı:10mg, Cd²⁺ derişimleri: 1000 µg/L, sıcaklık: 24°C, temas süresi: 180 dakika.)

Tablo 6.2. Co^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu için sözde birinci dereceden ve ikinci dereceden denklemlerin kinetik modelleme parametreleri.

	Birinci derece denklem			İkinci derece denklem		
	$q_e(\text{mg/g})$	$K_1(1/\text{h})$	R^2	$q_e(\text{mg/g})$	$K_2(\text{g/mg.h})$	R^2
Co^{2+}	0,608	0,4849	0,736	1,505	7,045	0,9986
Cd^{2+}	0,395	0,3856	0,7275	1,346	12,89	0,9992

6.6. Geri Kazanıma Adsorpsiyon Desorpsiyon Çalışmalarının Etkisi

Bu çalışmada Co^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının geri kazanımına desorpsiyon etkisi incelenmiştir. Desorpsiyon çalışmaları için 2 farklı sıyırma ajanı kullanılmıştır. 0,25 mol/L ile 1,5 mol/L değerleri aralığında 4 farklı konsantrasyonda hazırlanan HCl ve NaOH çözeltileri ile desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere göre geri kazanım yüzdeleri hesaplanmış ve bu yüzdeler Tablo 6.3’de verilmiştir. Tabloda belirtilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere HCl çözeltisi kullanıldığında yüksek geri kazanım sağlanırken NaOH çözeltisi ile çalışıldığında kayda değer bir geri kazanım gerçekleşmemiştir.

Tablo 6.3. HCl ve NaOH konsantrasyonlarının Co^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının desorpsiyon yüzdesi üzerindeki etkisi.

	Konsantrasyon (mol/L)	Co için Geri Kazanım(%)	Cd için Geri Kazanım(%)
HCl	0,25	92,29	91,25
	0,5	94,85	93,69
	1	98,16	97,94
	1,5	99,38	98,81
NaOH	0,25	0,74	0,62
	0,5	0,74	0,63
	1	2,25	2,23
	1,5	3,75	3,72

6.7. Geri Kazanıma Ortak İyon Çalışmalarının Etkisi

Bu aşamada Co^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının geri kazanımına ortak iyon etkisi incelenmiştir. 1 ppm konsantrasyonunda Co^{2+} ve Cd^{2+} metal katyonlarını içeren model çözeltilere farklı konsantrasyonlardaki farklı yabancı iyonlar eklenmiş, tolerans konsantrasyonları ve geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Eklenen yabancı iyonlar ve elde edilen sonuçlar Tablo 6.4’de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre yüksek konsantrasyonlardaki yabancı iyonların varlığında dahi yüksek geri kazanım sağlanmıştır.

Tablo 6.4. Co^{2+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının geri kazanımında yabancı iyonların tolerans sınırı ve yüzde geri kazanımı.

Ortak İyon	Tolere edilebilir yabancı iyon derişimi ($\mu\text{g/L}$)	Co Geri Kazanım (%)	Cd Geri Kazanım (%)
Na^+	1000	95,6	95,7
K^+	1000	97,4	97,4
Ca^{2+}	250	95,9	96,1
Mg^{2+}	250	97,9	96,3
Fe^{3+}	20	96,1	95,2
Cu^{2+}	10	95,5	96,8
Ni^{2+}	20	97,4	95,2
Zn^{2+}	10	95,9	97,1
Al^{3+}	10	97,4	97,8
NH_4^+	200	95,1	96,5
NO_3^-	500	99,3	97,4
SO_4^{2-}	1000	96,3	95,4
CH_3COO^-	250	97,9	97,1

