

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

MANYETİK NANOPARTİKÜL ($MnFe_2O_4$) İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
BİYOKÖMÜR KULLANILARAK DEĞERLİ METALLERİN GERİ KAZANIMI
İÇİN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİNİN UYGULANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Goncagül HACİHAMZAOĞLU

AĞUSTOS 2025

TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**MANYETİK NANOPARTİKÜL ($MnFe_2O_4$) İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
BİYOKÖMÜR KULLANILARAK DEĞERLİ METALLERİN GERİ KAZANIMI
İÇİN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİNİN UYGULANMASI**

Goncagül HACİHAMZAOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce
"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 / 07 / 2025

Tezin Savunma Tarihi : 15 / 08 / 2025

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Celal DURAN

Trabzon 2025

ÖNSÖZ

“Manyetik Nanopartikül ($MnFe_2O_4$) ile Modifiye Edilmiş Biyokömür Kullanılarak Değerli Metallerin Geri Kazanımı İçin Katı Faz Ekstraksiyonu Yönteminin Uygulanması” konulu tez Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Programı kapsamında hazırlanmıştır.

Tez çalışması boyunca desteğini esirgemeyen, Yüksek Lisans Eğitimim esnasında danışmanlığımı üstlenen, kimya laboratuvarında çalışma fırsatı sunan ve bu süreçte bilgilerini benimle paylaşarak yolumu aydınlatan değerli danışmanım Prof. Dr. Celal DURAN’a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarımı planlayan, programlayan ve deneyisel çalışmalarında yardımcı olan sevgili hocam Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ’e teşekkür ederim.

Tez çalışması sürecinde bana desteklerini esirgemeyen Kimya Bölümü’ndeki tüm değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan rahmetli canım annem Seyhan ÖZTÜRK ve can babam Osman ÖZTÜRK’e teşekkür eder, minnettarlığımı sunarım. Son yıllarda çalışma hayatı ile eş zamanlı sürdürdüğüm eğitim hayatımın zorlu yanlarını sinesine çeken, sabreden, her şeye rağmen desteğini esirgemeyen canım oğlum Yekta Burak HACIHAMZAOĞLU ve sevgili eşim Murat HACIHAMZAOĞLU’na teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2024-11185

Bu tez çalışmasının sonraki çalışmalara katkı sağlamasını temenni ederim.

Goncagül HACIHAMZAOĞLU

Trabzon 2025

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Manyetik Nanopartikül (MnFe_2O_4) ile Modifiye Edilmiş Biyokömür Kullanılarak Değerli Metallerin Geri Kazanımı için Katı Faz Ekstraksiyonu Yönteminin Uygulanması” başlıklı bu çalışmasını danışmanım Prof. Dr. Celal DURAN’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendi çabalarım ile topladığımı, deneyleri ve analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 15/08/2025

Goncagül HACİHAMZAOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Değerli Metaller ve Önemi.....	3
1.1.1. Altın	3
1.1.2. Gümüş	4
1.1.3. Platin	5
1.1.4. Paladyum.....	5
1.2. Eser Elementlerin Analizleri ve Zenginleştirme Yöntemleri	6
1.2.1. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme.....	6
1.2.2. Flotasyon Yöntemi	8
1.2.3. Elektrokimyasal Yöntemler	8
1.2.4. Buharlaştırma Yöntemi	8
1.2.5. Filtrasyon Yöntemi	9
1.2.6. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (Cloud Point Extraction)	9
1.2.7. Diğer Yöntemler	10
1.2.8. Tutunma (Sorpsiyon) Yöntemleri	13
1.2.9. Adsorpsiyon	14
1.2.10. Ekstraksiyon (Özütleme) Yöntemi.....	26
1.3. Au(III) ve Pd(II) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu Hakkında Literatür Araştırması	32
1.4. Spektroskopik Metotlar	34
1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	34
1.5.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Temel Kuralları	34
1.5.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (Alevli AAS).....	36

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	40
2.1. Materyal ve Metot	40
2.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	40
2.1.2. Adsorbanın Hazırlanması.....	41
2.1.3. Model Çalışma	41
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
3.1. Adsorbanın Karakterizasyonu	43
3.2. Geri Kazanım Üzerine Sulu Çözelti pH'sının Etkisi	46
3.3. Desorpsiyon Çözeltisinin Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi	48
3.4. Adsorban Miktarının Analit İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Etkisi	50
3.5. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi	51
3.6. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Verimi Üzerine Denge Süresinin Etkisi	52
3.6.1. Adsorpsiyon Kinetiği	54
3.7. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi	58
3.7.1. Adsorpsiyon İzotermi	60
3.8. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Yabancı İyonların Etkisi	64
3.9. Geliştirilen Metodun Analitik Ölçütleri	65
3.10. Metot Validasyonu ve Gerçek Numune Uygulamaları	65
4. SONUÇLAR.....	67
5. ÖNERİLER.....	69
6. KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

MANYETİK NANOPARTİKÜL (MnFe_2O_4) İLE MODİFİYE EDİLMİŞ BİYOKÖMÜR KULLANILARAK DEĞERLİ METALLERİN GERİ KAZANIMI İÇİN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİNİN UYGULANMASI

Goncagül HACIHAMZAOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Celal DURAN
2025, 76 Sayfa

Bu tez kapsamında, değerli metallerden Au(III) ve Pd(II) iyonlarının sulu çözeltiden katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle geri kazanımı ve tayini amacıyla muz kabuğu atığından elde edilen biyokömür, MnFe_2O_4 nanoparçacıkları ile modifiye edilerek yeni bir kompozit adsorban sentezlenmiştir. Adsorban FTIR, SEM-EDX ve XRD gibi çeşitli teknikler ile karakterize edilmiştir. Analitlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon verimini etkileyen; pH, adsorban miktarı, temas süresi, desorpsiyon çözeltisi türü ve derişimi gibi çeşitli parametreler optimize edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi Au(III) için 66.2 mg g^{-1} , Pd(II) için ise 74.6 mg g^{-1} olarak bulunmuş ve bu kapasitenin literatürde bildirilen pek çok adsorbandan yüksek olduğu görülmüştür. Yöntemin analitik performansı; zenginleştirme faktörü, bağlı standart sapması, gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı gibi kriterlerle değerlendirilmiş, gerçek su örneklerine analit ekleme/geri kazanma ile doğruluk testleri de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sistemin adsorpsiyon kinetiği ve izoterm davranışları da ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu çalışma, Au(III) ve Pd(II)'nin tayini için yeni bir yöntem geliştirilmesi yanında atık biyokütle kullanımına da yeni bir alan açmıştır.

Anahtar Kelimeler: Au(III), Pd(II), değerli metal, adsorpsiyon, geri kazanım, katı faz ekstraksiyonu, muz kabuğu biyokömürü, MnFe_2O_4 , izoterm, kinetik

Master's Thesis

SUMMARY

APPLICATION OF SOLID PHASE EXTRACTION METHOD FOR RECOVERY OF PRECIOUS METALS USING BIOCHAR MODIFIED WITH MAGNETIC NANOPARTICLE (MnFe_2O_4)

Goncagül HACIHAMZAOĞLU

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Celal DURAN
2025, 76 Pages

In this thesis, a new composite adsorbent was synthesized by modifying biochar obtained from banana peel waste with MnFe_2O_4 nanoparticles for the recovery and determination solid phase extraction (SPE) and determination of precious metal ions Au(III) and Pd(II) from aqueous solution by solid phase extraction. The adsorbent was characterized by various techniques such as FTIR, SEM-EDX, and XRD. Various parameters affecting the adsorption and desorption efficiency of analytes such as pH, adsorbent amount, contact time, desorption solution type and concentration were optimized. The adsorption capacity was found to be 66.2 mg g^{-1} for Au(III) and 74.6 mg g^{-1} for Pd(II), and these capacities were found to be higher than many adsorbents reported in the literature. The analytical performance of the method was evaluated by criteria such as enrichment factor, relative standard deviation, limit of detection, and limit of quantification. Accuracy tests were also performed by adding/recovering analytes to real water samples. Additionally, the adsorption kinetics and isotherm behavior of the system were investigated in detail. This study not only developed a new method for the determination of Au(III) and Pd(II) but also opened up a new avenue for the use of waste biomass.

Key Words: Au(III), Pd(II), precious metal, adsorption, recovery, solid phase extraction, banana peel biochar, MnFe_2O_4 , isotherm, kinetics

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Filtrasyon yönteminde bileşenlerin boyutları ve molekül ağırlıkları	9
Şekil 2.	Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi uygulamasının genel gösterimi	10
Şekil 3.	Karbonil nikel ekstraktif metalurjisinin şematik diyagramı	11
Şekil 4.	Aktif karbonun gözenek yapısı	15
Şekil 5.	Biyokömürün karakterizasyon metotları	23
Şekil 6.	Biyokömürün modifikasyon metotları	25
Şekil 7.	Katı faz ekstraksiyonunda uygulanan kolon tekniği adımları	31
Şekil 8.	Katı faz ekstraksiyon yönteminde Batch tekniği adımları	32
Şekil 9.	Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazının akış şeması	36
Şekil 10.	SEM görüntüleri (a-b) MF-MKB (c-d) MKB	43
Şekil 11.	EDX görüntüleri (a) MF-MKB (b) MKB	44
Şekil 12.	MKB ve MF-MKB'ye ait XRD spektrumları	45
Şekil 13.	MKB ve MF-MKB'ye ait FTIR spektrumları	46
Şekil 14.	Au(III) ve Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine sulu çözelti pH değerinin etkisi	48
Şekil 15.	MF-MKB miktarının analit iyonlarının geri kazanımına etkisi	51
Şekil 16.	Analit iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi	52
Şekil 17.	Analit iyonlarının adsorpsiyonu üzerinde denge süresinin etkisi	54
Şekil 18.	Desorpsiyon denge süresinin analit iyonlarının geri kazanımına etkisi	54
Şekil 19.	a) Birinci mertebeden kinetik model b) İkinci mertebeden kinetik model c) Parçacık içi difüzyon modeli	57
Şekil 20.	Analit iyonlarının adsorpsiyonu üzerine başlangıç a) Pd(II) b) Au(III) derişiminin etkisi	59
Şekil 21.	a) Pd(II) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli b) Au(III) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli c) Pd(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli d) Au(III) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli	61
Şekil 22.	a) Pd(II) adsorpsiyonu için R_L değerleri değişimi b) Au(III) adsorpsiyonu için R_L değerleri değişimi	62

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Altın elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
Tablo 2. Gümüş elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
Tablo 3. Paladyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri	6
Tablo 4. Yaygın olarak uygulanan bazı gravimetrik analizler.....	7
Tablo 5. Metal iyonlarının ayrılması için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları	17
Tablo 6. Biyokömür hazırlamada çeşitli hammaddeler ve kullanılan yöntemler	22
Tablo 7. Biyokömür ile topraktaki ağır metallerin stabilizasyonu.....	25
Tablo 8. Bazı elementlerin gözlenebilme sınırları	38
Tablo 9. Desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi	49
Tablo 10. Kinetik model parametreleri	58
Tablo 11. Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.....	63
Tablo 12. Au(III) ve Pd(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için literatürde bulunan SPE yöntemlerinin karşılaştırılması	63
Tablo 13. Yabancı iyonların Au(III) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	64
Tablo 14. Geliştirilen SPE yönteminin performans kriterleri	65
Tablo 15. Geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma	66

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
AC	: Aktif Karbon
AFS	: Atomik Floresans Spektrometrisi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BSS	: Bağlı Standart Sapma
CMC	: Kritik Misel Konsantrasyonu
CPE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EDS	: X-Işını Spektroskopisi
EDTA	: Etilendiamintetraasetik Asit
EDX	: Enerji Dağıtıcı X- ışını Spektrometrisi
ETAAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
EXAFS	: X-Işını Adsorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GS	: Gözlenebilme Sınırı
GFAAS	: Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Tayin Sınırı
MEPS	: Paketlenmiş Sorbent ile Mikro Ekstraksiyon
MDSPE	: Manyetik Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu
MF	: Mikrofiltrasyon
MF-MKB	: Modifiye Edilmiş Muz Kabuğu Biyokömürü
MKB	: Muz Kabuğu Biyokömürü
MOF	: Metal-Organik Çerçeve
MSPE	: Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu
MSPD	: Matriks Katı Faz Dispersiyonu

NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
NF	: Nanofiltrasyon
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometri
PM	: Değerli Metaller
RO	: Ters Osmoz
RSD	: Bağlı Standart Sapma
SBSE	: Karıştırma Çubuğu Sorptif Ekstraksiyonu
SD	: Standart Sapma
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
STEM	: Taramalı Transmisyon Elektron Mikroskobu
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
TS	: Tayin Sınırı
UF	: Ultrafiltrasyon
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
XRF	: X-Işınları Floresans Spektroskopisi
ZF	: Zenginleştirme Faktörü

1. GENEL BİLGİLER

Değerli metaller arasında yer alan altın (Au) ve paladyum (Pd), gelişmiş katalitik özellikleri, yüksek korozyon dayanımı ve iyi elektriksel iletkenlik özellikleri sayesinde başta mücevherat olmak üzere dişçilik, elektronik ve kimya gibi pek çok sanayi sektöründe stratejik öneme sahip malzemeler arasında yer almaktadır (Zeng vd., 2021). Gelişen teknolojiye bağlı olarak bu metallere olan talep her geçen gün artarken, doğal kaynakların kısıtlılığı ve canlılar üzerindeki olası zehirli etkileri, çevre dostu ve ekonomik geri kazanım yöntemlerine olan ihtiyacı artırmaktadır. Çevresel örneklerde çok düşük seviyelerde bulunan bu metallerin, bulundukları ortamdan etkili bir şekilde ayrılıp derişimlerinin belirlenmesi, hem çevrenin korunması hem de kaynakların verimli kullanımı bakımından oldukça kritiktir.

Altın ve paladyum gibi değerli metallerin tayin edilmesi için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GFAAS), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) ve optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) çeşitli enstrumantal teknikler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasından FAAS, düşük maliyeti ve uygulama kolaylığı sunması açısından değerli metallerin analizlerinde sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir (Bayrak vd., 2017). Ancak analit iyonlarının analiz yapılacak ortamlarda çok düşük derişimlerde bulunması ve karmaşık matriksten kaynaklanan spektral girişimler nedeniyle bu yöntemin doğrudan uygulanabilirliği sınırlıdır. Bu tür durumlarda numune ön hazırlık işlemleriyle birlikte; iyon-değişirme, katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, elektroanalitik yöntemler, membran filtrasyonu, flotasyon ve mikro ekstraksiyon yöntemleri gibi uygun bir ayırma ve zenginleştirme işlemi uygulanarak (Hagarová vd., 2023) analitik sonuçların doğruluğunun ve güvenilirliğinin artırılması sağlanabilir.

Bu yöntemler arasından katı faz ekstraksiyonu (Solid Phase Extraction, SPE) yöntemi, düşük organik çözücü tüketimi, yüksek zenginleştirme faktörlerinin elde edilebilmesi, kolay uygulanabilirlik, düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. SPE yönteminde kullanılacak olan adsorbanın yüzey ve yapısal özellikleri SPE yönteminin etkinliği önemli ölçüde etkilemektedir. Bu bağlamda ekonomik anlamda avantajlı ve aynı zamanda çevresel sürdürülebilirliği destekleyen adsorbanların geliştirilmesi bilimsel araştırmalarda önemli bir konu haline gelmiştir (Iwase vd., 2023).

Yüksek karbon içeriğiyle öne çıkan biyokömürler, tarımsal atıklar, meyve kabukları ve gıda atıkları gibi biyokütle kaynaklarının piroliz işlemi sonucunda elde edilen çevre dostu malzemeler arasında yer almaktadır. Biyokömürler; geniş yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, fonksiyonel yüzey grupları ve iyon değişim kapasitesi gibi özellikleriyle metal iyonlarının adsorpsiyonu açısından önemli potansiyele sahiptir. Literatürde yapılan birçok çalışma, uygun aktivasyon işlemlerine tabi tutulan biyokömürlerin ağır metal giderimi ve geri kazanılması için etkili bir adsorban materyal olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Ozdes ve Duran, 2021; Gayathri vd., 2021; Park vd., 2016).

Son yıllarda, biyokömürlerin manyetik nanoparçacıklarla modifiye edilmesi, bu malzemelerin hem adsorpsiyon verimliliğini artırmakta hem de manyetik özellik kazandırarak işlem sonrası ayrımını kolaylaştırmaktadır. Bu doğrultuda, özellikle $MnFe_2O_4$ gibi spinel yapılı manyetik oksitler, kimyasal kararlılıkları ve biyoyumlulukları nedeniyle çevresel uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir.

Bu çalışma kapsamında, muz kabuğu atığı hammadde olarak kullanılarak piroliz yöntemiyle biyokömür sentezlenmiş ve bu biyokömür ilk kez $MnFe_2O_4$ manyetik nanoparçacıkları ile modifiye edilerek yeni bir kompozit adsorban materyali (MF-MKB) geliştirilmiştir. Elde edilen adsorbanın karakterizasyonu; yüzey morfolojisi (SEM), kristal yapısı (XRD) ve yüzey fonksiyonel gruplarının analizi (FTIR) gibi çeşitli yöntemlerle detaylı şekilde gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen kompozit adsorban, çevresel su örneklerinden $Au(III)$ ve $Pd(II)$ iyonlarının FAAS ile analizi öncesinde SPE yöntemiyle ayrılması, zenginleştirilmesi ve geri kazanılması amacıyla kullanılmıştır. Çalışma kapsamında; adsorpsiyon ve desorpsiyon verimini etkileyen deneysel parametreler optimize edilmiş, elde edilen veriler çeşitli adsorpsiyon kinetiği ve izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Yöntemin doğruluğu, analit ekleme/geri kazanım testleriyle ortaya konulmuştur.

Mevcut literatürde, muz kabuğundan elde edilen biyokömürün manyetik nanoparçacıklarla modifiye edilmesi ve SPE yöntemiyle değerli metallerin geri kazanılması çalışmasına rastlanmamıştır. Bu yönüyle tez çalışması, hem yenilikçi bir adsorban sisteminin geliştirilmesi hem de atık biyokütlelerin yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesi açısından özgün ve çevre dostu bir yaklaşım sunmaktadır.

1.1. Değerli Metaller ve Önemi

Değerli metaller, diğer elementlere göre üstün kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olup sanayi, teknoloji, tıp ve ekonomi alanlarında büyük öneme sahiptir. Altın (Au), paladyum (Pd), platin (Pt), gümüş (Ag) ve platin grubu metallerinin diğer üyeleri (osmiyum (Os), iridyum (Ir), rutenyum (Ru), rodyum (Rh)) başlıca değerli metallerdir. Bu metaller; yüksek katalitik etkinlik, kimyasal bozunmaya karşı yüksek direnç, mükemmel elektrik ve ısı iletkenliği gibi benzersiz özellikleri sayesinde birçok alanda stratejik öneme sahip işlevsel materyaller arasında yer almaktadır. Özellikle otomotiv sektöründe egzoz gazı salınımını azaltan katalizörler, elektronik endüstrisinde devre elemanı imalatı, kimya endüstrisinde çeşitli tepkimelerin katalizlenmesi ve tıbbi alanda kullanılan implant ve diş malzemeleri gibi uygulamalarda merkezi bir rol oynamaktadır. Bunlara ilave olarak, mücevherat ürünlerinde yüksek ekonomik değerleri sebebiyle sıklıkla tercih edilirler (Guo vd., 2022).

Ancak, değerli metallerin doğal kaynaklarının sınırlı olması ve geri kazanımının yüksek maliyetli olup doğaya zarar vermesi, bu kaynakların sürdürülebilir bir şekilde yönetilmesini gerekli kılmaktadır. Buna ilaveten çevreye ve insan sağlığına zarar verebilen değerli metal iyonlarının düşük seviyelerde bile zehirli etkilerinin bulunması, atık sülardan ve doğal örneklerden geri kazanımlarının önemini artırmaktadır (Cui ve Zhang, 2008).

Günümüzde hızla ilerleyen teknoloji ve sanayi, değerli metallere olan ihtiyacı artırmakta; bu durum da geri kazanım ve etkili analitik tayin yöntemlerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu amaçla, ekonomik ve çevresel açıdan sürdürülebilir, yüksek verimli adsorbanlar ve ekstraksiyon teknikleri üzerine kapsamlı çalışmalar yürütölmektedir (Ahmed ve Soylak, 2025).

Değerli metallerin önemi sadece ekonomik olmalarıyla sınırlı olmayıp, modern sanayi ve teknolojiideki vazgeçilmez rollerinden ve çevresel sürdürülebilirliğe olan katkılarından da kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, değerli metallerin geri kazanılması hem bilimsel hem de uygulamalı çalışmaların temel konularından biri olarak öncelik kazanmaktadır.