6.8. Geliştirilen Yöntemin Analitik Performansı

Bu çalışmada RSD (bağıl standart sapma), LOD (gözlenebilme limiti) , LOQ (ölçülebilme limiti) , ve EF (zenginleştirme faktörü) analitik değerleri bulunmuş ve Tablo 6.5’de belirtilmiştir. 8 adet 1000 µg/L Co ve Cd metal iyonları içeren çözeltiye adsorpsiyon işlemi yaptırılarak elde edilen sonuçlar neticesinde ortalama ve standart sapma hesaplanmış, bu değerler kullanılarak da RSD değeri bulunmuştur. Bu çalışma bulunan RSD değerleri Co^{2+} için %3,05; Cd^{2+} için %1,40 olarak hesaplanmıştır. LOD tayini için önce 8 adet kör çözelti hazırlanmış, bu çözeltilere adsorpsiyon işlemi yaptırılarak elde edilen sonuçlardan standart sapması(s) hesaplanmış, bu değer 3 katının önderiştirme yapılmış kalibrasyon doğrusunun eğimine (ma) bölünmesi ile (3s/ma) gözlenebilme limiti hesaplanmıştır. Bu işlemler neticesince LOD değeri Co^{2+} için 0,564 µg/L ve Cd^{2+} için 0,889 µg/L bulunmuştur. LOQ tayini için yine hazırlanan 8 adet kör çözeltiye adsorpsiyon işlemi yaptırılarak standart sapma hesaplanmış, bu değer 10 katının önderiştirme yapılmış kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmesi ile (10s/ma) ölçülebilme limiti hesaplanmıştır. LOQ değeri Co^{2+} için 1,88 µg/L ve Cd^{2+} için 2,963 µg/L olarak hesaplanmıştır. EF hesaplaması da önderiştirme yapılmış kalibrasyon doğrusu eğiminin (ma) önderiştirme yapılmamış kalibrasyon eğimine bölünmesi (mb) neticesinde hesaplanmıştır (ma/mb). Zenginleştirme faktörü Co^{2+} için 109,41 ve Cd^{2+} için 20,99 olarak bulunmuştur. Önderiştirme yapılmış kalibrasyon doğrusu iyonlarından Co^{2+} için doğrunun korelasyon katsayısı (R^2) değeri 0,9971; Cd^{2+} için doğrunun korelasyon katsayısı (R^2) değeri 0,9957 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6.5. Analitik performans parametreleri.

	Co^{2+}	Cd^{2+}
RSD (Bağıl standart sapma)	%3,05	%1,40
LOD (Gözlenebilme limiti)	0,564 µg/L	0,889 µg/L
LOQ (Ölçülebilme limiti)	1,88 µg/L	2,963 µg/L
EF (Zenginleştirme faktörü)	109,41	20,99



7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmadaki esas amaç adsorban olarak kullanılacak yüzey kaplamalı Fe_3O_4 içeren manyetik nanoparçacık sentezlemek ve sentezlenen nanoparçacığı Co^{2+} ve Cd^{2+} ağır metalleri ile zenginleştirme yaparak sonradan bu metallerin geri kazanılmasında başarı sağlamaktır. Tez çalışmasında sırasıyla APTES ve TX-114 ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 nanoparçacığı başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Sentezlenen nanoparçacıkların FESEM, EDX, FT-IR ve TGA gibi cihazlar ile karakterizasyonu yapılarak nanoparçacıkların boyutu ve şekli ile ilgili ileri bilgileri elde edilmiştir. Analitik yöntemlere dayalı bu çalışmada APTES ve TX-114 ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 nanoparçacığı Co^{2+} ve Cd^{2+} ağır metallerinin zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Çalışmada da pH, adsorban miktarı ve temas süresi için uygun optimum koşullar belirlenmiş, bu koşullar altında ağır metaller için sulu çözeltilerinden önderiştirme işlemleri uygulanmış, bu parametreler doğrultusunda adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İzoterm modelleri olarak Freundlich ile Langmuir izoterm modelleri kullanılmış olup yöntemin her iki model için de uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Kinetik modelleri olarak ise sözde birinci ve ikinci dereceden hız denklemleri kullanılmıştır. Çalışmada sözde birinci ve ikinci dereceden elde edilen grafik ve denklemler ışığında sözde ikinci dereceden hız denklemi modeline daha uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ağır metal katyonlarının desorplanması üzerindeki etkisi asidik ve bazik ortamlarda incelenmiş olup, asidik ortamda yüksek oranda geri kazanıma ulaşılırken bazik ortamda kayda değer geri kazanım elde edilememiştir. Ortak iyon çalışmasında zenginleştirilen iyonun birçok farklı katyon ve anyonun farklı derişimlerdeki varlığında davranışı incelenmiş ve deneysel olarak geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemin analitik performansı bağıl standart sapma, gözlenebilme limiti, ölçülebilme limiti ve zenginleştirme faktörü analitik değerleri hesaplanarak ileri bilgiler elde edilmiştir. Yapılan literatür taraması neticesinde elde edilen bu değerlerin istenilen değerler ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ölçümlerde kullanılan ICP-OES cihazı düşük tolerans limitleri ile başarılı olarak tespit edilmelerine imkân sağlamıştır. Elde edilen sonuçlar ölçüsünde

sentezlenen ve sırasıyla APTES ve TX-114 ile kaplama yapılmış Fe₃O₄ manyetik nanoparçacığı ile ağır metallerin geri kazanımı başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Srogi, K., (2008). Spectroscopy techniques for trace elements. *Analytical Letters* 41, 677– 724.
- [2] Sezer, K., (2015). Atık Sulardaki Kadmiyum(II) Ve Nikel(II) İyonlarının Tekli Ve İkili Karışımlarının Kitosana, Kile Ve Kitosan-Kil Kompozitine Adsorpsiyonunun Kesikli Ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara
- [3] Yaylalı, B., (2017). Piritik Atıklardan Kobalt Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon
- [4] Molla, Ş., (2007). Sulu Ortamda İkili Ağır Metal Karışımlarının Ayrılması ve Geri Kazanılması. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [5] Çalışkan, N., (2017). Sapanca Gölü Havzasından Alınan Toprak Ve Sediment Örneklerinde Ağır Metal Kirliliğinin Ardışık Ekstraksiyon Yöntemiyle Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya
- [6] Özkutlu, F. (2020). Farklı potasyum gübre formları ve oranlarının brokoli bitkisinin kadmiyum alımı üzerine etkileri. *Akademik Ziraat Dergisi*, 9 (1) , 137-144 . DOI: 10.29278/azd.712566
- [7] Waalkes MP. Cadmium carcinogenesis. *Mutat Res.* 2003 Dec 10;533(1-2):107-20. doi: 10.1016/j.mrfmmm.2003.07.011. PMID: 14643415.
- [8] M. A., Khan, S., Khan, A., Alam, M., 2017. Soil Contamination With Cadmium, Consequences and Remediation Using Organic Amendments. *Science of The Total Environment*, ISSN: 0048-9697, Vol: 601, Page: 1591-1605
- [9] Sönmez, S., 2010. Klorür Katkılı Polipirrolün Eser Düzeydeki Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli
- [10] Hasercan Şahinbaş, D., 2011. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
- [11] 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
- [12] Çıtak, D., 2010. Katı-Faz Ekstraksiyonu, Birlikte Çöktürme Ve Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Bazı Metallerin Zenginleştirilmesi Ve Türlemesi. Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat

- [13] Donati, G. L., Amais, R. S., Williams, C. B., 2017. Recent advances in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom* 32,1283 DOI: 10.1039/c7ja00103g
- [14] Trak, D., Arslan, Y., 2016. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICPOES) ile Siyah Çikolata İçindeki Bazı Elementlerin Tayini. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Özel Sayı 1*: 44-50
- [15] Ozmen, M., Can, K., Arslan, G., Tor, A., Cengelöglu, Y., Ersoz, M., Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, *Desalination*. 254(1-3): 162-169, 2010.
- [16] Bagheri, H., Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., Khoshsafari, 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.
- [17] Pallavi, S., Sanjay, J., Shailaja, P., Suman, N., Rapid extraction of uranium from sea water using Fe₃O₄ and humic acid coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 335: 152-161, 2017.
- [18] Bao-Dong, C., Jiu-Xia, Z., Qiang, G., Dan, L., Bi-Feng, Y., Yu-Qi, F., (2012). 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, 2014 determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 97: 87-95
- [19] Çaylak, O., 2019. Polimerik Reçine İle Cıva Türlemesi Ve Manyetik Nanoparçacık Kullanımıyla Eser Elementlerin Katı Faz Ekstraksiyonu. Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli
- [20] Fatima, H., Kim, K. (2017) Magnetic nanoparticles for bioseparation. *Korean J. Chem. Eng.*, 34(3), 589-599. DOI: 10.1007/s11814-016-0349-2
- [21] Gadd, G.M., (2009). “ Heavy Metal Pollutants: Environmental and Biotechnological Aspects”, *Encyclopedia of Microbiology* 3rd , Elsevier Inc., 321-334
- [22] Özeran, S., (2010) *Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizması ile ağır metal biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [23] Siegel, F. R., (2002). *Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals*, SpringerVerlag Berlin Heidelberg,
- [24] Filiz, E., (2007). Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [25] Duran, A., (2010) AAS ile tayin öncesi bazı ağır metallerin zenginleştirilmesi ve türlendirmesi. Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat

- [26] Seven, T., Can, B., Darende, B. N., Ocak, S., (2008). Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği. Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi, Sayı 1(2): 91-103 (Derleme Makale)
- [27] Gürmen, S., Ebin, B., & İtü, M. (2008). Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1. Metalurji Dergisi, 150, 31-38.
- [28] LaConte, L., Nitin, N., Bao, G., (2005). Magnetic nanoparticle probes. Materials Today, 8(5): 32-38
- [29] Ansari, M. J., Kadhim, M. M., Hussein, B. A., Lafta, H. A., & Kianfar, E. (2022). Synthesis and stability of magnetic nanoparticles. BioNanoScience, 12(2), 627-638.
- [30] Sadıqov, E., (2017). Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bakır Ve Kobalt Önderiştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli
- [31] Tuna, Ş., (2020). İlaç taşıyıcı sistemler olarak manyetik Fe₃O₄ nanoparçacıkları içeren hibrit nanomalzeme hazırlanması ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [32] Pollert, E., Kaspar, P., Zaveta, K., Herynek, V., Burian, M., & Jendelova, P. (2012). Magnetic nanoparticles for therapy and diagnostics. IEEE transactions on magnetics, 49(1), 7-10.
- [33] Shubayev, V. I., Pisanic II, T. R., & Jin, S. (2009). Magnetic nanoparticles for theragnostics. Advanced drug delivery reviews, 61(6), 467-477.
- [34] Lin, X. M., & Samia, A. C. (2006). Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 305(1), 100-109.
- [35] Bellikan, E., C. (2013). Yüzeyi Polimer Kaplı Magnetit Nano Taneciklerin Yeni Bir Yöntemle Tek Basamakta Elde Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [36] Seyhan, K., (2022). Demir Oksit Nanoparçacıklarının Biyosentezi Karakterizasyonu Ve İn Vitro Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- [37] Tartaj, P., Morales, M. P., Gonzalez-Carreno, T., Veintemillas-Verdaguer, S., & Serna, C. J. (2005). Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 290, 28-34.
- [38] Sarıbuğa, S., (2014). Manyetik Nanopartiküllerin Analitik İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [39] Komarneni, S., Katsuki, H., (2002) Nanophase materials by a novel microwavehydrothermal process. Pure Appl. Chem., 74(9): 1537-1543
- [40] Kima, E. H., Lee, H. S., Kwak, B. K., Kim, B. K., (2005). Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent, J. Magn. Mater., 289: 328-330