1.1.1. Altın

Fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1’de verilen Altın (Au) elementi, periyodik tablonun 11. grubunda (IB) yer alan, parlak sarı renkli, kimyasal olarak inert özellikte değerli bir metaldir. Mükemmel ısı ve elektriksel iletkenliği ile aynı zamanda yumuşak ve

dövülebilir özellikte olması altın elementini endüstriyel uygulamalarda öncelikli malzeme haline getirmektedir.

Tablo 1. Altın elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Altın Elementinin Özellikleri	
Atom numarası	79
Atom ağırlığı	196.96657 g/mol
Kaynama noktası	2970 °C (5378 °F)
Erime noktası	1064 °C (1947 °F)
Oksidasyon değeri	+1, +3
Elektron dizilimi	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Özgül ağırlığı	19.283 g/cm ³ , 20 °C (68 °F)

1.1.2. Gümüş

Gümüş, parlak beyaz rengi ve yüksek elektriksel iletkenliği sayesinde değerli bir metal olarak kabul edilir. Periyodik cetvelde 11. grupta (IB grubu), bakır ile altın arasında yer alır ve bu iki elemente hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri açısından benzerlik gösterir (Tablo 2). Kolay şekil verilebilir yapısı ve oksitlenmeye karşı direnci sayesinde takı, para ve dekoratif objelerin yapımında sıkça kullanılır. Ek olarak, yüksek ısı ve elektrik iletme kabiliyeti nedeniyle yüzey kaplamalarda tercih edilmekte ve nikel veya paladyum gibi elementlerle alaşım oluşturularak elektrik kontaklarında kullanılmaktadır. Gümüş, aynı zamanda organik bileşiklerin sentezinde önemli bir ara basamak olan etilenin, etilen okside çevrilmesinde katalizör görevi üstlenir.

Doğada bulunan gümüş, iki izotopun birleşiminden oluşur: Gümüş-107 (%51.839) ve Gümüş-109 (%48.161). Oda sıcaklığında gümüş, kükürt veya hidrojen sülfürün bulunduğu ortamlarda hızlı bir şekilde kararır. Kimyasal açıdan nitrik asitte ve sıcak, yoğun sülfürik asitte kolaylıkla çözünür. Ayrıca, oksitleyici asitler ve oksijen ya da peroksitlerin mevcut olduğu koşullarda, siyanür iyonları barındıran çözeltilerde de çözünür; bu çözünme sürecinde kararlı disiyanoarjenat $[Ag(CN)_2]^-$ kompleksi meydana gelir.

Tablo 2. Gümüş elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Gümüş Elementinin Özellikleri	
Atom numarası	47
Atom ağırlığı	107.868 g/mol
Erime noktası	961,8 °C (1763,2 F)
Kaynama noktası	2162°C (3924 F)
Özgül ağırlığı	10.5 g/cm ³ , 20 °C (68 F)
Oksidasyon değeri	+1, +2, +3
Elektron konfigürasyonu	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹

1.1.3. Platin

Başlıca yükseltgenme basamakları +2, +3 ve +4 olan platin, periyodik cetvelin 6. sırasında ve 10. grubunda (8B) bulunan yaklaşık 195.08 g/mol molar kütleyle sahip, grimsi beyaz renkte değerli bir metaldir. Yüksek erime noktasına sahip olması ve kimyasal tepkimelere karşı dayanıklılığı sayesinde, özellikle otomobillerde kullanılan katalitik dönüştürücülerde ve mücevherat sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır (Tu vd., 2011). Korozyona karşı dirençli olsa da, halojenler, bazlar, kükürt ve siyanür gibi kimyasallardan etkilenebilir. Normal asitlerde çözünmezken, kral suyunda kolaylıkla çözünür. Oksijen varlığında HCl çözeltisinde ise yavaşça çözünür. Saf haldeki platin, daha sağlam ve dayanıklı karışımlar elde etmek için eser miktarda iridyumla karıştırılabilir. Sperilit (PtAs₂) minerali, platin açısından zengin önemli kaynaklardan biridir. Sperilit, HCl ve HNO₃ ile çözülerek platin ve altın bileşikleri açığa çıkarılır. Bu aşamada çözeltideki altın, demir(II) klorür kullanılarak çöktürülüp ayrılır. Platin ise amonyum klorür reaktifiyle (NH₄)₂PtCl₆ şeklinde çöktürülür ve çökelek ortamdan uzaklaştırılır.

1.1.4. Paladyum

Platin grubu elementleri arasında yer alan paladyum, bu grubun en düşük yoğunluğa ve erime noktasına sahip metallerindendir. Temel fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3'te verilen Paladyumun bazı bileşikler toksik ve kanserojen etkilere sahip olabilir (Birinci, 2008).

Küresel ölçekte paladyum tüketiminin en büyük kısmı, içten yanmalı motorların çevresel etkilerini azaltmak amacıyla kullanılan katalitik konvertörlerin üretiminde

gerçekleşmektedir. Bu motorlar, dünya genelinde üretilen taşıtların büyük bölümünde yer almakta olup, paladyum burada zararlı gazların dönüştürülmesinde temel rol oynamaktadır. Bunun yanı sıra, elektronik endüstrisi, mücevherat sektörü, tıbbi cihazlar, diş hekimliği uygulamaları ve çeşitli kimyasal proseslerde de kullanılmaktadır. Ayrıca, kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe dönüştüren yakıt hücreleri gibi temiz enerji teknolojilerinde de kritik bir bileşen olarak önem kazanmaktadır.

Tablo 3. Paladyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Fiziksel Özellikler		Kimyasal Özellikler	
Yoğunluğu	12.023 g/cm ³	Elektron konfigürasyonu	[Kr] 4d ¹⁰
Erime noktası	1554,9 °C	Kabuk yapısı	2.8.18.18.0
Kaynama noktası	2963°C	Elektron ilgisi	53.7 kJ/mol
Molar hacmi	8.56 mL/mol	Elektronegatiflik	2.2 (Pauling birimi)
Mineral sertliği	4.75	Atomik yarıçapı	140 pm
Isı iletkenliği(300K)	0.72 W cm ⁻¹ K ⁻¹	I. İyonlaşma enerjisi	804.4 kJ/mol
Özgül ısı	0.244 J g ⁻¹ K ⁻¹	II. İyonlaşma enerjisi	1870 kJ/mol
Buharlaşma entalpisi	380 kJ/mol	III. İyonlaşma enerjisi	3177 kJ/mol
Atomlaşma entalpisi	377 kJ/mol	Oksidasyon sayısı	-1, +1, +2, +4

1.2. Eser Elementlerin Analizleri ve Zenginleştirme Yöntemleri

Çevresel örneklerde çok düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin bulundukları matriksin girişim etkisi olmadan güvenilir bir şekilde tespit edilebilmesi amacıyla; çöktürme, birlikte çöktürme, flotasyon, elektrokimyasal yöntemler, buharlaştırma, filtrasyon, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, adsorpsiyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonu gibi çeşitli ayırma ve zenginleştirme yöntemleri uygulanmaktadır. Bu ön işlemler sayesinde analitik hassasiyet artırılmakta ve tayin sınırlarının aşağıya çekilmesi sağlanmaktadır.

1.2.1. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Analiz edilecek metal iyonu içeren çözeltiye çöktürücü reaktifin ilave edilmesiyle gerçekleştirilen çöktürme ile zenginleştirme, eser miktardaki elementlerin analizi için kullanılan ayırma yöntemlerinden biridir. Çökmenin başlayabilmesi için reaksiyona giren iyonların çözeltideki molar derişimlerinin çarpımı çözünürlük çarpımından büyük olmalı

yani çökelek iyonları aşırı doyurulmalıdır. Çöktürücü reaktif yardımı ile çökme başladığında, katyonik haldeki metal iyonu ile çöktürücü reaktifteki anyon reaksiyona girer. Denge kuruluncaya kadar devam eden bu reaksiyon sonucu oluşan ürün, metalin suda çözünmeyen bileşiğidir (Tablo 4).

Tablo 4. Yaygın olarak uygulanan bazı gravimetrik analizler (Christian, Dasgupta, & Schug, 2021)

Analiz Edilen Tür	Oluşan Çökelek	Tartılan Çökelek	Girişim Yapan Tür
Ag	AgCl	AgCl	Hg(I)
Fe	Fe(OH) ₃ Fe Kupferrat	Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Birçok metal, Al, Ti, Cr vb. Dört değerlikli metaller
Al	Al(OH) ₃ Al(ox) ₃ ^a	Al ₂ O ₃ Al(ox) ₃	Birçok metal, Fe, Ti, Cr vb. Birçok metal, asidik çözeltide Mg girişim yapmaz.
Ca	CaC ₂ O ₄	CaCO ₃ veya CaO	Alkaliler ve Mg hariç metaller
Zn	ZnNH ₄ PO ₄	Zn ₂ P ₂ O ₇	Mg hariç metaller
Mg	MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	Alkaliler hariç metaller
Ba	BaCr ₂ O ₄	BaCr ₂ O ₄	Pb
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	BaSO ₄	NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , ClO ₃ ⁻
Cl ⁻	AgCl	AgCl	Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , CN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
Ni	Ni(DMG) ₂ ^b	Ni(DMG) ₂	Pd
PO ₄ ³⁻	MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	MoO ₄ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , K ⁺

^aox : Oksin (8-hidroksikinolin)

^bDMG : Dimetilglioksim

Birlikte çöktürme yöntemi ise, çözeltide bulunan eser elementlerin çeşitli mekanizmalar aracılığıyla organik veya inorganik özellikteki taşıyıcı ya da toplayıcı çökelek üzerinde biriktirilmesidir. Çökelek oluşumunda aranan başlıca özellikler; çökeleğin çözeltiden kolayca ayrılabilir olması, kullanılan toplayıcı maddenin kolay temin edilebilir ve saf yapıda olması, geniş yüzey alanına sahip olması, düşük çözünürlük çarpımına sahip olması, eser elementleri etkin biçimde ayırabilmesi ve yüksek seçicilik göstermesidir. Bu kriterler, hem çöktürme verimliliğini hem de analitik işlemlerin doğruluğunu doğrudan etkileyen önemli parametrelerdir.

1.2.2. Flotasyon Yöntemi

Fizikokimyasal yüzey özelliklerindeki farklılıklardan yararlanılarak minerallerin yüzdürülmesi veya bazı kimyasalların eklenmesiyle yüzdürmenin engellenmesi işlemi flotasyon olarak adlandırılır. Bazı hidrofilik (su tutan) mineraller doğal olarak suda kolayca ıslanırlar. Öte yandan, grafit, sülfürler, molibden, kömür ve talk gibi mineraller, suyu iten yani hidrofobik yüzeye sahiptir. Bu mineraller doğal olarak flotasyon işlemine uygun özellik taşırlar.

Flotasyon işleminde, zenginleştirilecek mineral, hava kabarcıklarına tutunarak yüzeye taşınır ve böylece diğer minerallerden ayrılır. Genellikle flotasyonla, cevher içindeki az miktarda bulunan değerli mineraller ayrıştırılır. Ancak bazı durumlarda, zenginleştirilecek mineral bastırılırken, atık ve safsızlıklar yüzdürülerek ayrılabilir. Bu şekilde safsızlıkların seçici olarak yüzdürülmesine ise ters flotasyon denir. Ters flotasyon yöntemi özellikle madencilik sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır (Dağcı Tekin, 2020).

İyonik flotasyon yöntemi, sulu çözeltide bulunan element iyonlarının (çoğunlukla kompleks iyonlar) zıt yüklü yüzey aktif maddelerle etkileşime sokularak oluşan bileşiklerin hava kabarcıklarının yüzeyinde toplanması esasına dayanır. Bu sayede hedef iyonlar, kabarcıklarla birlikte yüzeye taşınarak çözeltilerden ayrılır. İyonik flotasyon, özellikle grup deriştirmeleri için uygundur ve $\mu\text{g/L}$ ya da ng/L seviyelerindeki çok düşük derişimlerde analit tayinine olanak sağlar.

1.2.3. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, analit derişimini tayin etmek veya kimyasal reaktivitesini karakterize etmek amacıyla akım, potansiyel veya yük ölçümlerine dayanan tekniklerdir. Elektrokimyasal biriktirme, elektrodializ, elektroozmoz, elektroforez ve sementasyon gibi çeşitli türleri içermektedir.

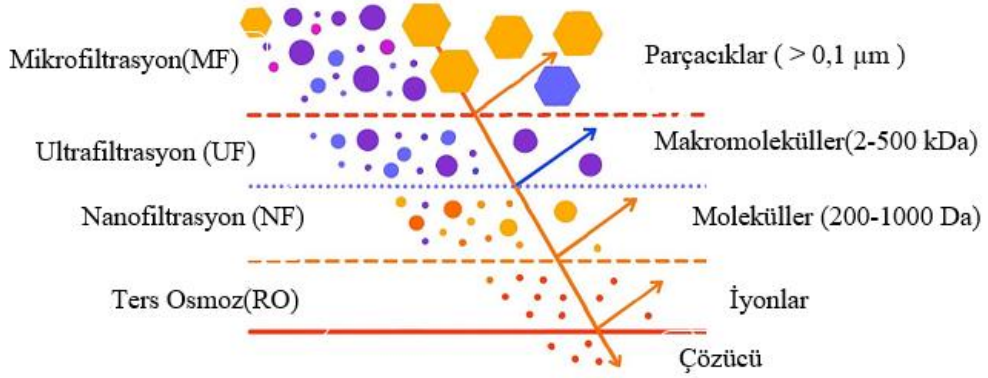
1.2.4. Buharlaştırma Yöntemi

Matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkı belirgin olduğunda uygulanabilen buharlaştırma yöntemi, eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak tercih edilen bir yöntem değildir (Yılmaz, 2023). Kimyasal reaktif kullanımına ihtiyaç duyulmaması

nedeniyle ekonomik anlamda bir avantaj sağlasa da, buharlaştırma sürecinin uzun sürmesi ve laboratuvar ortamında kirlenme riskinin bulunması sebebiyle kullanımı sınırlıdır.

1.2.5. Filtrasyon Yöntemi

Ayırma, saflaştırma ve zenginleştirme uygulamalarında etkin bir şekilde uygulanan membranlar, seçici bir bariyer görevi görerek belirli moleküllerin, iyonların veya parçacıkların geçişine izin verirken, diğerlerinin geçişini engelleyen gözenekli ya da gözeneksiz yapılar olarak tanımlanır. Filtrasyon sürecine elektrik potansiyeli, sıcaklık farkı, kimyasal potansiyel farkı ve basınç farkı gibi çeşitli faktörler etki eder. Basınçla çalışan membran sistemleri arasında mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) gibi farklı süreçler yer almaktadır. RO membranları en küçük gözeneklere sahiptir ve 30-60 bar arasında değişen basınç gerektirirken MF membranları en büyük gözeneklere sahiptir ve 1 bardan daha az basınç gerektirmektedir. Şekil 1, her basınçla çalışan membran tarafından ayrılabilen bileşenlerin parçacık boyutlarını ve molekül ağırlıklarını göstermektedir (Onuk, 2024).



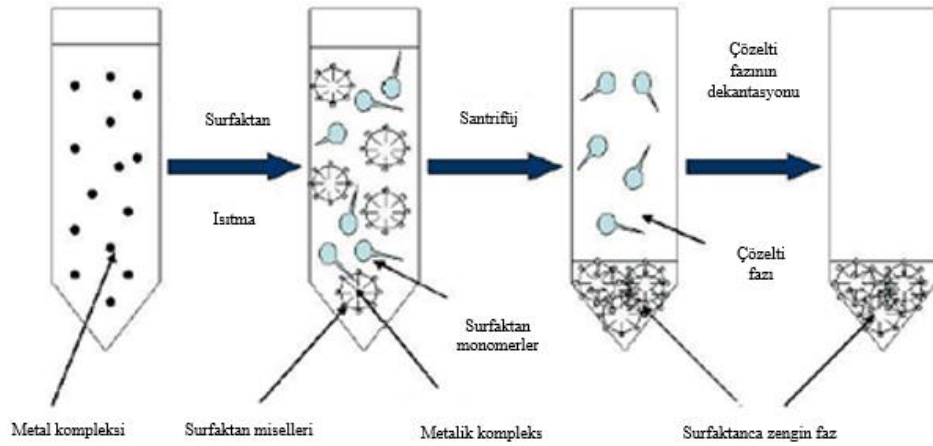
Şekil 1. Filtrasyon yönteminde bileşenlerin boyutları ve molekül ağırlıkları (Onuk, 2024)

1.2.6. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (Cloud Point Extraction)

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, büyük hacimli numunelerde eser seviyelerde bulunan analit iyonlarının daha küçük hacimli bir faza alınarak ayrılmasını ve ardından enstrümantal bir teknikle analiz edilmesini sağlayan etkili bir zenginleştirme tekniğidir. Bu yöntemde, metal iyonları veya analizi yapılacak diğer türler, uygun bir şelatlayıcı reaktif ile

kompleks oluşturur. Oluşan kompleks, yüzey aktif madde (surfaktan) yardımıyla çözelti fazından surfaktan faza transfer edilir.

Surfaktanlar, hem hidrofilik hem de hidrofobik uçlara sahip moleküller olup, misellerin oluşmaya başladığı minimum derişim olarak ifade edilen kritik misel konsantrasyonunu aştıklarında misel yapılarını oluştururlar. Bu miseller, hedef analit ile etkileşime girerek onu kendi yapısında hapseder. Çözelti, uygun bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında surfaktanın bulutlanma noktası aşılar ve ortamda faz ayrımı gerçekleşir. Bu aşamada çözelti, şeffaf görünümünü kaybederek bulanık hale gelir ve iki ayrı faz oluşur: surfaktan açısından zengin faz (küçük hacimli) ve çözücü faz (daha büyük hacimli). Bu süreçte analit, surfaktan açısından zengin faza geçerek burada deriştirilir ve bu fazdan alınarak analiz edilir. Yönteme ait genel süreç Şekil 2’de şematik olarak verilmiştir (Mişe, 2019).



Şekil 2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi uygulamasının genel gösterimi (Mişe, 2019)

1.2.7. Diğer Yöntemler

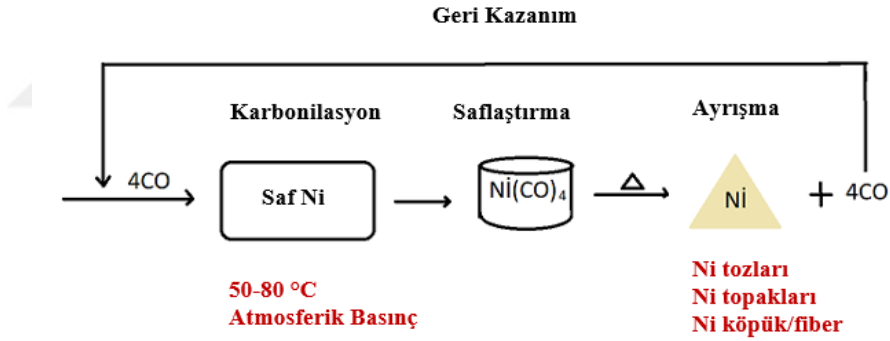
• Kontrollü Kristalizasyon

Kristalizasyon, bir çözeltide çözünmüş halde veya gaz fazında bulunan maddelerin kristal yapılar oluşturarak çökmesi ve büyümesi esasına dayanan bir ayırma ve saflaştırma yöntemidir. Bu süreç, istenen saflık düzeyi, bileşiklerin fizikokimyasal özellikleri, uygulanan sıcaklık aralığı ve basınç koşulları gibi çeşitli parametrelere göre kontrollü bir şekilde yürütülmektedir. Kristalizasyon, özellikle sulu çözeltilerden safsızlıkların

giderilmesinde etkili bir yöntem olarak uygulanmaktadır. Yöntemde çözelti, bölgesel olarak dondurularak saf su kristalleri oluşturulması sağlanır. Donma esnasında, analitin özelliklerine bağlı olarak kristal yapı daha çok saf sudan oluşurken, çözeltideki diğer bileşenlerin derişimi artar. Böylece çözeltinin belirli bir bölgesinde yoğunlaşma sağlanarak, analit veya istenilen bileşik 10 ila 100 kat zenginleştirilerek oldukça yüksek saflıkta ürün elde edilir.

• Kimyasal Taşıma Reaksiyon Yöntemi

Kimyasal bileşenler gaz fazında ara ürünlerine dönüşerek taşınır, sonrasında sıcaklık, basınç gibi şartlar değiştirilerek ürün elde edilir. Taşıyıcı gaz kullanılarak reaksiyon ürünlerinin sürüklenmesi ve difüzyonu ile saflaştırma işlemi yapılır. Maddeler bir bölgeden diğer bölgeye üç yolla taşınabilir. Birincisi; reaksiyon ürünleri ile reaktif gazın birlikte akması, ikincisi; reaktif gazın ve reaksiyon ürünlerinin moleküler difüzyonu ve üçüncüsü; reaktif gazın ve reaksiyon ürünlerinin ısısal difüzyonu ile kimyasal bileşenler difüzlenir.