- [41] Markides, H., Rotherham, M., & El Haj, A. J. (2012). Biocompatibility and toxicity of magnetic nanoparticles in regenerative medicine. *Journal of nanomaterials*, 2012, 13-13.
- [42] Farrell, D., Majetich, S. A., Wilcoxon, J. P., (2003). Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 107(40): 11022-11030.
- [43] Sun, Y. P., Li, X. Q., Cao, J., Zhang, W. X., Wang, H. P., (2006). Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 120(1-3): 47-56.
- [44] Chen, C. T., Chen, Y. C., (2005). Fe₃O₄/TiO₂ core/shell nanoparticles as affinity probes for the analysis of phosphopeptides using TiO₂ surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* 77: 5912-5919.
- [45] Lo, C. Y., Chen, W. Y., Chen, C. T., 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.
- [46] 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. Proteome Res.*, 6(1): 316-325
- [47] Ulman, A., (1996). Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chemical Reviews*, 96, 1533-1554.
- [48] Lemal, P., Balog, S., Geers, C., Taladriz-Blanco, P., Palumbo, A., Hirt, A. M., Rothen-Rutishauser, B., Petri-Fink, A., (2019), Heating behavior of magnetic iron oxide nanoparticles at clinically relevant concentration, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 474, 637–642.
- [49] Hirschle, P., Preib, T., Auras, F., Pick, A., Völkner, J., Valdepérez, D., Witte, G., Parak, W. J., Radler, J. O., Wuttke, S., 2016, Exploration of MOF nanoparticle sizes using various physical characterization methods-is what you measure what you get, *CrystEngComm*, 18(23), 4359–4368.
- [50] Idris, A. M., El-Zahhar, A. A., 2019, Indicative properties measurements by SEM, SEM-EDX and XRD for initial homogeneity tests of new certified reference materials, *Microchemical journal*, 146, 429-433.
- [51] Gupta, S., Omar, T., Muzzio, F. J., 2022, SEM/EDX and Raman chemical imaging of pharmaceutical tablets: A comparison of tablet surface preparation and analysis methods, *International Journal of Pharmaceutics*, 611(September 2021), 121331.
- [52] Jain, A. K., Thareja, S., 2019, In vitro and in vivo characterization of pharmaceutical nanocarriers used for drug delivery, *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, 47(1), 524–539.
- [53] Narin, İ., 2002. Bazı Eser Metal iyonlarının Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayinleri Öncesi Katı Faz Ekstraksiyonları, Doktora Tezi, Nigde Üniversitesi, Kayseri.

- [54] Türker, A.R., 2007. New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment. *Clean-Soil, Air, Water* 35(6), 548–557.
- [55] Karatepe A., 2006. Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
- [56] Zolotov, Y.A., Kuzmin, N.M., 1990. Preconcentration of trace elements, Elsevier Science Publishing Co ,24(17): 391.
- [57] Yang, X., Fane, A., Soldenhoff, K., (2003). Comparison of liquid membrane processes for metal separations: Permeability, stability, and selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(2): 392–403.
- [58] Yalçinkaya, G., B., (2019). Lityum(I) Biyogideriminde Mikroorganizmaların Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [59] Temeltaş, A., (2015). Aktif Karbon Kumaşı Üzerinde Eser Metal Ayrılması-Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
- [60] Janos, P., Stulik, K., Pacakova, V., 1992. An ion-exchange separation of metal cations on a C-18 column coated with dodecylsulfate. *Talanta* 39, 29-34.
- [61] Hinze, W.L., Pramauro E., 1993. A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions): Theory and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 24 (2), 133-177.
- [62] Ohashi, A., Ito, H., Kanai, C., Imura, H., Ohashi, K., 2004. Cloud point extraction of iron (III) and vanadium (V) using 8-quinolinol derivatives and triton x-100 and determination of 10⁻⁷ mol.dm⁻³ level iron (III) in riverine water reference by a graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* 5, 1-6.
- [63] Camel, V., 2003. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B* 58, 1177–1233.
- [64] Fritz JS., 1999. *Analytical Solid Phase Extraction* , Wiley–VCH , New York, 2-14
- [65] Mohamedsaid, S., A., (2017). Magnetik yüklü bazı mantarlar kullanılarak toksik metallerin katı faz ekstraksiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Siirt Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt.
- [66] Šafaříková, M., & Šafařík, I. “Magnetic solid-phase extraction”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 194,1-3 (1999).
- [67] Faraji, M., 2016. Recent analytical applications of magnetik nanoparticles, *Nanochemistry Researches*. 1(2), 264-290.
- [68] Kaur, A., Gupta, U., 2009. A review on applications of nanoparticles for the preconcentration of environmental pollutants, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 8279-8289.