Şekil 3. Karbonil nikel ekstraktif metalurjisinin şematik diyagramı

Kimyasal taşıma reaksiyonu ile saflaştırma düzeneğinde nikel, cihazın bir ucuna yerleştirilir ve ortama CO (karbon monoksit) gazı gönderilir. Bu aşamada nikel tetrakarbonil bileşiği oluşur. Sıcaklığın fazla olduğu yöne doğru difüzyonla ara ürün ayrışır. Düzeneğin sıcak kısmının duvarlarında nikel birikimi olur ve CO gazı yeniden kullanılmak üzere soğuk kısma doğru difüzlenir (Şekil 3). Aynı saflaştırma düzeneği kullanılarak demir, CO gazı ile ara ürün oluşturur ve demir pentakarbonil bileşiği ara ürün olmak üzere çeperlerde Fe birikimi meydana gelir. Bu şekilde kimyasal taşıma reaksiyonları ile saflaştırılmış Fe, Ni metalleri elde edilir.

• Seçimli Çözme

Katı metal (metal, metal oksit, silisli alaşım) veya sıvı metal örneklerindeki eser element ya da ana bileşenin, uygun bir çözücü (hidroasit veya oksoasit) kullanılarak çözüldüğü çöktürme esasına dayanan bir yöntemdir. Örneğin; SiO_2 içeren alaşım HF ilavesiyle çözünür hale gelir ve bu şekilde alınması istenen tür ana bileşenden ayrılabilir. Bitki örneğinde bulunan polifenoller, kateşoller, kateşinler sıcak işlem uygulanarak istenilen kimyasal bileşen alınabilmektedir. Kullanılan çözücüler, polaritelerine göre polar, yarı polar ve apolar olarak sınıflandırıldığından, çözeltiden ayrılması istenen tür için en uygun polariteye sahip çözücü tercih edilmektedir.

Madencilik uygulamalarında cevher numunesi, seçimli çözme tekniği ile uygun bir çözücüde çözünür ve çözelti berrak hale gelir. Bazı durumlarda çözelti berraklığı zamanla bulanıklaşabilir. Bunun sebeplerinden biri, çözücü olarak kullanılan yüksek kaynama noktasına sahip bir kimyasalın (H_2SO_4 gibi) soğuması sırasında, sıcakta çözünebilen türlerin yavaşça çökmesidir. Bir diğer sebebi ise farklı kimyasal yapıya sahip, farklı kafes şekilde saklanmış elementlerin varlığından dolayı bulanıklaşma olur. Cevherde bulunan baryum karbonat ve sodyum sülfatın hiçbir asitte çözünmeyen baryum sülfat oluşturması, bulanıklaşma durumuna örnek olarak verilebilir.

• Santrifüjleme

Çözeltide bulunan partikülleri (asıllı tanecikler, kolloidler ve nötral kompleksler) boyutuna, yoğunluğuna, şekline, ortamın viskozitesine ve rotor hızına göre ayırmak için sabit eksenli ve dairesel dönme hareketi gerçekleştiren, merkezkaç kuvveti etkisinin uygulanmasını içeren bir yöntemdir. Santrifüj cihazlarında tüp içerisindeki çözelti yüksek hızda (4-7 bin devir/dakika) döndürülür. Kolloidler doğal olarak çökmedikleri için, elektrolit ilavesiyle çökme eğilimi kazandırılabilir. Santrifüjleme yöntemiyle, çözelti içindeki kolloidal türler tüpün dibinde toplanarak çöktürülür ve böylece analit zenginleştirilmiş olur.

• Termodifüzyon

Bir gaz veya sıvı karışımında, farklı sıcaklık bölgeleri arasında bir derişim gradyentinin oluşması, termodifüzyonun temelini oluşturur. Kapalı cam tüp içerisinde gerçekleşen bu yöntemde cam tüpün bir ucu ısıtılır, diğer ucu soğutulur ve bileşenler ayrılır.

Bu tekniğin uygulanmasıyla 1941 yılında Philip Abelson Uranyum izotoplarının ayrımını yapmıştır. Hekzaflorür kullanılarak yapılan çalışmalarda, Uranyum-235 izotopunun derişiminin yaklaşık %21 oranında arttığı rapor edilmiştir. Sıvı termal difüzyonda temel prensip, bir sıvıdaki daha hafif moleküllerin daha yüksek sıcaklıktaki alanlarda yoğunlaşmasıdır. Sıcaklık farkı yaratmak için düzeneğe bulunan dış boru soğutulmuş ve daha ağır olan Uranyum-238 bu kısma çekilirken içteki boru ısıtılarak daha hafif olan Uranyum-235 izotopu sistemden çekilmiştir. Bu yöntemle istenilen izotop atomu diğerinden ayrılmıştır (Reed, 2011).

• Pirometalürjik Yöntem

Kayaç ve maden cevherlerinden Au, Pt ve Pd gibi değerli metallerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir. Alaşım ve karışımlardaki metallerin deriştirilmesi için alevde ergitme işlemi kullanılır. Bu yöntemde bazı metaller (Pb gibi) değerli metaller için bir toplayıcı olarak kullanılır. Cevherdeki altını toplamak amacıyla Pb gibi bir metal potada eritilir. Eser elementler kurşunla alaşım oluşturarak toplanır. Kurşun bilyesi HCl, HNO₃ gibi asitlerle çözündürülerek, alaşımdaki elementlerin çözeltiye geçirilmesi sağlanır ve analit iyonları FAAS ya da ICP-MS gibi bir teknikle analiz edilir.

1.2.8. Tutunma (Sorpsiyon) Yöntemleri

Çözünmüş maddelerin ya da gazların bir katı ya da sıvı üzerinde tutunması esasına dayanan bir yöntemdir. Maddenin bir yüzeye tutunması olayı adsorpsiyon olarak bilinirken gazların ya da çözünmüş maddelerin bir katı veya sıvı fazın hacmine nüfuz ederek tutunmasına ise absorpsiyon denir. Katı veya sıvı maddelerin adsorpsiyonunu sağlayan, ancak çözünmeden bileşik oluşturma eğilimiyle yüzeye tutunmalarına kemisorpsiyon denir (Can, 2010; Duran, 2000). Madde buharlarının katı yüzeydeki gözeneklerde (kapiler boşluklar) sıvı faza dönüşmesine ise kapiler yoğuşma adı verilir. Bu mekanizmalar genellikle birbirinden bağımsız değil, bir arada gerçekleşir.

Tutunma, bir sıvı fazda gerçekleşiyorsa sıvı-sıvı ekstraksiyonu, bir katı fazda gerçekleşiyorsa katı-sıvı (katı faz) ekstraksiyonu olarak tanımlanır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu işleminde genellikle organik çözücüler kullanılır. Katı-sıvı ekstraksiyonu 1970'lerde alternatif yöntem olarak kullanılmaya başlanmıştır (Duran, 2000). İlaç alanında kullanım ile başlayan bu yöntemin yıllar geçtikçe kullanım alanı gelişmiştir. XAD reçineleri ve C18-

bağlı polimerik yapılar, SPE yönteminde yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır. Bunların dışında doğal reçineler, aktif karbon ve sentetik polimerler de tercih edilen adsorbanlar arasındadır. Apolar bir çözücünde çözünmüş polar bir maddenin polar bir katı üzerinde tutunmasına normal faz ekstraksiyonu, polar bir çözücünde çözünmüş apolar bir maddenin apolar katı üzerinde tutunmasına ters faz ekstraksiyonu denir. Polar ya da apolar bir çözücünde çözünmüş, polar organik veya inorganik maddelerin polar katı ya da sıvılarda tutunması iyon değiştirme yöntemi olarak tanımlanır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan adsorbanlar; yüksek adsorpsiyon kapasitesi, seçicilik, kimyasal ve mekanik kararlılık ve kolaylıkla geri kazanılabilme özelliğine sahip olmalıdır (Soylak ve Gümüş, 2023; Duran, 2000).

Sorpsiyon uygulamaları, kullanılan düzeneğe göre iki ana türe ayrılır: İlki, adsorban ile adsorbatın çalkalama yoluyla temas ettiği statik (batch) yöntemidir. İkincisi ise çözelti fazının bir kolondan geçirilerek analitin tutulduğu dinamik yöntemidir; bu yöntemde adsorban malzeme kolona yerleştirilir ve çözelti sabit bir akışla sistemden geçirilir (Hasercan Şahinbaş, 2011).

Statik yöntemde uygulama genellikle, adsorban ile adsorbatın ağzı kapalı bir erlen veya deney tüpünde belli bir süre çalkalanmasıyla gerçekleştirilir. Çalkalama sonrası süzme veya dekantasyon yapılır, katı faz yıkanır ve ardından kurutulur. Eğer adsorplanan analit daha sonra farklı bir çözeltiyle geri kazanılacaksa (desorpsiyon) veya analiz öncesinde katı faz parçalanacaksa kurutma adımına gerek kalmayabilir. Bazı elementler aktif karbondan sıradan çözücülerle desorbe olmadığından, bu durumlarda asit veya asit karışımları ile katı fazın parçalanması gerekebilir. XRF, NAA ve ETAAS gibi yöntemlerde katı örneklerin doğrudan analizi mümkün olup, bu yöntemler uygulanacaksa katı fazın parçalanmasına gerek yoktur (Duran, 2000).

1.2.9. Adsorpsiyon

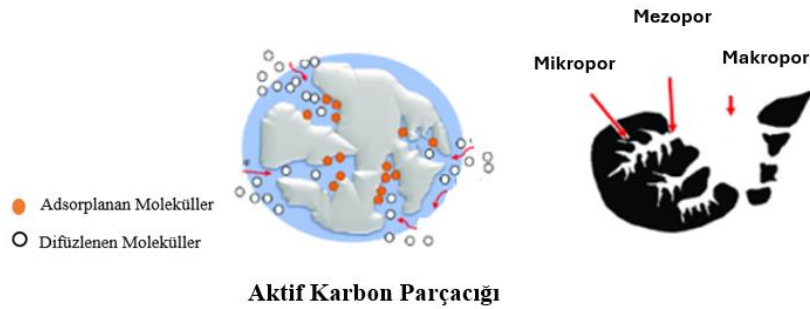
Adsorpsiyon, bir katı maddenin yüzeyinde, çözünen maddelerin zenginleştirilmesidir. Bu süreç, genellikle fiziksel veya kimyasal yollarla gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyon van der Waals kuvvetleriyle oluşurken, kimyasal adsorpsiyon moleküller arası daha güçlü bağlar (örneğin kovalent ya da iyonik) içerir. Adsorpsiyon işlemi, yüzey alanı büyük olan gözenekli yapılar tarafından daha verimli gerçekleştirilir. Bu nedenle, aktif karbon, zeolit, silika, metal oksitler ve biyosorbentler gibi çeşitli adsorbanlar çevresel analizlerde, su arıtımında ve

değerli metallerin geri kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun verimliliği; sıcaklık, pH, başlangıç adsorbat derişimi, temas süresi ve adsorban miktarı gibi faktörlerden etkilenir (Altundağ, 2007; Duran, 2000).

• Aktif Karbon

Adsorban olarak yaygın şekilde kullanılan aktif karbon, geniş yüzey alanı ve yüksek gözenek hacmiyle dikkat çekmektedir. Bu özellikleri sayesinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir ve bu nedenle eser elementlerin zenginleştirilmesi gibi uygulamalarda adsorban olarak sıkça tercih edilmektedir. Genellikle %87–97 oranında karbon içeren aktif karbon, organik yapılu bir malzeme olup yapısında ayrıca hidrojen, oksijen, kükürt ve azot gibi elementler de yer alır. Üretiminde hammadde olarak hindistan cevizi kabuğu, odun, taş kömürü ve linyit gibi karbonca zengin materyaller kullanılmaktadır. Aktif karbonlar, 500–1500 m²/g arasında değişen özgül yüzey alanına sahiptir ve bu değer, adsorpsiyon verimliliğini doğrudan etkilemektedir (Karakaş, 2019).

Grafite benzeyen tabakalı bir yapıya sahip olan aktif karbon, makro, mezo ve mikro gözeneklerden oluşur (Şekil 4). Yüzey alanının büyük kısmını oluşturan mikro gözenekler (<2 nm), adsorpsiyonun esas gerçekleştiği bölgelerdir. Mezo gözenekler (2–50 nm), kılcal yoğunlaşmanın gerçekleştiği bölgeler olup, özellikle büyük moleküllerin taşınımını kolaylaştırır. Makro gözenekler (>50 nm) ise genellikle yalnızca difüzyon kanalı işlevi görür, çünkü bu boyuttaki gözeneklerde kılcal yoğunlaşma gerçekleşmez (Karakaş, 2019). Başlangıçta organik bileşiklerin adsorpsiyonunda yaygın olarak kullanılan aktif karbon, son yıllarda metal-şelat komplekslerinin zenginleştirilmesi amacıyla da tercih edilmeye başlanmıştır.



Şekil 4. Aktif karbonun gözenek yapısı (Elsayid vd., 2023)

• Reçine

Çözeltilerdeki metal iyonları, reçineler veya ligand içeren polimerlerle kompleks oluşturabilir. Bu yapılar; alkoller, karboksilik asitler, aminler, amidler ve tiyoller gibi fonksiyonel gruplar içerir (Birinci, 2008). Dolayısıyla SPE çalışmalarında bu reçineler, metal iyonlarının ayrılmasında ve geri kazanımında etkili bir şekilde kullanılır. Şelat reçineler, metal iyonlarıyla kompleks yapabilen fonksiyonel gruplar sayesinde kovalent bağ oluşturarak polimere tutunurlar. Örneğin, azot atomu nitril, amin ve amid fonksiyonel gruplarında; oksijen atomu fenol, karboksil, eter, hidroksil, karbonil ve fosforil gruplarında; sülfür ise tiyol, tiyokarbamat ve tiyoeter fonksiyonel gruplarında yer alır. Fonksiyonel grubun yapısı, ligandın metal iyonlarına karşı seçiciliğini belirler. Oksijen içeren gruplar genellikle Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} gibi alkali ve toprak alkali metaller ile Pb^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} gibi geçiş metali iyonları ile; sülfür içeren gruplar ise Cd^{2+} , Hg^{2+} ve Ag^+ iyonları ile etkileşim gösterir (Çelik, 2009).

İyon değiştirici reçineler, şelat reçinelerinden farklı olarak çözeltideki diğer iyonlarla yer değiştiren iyonlar içerir. Şelat reçinelerin bağlanma kuvvetleri iyon değiştiricilere göre daha yüksektir. Şelat oluşumu için uygun kararlılıkta halkalar oluşturulması gerekmektedir. Farklı metal iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılan reçineler ve bunların duyarlı olduğu iyon örnekleri Tablo 5'te verilmiştir. İyon değiştirici reçineler, katyon, anyon ve amfoterik iyon değiştirici olmak üzere üç gruba ayrılır. Yapısal olarak, üç boyutlu hidrokarbon polimer ağı ve bu ağa kimyasal bağlarla bağlı asidik ya da bazik iyonlaşabilen gruplardan oluşur. Reçineler, karboksilik asit (zayıf katyon değiştirici), sülfonik asit (kuvvetli katyon değiştirici), birincil, ikincil, üçüncül amin (zayıf anyon değiştirici) ve kuaterner amonyum grubu (kuvvetli anyon değiştirici) fonksiyonel gruplar içerir.

Amino reçineler ise metal iyonlarıyla hem iyonik hem şelat tipi etkileşim gösterir. Seçici metal iyonu tutmada yaygın olarak kullanılırlar. Üre, tiyoüre, melamin ve aminler formaldehit ile polimerleşerek amino reçineleri oluşturabilir (Birinci, 2008).

Tablo 5. Metal iyonlarının ayrılması için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonlar
(Birinci, 2008)

Şelat	Fonksiyonel Grup	Ayrılan veya Zenginleştirilen Metal İyonu
Poli (akrilamidoksim)-divinilbenzen kopolimer bazlı şelat reçineler	Hidroksilamin	Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , U^{6+}
Poli(akrilonitril)-divinilbenzen kopolimer bazlı şelat reçineler	Tiyoglikolik asit	Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} , Bi^{3+} , W^{6+} , Mo^{6+}
	L-Sistein	Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} , Pt^{4+} , W^{6+} , Mo^{6+}
	Aminotiyöüre	Au^{3+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} , Ir^{3+}
Epitiyopropilmetakrilat-divinilbenzen kopolimer bazlı şelat reçineler	Merkapto grup	Ag^+ , Hg^{2+} , As^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}
Polifeniletilen bazlı şelat reçineler	A-aminopridin	Pd^{2+} , Ir^{3+} , Pt^{4+}
	Di(metilheptil)metal fosfonat	Au^{3+}
Amberlit XAD-2(polistiren tipi) reçineler	8-Hidroksikinolin(HQN)	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} , Fe^{3+}
	β - Difenilglioksim	Pd^{2+}
	Etilendiglisoldibutiller	Au^{3+}
	4-(2-pridilazo)resorsinol (PAR)	Ag^+
	σ - Vanilintiyosemikarbazon	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}
	Oksim, dietilamino fonksiyonel grup	Cu^{2+}
	1,10- fenantrolin	Fe^{2+}
	Salisilaldehit	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , U^{6+} , Mo^{6+} , Fe^{3+}
	1-Nitroso-2-naftol	Pd^{2+} , U^{6+}
	Tiron	Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , UO_2^{2+}
	5-(4-Dimetilaminobenziliden) rodanin	Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , UO_2^{2+}
	4-Metoksi-2-(thiazolil-2-azo) fenol	Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , UO_2^{2+}
	Glioksalbis(2-hidroksianil)	Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , UO_2^{2+}
Amberlit XAD-4(polistiren-divinilbenzen kopolimer tipi) reçineler	8-Hidroksiknolin(HQN)	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , La^{3+} , Pr^{3+}

Tablo 5'in devamı

Amberlit XAD-4(polistiren-divinilbenzen kopolimer tipi) reçineler	2-(2-(5-kloropridilazo) dimetilamino)fenol	Ce ³⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺
	2-(5-bromo-2-pridilazo)-5- dimetilamino)fenol	Er ³⁺ , Yb ³⁺ , Lu ³⁺
	7-Dodesil-8-kinolinol(DDQ)	Ag ⁺ , Cd ²⁺ , Al ³⁺ , Bi ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Ga ³⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Ti ⁴⁺
	Ditiyokarbamat	Mn ²⁺
	Amonyum pirolidinditiyokarbamat	Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺
	Merkapto grup	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , As ³⁺
	2-Hidroksi- α - hidroksibenzilfosfonik	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , U ⁴⁺
	Difeniltiyobarbazon(Ditizon)	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺
	Bis(karboksimetil)ditiyokarbamat	Cu ²⁺ , Pt ⁴⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺ , Mo ⁶⁺ , Zn ²⁺ , Bi ³⁺ , V ³⁺ , Cr ³⁺
	2-Nitroso-1-naftol	Pd ²⁺ , U ⁶⁺
Amberlit XAD-7 (akrilik ester tipi) reçineler	N,N- Bis(2-hidroksietil) glisin	Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺
	2-Hidroksi-5-nonilbenzofenon oksim(LIX-64N)	Cu ²⁺
	Dimetilglioksalsbis(4-fenil-3 tiyosemikarbazon	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Cd ²⁺ , Pd ²⁺
	8-Hidroksikinolin	Ce ³⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺
	3-Merkaptopropil grup	Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pd ²⁺ , Cu ²⁺ , AsO ₃ ³⁻ , Ag ⁺ , Au ³⁺
	N-Propil-N-(1-(2- tiyobenzotiazol)-2,2',2''- trikloroetil)üre	Au ³⁺
	Poli(N-kloranil-N,N,N',N'- tetrametiletilenamonyum disülfosalisilat)	Co ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺
	Dietiltiyokarbamat	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺
	İminosalisil grup	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺
	Kaliks(4)aren tetrahidrosomat	Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺

Tablo 5'in devamı

Amberlit XAD-7 (akrilik ester tipi) reçineler	2-Tiyonilin	Pd^{2+}
	Piridinyum iyonu	Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}
	2,3-Dihidroksibenzoil grup	U^{6+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+} , Cr^{6+}
	3,4,5-trihidroksibenzoilamid	U^{6+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+} , Cr^{6+}
	N-metil-N-propilasetamid	U^{6+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Au^{3+} , Pd^{2+}
	2-amino-1-siklopenten-1-ditiyokarboksilik asit(ACDA)	Ag^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pt^{4+}
	N,N'-Bis(trioksisililpropil)tiyoüre	Pt^{4+} , Pd^{2+}
	γ -aminopropiltrioksisilan	Au^{3+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+
	2-(5-bromopridilazo)5-dietilaminofenol(5-Br-PADAP)	Cu^{2+} , Ni^{2+}
	2-(2-(5kloropridilazo)5-dimetilamino)fenol(5CIDMPAP)	Ce^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+}
Amberlit XAD-16 bazlı reçineler	Glisin	Pb^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{4+}
	Tetraetilenpentaamin	Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}
	Fosfat ester	Pb^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}
	Fosfonik asit ve karboksimetil grup	Pb^{2+}
	Ditiyokarbomat	Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} , As^{3+}
	2,2-diaminoetilamin	Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}
Karbonfiber bazlı reçineler	-	Pd^{2+}
Fulleren bazlı reçineler	-	Pb^{2+}
Aktif alümina bazlı reçineler	-	Cr^{3+} , Cr^{6+}
Silikajel bazlı reçineler	1-nitroso-2-naftol	Co^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}
	2-merkaptobenzotiazol (MTB)	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg , CH_3Hg^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$
	p-dimetilaminobenziliden rodamin	Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+}

Tablo 5'in devamı

Silikajel bazlı reçineler	Didesilaminoetil- β -tridesilamonyum iyodür	Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}
	Crown eter Karboksilik asit	Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+
	Benziimidazol	Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+}
	3-hidroksi-2-metil-1,4-naftakinon	Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}
	8-hidroksikinolin	Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+}

• Biyokömür

Biyokömür, yüksek karbon içeriği ve katyon değişimi kapasitesi, geniş yüzey alanı ve kararlı yapısı gibi özellikleri nedeniyle son yıllarda araştırmacılar tarafından giderek daha fazla ilgi görmüştür. Piroliz, gazlaştırma ve hidrotermal karbonizasyon biyokömür hazırlamanın yaygın yöntemleridir. Biyokömür asit, alkali, oksitleyici maddeler, buhar ve gaz temizleme teknikleri ile modifiye edilebilir (Wang & Wang, 2019). Modifikasyon yöntemlerinin seçimi çevresel uygulama alanlarına bağlıdır.

Biyokömür; toprak iyileştirme ve geliştirme, karbon tutma, organik katı atıkların kompostlaştırılması, su ve atık su arıtımı, katalizör veya aktivatör olarak kullanımı ile elektrot malzemesi ve elektrot değiştirici olarak çeşitli alanlarda kullanılmış ve kullanılmaya devam etmektedir. Sınırlı oksijen varlığında, belirli sıcaklıklarda termal bozunma ile organik hammaddelerden elde edilen biyokömür, karbon bakımından zengin bir materyaldir.

Biyokömürün ağır metalleri ve organik kirleticileri adsorplama kapasitesi; yüzey alanı, katyon değişimi kapasitesi, gözenek boyutu ve içerdiği fonksiyonel gruplar gibi fizikokimyasal özellikleriyle ilişkilidir (Manikandan vd., 2023). Yüksek sıcaklıklarda üretilen biyokömür, uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılmasıyla artan mikro gözenek hacmi sayesinde daha geniş bir yüzey alanı ve daha yüksek karbon içeriği kazanır. Ancak sıcaklık artışı, biyokömürün verimliliğinde düşüşe neden olabilir. Bu nedenle, biyokömürün hem verimi hem de adsorpsiyon kapasitesi açısından optimum koşulların belirlenmesi gereklidir. Genellikle yapılan modifikasyonlar, yüzey alanının artırılması, yüzeydeki fonksiyonel grupların değiştirilmesi, manyetik özelliklerin geliştirilmesi ve katalitik performansın yükseltilmesi amacıyla uygulanmaktadır.

Demir, nikel ve kobalt gibi geçiş metallerine ait nanopartiküller ile bunların oksitleri genellikle manyetik özellik sergiler (Umut, 2021). Magnetit ve ferrit nanopartikülleri, manyetik bileşenler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Chang vd., 2021). Ferrit nanopartiküllerinin çeşitli geçiş metalleriyle modifikasyonu, manyetik özellikte yeni adsorbanların elde edilmesine olanak sağlar. Bu tür manyetik modifikasyonlar sayesinde, eser elementlerin tayininde katı faz ekstraksiyonu yöntemi daha etkili bir şekilde uygulanabilmektedir.

Hammaddeler, piroliz, gazlaştırma ve hidrotermal karbonizasyon gibi karbonizasyon yöntemleriyle biyokömüre dönüştürülebilir (Tablo 6). Biyokömür üretiminde en yaygın kullanılan yöntem piroliz olup, bu işlem genellikle 300–900 °C sıcaklık aralığında, oksijensiz veya çok düşük oksijenli koşullar altında gerçekleştirilir. Piroliz süreci sonucunda üç farklı ürün elde edilir: katı faz (biyokömür), sıvı faz (biyoyağ ve katran), ve gaz faz (karbon dioksit, hidrojen, azot oksit gibi bileşenleri içeren sentez gazı).

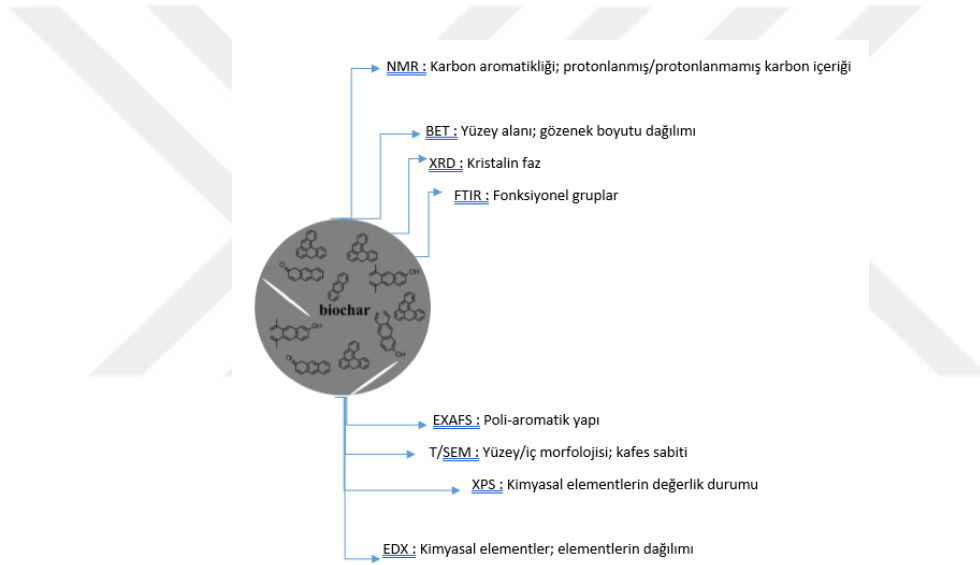
Gazlaştırma işlemi ise hammaddeyi sınırlı miktarda oksijen, hava veya buhar gibi gazlaştırıcı ajanlarla kısmi oksidasyon yoluyla dönüştürmeyi hedefler. Pirolize kıyasla daha yüksek sıcaklıkta ve az miktarda oksijen/buhar varlığında yürütülen bu işlemde ana ürün gaz fazı olduğundan biyokömür verimi düşüktür.

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ise piroliz ve gazlaştırmadan farklı olarak su varlığında gerçekleştirilir. Bu yöntemde hammadde, suyla birlikte bir reaktöre alınır ve 250 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yüksek basınç altında işleme tabi tutulur. Bu yöntem sonucunda elde edilen biyokömür, genellikle daha yüksek karbon içeriği ve fonksiyonel grup yoğunluğu ile karakterize edilir.

Tablo 6. Biyokömür hazırlamada çeşitli hammaddeler ve kullanılan yöntemler
(Wang & Wang, 2019)

Hammadde	Hazırlama Koşulları	Karbon İçeriği (%)
Bambu	Piroliz, 500 °C	83.6
Loblolly çamı	Piroliz, 1000°C, 15 dakika	92.9
Çam kozalağı	Piroliz, 500°C, 2,5 saat	54
Çimen	Piroliz, 425°C, 1 dakika	67.75
Buğday kabuğu	Piroliz, 500°C, 20 dakika	50.05
Mısır	Piroliz, 1200°C, 40 dakika	56.1
Saman	Gazlaştırma, 700-750°C	48.4
Şeker kamışı posası	Piroliz, 300-550°C	45.31 - 63.3
Pirinç samanı	Piroliz, 250-450°C, 2-8 saat	57.2 - 72
Köknar ağacı	Piroliz, 623-823°C, 0,5 saat	49.58-83.15
İnek gübresi	Piroliz, 500°C, 5 saat	33.61 g/kg
Akçaağaç, karaağaç ve meşe odunu ve kabukları karışımı	Piroliz, 450°C, 1 saat	70.66 - 71.79
Kâğıt fabrikası atığı	Piroliz, 550°C	50 - 52
Kayısı çekirdeği	Piroliz, 450°C, 30 dakika	71.7
Atık su çamuru	Piroliz, 350-700°C	20.2 - 25.6
Soya fasulyesi sapı	Piroliz, 300-700°C, 3 saat	68.81 - 81.98
Ladin	Piroliz, 400-525°C, 10 saat	48.4 - 78.3
Kavak	Piroliz, 400-525°C, 10 saat	67.3 - 77.9
Odun talaşı	Piroliz, 620°C, 20 dakika	81.2
Kanalizasyon çamuru	Piroliz, 600°C, 20 dakika	18.7
Portakal kabuğu	Piroliz, 250-400-700°C, 6 saat	56.5 - 65.7 - 67
Şeker pancarı atıkları	Piroliz, 450°C, 6 saat	50.78
Saman	Gazlaştırma, 800-1000 °C, 30 dakika	45.50
Buğday samanı	Gazlaştırma, 750 °C	46.8
Çam ağacı	Gazlaştırma, 1200 °C	65.3
Odun	Gazlaştırma, 750 °C, 15 dakika	48.4
Odun talaşı	Gazlaştırma, 1200°C, 30-45 dakika	80.6
Mısır	Hidrotermal karbonizasyon, 230 °C, 15 dakika	51.9
Hindistan cevizi lifi	Hidrotermal karbonizasyon, 375 °C, 30 dakika	78.2
Fıstık kabuğu	Hidrotermal karbonizasyon, 300 °C, 5 saat	56.3
Dallı çimen (Çalı)	Hidrotermal karbonizasyon, 300°C, 30 dakika	70.5
Muz kabuğu	Hidrotermal karbonizasyon, 230 °C, 2 saat	71.38
Odun talaşı	Hidrotermal karbonizasyon, 200 °C, 48 saat	68.47

Biyokömür üretiminin ardından, elde edilen materyalin kimyasal bileşimi, yüzey özellikleri ve morfolojisinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları büyük önem taşır. Bu kapsamda, biyokömür üzerine çeşitli analitik teknikler uygulanarak yapısal ve kimyasal özellikler detaylı şekilde analiz edilir. Yaygın olarak kullanılan karakterizasyon yöntemleri arasında; azot adsorpsiyon izotermi (BET yüzey alanı analizi), X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), enerji saçılım spektroskopisi (EDS), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (EXAFS) ve katı hal nükleer manyetik rezonans (NMR) teknikleri yer almaktadır (Şekil 5).



Şekil 5. Biyokömürün karakterizasyon metotları (Wang & Wang, 2019)

Azot adsorpsiyon izotermi, azotun farklı kısmi basınçları altında çok katmanlı adsorpsiyon kapasitesini belirleyerek biyokömürün yüzey alanını ölçmek için kullanılır. Biyokömürün yüzey alanı Brunauer, Emmett ve Teller'nin (BET) çok katmanlı adsorpsiyon modeline dayanarak hesaplanabilir.

XRD, kırınımli ışınların açısını ve yoğunluğunu belirleyerek karbon kristalitlerini analiz etmek için kullanılır. Karbon kristalitleri grafitli ve grafitsiz karbon olmak üzere ikiye ayrılır. Dar ve keskin bir yansıma deseni grafitli karbon ve geniş bir yansıma deseni grafitsiz karbon anlamına gelir.

FTIR, ışık yoğunluğunun frekans alanındaki dalgaya dayalı olarak biyokömürdeki kimyasal fonksiyonel grupları Fourier dönüşüm fonksiyonu aracılığıyla tanımlamak için kullanılır. Kızılötesi spektrometrisinde farklı pozisyonlardaki titreşim, farklı fonksiyonel grupları temsil eder. Yaklaşık 3400 cm^{-1} 'deki pikler (-OH) gerilmesinin, 1600 cm^{-1} 'de yer alan pikler (-C=O) gerilmesinin, 1260 cm^{-1} 'de karboksilatın (-COO-) titreşiminin, 1050 cm^{-1} 'de (-COOH) titreşiminin, 800 cm^{-1} 'de aromatik (-C-H) titreşiminin ve 540 cm^{-1} 'de (-C-Br) titreşiminin var olduğu anlamına gelmektedir.

XPS, fotoelektronların enerji dağılımını analiz ederek kimyasal elementlerin valens durumunu belirlemek için kullanılır. SEM, elektron ışını ve numuneler arasındaki etkileşime dayalı olarak yüzey morfolojilerini gözlemlemek için kullanılır. SEM'e benzer şekilde TEM de yüzey morfolojilerini (yüksek çözünürlükle) analiz etmek amacıyla kullanılır. Ayrıca TEM, biyokömürün kafes sabitini belirleyebilir. EDS, genellikle elektron mikroskopuyla birlikte her bir elementin X-ışını foton karakteristik enerjisine dayanarak biyokömürün yüzeyindeki elementlerin mol kesrini belirlemek için kullanılır. STEM, biyokömürün atom ölçeğindeki karakterizasyonunu belirleyebilir. STEM, SEM ve TEM ile karşılaştırıldığında benzer etki prensibine sahiptir ancak daha yüksek çözünürlüğüne sahiptir. EXAFS, çoklu saçılma rezonansı mekanizmasına göre biyokömürün poliaromatik yapısını karakterize edebilir. NMR, harici manyetik alan altında çekirdeğin spin seviyesinin Zeeman bölünmesiyle biyokömürün karbon aromatikliğini ve protonlanmış veya protonlanmamış karbon içeriğini belirleyebilir. Ek olarak, toplam karbon içeriği, toplam azot içeriği ve pH genellikle biyokömürü karakterize etmek için belirlenir.

Biyokömürün çevresel uygulamalara uygun özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır (Şekil 6). Bu yöntemler genel olarak kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılır. Kimyasal modifikasyon yöntemleri en yaygın kullanılanlardır ve asit, alkali, oksidan, metal tuzları veya karbon bazlı maddelerle yapılan modifikasyonları içerir. Fiziksel modifikasyon ise ağırlıklı olarak buhar ve gazlarla yapılan işlemleri kapsamaktadır (Wang & Wang, 2019).



Şekil 6. Biyokömürün modifikasyon metotları

Biyokömür, düşük maliyetli ve karbon bakımından zengin bir materyal olup, geniş yüzey alanı, mikro gözenek yapısı ve iyon değişim kapasitesi gibi özellikleri sayesinde çevresel uygulamalarda dikkat çeken bir adsorbandır (Xiong vd., 2017). Bu özellikleri, biyokömürün özellikle toprakta bulunan organik kirleticilerin ve ağır metallerin giderilmesinde etkinliğini artırmaktadır. Tablo 7’de, biyokömürün çeşitli organik kirleticilere karşı etkisi; kullanılan biyokömür hammaddesi, uygulama dozu, hedeflenen kirleticili türü ve başlangıç derişimine göre özetlenmiştir. Organik kirleticilerin yanı sıra, biyokömürün ağır metal iyonlarını da etkili bir şekilde uzaklaştırabildiği bilinmektedir (Wang & Wang, 2019).

Tablo 7. Biyokömür ile topraktaki ağır metallerin stabilizasyonu (Wang & Wang, 2019)

Ağır Metal İyonları	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/kg)	Hammadde (Besleme)	Piroliz Sıcaklığı (°C)	Uygulanan Doz (%)	Uzaklaştırma Verimi (%)
Cd ²⁺ Pb ²⁺ Zn ²⁺ Cu ²⁺	1.4 2463 1628 80	Okaliptüs	500	2	80 93.7 97.1 99.8
Cd ²⁺ Zn ²⁺ Cu ²⁺ Pb ²⁺	1.4 1628 80 2463	Kümes hayvanları çöpü	500	2	90 99.3 99.9 99.8
Zn ²⁺ Cd ²⁺ Pb ²⁺	2027 6.4 3688	Şeker kamışı samanı	700	5	54 56 50
Cd ²⁺	50	Bambu	400	1.5	87.4
Pb ²⁺	696	Soya fasulyesi sapı	700	20	90
Cu ²⁺	964	Çam kabuğu	420	1	≥99

Tablo 7'nin devamı

Ni ²⁺ Cd ²⁺ Pb ²⁺ Cu ²⁺ Zn ²⁺	13.35 4.35 26.8 7.6 48.45	Kanalizasyon çamuru	500	8	99.7 99.9 99.9 97.9 99.9
Pb ²⁺ Cd ²⁺	1000 5	Tavuk gübresi	550	5	93.5 88.4
Cd ²⁺ Cu ²⁺ Pb ²⁺	5 160 1000	Tavuk gübresi	550	15	88 69.1 96.3

1.2.10. Ekstraksiyon (Özütleme) Yöntemi

Bir karışımdaki çözünen maddenin (dağılan faz) uygun bir çözücü yardımıyla ortamdan ayrılması işlemine ekstraksiyon denir. Ekstraksiyon sürecinde, çözünmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla çalkalama, karıştırma veya ısıtma gibi yardımcı işlemler uygulanabilir. Ayrılan çözünen maddeye “ekstrakt” adı verilir.

Ekstraksiyon yöntemine ilişkin önemli kavramlar arasında dağılma katsayısı, dağılma oranı, özütleme yüzdesi ve ekstraksiyon verimi gibi parametreler yer almaktadır. Bu kavramlar, yöntemin etkinliğini değerlendirmek açısından kritik öneme sahiptir ve aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

Dağılma Katsayısı; Ekstraksiyon, kimyasal türlerin bir fazdan diğerine seçici olarak taşınmasıyla gerçekleşen bir ayırma işlemidir. İki faz arasında madde miktarları;

$$k = C_0 / C_w \quad (1)$$

formülü ile ifade edilmektedir.

Buradaki k; dağılma katsayısını, C₀; organik fazda bulunan madde miktarını ve C_w; ise sulu fazda bulunan madde miktarını gösterir.

Birçok kimyasal bileşik, özellikle zayıf asitler, sulu fazda kısmen iyonlaşır ve bu da özütleme verimini etkiler. Özütleme işlemi genellikle çözeltinin pH'sına bağlı olarak değişir. Örneğin, benzoik asidin (HBz) sulu bir çözeltiden eter fazına özütlenmesinde, benzoik asidin su ve eter fazlarındaki dağılım katsayısı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$K_D = [HBz]_e / [HBz]_a \quad (2)$$

Benzoik asit suda zayıf bir asittir, belirli bir iyonlaşma sabiti vardır. Eşitlikte e, eteri ve a, sulu çözücüyü ifade eder. Sulu fazdaki benzoik asidin bir kısmı eter fazına geçmeden önce Bz^- anyonu olarak bulunmaktadır. Sulu fazdaki Bz^- miktarı asitlik sabitinin büyüklüğüne ve çözelti ortamının pH'sına bağlı olur.

Dağılım Oranı; Çözünen bir maddenin her bir formunun, iki fazdaki derişimlerinin oranı dağılım oranı olarak tanımlanır.

$$D = [HBz]_e / ([HBz]_a + [Bz^-]_a) \quad (3)$$

ilgili dengelerden D ve K_D arasındaki bağıntı türetilir.

$$D = K_D / (1 + K_a / [H^+]_a) \quad (4)$$

Özütlenme Yüzdesi; D dağılım oranı, hacim oranından bağımsız bir sabit olmasına karşın çözünenin özütlenme oranı, iki çözücünün hacim oranına bağlıdır. Özütlenen çözünenin kesri, organik faz içerisindeki mol sayısının toplam mol sayısına oranlanması ile hesaplanır. Özütlenme yüzdesi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\% E = ([S]_o V_o / ([S]_o V_o + [S]_a V_a)) \times 100 \% \quad (5)$$

S özütlenen türün derişimi, V_o ve V_a ise sırasıyla organik ve sulu fazların hacimleridir. Bu eşitlikten özütlenme yüzdesi dağılım oranına şu eşitlikte ilişkilendirilebilir:

$$\% E = 100D / (D + (V_a / V_o)) \quad (6)$$

Ekstraksiyon yönteminde kullanılan çözücünün seçimi, işlem verimliliği açısından son derece önemlidir. Uygun bir çözücü, öncelikle suda çözünebilen analiti etkili bir şekilde çözebilmelidir. Ayrıca, su ile hızlı ve net bir faz ayrımı sağlamalı, böylece işlem süresi ve karmaşıklığı azaltılmalıdır. Düşük kaynama noktasına sahip olması, işlemin ardından kolayca uzaklaştırılmasını sağlar. Bunun yanı sıra, emülsiyon faz oluşumuna neden olmamalı, böylece fazlar arasında istenmeyen karışımların önüne geçilmelidir. Seçilen çözücü düşük buhar basıncına sahip olmalı ve toksik olmamalıdır; böylece hem güvenli çalışma koşulları sağlanır hem de çevresel etkiler azaltılır. Ayrıca, çözücünün uygun saflıkta olması ve kimyasal açıdan inert olması da önemlidir. Genellikle orta molekül ağırlığına sahip alifatik alkol, keton ve esterler ekstraksiyon işlemlerinde tercih edilmektedir. Bu amaçla en yaygın kullanılan uygun çözücüler arasında metil izobütil keton (MIBK), etil asetat ve etil propiyonat yer almaktadır.

• Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sulu çözeltide bulunan bir bileşiğin, su ile karışmayan bir organik çözücüye alınarak ayrılması esasına dayanan yaygın bir ayırma yöntemidir. Bu işlemde, analit uygun bir şelatlaştırıcı reaktif yardımıyla kompleks oluşturur ve bu kompleks, organik faza geçerek diğer iyonlardan ayrılır. Teknik; hızlı, kolay uygulanabilir ve geniş kapsamlı olması nedeniyle eser element analizlerinde sıklıkla tercih edilmektedir.

Organik çözücüler yardımıyla yapılan ekstraksiyonda, kullanılan reaktifin geniş bir pH aralığında kararlı şelat oluşturabilmesi ve hedef elementlere özgü bağlanma kapasitesine sahip olması önemlidir. Özellikle renkli şelatlar oluşturan reaktifler, bu komplekslerin spektrofotometrik olarak tayinine olanak sağlar. Metallerin organik faza geçişiyle, girişim yapan matris etkileri azaltılır ve duyarlılık artırılmış olur. Ayrıca, elde edilen kompleksler daha sonra düşük pH'da geri ekstraksiyonla tekrar sulu faza alınarak geri kazanım sağlanabilir.

Metal şelatlarının ekstraksiyonunda genellikle suda az çözünen, organik fazda ise çözünürlüğü yüksek şelatlar tercih edilir. Şelat oluşturuucu reaktiflerin çoğu, suda zayıf asit özellikleri göstererek iyonlaşabilir. Metal iyonları bu protonların yerini alarak nötr kompleksler oluşturur ve bu kompleksler tercihen organik faza geçer. Örneğin, kurşun iyonunun difenil tiyokarbazon (ditizon) ile oluşturduğu kompleks bu tür ekstraksiyonlara örnek olarak verilebilir. Ayrıca, şelat oluşumu pH'a bağlı olduğundan, seçiciliği artırmak için pH ayarlamaları yapılabilir. Bazı metal şelatları geniş bir pH aralığında ekstrakte edilebilirken, bazıları sadece alkali ortamda organik çözücüye geçebilir. Bu bağlamda, kompleksleştirici ajanlarla (maskeleyiciler) müdahale edilerek girişim yapan iyonlar etkisiz hale getirilebilir ve hedef metal iyonlarına karşı seçicilik artırılabilir. Bu tür işlemlerde, katı faz reçineler de sıklıkla kullanılarak şelatların ayrılması ve geri kazanımı sağlanmaktadır (Christian, Dasgupta & Schug, 2021).

Bu yöntemin bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. Kullanılan çözücülerin toksik ve uçucu olması, fazla cam malzeme gereksinimi, fazların zor ayrılması gibi sorunlar zaman kaybına ve maliyete neden olabilir. Emülsiyon oluşumu da bu süreçte sıkça karşılaşılan bir durumdur. Bu gibi durumlarda, alternatif olarak katı faz adsorbanlar (örneğin aktif karbon, amberlit reçineler) üzerine biriktirme yöntemleri tercih edilmektedir (Christian, Dasgupta, & Schug, 2021).

• Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

Ekstraksiyon yöntemlerinden biri olan katı faz ekstraksiyonu (SPE), sıvı-sıvı ekstraksiyonunun; fazla miktarda çözücü kullanımına, çözücünün tamamen uzaklaştırılamamasına, işlemlerin uzun sürmesine ve yüksek maliyetine alternatif olarak geliştirilmiştir (Camel, 2002). SPE yöntemi, sıvı ve katı olmak üzere iki fazdan oluşur. Matriks içerisindeki analit iyonları, geniş yüzey alanına sahip bir katı faza adsorbe edilir. Daha sonra, bu yüzeyde biriken analitler, daha küçük hacimli uygun bir elüent kullanılarak desorbe edilip zenginleştirilir. SPE işlemi sırasıyla şartlandırma, adsorpsiyon, yıkama ve elüasyon olmak üzere dört temel aşamada gerçekleştirilir (Altundağ, 2007).

SPE yöntemi; özellikle çevresel örneklerde $\mu\text{g/L}$ seviyesindeki organik kirleticilerin giderilmesinde ve eser miktardaki metal iyonlarının zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. İşlem sırasında sıvı numune, adsorban içeren bir kolon, kartuş veya diskten geçirilir. Analit, katı fazda tutulduktan sonra uygun bir çözücü ile elüe edilerek ayrılır.

SPE’de kullanılan adsorbanın seçimi; analitin adsorpsiyon verimi, geri kazanım oranı ve yöntemin genel başarısı açısından büyük önem taşır. Bu bağlamda, geniş yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle aktif karbon sıkça tercih edilmektedir. Ancak üretim sürecinin zorluğu, maliyetinin yüksekliği ve desorpsiyon aşamasında karşılaşılan zorluklar, aktif karbon kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle, yerine gözenekli yapıya sahip ve daha kolay işlenebilen amberlit gibi polimerik reçineler kullanılmaktadır.

Doğal katılar da adsorban olarak SPE’de yer bulmaktadır. Kil, kömür ve zeolit gibi doğal maddeler, hem organik hem inorganik yapıda olabilirler. İnorganik adsorbanlar arasında gözenekli cam, silika jel ve C18 bağlı silika jel yer alırken; organik adsorbanlar aktif karbon, grafit ve naftalin gibi maddeleri kapsar. Polimerik yapıya sahip adsorbanlar arasında polistiren, polimetil metakrilat, divinil benzen, poliüretan, vinil prolidin ve vinil piridin sayılabilir. Özellikle düşük derişimlerdeki elementlerin analizinde polimerik adsorbanların kullanımı daha yaygındır.

Eser elementlerin yüzeye tutunabilmesi için numuneye uygun ligandlar ilave edilerek metal-şelat kompleksleri oluşturulur. Bu kompleksler, seçilen adsorban üzerinden geçirilerek yüzeye bağlanmaları sağlanır. Adsorpsiyon etkinliğinde adsorbanın fiziksel özellikleri (yüzey alanı, gözenek çapı) kadar, çözücünün polaritesi, analitin elektriksel yükü,

molekül ve iyon boyutu ile adsorban-analit arasındaki kimyasal ve fiziksel etkileşimler de belirleyicidir.

Sonuç olarak, SPE yöntemi, daha az çözücü tüketimi, çevre dostu uygulama potansiyeli, yüksek geri kazanım ve seçicilik gibi avantajları nedeniyle analitik kimyada önemli bir ön zenginleştirme ve ayırma tekniği olarak öne çıkmaktadır. Kolon ve çalkalama tekniği olmak üzere iki şekilde uygulanabilir.

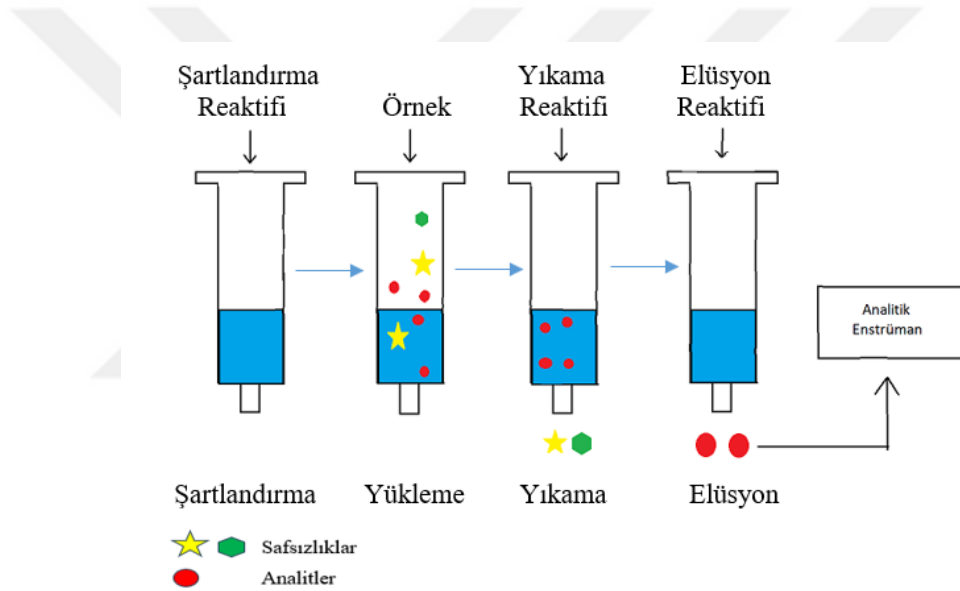
Kolon tekniği, genellikle 10–15 cm uzunluğunda, 0.5-1 cm çapında küçük kolonlar kullanılarak gerçekleştirilir (Şekil 7). Kolonlar, analiz edilecek örnek çözeltisinin geçirilmesiyle birlikte eser elementlerin seçici olarak tutulabilmesini sağlamak amacıyla uygun adsorbanlarla doldurulur. Adsorbanın aktifliğini artırmak ve kolon içerisinde homojen bir dağılım sağlamak için uç kısımlara cam yünü yerleştirilir. Çözelti kolondan geçirildiğinde, hedef metal iyonları adsorban yüzeyinde tutulur. Eğer adsorban üzerinde istenmeyen bileşenler birikmişse, uygun bir yıkama çözeltisi ile bunlar uzaklaştırılır. Ardından, katı fazda biriken analiz iyonları, daha küçük hacimli uygun bir çözücü ile elüe edilerek analiz için hazırlanır.

SPE, aynı zamanda belirli fonksiyonel gruplara sahip organik fazların katı yüzeylere kimyasal olarak bağlanmasıyla gerçekleştirilir. Örneğin, silika yüzeyi üzerine C18 (oktadesil) zincirlerinin bağlanmasıyla oluşturulan hidrofobik katı faz, sulu numunelerdeki hidrofobik organik analitlerin tutulmasını sağlar. Bu tür yapılar, yüksek performanslı sıvı kromatografide (HPLC) kullanılan fazlara benzer olup, genellikle 40 µm partikül boyutuna sahiptir. Adsorban fazlar, kartuş formundaki şırınga benzeri bir yapıya yerleştirilerek kullanılır. Numune bu kartuşlara uygulandıktan sonra vakum, santrifüj ya da piston yardımıyla sistemden geçirilir. Bu yöntem sayesinde eser miktardaki organik bileşiklerin ön zenginleştirilmesi ve matristen ayrılması sağlanır. Ardından, metanol gibi uygun bir çözücü yardımıyla adsorplanan moleküller elüe edilerek, kromatografik analizlere uygun hale getirilir.

SPE sisteminde özütleyici fazın etkinliği, yüzeye bağlanan fonksiyonel grupların türüne bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Katı fazlar, van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşimler temelinde çalışır. Özellikle polar olmayan, hafif polar ve iyonik etkileşimlere sahip analitlerin ayrılması için yüzeye bağlanmış farklı özelliklerde fazlar kullanılır. Örneğin, silika yüzeyine bağlanmış hidrofobik fazlar, suyla doğrudan etkileşime giremez ve işlem öncesi metanol gibi uygun bir çözücü ile şartlandırılmaları

gerekir. Bu şartlandırma işlemi, çözücünün katı faza erişimini ve analitin bağlanmasını kolaylaştırır. Ardından, sistemin fazla çözücü içermemesi için saf su ile durulama yapılır.

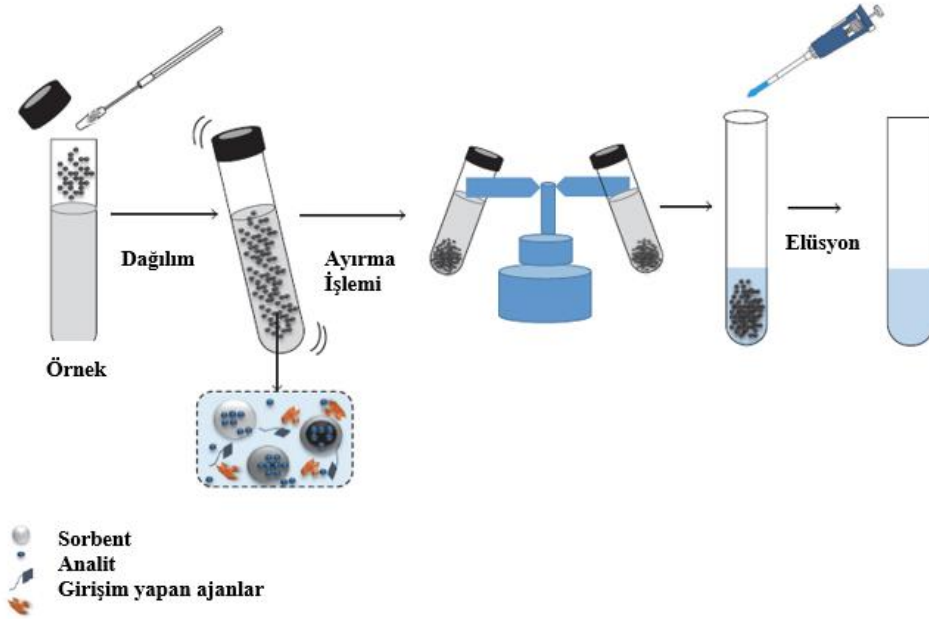
İyon değıştirci özellik gösteren SPE sistemlerinde ise genellikle polistiren-divinil benzen esaslı polimerik destek malzemeleri tercih edilir. Ayrıca, 8-hidroksikinolin veya iminodiasetat gibi şelatlaştırmacı gruplar içeren SPE fazları, deniz suyu gibi karmaşık matrislerden eser metal iyonlarının zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şartlandırma sonrası, numune bileşenleri adsorban yatağında adsorplanır. İstenmeyen türlerin uzaklaştırılması için durulama yapılır ve ardından uygun bir elüsyon sıvısıyla hedef analit seçici şekilde sistemden alınır. Bu yöntem, içme sularında eser organik bileşiklerin belirlenmesinden çevresel analizlere kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir.



Şekil 7. Katı faz ekstraksiyonunda uygulanan kolon tekniği adımları

Çalkalama tekniği, SPE'nin en yaygın uygulama yöntemlerinden biridir (Şekil 8). Bu yöntemde, analit iyonlarını içeren çözeltiye uygun bir adsorban ilave edilerek belirli bir süre boyunca mekanik veya ultrasonik çalkalama uygulanır (Çetinkaya, 2013). Bu süreç, analitlerin katı yüzeye adsorpsiyonuyla sonuçlanır. Adsorpsiyon işlemi dengeye ulaştığında, adsorban çözeltiden dekantasyon veya süzme yöntemleriyle ayrılır. Ardından, adsorbana tutunan elementler uygun bir çözücü kullanılarak desorbe edilir ve analitik tayin işlemi gerçekleştirilir. Bazı durumlarda, desorpsiyon işlemine gerek duyulmaksızın, doğrudan adsorban üzerinden analiz yapılmasına olanak tanıyan teknikler de mevcuttur. Özellikle

dağılma katsayısı yüksek olan eser elementlerin ön zenginleştirilmesinde çalkalama yöntemi etkili ve tercih edilen bir yaklaşımdır.



Şekil 8. Katı faz ekstraksiyon yönteminde batch tekniği adımları (İslas vd., 2017)

1.3. Au(III) ve Pd(II) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu Hakkında Literatür Araştırması

Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde Au(III) ve Pd(II)'nin SPE yöntemi ile ayrılması, zenginleştirilmesi ve geri kazanımı amacıyla farklı türden adsorbanların kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışmaların bazıları aşağıda verilmiştir;

Iwase vd. (2023); Pd(II), Pt(IV) ve Au(III) iyonlarının su numunelerinden SPE ile tayinlerinde şelatlayıcı reçine ve etilendiamin grupları içeren şelatlayıcı lif adsorbanını, Veisi vd. (2022); Pd(II) iyonlarının dere suyu, deniz suyu, sediment, yol tozu ve araç lastiklerinden tayini için geliştirdikleri SPE yönteminde manyetit@MIL-53(Fe)-NH₂ çekirdek-kabuk nanokompozitini, Zeng vd. (2021); Au(III) iyonlarının su numunelerinden ayrılması ve zenginleştirilmesinde iyonik sıvı kaplı manyetik çekirdek/kabuk CoFe₂O₄@SiO₂ nanopartiküllerini kullanmışlardır. Komendova (2020); liken numunelerinden Pd(II) iyonlarının yüksek çözünürlüklü sürekli ortam kaynaklı atomik absorpsiyon spektrometresi (HR-CS-GF-AAS) ile tayini için oktadesil ile modifiye edilmiş

silika jel üzerinde kompleks yapıcı dimetilglioksim ile birlikte bir zenginleştirme yöntemi tasarlamıştır. Tavallalı vd. (2019); Co(II), Cd(II), Pb(II) ve Pd(II) iyonlarının toprak, kuyu suyu ve atık su numunelerinden eş zamanlı tayini için geliştirdikleri SPE yönteminde adsorban olarak glutarik dihidrazid ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpü, Dobrzyńska vd. (2019); Pd(II)'nin toprak ve yol tozundan grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile tayinlerinden önce geliştirdikleri SPE yönteminde amin ve tiyol ile işlevselleştirilmiş mezogözenekli SBA-15 silikayı, Dobrzyńska vd. (2018); jeolojik örneklerde Au(III) iyonlarının ayrılması ve GFAAS ile tayinleri için geliştirdikleri SPE yönteminde iyon baskılı tiyosiyanoato fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli silikayı, Liu vd. (2018); Pt(IV), Pd(II) ve Rh(III)'un deniz sularından ayrılması, zenginleştirilmesi ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile tayini için ticari olarak temin edilebilen Nobias-şelat PA1® reçinesini, Neyestani vd. (2017); Au(III), Pd(II) ve Ag(I) iyonlarının su, cevher ve otomobil katalizör numunelerinden ayrılması, zenginleştirilmesi ve ICP-OES ile analizlerinden önce geliştirdikleri SPE yönteminde 2-merkaptobenzotiyazol ile modifiye edilmiş magnetik grafen oksiti adsorban olarak kullanmıştır. Bayrak vd. (2017); deniz ve dere suyu, anot çamuru, altın cevheri, toprak ve elektronik atıklardan Au(III) ve Pd(II)'yi N-(4-metilfenil)-2-[[[(4-fenil-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-3-il)tiyo]asetil} hidrazin karbo tiyoamit kompleksleri halinde Amberlite XAD-1180 reçinesi kullanarak tayin etmiştir. Kozmetik kremlerden Au(III) iyonlarının tayini için Sistin ve N-Benziloksikarbonil-L-Metiyonin ile modifiye edilmiş silika jel (Petrova vd., 2017), su numunelerinden Au(III) iyonlarının geri kazanımı için silika jel üzerinde rubeanik asit (ditiyooksamid) şelatı (Sabermahani vd., 2016), sediment örneklerinden Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) iyonlarının SPE ile ayrılması, zenginleştirilmesi ve ICP-OES ile tayini için 3,4 dihidroksisinnamik asit ile modifiye edilmiş aktif karbon (Wang vd., 2016), Au(III)'ün su, maden, toprak ve anot çamuru örneklerinden tayini için Diaion SP-207 üzerinde 2-Aminobenzotiyazol kompleksleri halinde (Ünsal vd., 2016), Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) gibi soy metallerin zenginleştirilmesi ve ayrılması için selüloz lifi, aktif karbon ve anyon değiştirme reçinesi Dowex 1 x 8'den oluşan yeni bir hibrit adsorban (Xue vd., 2015) kullanılmıştır. Yılmaz Camoglu vd. (2025), çevresel örneklerde Au(III) iyonlarının analizinin, doğal kaynakların sürdürülebilir kullanımı açısından kritik bir öneme sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu doğrultuda yürütülen çalışmada, Au(III) iyonlarının kantitatif geri kazanımı amacıyla katı faz ekstraksiyonu (SPE) tekniği kullanılmıştır. Araştırmada,

yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip silika jel (BB@Si) üzerine yüklenen, çevre dostu yeni bir biyoadsorban olan *Brevibacillus borstelensis*'in geliştirilmesi hedeflenmiştir.