- [69] Duo, H., Yue, J., Yin, Y., Xu, X., Wang, L., Yu, L., ... & Zhu, Q. (2023). Magnetic carbon nanoparticles derived from Co-based metal-organic frameworks for magnetic solid-phase extraction and determination of phenylurea herbicides. *Microchemical Journal*, 185, 108190.
- [70] Yang, X. S., Zhao, J., Ma, T. T., Li, Z. Y., Wang, L. L., Ji, S. L., ... & Gong, H. S. (2023). Magnetic covalent organic framework for effective solid-phase extraction and HPLC determination of ochratoxin A in food. *LWT*, 179, 114639.
- [71] Tong, Y., Wu, Y., Bai, H., Li, S., Jiang, L., Zhou, Q., & Chen, C. (2023). Highly efficient and simultaneous magnetic solid phase extraction of heavy metal ions from water samples with l-Cysteine modified magnetic polyamidoamine dendrimers prior to high performance liquid chromatography. *Chemosphere*, 313, 137340.
- [72] Jafari, Z., & Ghani, M. (2023). Magnetic carbonized cellulose-MIL 101 (Fe) composite as a sorbent for magnetic solid phase extraction of selected organophosphorus pesticides combined with high performance liquid chromatography-ultraviolet detection. *Talanta Open*, 7, 100212.
- [73] Madenli, Ö., Deveci, E. U., & Gönen, Ç. (2021). Ağır Metal Gideriminde Grafen Uygulamaları Adsorpsiyon Teknolojisi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 33(1), 151-159.
- [74] Smith, J.M. 1981. "Chemical Engineering Kinetics", McGraw-Hill International Book London.
- [75] Çavuşoğlu, S., (2019). Manyetik Aljinat/Grafen Nanotoz Kompozitlerin Sentezi Ve Sulardan İlaç Atıklarının Uzaklaştırılması İşlemlerinde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- [76] Kılıç, F., (2014) Tarımsal Atık İle Adsorpsiyonda Optimum Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [77] Çınar, F., Ş., (2021) Adsorpsiyon İzoterm Modelleri Ve Kinetiklerinin Araştırılması. Araştırma Projesi, Kastamonu Üniversitesi, Kastamonu DOI: 10.13140/RG.2.2.12418.40646.
- [78] Okumuş, Z. Ç., & Doğan, T. H. (2019). Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 561-570.
- [79] Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S. 2006. Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Adsorption*, 12(3):185–204.
- [80] Weber W. J., Morris J. C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Eng Div. Am. Sec. Civil Eng.*, 89 (1963), 31-58.
- [81] Novaes, C. G., Bezerra, M. A., da Silva, E. G. P., dos Santos, A. M. P., da Silva Romao, I. L., & Neto, J. H. S. (2016). A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). *Microchemical journal*, 128, 331-346.

- [82] Bakirdere, S., Aydin, F., Bakirdere, E. G., Titretir, S., Akdeniz, İ., Aydin, I., Yildirim, E., Arslan, Y. (2011). From mg/kg to pg/kg levels: a story of trace element determination: a review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 46: 38–66.
- [83] Hou, X., & Jones, B. T. (2000). Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry. *Encyclopedia of analytical chemistry*, 2000, 9468-9485.
- [84] Yumuşakbaş, H.,(2013) Malatyanın Farklı Yörelerinde Yetiştirilen Bazı Kırmızı Renkli Meyvelerin Mineral Madde Miktarlarının İcp (İndüksiyonla Eşleşmiş Plazma) İle Tayini Ve Yöntemin Validasyonu Üzerine Çalışmalar. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Melike YOĞURTÇUOĞLU ÇİFTÇİ

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans** : 2011, Hacettepe Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü Kimya Eğitimi Anabilim Dalı
- Yükseklisans** : 2023, Sakarya Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2012 yılından itibaren Milli Eğitim Bakanlığı'nda öğretmen olarak çalışmaktadır.