1.4. Spektroskopik Metotlar

Bu bölümde Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin (FAAS) analitik performansı, bu yöntemle gerçekleştirilen nicel ve nitel analizler, kullanılan ışın kaynağı ile birlikte yönteme ilişkin temel kavramlara yer verilmiştir.

1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Madde ile ışın arasındaki etkileşimleri inceleyen bilim dalı 'spektroskopi' olarak tanımlanmaktadır. Elektromanyetik ışının madde tarafından enerji şeklinde soğurulması (absorpsiyon), soğurulan enerjinin yeniden yayılması (emisyon) ve temel hale dönüş sırasında ışık yayımı (floresans) gibi olayları ölçebilen cihazlara ise spektrometre adı verilir. Numunedeki analit bileşenlerinin miktarı ile ışının absorpsiyonu arasında doğrudan bir orantı bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık koşullarında gaz fazına geçen nötr atomların elektromanyetik ışınları absorplaması esasına dayanan analiz yöntemi atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) olarak adlandırılır. Bu yöntemde, analiz edilecek element öncelikle nötr hale getirilir, ardından buharlaştırılır ve bir ışık kaynağından gönderilen elektromanyetik ışının geçişi sağlanır. Spektral yöntemler, hem organik hem de inorganik bileşiklerin analizinde ve moleküler yapıların aydınlatılmasında yaygın şekilde kullanılmaktadır (Skoog, West, & Holler, 1999).

1.5.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Temel Kuralları

Elektromanyetik ışının serbest atomlar tarafından soğurulması esasına dayanan Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), dalga boyu ve frekans verilerine dayanarak elementlerin nitel ve nicel analizinde kullanılır. Kuantum teorisi çerçevesinde, bir atom $h\nu$ enerjisine sahip bir fotonu absorpladığında, temel enerji seviyesinde bulunan değerlik elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılır. Uyarılan atom E_0 enerji seviyesinden

E_1 seviyesine geçtiğinde enerji, iki enerjinin farkına eşit olur ve Planck eşitliği ile ifade edilir (Altundağ, 2007).

$$E = E_1 - E_0 = h\nu = hc / \lambda \quad (7)$$

Burada;

E_1 : Uyarılmış elektronun enerjisi,

E_0 : Elektronun temel halinin enerjisi,

h : Planck sabiti (6.63×10^{-34} J.s.),

c : Işık hızı (3×10^{10} cm/s),

λ : Absorplanan ışığın dalga boyu,

ν : Absorplanan ışığın frekansıdır.

Absorpsiyon işlemi, serbest atomların sayısına ve bu atomların elektromanyetik ışını absorplama yeteneğine bağlıdır. Dengedeki bir sistemde, temel halde ve uyarılmış halde bulunan atomların sayısı ise Boltzmann dağılımı ile tanımlanır.

$$N_2 E / \tau = (N_1 E g_1 / \tau g_2) e^{-E/kT} \quad (8)$$

Burada;

N_1 : Temel enerji düzeyindeki atomların sayısı,

N_2 : Uyarılmış atomların sayısı,

T : Sistemin mutlak sıcaklığı,

τ : Uyarılmış halin ömrü,

g_1 ve g_2 : Temel ve uyarılmış halindeki atomların istatistiksel ağırlıkları,

E : Temel ile uyarılmış halleri arasındaki enerji farkıdır.

Absorbans ile analit derişimi doğrusal bir özellik göstermektedir. Bu lineerlik Lambert- Beer eşitliği ile ifade edilir.

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon/C} \quad (9)$$

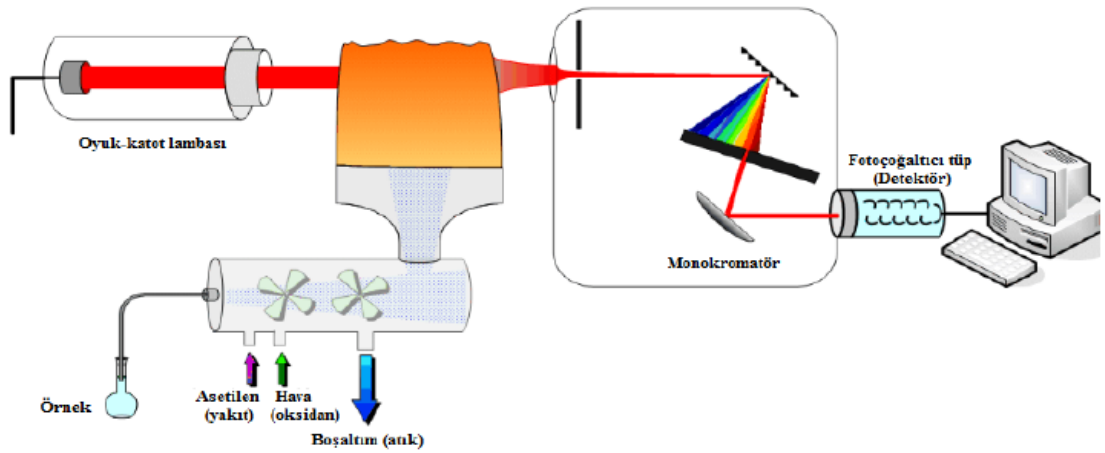
Burada;

I_0 : Gelen ışığın şiddetini,

- I: Kırılan, dağılan ışığın şiddetini,
 C: Konsantrasyonu,
 ϵ : Absorplama katsayısını,
 l: Işığın geçtiği yol uzunluğunu ifade etmektedir.

1.5.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (Alevli AAS)

Bir atomik absorpsiyon spektrometre cihazında ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör (dalga boyu seçici), dedektör ve kaydedici yer almaktadır (Şekil 9). Alev içine numune çözeltisi atomlaştırıcı sayesinde püskürtülür. Moleküllerin genelini ayrışması sonucunda bir atomik gaz buharı oluşur. Atomların çoğunluğu kation ve elektron oluşturmak üzere iyonize olur. Alev ısısı sayesinde atomlar, moleküller ve iyonların bir kısmı da uyarılmış olur. Bu sayede atomik, moleküler ve iyonik özellikte emisyon spektrumları oluşmaktadır.



Şekil 9. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazının akış şeması (Turgut, 2012)

• Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Nicel Analiz

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, elektromanyetik ışının gaz fazındaki atomların bulunduğu bir ortamdan geçmesiyle birlikte, ışın demetinde belirli frekanslardaki ışınlarda zayıflama meydana gelir. Bu zayıflama, atomlar tarafından gerçekleştirilen absorpsiyon olayı sonucunda oluşur. Analiz sonucunda elde edilen spektrumda dar

absorpsiyon çizgileri gözlemlenir (Skoog, West, & Holler, 1999). Atomik absorpsiyon spektroskopisinde genellikle görünür ve ultraviyole bölgelerine ait ışınlar kullanılır. Bu yöntem, eser miktardaki metallerin tayininde yaygın olarak tercih edilmektedir.

Altın, gümüş ve paladyum gibi değerli metallerin AAS ile analizinde, ölçüm öncesinde enstrümental parametrelerin doğru şekilde belirlenmesinde büyük önem taşır. Analizi yapılacak elemente özgü dalga boyu (nm), oyuk katot lambasına uygulanan akım (mA), spektral bant genişliği ve tayin limiti gibi veriler sistemde kayıt altına alınır. Ayrıca, kullanılan adsorban maddenin verimliliği, hedef metalin adsorbana tutunma yüzdesi ve tutunma süresi gibi performans verileri de belirlenir (Chakrapani vd., 2001).

• Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Analitik Performansı İle İlgili Kavramlar

Analitik spektroskopik metotlarda kullanılan terimler aşağıda açıklanmaktadır.

Duyarlılık; kalibrasyon eğrisinin eğimi ya da %1 absorpsiyona karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Tayin edilen elementin cinsine, seçilen spektral çizgiye, tayin işlemindeki fiziksel ve kimyasal bileşenlere bağlıdır.

Kesinlik; ölçümlerin tekrarlanabilirliği anlamına gelir. Tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların benzerliğini ya da yakınlığını gösterir. Tekrarlanan veri dizisinin kesinliğini belirtmek için standart sapma, varyans ve varyasyon katsayısı kavramları kullanılır. Bu kavramlar ortalamadan sapmanın bir fonksiyonudur.

Doğruluk; ölçümlerin gerçek değere ya da kabul edilen değere yakınlığını simgeler. Doğruluk, bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı tespit eder. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı belirtir. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata ifadeleri ile belirtilir (Yılmaz, 2023).

Gözlenebilme sınırı (LOD); bir analitin, blank (boş) çözeltiden istatistiksel olarak anlamlı şekilde ayırt edilebildiği en düşük derişim seviyesine gözlenebilme sınırı (Limit of Detection, LOD) denir. LOD değerini belirlemek için çeşitli yöntemler mevcuttur. En yaygın ve genel kabul gören tanım, LOD'nin zemin sinyalinin üzerine, o sinyalin standart sapmasının üç katı kadar bir sinyal eklenmesiyle elde edilen derişim olarak ifade edilmesidir.

Çözeltide bulunan bir elementin tayin edilebilen en düşük konsantrasyonu gözlenebilme sınırı kavramıyla ifade edilir. Kör numunenin sinyaline oranla analitik sinyalin büyüklüğü ile ilintilidir.

$$C_L = (1/m).k.s \quad (10)$$

Bu eşitlikte m metodun duyarlılığını, s tanık deney ölçümlerinden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasını, k değeri kesinliğe bağlı olarak %95 veya %99 güvenle 2 ya da 3 değeri alınır. Derişim sinyal büyüklüğünün bir ölçüsüdür. Bu yüzden gözlenebilme sınırı, duyarlılıkla bağlantılıdır. %99.7'lik güven seviyesinde gözlenebilme sınırı (X),

$$X = X_{k\ddot{o}r} + 3 S_{k\ddot{o}r} \quad (11)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlikte $X_{k\ddot{o}r}$; kör yapılan çözeltinin absorbansını, $S_{k\ddot{o}r}$; kör çözeltisinin ölçümlerinin standart sapmasını belirtir (Hasercan Şahinbaş, 2011). Bazı elementlerin farklı enstrümental yöntem kullanılarak elde edilen gözlenebilme sınırları Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8. Bazı elementlerin gözlenebilme sınırları ($\mu\text{g/L}$) (Altundağ, 2007)

Element	Alevli AAS	GFAAS	Alevli AES	ICP-AES	Alevli AFS
As	100	0.02	0.0005	40	100
Ca	1	0.02	0.1	0.02	0.001
Al	30	0.005	5	2	5
Cr	3	0.01	4	0.3	4
Cu	2	0.002	10	0.1	1
Fe	5	0.005	30	0.3	8
Hg	500	0.1	0.0004	1	20
Mg	0.1	0.00002	5	0.05	1
Mn	2	0.0002	5	0.06	2
Mo	30	0.005	100	0.2	60
Na	2	0.0002	0.1	0.2	-
Cd	1	0.0001	800	2	0.01
Pb	10	0.002	100	2	10
Sn	20	0.1	300	30	50
V	20	0.1	10	0.2	70
Zn	2	0.00005	0.0005	2	0.02
Ni	5	0.02	20	0.4	3

Tayin sınırı (Limit of Quantification (LOQ)); bir analiz yönteminin güvenilir şekilde ölçüm yapabildiği en düşük analit derişimi ya da miktarı olarak tanımlanır. LOQ, analitin kantitatif olarak belirlenebildiği sınırdır ve genellikle gözlenebilme sınırının (LOD) 3 katı ya da boş (kör) sinyali ile boş standart sapmasının 10 katının toplamı olarak kabul edilir. Tayin sınırı hesaplaması,

$$X = X_{\text{kör}} + 10 S_{\text{kör}} \quad (12)$$

eşitliği ile yapılır (Altundağ, 2007).



2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Metot

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Deneyleerin farklı aşamalarında kullanılan tüm kimyasal reaktifler (nitrik asit (HNO_3), sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl), demir(III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), mangan(II) klorür tetrahidrat ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve tiyoüre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)) ile girişim çalışmaları için kullanılan tüm tuzlar Sigma-Aldrich (Shanghai, China) ve Merck (Darmstadt, Germany) firmalarından temin edilen analitik saflıkta maddeler olup, ilave bir saflaştırma işlemi uygulanmaksızın doğrudan kullanılmışlardır. Au(III) ve Pd(II) iyonlarına ait standart ve çalışma çözeltilerinin hazırlanmasında, her bir iyon için sırasıyla HCl ve HNO_3 içinde hazırlanmış stok çözeltiler (1000 mg L^{-1}) kullanılmıştır. İstenilen derişimi elde etmek amacıyla bu stok çözeltiler, uygun miktarlarda distile su ile seyreltilmiştir. Deneyleerde kullanılan cam malzemeler bir gece boyunca %5 (h/h) HNO_3 çözeltisi içinde bekletilmiş, ardından önce musluk suyu ile, sonra da distile su ile iyice yıkanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Muz kabuğu biyokömürü (MKB) ve MnFe_2O_4 ile modifiye edilmiş muz kabuğu biyokömürünün (MF-MKB) yüzey morfolojisi ve elementel bileşimi, enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX, ZIESS SIGMA 300) kullanılarak değerlendirilmiştir. Her iki adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizi, PerkinElmer Spectrum Two cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Adsorbanların kristal yapısını incelemek için ise Cu $K\alpha$ ışınımı ($\lambda = 1.5406 \text{ Å}$) kullanılarak, 2θ aralığı $5-80^\circ$ olan X-ışını difraksiyon (XRD) analizi PANalytical X-Pert3 Powder cihazı ile yapılmıştır.

Metal iyonlarının derişimlerini belirlemek için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (Perkin Elmer AAnalyst 400) kullanılmıştır. Işın kaynağı olarak analizi yapılacak metallere özgü oyuk katot lambalar kullanılmış ve belirtilen optimum akımlarda sabit tutulmuştur. FAAS'de yapılan analizler çalışılan elementlerin primer dalga boylarında (Au(III) için 242.80 nm ve Pd(II) için 244.79 nm) gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında oluşabilecek zemin girişimini önlemek amacıyla döteryum lambası kullanılmış.

Elementlerin analizinde ise yanıcı ve yakıcı gaz olarak hava-asetilen karışımı tercih edilmiştir. İstenilen pH'larda çözelti hazırlanması ve çözeltilerin pH değerlerinin belirlenmesi amacıyla, WTW inoLab pH 7110 model masaüstü pH metre, adsorpsiyon deneyleri için Edmund Bühler GmbH model mekanik çalkalayıcı, adsorbanı çözeltilerden ayırmak için MSE Mistral 2000 model santrifüj cihazı, adsorban ve diğer kimyasalların tartımları için KERN ABJ 220- 4NM model analitik terazi ve manyetik karıştırıcı olarak ta IKA RCT Basic model cihazlar kullanılmıştır.

2.1.2. Adsorbanın Hazırlanması

Muz kabuğundan biyokömür elde etmek için, öncelikle etüvde 105°C'de kurutulmuş olan muz kabukları kapaklı bir krozenin içinde kül fırınına yerleştirilmiştir. Daha sonra oksijenin sınırlı olduğu ortamda 500°C sıcaklığa kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat süren piroliz işlemi sonucunda biyokömür (MKB) üretilmiştir.

Muz kabuğundan elde edilen biyokömürün manyetik $MnFe_2O_4$ ile modifikasyonu için Fe(III) ve Mn(II) iyonlarının mol oranları 2:1 olacak şekilde $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ tuzlarından tartılarak 5.0 g muz kabuğundan elde edilen biyokömür ile karıştırılmıştır. Bu karışım üzerine 250 mL saf su ilave edilerek ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda sıcaklık 35-40°C olacak şekilde yarım saat boyunca karıştırılmıştır. Isıtılan karışım ultrasonik banyoda 80°C'de 2 saat boyunca ısıtmaya devam edilmiştir. Daha sonra 3 M 100 mL NaOH çözeltisi hazırlanarak 80°C'ye ısıtılmıştır. Bu çözeltilerden damla damla ultrasonik banyodaki karışıma pH 10-11 olacak şekilde eklenmiş ve 30 dakika boyunca 80°C'de ısıtmaya devam edilmiştir. Süspansiyon halindeki çözelti ısıtma sonrası oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Oluşan çökelekler cam krozedden süzülerek sulu fazdan ayrılmış ve pH nötrale yaklaşınca kadar saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen manyetik adsorban (MF-MKB), yıkama işleminden sonra etüvde 105°C'de 6 saat boyunca kurutulmaya bırakılmıştır. Daha sonra porselen havanda toz haline getirilerek plastik şişelerde muhafaza edilmiştir (Lai vd., 2019).

2.1.3. Model Çalışma

$MnFe_2O_4$ ile modifiye edilmiş muz kabuğu biyokömürünün adsorban olarak kullanılmasıyla Au(III) ve Pd(II) iyonlarının SPE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesi

için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. SPE deneyleri batch (kesikli) yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte, 25.0 µg Au(III) ve 25.0 µg Pd(II) iyonları ile 25 mg adsorban içeren 10 mL'lik sulu çözeltiler santrifüj tüplerine alınmıştır. Çözeltilerin pH değerleri, seyreltik HCl ve NaOH kullanılarak 7.0'a ayarlanmıştır. Hazırlanan karışımlar, mekanik çalkalayıcıda 90 dakika süreyle çalkalandıktan sonra, 3000 dev/dk hızda 5 dakika santrifüj edilmiş ya da dışarıdan manyetik alan uygulanarak analit iyonlarını adsorplayan MF-MKB tüpün dibine çöktürülmüştür. Üstteki sulu faz dekantasyon yapılarak atılmıştır. Au(III) ve Pd(II) iyonlarının desorpsiyonu için, tüpün dibinde toplanan adsorban, 5.0 mL hacmindeki %4.0 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl çözeltisi ile 15 dakika süreyle muamele edilmiştir. Bu işlemin ardından, karışım tekrar aynı şartlarda santrifüj edilmiştir. Sulu faza geçen Au(III) ve Pd(II) iyonlarının derişimi FAAS ile analiz edilerek belirlenmiştir.

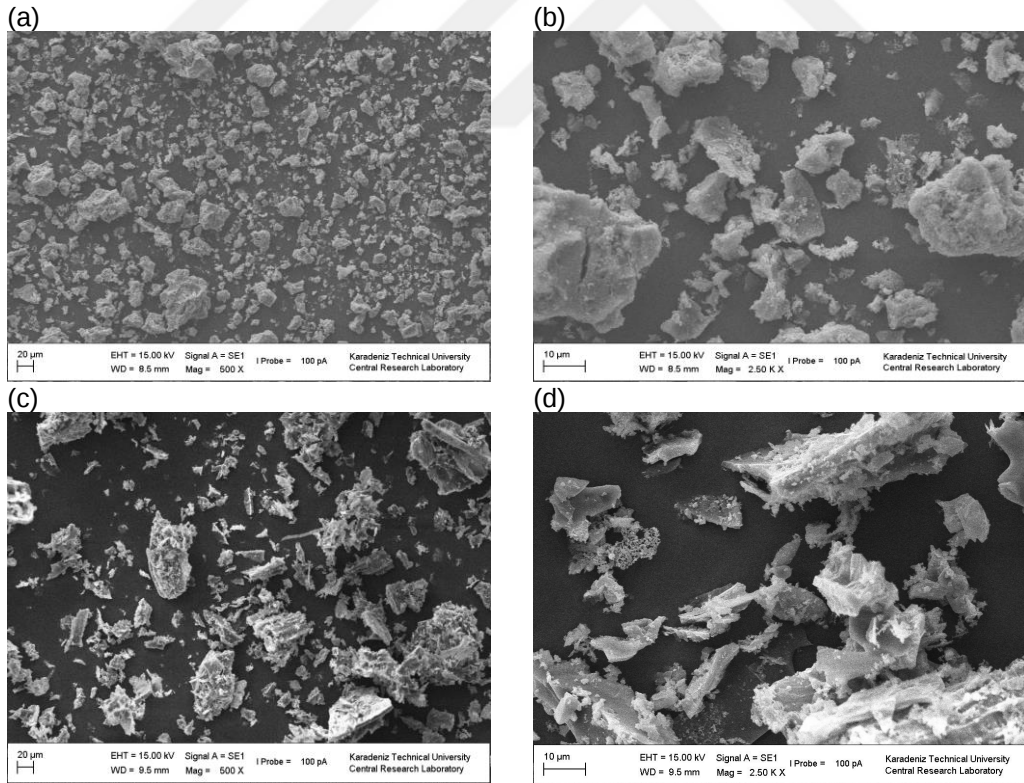
Au(III) ve Pd(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için çeşitli deneysel parametreler optimize edilmiştir. Bu parametreler arasında çözelti pH'ı, desorpsiyon çözeltisinin türü, derişimi ve hacmi, kullanılan MF-MKB miktarı ile adsorpsiyon ve desorpsiyon için gerekli denge süreleri yer almaktadır. Ayrıca, farklı anyon ve katyonların analit iyonlarının geri kazanımı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yöntemin analitik performans ölçütleri belirlendikten sonra, doğruluğu gerçek numune matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmalarıyla test edilmiş ve geliştirilen yöntem çevresel su numunelerine uygulanmıştır.

Su numuneleri Gümüşhane Organize Sanayi Bölgesine 200 m mesafede bir dereden ve Gümüşhane Harşit deresinden temin edilmiştir. Su numuneleri alındıktan hemen sonra 0.45 µm gözenek boyutuna sahip selüloz nitrat membrandan süzölmüş ve mikrobiyal üremeyi engellemek amacıyla %1 (h/h)'lik HNO₃ içerecek şekilde asitlendirilerek kullanılıncaya kadar polietilen şişelerde saklanmıştır.

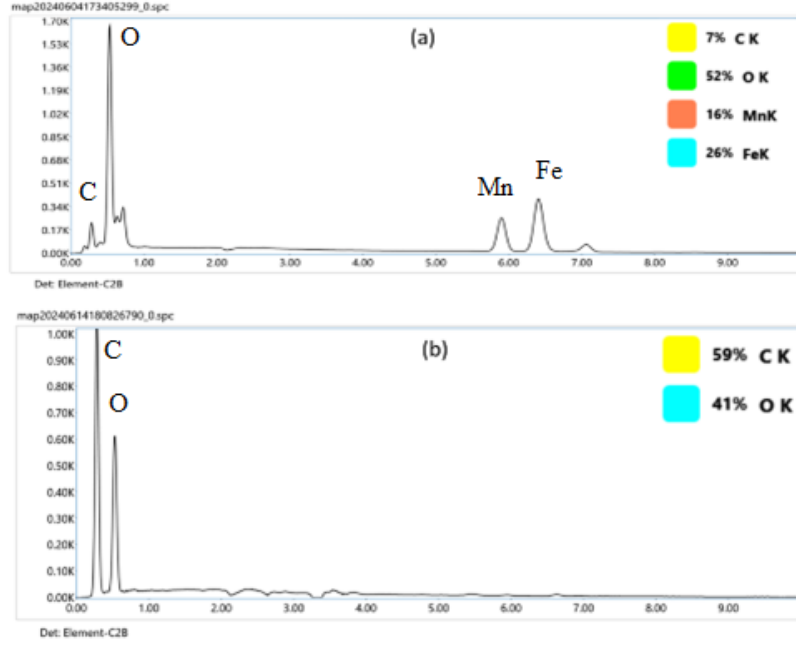
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Adsorbanın Karakterizasyonu

Muz kabuğu biyokömürü (MKB) ve MnFe_2O_4 ile modifiye edilmiş muz kabuğu biyokömürü (MF-MKB); SEM- EDX, XRD ve FTIR yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Adsorbanlara ait SEM görüntüleri incelendiğinde MF-MKB'nin yüzeyinde net olarak gözlenemeyen girinti ve çıkıntıların olmasına rağmen önemsenecek derecede gözenekli yapının oluşmadığı ve var olan gözeneklerin ise modifikasyon sonucunda kaplandığı görülmektedir (Şekil 10). EDX verileri değerlendirildiğinde ise MnFe_2O_4 ile modifikasyon sonucunda manyetik adsorbanın yapısında Mn ve Fe elementlerinin varlığı görülmektedir (Şekil 11).



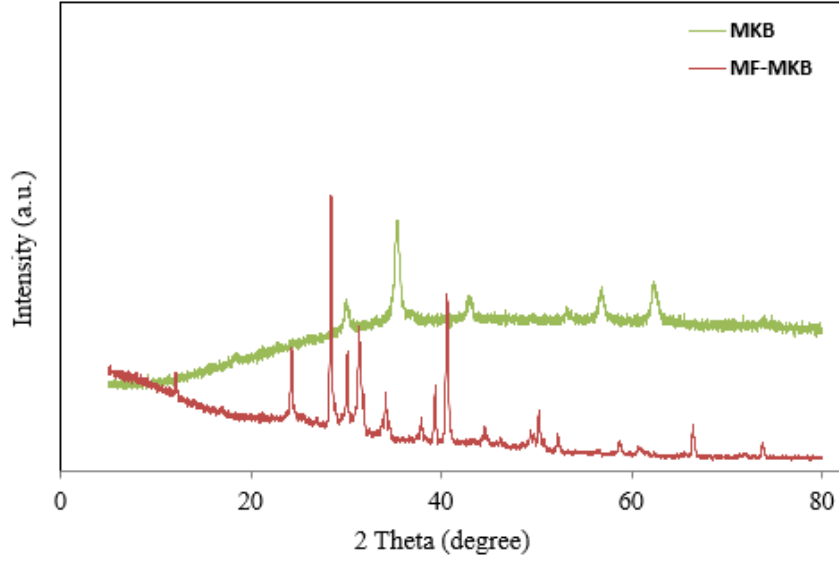
Şekil 10. SEM görüntüleri (a-b) MF-MKB (c-d) MKB



Şekil 11. EDX görüntüleri (a) MF-MKB (b) MKB

MKB ve MnFe_2O_4 ile modifiye edilmiş biyokömür (MF-MKB) adsorbanlarının kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile incelenmiştir. MKB örneğine ait XRD deseninde 30.06° , 35.31° , 42.97° , 56.82° ve 62.35° 2θ değerlerinde gözlenen pikler, kalsit (CaCO_3 ; ICDD PDF 47-1743) ve periklaz (MgO ; ICDD PDF 45-0946) kristal fazlarının varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 12). Bu fazların tespiti, muz kabuğunun doğal olarak içerdiği kalsiyum ve magnezyum elementleri ile uyumludur.

MF-MKB adsorbanına ait XRD deseninde ise, kalsit ve periklaza ait piklerin şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu durum, yüksek pH koşullarında biyokömür yüzeyinde oluşan MnFe_2O_4 kaplamasının altta yer alan fazlardan gelen X-ışını sinyallerini zayıflatmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, 30.15° , 31.35° , 37.90° , 44.43° , 50.31° , 66.42° ve 73.71° 2θ değerlerinde gözlenen karakteristik pikler, spinel yapılı MnFe_2O_4 fazının (ICDD PDF 10-0319) başarıyla sentezlendiğini göstermektedir (Ahmed vd., 2021; Shao vd., 2012). 28.39° ve 34.23° 2θ değerlerinde tespit edilen pikler, hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; ICDD PDF 33-0664) fazına ait olup, bu fazın modifikasyon sürecinde yan ürün olarak oluştuğu değerlendirilmektedir.



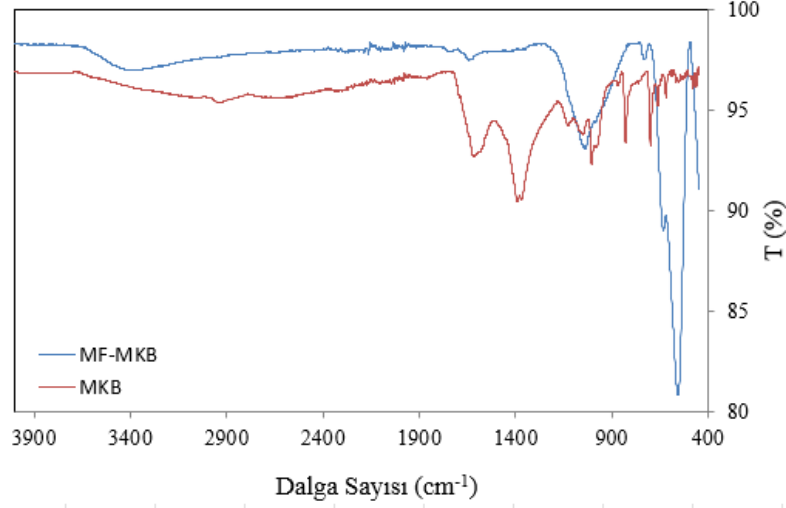
Şekil 12. MKB ve MF-MKB'ye ait XRD spektrumları

Şekil 13'te, MKB ve MF-MKB adsorbanlarına ait FTIR spektrumları gösterilmekte olup, bu spektrumlar adsorban yüzeylerindeki fonksiyonel grupların belirlenmesine yönelik olarak değerlendirilmiştir. MKB ve MF-MKB adsorbanlarına ait FTIR spektrumlarında yaklaşık 3420 cm^{-1} civarında gözlenen geniş pik, hidroksil (-OH) gruplarına ait O-H gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilmiştir. Bu bulgu, literatürde de benzer şekilde $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında bildirilmiştir (Kapoor vd., 2022; Shah vd., 2023).

MKB adsorbanında 2937 cm^{-1} 'de gözlenen pik alifatik C-H bağlarına karşılık gelirken (Islam vd., 2024), 1620 cm^{-1} 'deki pik alifatik veya aromatik C=C gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. 1393 ve 1371 cm^{-1} 'deki pikler karbonat (CO_3^{2-}) türleriyle ilişkilendirilmiştir. 1124 , 1050 ve 1005 cm^{-1} civarındaki pikler ise C-O gerilme titreşimlerine ve alkol/eter gruplarının varlığına işaret etmektedir (Bernardino vd., 2025). Ayrıca $830\text{--}871\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen pikler, aromatik yapılarıdaki C-H dış düzlem bükülme titreşimleriyle; $620\text{--}702\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler ise biyokömürün doğal yapısındaki inorganik bileşenlerden kaynaklanan titreşimlerle ilişkilendirilmektedir (Masto vd., 2013).

MF-MKB adsorbanının FTIR spektrumunda, modifikasyon sonrasında bazı piklerin kaybolduğu ve yeni piklerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Özellikle 1640 cm^{-1} 'de oluşan yeni pik, yüzeydeki karboksil gruplarının (-COOH) Mn^{2+} ve Fe^{3+} iyonları ile koordinasyon yaparak metal-karboksilat türlerini (-COO-M ; M: Mn, Fe) oluşturduğunu düşündürmektedir. 1046 cm^{-1} 'deki pik, muhtemelen C-O-M bağları veya Fe-O-C ara yüzey etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. 732 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik C-H

bağlarının dış düzlem deformasyonlarına, 558 cm^{-1} civarındaki belirgin pik ise MnFe_2O_4 parçacıklarının başarılı şekilde sentezlendiğine ve adsorban yüzeyine etkin biçimde tutunduğuna işaret etmektedir (Chen vd., 2024).



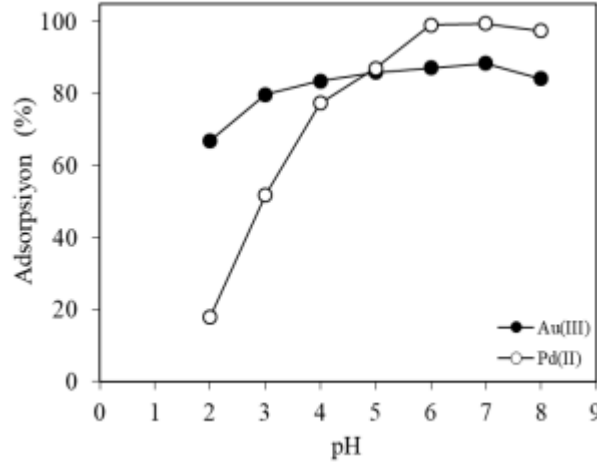
Şekil 13. MKB ve MF-MKB'ye ait FTIR spektrumları

3.2. Geri Kazanım Üzerine Sulu Çözelti pH'sının Etkisi

Adsorpsiyona dayalı SPE çalışmalarında sulu çözelti pH değeri; hem çözelti ortamındaki metal iyonlarının kimyasal türlerini hem de adsorbanın yüzey yükünü etkileyerek adsorpsiyon ve geri kazanım verimini doğrudan etkileyen en kritik parametrelerden biridir. Düşük pH değerlerinde çözelti ortamında fazla miktarda bulunan H_3O^+ iyonları, adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerle rekabete girerek metal iyonlarının bağlanmasını engellerken; daha yüksek pH değerlerinde bu rekabet azalmakta ve metal iyonlarının adsorpsiyonu artmaktadır. Ancak pH'nın fazla yükselmesi durumunda, metal iyonlarının hidroksit formlarına dönüşerek çökmesi ya da çözüldüğü ortamdan uzaklaşması sonucu adsorpsiyon ve geri kazanım verimi azalabilir. Dolayısıyla, optimum pH aralığının belirlenmesi, hem yüzey etkileşimlerinin anlaşılabilmesi hem de geliştirilen sistemin verimliliği açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle geliştirilen SPE yöntemiyle Au(III) ve Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine sulu çözelti pH etkisi, diğer deneysel şartlar sabit tutularak, pH 2.0-8.0 aralığında değerlendirilmiştir.

Elde edilen sonuçlardan sulu çözelti pH değerinin 2.0'dan 7.0'a artırılmasıyla adsorpsiyon verimi Au(III) iyonları için %66.9'dan %88.5' arttığı ve pH 8.0'da %84.2'ye azaldığı, Pd(II) iyonları için %18.0'dan %99.5'e arttığı ve pH 8.0'da %97.4'e azaldığı görülmektedir (Şekil 14). Çözelti pH değeri 2.0 iken, hem Au(III) hem de Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon verimleri düşük seviyelerde kalmıştır. pH'nın artırılmasıyla her iki metal iyonunun adsorpsiyon veriminde önemli artışlar gözlenmiştir. Düşük pH değerlerinde Au(III) iyonları genellikle AuCl_4^- ve Pd(II) iyonları ise PdCl_4^{2-} gibi kararlı anyonik kompleksler halinde bulunur. Ancak bu ortamda çözeltide yüksek miktarda bulunan Cl^- iyonları, pozitif yüklü adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezlere bağlanarak metal komplekslerinin adsorpsiyonunu engellemektedir (Nguyen vd., 2024). pH'nın artmasıyla bu rekabet azalmakta, aktif yüzey bölgeleri açılmakta ve yüzeyin pozitif yükü, çözeltideki AuCl_4^- ve PdCl_4^{2-} gibi anyonik türleri elektrostatik olarak çekerek adsorpsiyon verimini artırmaktadır. Ayrıca artan pH ile birlikte Au(III) iyonları kademeli olarak hidroksilleme yapılarak $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$, $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ ve $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ gibi türlere dönüşürken; Pd(II) iyonları da $\text{PdCl}_3(\text{OH})^-$, $\text{Pd}(\text{OH})_3^-$ ve $\text{Pd}(\text{OH})_4^{2-}$ gibi karışık hidroksit-klorür komplekslerine dönüşebilir (Tang vd., 2022; Lu vd., 2025). Bu türler, pH 6.0–7.0 aralığında çözeltide kararlı kalmakta ve adsorban yüzeyine elektrostatik olarak bağlanabilmektedir. Ancak pH'nın daha da yükselmesi durumunda metal hidroksitlerinin ($\text{Au}(\text{OH})_3$ ve $\text{Pd}(\text{OH})_2$) çökme eğilimi artarak çözeltideki aktif metal türlerinin azalmasına ve buna bağlı olarak adsorpsiyon veriminin ve dolayısıyla geri kazanım veriminin azalmasına neden olabilmektedir. Sonuç olarak, hem Au(III) hem de Pd(II) iyonlarının eş zamanlı kantitatif geri kazanımı için geliştirilen yöntem için optimum pH 7.0 olarak belirlenmiştir.

Literatürde, Au(III) ve Pd(II) iyonlarının seçici adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda pH'nın kritik bir parametre olduğu sıklıkla vurgulanmaktadır. Örneğin, Dong ve ark. (2025) tarafından geliştirilen silsesquioxane-kitosan aerogeller ile Au(III) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 6.0'da elde edilmiştir (Dong vd., 2023). Benzer şekilde, Nguyen ve ark. (2024) çalışmalarında sıfır değerlikli demir ile modifiye edilmiş hindistancevizi biyokömürü kullanılarak, pH 1.0–7.0 aralığında sabit ve yüksek düzeyde Au(III) giderimi raporlamıştır (Nguyen vd., 2024). Tang ve ark. (2022) ise metal-organik yapıdaki MOF-AFH adsorbanı ile hem Au(III) hem de Pd(II) iyonlarının pH 6.0 civarında yüksek verimle adsorbe edildiğini göstermiştir (Tang vd., 2022). Bu çalışmalarla uyumlu olarak, mevcut çalışmada da MF-MKB'nin pH 6.0–7.0 aralığında her iki metal iyonu için yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği bulunmuştur.



Şekil 14. Au(III) ve Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine sulu çözelti pH değerinin etkisi (Adsorban miktarı: 2.5 g.L⁻¹, adsorpsiyon denge süresi: 90 dakika)

3.3. Desorpsiyon Çözeltisinin Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi

SPE çalışmalarında adsorpsiyon aşamasından sonra adsorban yüzeyine tutunan metal iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişimi oldukça önemlidir. Bu amaçla kullanılan HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ gibi asidik çözeltiler, metal iyonlarının adsorban yüzeyinden H₃O⁺ iyonlarıyla yer değiştirme yoluyla desorpsiyonunu sağlarken; tiyoüre ve EDTA gibi kompleksleştirici ajanlar ise adsorbe edilen metal iyonları ile kompleks oluşturarak geri kazanımı kolaylaştırırlar (Manousi vd., 2019). Desorpsiyon çözeltisinin derişimi ise desorpsiyon etkinliğini doğrudan etkilemekte olup, düşük derişimler yetersiz geri kazanıma yol açarken, yüksek derişimler adsorbanın yapısına zarar vermektedir. Bu nedenle uygun desorpsiyon çözeltisi türünün ve optimum derişiminin belirlenmesi hem desorpsiyon verimi hem de adsorbanın yeniden kullanılabilirliği açısından oldukça önemlidir.

Çalışma kapsamında farklı derişimlerde HCl çözeltileri ve farklı derişimlerde HCl çözeltisinde hazırlanmış tiyoüre derişiminin Au(III) ve Pd(II) iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Desorpsiyon verimlerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi sonucunda, %4.0 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl çözeltisi hem Pd(II) (%98.9 ± 2.2) hem de Au(III) (%92.0 ± 3.6) iyonları için en yüksek geri kazanım oranlarını sağlamıştır. HCl çözeltisinin artan derişimi tek başına Pd(II) için yüksek geri kazanım imkanı sunmuş olsa da, Au(III) için bu çözelti yetersiz kalmıştır (%55.4). Bununla birlikte, düşük derişimlerde (%0.1–1.0) tiyoüre ilavesi Au(III) geri kazanımında artış sağlamış olsa da, bu derişimlerde maksimum verim elde edilememiştir (Tablo 9). Au(III) iyonlarının

adsorban yüzeyinden seçici ve verimli bir şekilde geri kazanılması için tiyoüre, $-C=S$ (kükürt) ve $-NH_2$ (amino) grupları aracılığıyla güçlü kompleksler oluşturma kapasitesi sayesinde ideal bir desorpsiyon çözeltisi sunar (Lin ve Lien, 2013). Bu nedenle uygun derişimde (%4.0) tiyoüre kullanımı hem Pd(II) hem de Au(III) için geri kazanımı maksimize etmiş ve desorpsiyon aşaması için en uygun çözeltinin %4.0 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde, Amberlite XAD-16–Aliquat 336 sorbenti kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada da, klorür çözeltilerinden adsorplanan Au(III), Pt(IV), Pd(II) ve Rh(III) iyonlarının desorpsiyonu için 0.1 M tiyoüre ve 0.1 M HCl içeren çözelti etkili bulunmuş ve kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir (Zinkowska vd., 2024).

Tablo 9. Desorpsiyon çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 2.5 g.L^{-1} , desorpsiyon çözeltisi hacmi: 5.0 mL, adsorpsiyon denge süresi: 90 dakika, desorpsiyon denge süresi: 15 dakika)

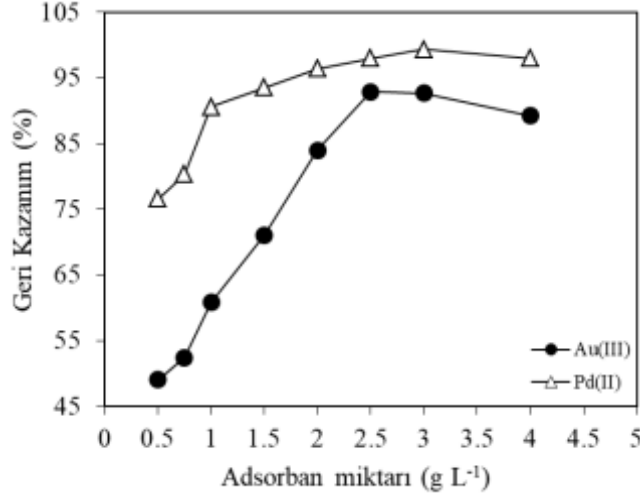
Desorpsiyon Çözeltisi	Geri Kazanım (%)	
	Pd(II)	Au(III)
0.01 M HCl	81.1 ± 3.5	1.6 ± 0.1
0.05 M HCl	86.9 ± 0.9	5.6 ± 2.0
0.1 M HCl	93.4 ± 2.4	21.3 ± 2.0
0.5 M HCl	95.9 ± 1.7	43.7 ± 3.6
1.0 M HCl	98.8 ± 2.0	55.4 ± 3.3
%0.1 (a/h) tiyoüre içeren 0.01 M HCl	94.8 ± 3.6	61.7 ± 2.4
%0.1 (a/h) tiyoüre içeren 0.05 M HCl	93.2 ± 1.4	69.0 ± 2.1
%0.1 (a/h) tiyoüre içeren 0.1 M HCl	91.2 ± 4.6	63.3 ± 3.8
%0.1 (a/h) tiyoüre içeren 0.5 M HCl	90.4 ± 0.9	53.4 ± 3.0
%0.1 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl	86.7 ± 1.3	45.8 ± 1.9
%0.5 (a/h) tiyoüre içeren 0.01 M HCl	97.9 ± 0.8	70.8 ± 2.7
%0.5 (a/h) tiyoüre içeren 0.05 M HCl	94.8 ± 2.7	69.9 ± 2.5
%0.5 (a/h) tiyoüre içeren 0.1 M HCl	96.1 ± 1.4	63.9 ± 0.5
%0.5 (a/h) tiyoüre içeren 0.5 M HCl	96.8 ± 0.8	64.7 ± 0.9
%0.5 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl	91.2 ± 3.9	59.1 ± 3.4
%1.0 (a/h) tiyoüre içeren 0.01 M HCl	94.6 ± 1.1	69.9 ± 4.2
%1.0 (a/h) tiyoüre içeren 0.05 M HCl	95.1 ± 1.9	71.9 ± 4.6
%1.0 (a/h) tiyoüre içeren 0.1 M HCl	93.2 ± 3.0	68.2 ± 1.1
%1.0 (a/h) tiyoüre içeren 0.5 M HCl	93.1 ± 2.8	66.0 ± 2.8
%1.0 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl	92.6 ± 1.4	65.8 ± 1.9
%2.0 (a/h) tiyoüre içeren 0.5 M HCl	101.1 ± 4.1	89.1 ± 2.2
%2.0 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl	99.7 ± 1.4	89.3 ± 1.9
%4.0 (a/h) tiyoüre içeren 0.5 M HCl	97.1 ± 0.6	90.4 ± 2.5
%4.0 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl	98.9 ± 2.2	92.0 ± 3.6

Eluent olarak belirlenen %4.0 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl çözeltisinin hacminin analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi 2.5-10.0 mL hacim aralığında test edilmiştir. Eluent hacmi 2.5 mL'den 5.0 mL'ye artırıldığında geri kazanım değerinin her iki analit iyonu için de kantitatif olduğu ve daha fazla eluent hacminde önemli bir değişiklik olmadığı görülmüş olup, SPE deneyleri boyunca eluent hacmi 5.0 mL olarak belirlenmiştir.

3.4. Adsorban Miktarının Analit İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Etkisi

SPE çalışmalarında adsorban miktarı, analit iyonlarının verimli bir şekilde adsorbe edilmesi ve geri kazanılması için önemli parametrelerden biridir. Düşük miktarda adsorban kullanımı, aktif bağlanma bölgelerinin yetersiz kalmasına ve dolayısıyla analitlerin tam olarak adsorplanmamasına yol açmaktadır. Bu durum ise geri kazanım veriminin azalmasına neden olur. Diğer taraftan optimum olarak belirlenen adsorban miktarından daha fazla miktarda adsorbanın çözelti ortamına ilave edilmesi, adsorbanın topaklanmasına veya desorpsiyon çözeltisinin yetersiz kalmasına neden olarak geri kazanım veriminde yine azalmalara neden olmaktadır.

Au(III) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine MF-MKB miktarının etkisi, 0.5-4.0 g L⁻¹ adsorban miktarı aralığında değerlendirilmiştir. Adsorban miktarı 0.5 g L⁻¹'den 2.5 g L⁻¹'e artırıldığında Au(III) iyonlarının geri kazanımı %49.0'dan %92.9'a, Pd(II) iyonlarının geri kazanımının ise %76.6'dan %98.0'a arttığı görülmektedir (Şekil 15). Adsorban miktarının artırılması Au(III) ve Pd(II) iyonlarının tutunması için adsorpsiyon bölgelerindeki artışa neden olmuş ve bu artışa paralel olarak da analit iyonlarının ekstraksiyon verimi artmıştır. Ancak daha fazla adsorban artışı ile eluentin Au(III) iyonlarını desorbe etme etkinliği azaldığından Au(III) için geri kazanım değerleri azalmıştır. Bu nedenle hem Au(III) hem de Pd(II) iyonlarının eş zamanlı ekstraksiyonu için optimum MF-MKB miktarı 2.5 g.L⁻¹ olarak tercih edilmiştir.



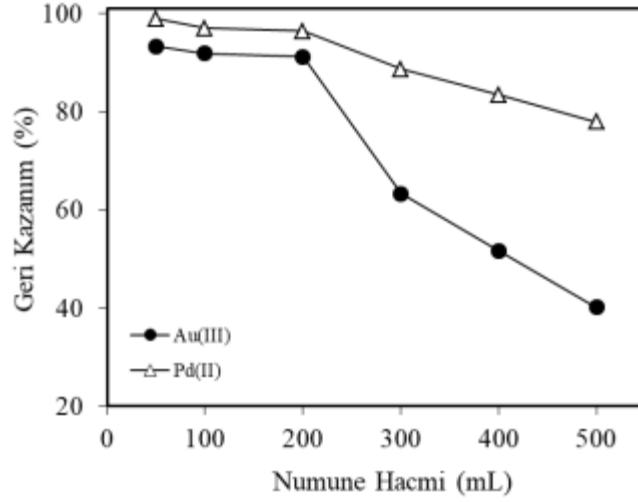
Şekil 15. MF-MKB miktarının analit iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: %4.0 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl çözeltisi ve 5.0 mL, adsorpsiyon denge süresi: 90 dakika, desorpsiyon denge süresi: 15 dakika, pH:7.0)

3.5. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi

Gerçek örneklerde çok düşük derişimlerde bulunan Au(III) ve Pd(II) iyonlarının güvenilir ve hassas şekilde tayini için, uygulanacak yöntemin optimum numune hacminin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Daha yüksek numune hacimleri, daha yüksek zenginleştirme katsayısına imkan sunarak çevresel örneklerde eser seviyelerdeki iyonların tespitini kolaylaştırır.

Au(III) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımı, 25.0 µg Au(III) ve 25.0 µg Pd(II) ve 30,0 mg MF-MKB içeren çözeltiler kullanılarak 50 ile 500 mL arasındaki numune hacimleri için değerlendirilmiştir. Küçük hacimlerde (50 mL'ye kadar) adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri polietilen santrifüj tüplerinde yapılmış ve işlem sonrası MF-MKB, santrifüj yöntemiyle çözeltiden ayrıştırılmıştır. Daha büyük hacimlerde ise adsorpsiyon manyetik karıştırıcıda uygun büyüklükteki beherlerde optimum süre boyunca gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun ardından, 0.45 µm gözenekli selüloz nitrat membran kullanılarak süzme işlemi yapılmış ve Au(III) ve Pd(II) iyonlarını adsorplamış MF-MKB, desorpsiyon için polietilen tüplerde 5 mL %4.0 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl çözeltisi ile muamele edilmiştir. Bu aşamadan sonra adsorban santrifüj ile çözeltilerden uzaklaştırılmıştır. Elde edilen veriler, 50 ile 200 mL numune hacimleri arasında Au(III) ve Pd(II) geri kazanımının verimli olduğunu göstermektedir. Ancak numune hacmi 200 mL'den 500 mL'ye

çıkarıldığında geri kazanım oranı Au(III) iyonları için %91.2'den %40.2'ye ve Pd(II) iyonları için %96.5'ten %78.0'a düşüş göstermiştir (Şekil 16). Bu sonuçlar doğrultusunda, geliştirilen SPE yönteminde Au(III) ve Pd(II) iyonlarının etkili şekilde ayrılması ve zenginleştirilmesi için optimum numune hacmi 200 mL olarak belirlenmiş olup, 5.0 mL eluent kullanıldığında zenginleştirme faktörü 40 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 16. Analit iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 5.0 mL %4.0 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl çözeltisi, pH:7.0)

3.6. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Verimi Üzerine Denge Süresinin Etkisi

Adsorpsiyona dayalı SPE çalışmalarında adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı zamanı ifade eden denge süresi, geliştirilen yöntemin verimliliğini değerlendirmek açısından önemli bir parametredir. Adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimin kinetiğinin anlaşılabilmesi için optimum denge süresinin belirlenmesi ile aynı zamanda işlem süresi ve enerji kullanımı da optimize edilmektedir. Yeterli denge süresi uygulanmadığı durumlarda adsorpsiyon süreci tamamlanmadığından metal iyonlarının geri kazanım değerleri de düşük olur.

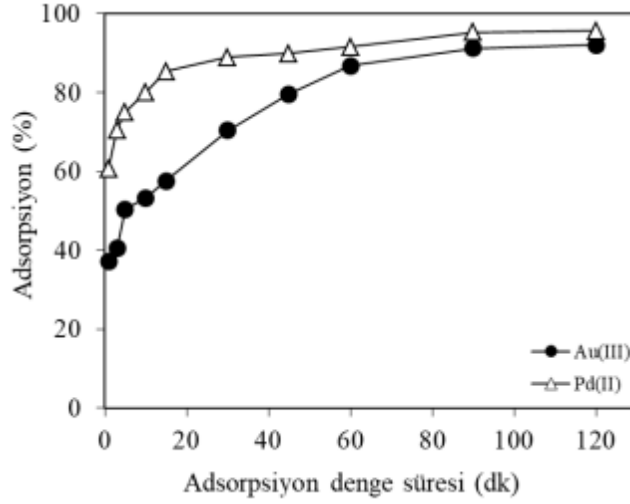
Değerli metallerin MF-MKB üzerine adsorpsiyonunda optimum denge süresinin belirlenebilmesi amacıyla, 2.5 mg.L⁻¹ derişimindeki metal iyonları, 2.5 g.L⁻¹ derişiminde hazırlanan MF-MKB süspansiyonları ile 1-120 dakika zaman aralığında değişen denge

sürelerinde muamele edilmiştir. Belirtilen sürelerde çalkalama işlemi tamamlandıktan sonra, adsorban ve çözeltinin birbirinden ayrılması santrifüjleme yoluyla gerçekleştirilmiş ve çözeltide adsorplanmadan kalan değer metal iyonlarının derişimleri FAAS ile analiz edilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirilerek farklı sürelerde adsorplanan metal iyonlarının yüzde giderim değerleri hesaplanmıştır.

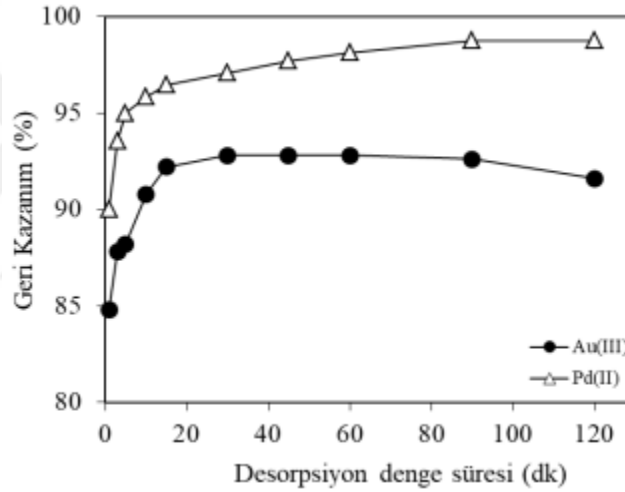
Zamana bağlı olarak Au(III) ve Pd(II) iyonlarının MF-MKB yüzeyine adsorpsiyon eğilimleri incelendiğinde, sürecin üç aşamada gerçekleştiği gözlemlenmiştir. İlk aşamada (1–30 dakika), MF-MKB yüzeyindeki aktif bölgelerin büyük oranda boş olması nedeniyle iyonlar hızla tutunmuş ve bu sürede adsorpsiyon verimi Au(III) için %70.3, Pd(II) için ise %88.8 olarak belirlenmiştir. Takip eden orta aşamada (30–60 dakika), adsorpsiyon hızında azalma gözlenmiş olup, iyonların MF-MKB'nin gözenekli yapısına doğru difüzyonu baskın hale gelmiştir (Abatan vd., 2020). Son aşamada (60–120 dakika) ise adsorpsiyon yüzeylerinin doygunluğa yaklaşması nedeniyle adsorpsiyon hızında kayda değer bir değişiklik olmamıştır (Şekil 17). Bu bulgular doğrultusunda, her iki değerli metal iyonu için de dengeye ulaşılması açısından en uygun süre 90 dakika olarak belirlenmiş ve bu süre yöntem için optimum denge süresi olarak kabul edilmiştir.

Değerli metallerin MF-MKB yüzeyinden desorpsiyonu için gerekli temas süresi, 1-120 dakika zaman aralığında incelenmiştir. Bu amaçla, pH'sı 7.0 olarak ayarlanmış ve 25.0 µg derişiminde metal iyonları içeren çözelti, 2.5 g.L⁻¹ derişiminde MF-MKB süspansiyonu ile 90 dakika süreyle muamele edilmiştir. Adsorpsiyonun ardından, MF-MKB santrifüjleme ile ortamdan ayrılmış ve desorpsiyon işlemi için 5.0 mL hacminde %4.0 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl çözeltisiyle çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Belirlenen her temas süresinin ardından, MF-MKB santrifüj ile çözeltiden ayrılarak desorpsiyon çözeltilerindeki Au(III) ve Pd(II) derişimleri FAAS ile belirlenmiştir.

Yapılan analizler sonucunda, 15 dakikalık desorpsiyon süresi sonunda Au(III) ve Pd(II) iyonları için geri kazanım oranları sırasıyla %92.2 ve %96.5 olarak belirlenmiştir (Şekil 18). Ayrıca, 15 dakikadan 120 dakikaya kadar olan tüm sürelerde her iki metal iyonu için %90'ın üzerinde geri kazanım sağlandığı gözlemlenmiştir. Bu bulgular doğrultusunda, sonraki çalışmalar için 15 dakika desorpsiyon süresi yeterli kabul edilerek optimum temas süresi olarak seçilmiştir.



Şekil 17. Analit iyonlarının adsorpsiyonu üzerine denge süresinin etkisi (MF-MKB miktarı: 2.5 g.L^{-1} , pH:7.0)



Şekil 18. Desorpsiyon denge süresinin analit iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: $5.0 \text{ mL } \%4.0 \text{ (a/h) tiyoüre}$ içeren 1.0 M HCl çözeltisi, pH:7.0)

3.6.1. Adsorpsiyon Kinetiği

Au(III) ve Pd(II) iyonlarının MF-MKB üzerindeki adsorpsiyon hızını değerlendirmek amacıyla, denge deneylerinden elde edilen veriler üç farklı kinetik modele uyarlanmıştır: yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modeli.

Birinci dereceden kinetik model, genellikle adsorpsiyonun dengeye ulaşmadan önceki başlangıç aşamalarını tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu modele ait doğrusal hız denklemi Eşitlik 13 ile verilmekte olup, hesaplamalar Lagergren'in 1898 yılında geliştirdiği model temel alınarak yapılmıştır (Lagergren, 1898).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (13)$$

Burada q_e (mg.g^{-1}), denge durumunda adsorplanan değerli metal miktarını; q_t (mg.g^{-1}) ise herhangi bir t anında MF-MKB üzerinde adsorplanan metal miktarını ifade eder. k_1 (min^{-1}), birinci dereceden kinetik modele ait hız sabitidir. Bu modelin uygulanmasında, $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizilerek doğrusal bir ilişki elde edilir; bu grafikteki doğrunun eğiminden k_1 ve kesim noktasından q_e parametreleri belirlenebilir.

Adsorpsiyon sürecinin kimyasal etkileşimlerin baskın olduğu bir kemisorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiğini varsayan ikinci dereceden kinetik modelin doğrusal formu, Eşitlik 14 ile ifade edilmektedir (Ho ve McKay, 1998). Bu model, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerle analit iyonları arasında elektron alışverişi veya paylaşımı gibi kimyasal bağlanmaların söz konusu olduğu durumlarda geçerlidir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (14)$$

Bu modelde k_2 ($\text{g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) ikinci dereceden kinetik modele ait hız sabitidir. t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiği doğrusal bir ilişki göstermektedir. Bu grafiğin eğimi $1/q_e$, ordinatı kestiği nokta ise $1/(k_2 q_e^2)$ olarak ifade edilir. Bu doğrusal ilişkiden yararlanılarak, eğim ve kesim noktası kullanılarak q_e ve k_2 değerleri hesaplanabilmektedir.

Tanecik içi difüzyon modeli (Eşitlik 15), adsorpsiyon mekanizmasını daha detaylı bir şekilde değerlendirebilmek amacıyla uygulanmaktadır (Weber Jr ve Morris, 1963). Bu model, özellikle adsorpsiyon sürecinde iyonların adsorbanın gözeneklerine difüzyonunu açıklamak için kullanılır.

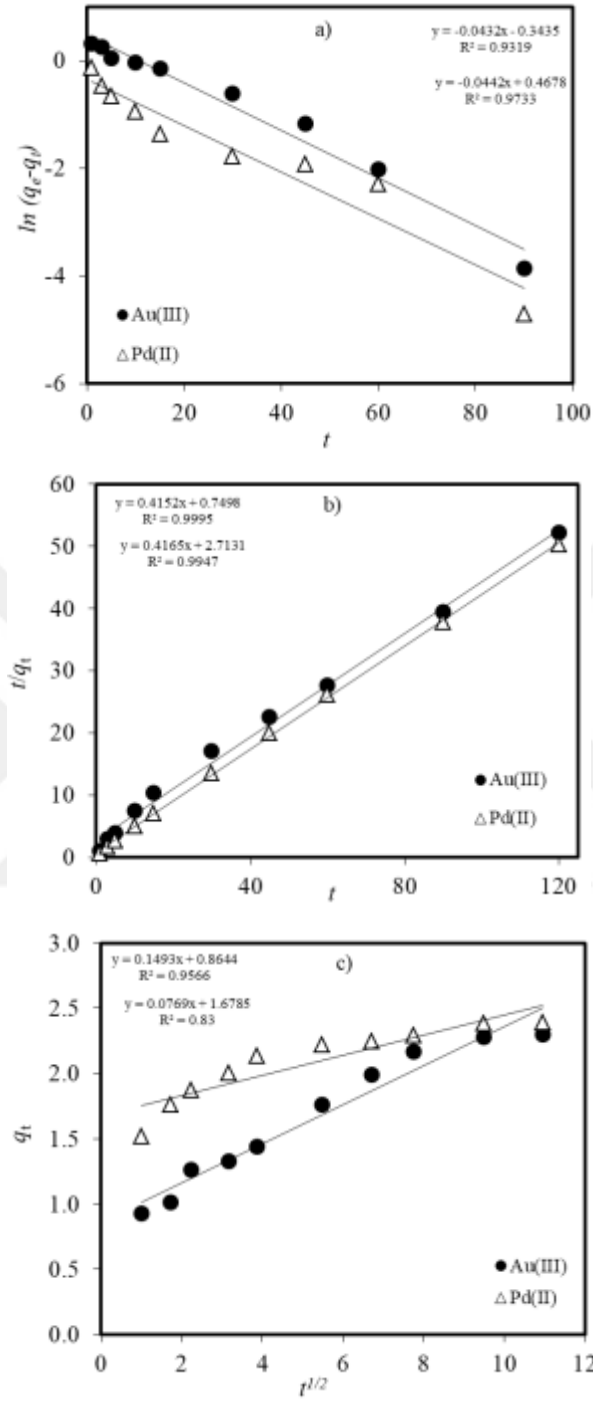
$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (15)$$

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

Birinci ve ikinci dereceden kinetik modellere ait parametreler, sırasıyla $\ln (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizildiği grafik (Şekil 19(a)) ve t/q_t 'nin t 'ye karşı çizildiği grafik (Şekil 19(b)) üzerinden hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 10'da sunulmuştur. Au(III) ve Pd(II) iyonlarının MF-MKB üzerindeki adsorpsiyon hızını en iyi şekilde tanımlayan modeli belirlemek amacıyla, her iki kinetik modelin uygulanması sonucu elde edilen teorik q_e (hes) değerleri ile deneysel q_e (den) değerleri karşılaştırılmış; ayrıca korelasyon katsayıları (R^2) dikkate alınmıştır.

Her iki değerli metal iyonu için de birinci dereceden kinetik modelden elde edilen korelasyon katsayılarının 0.90'ın üzerinde olmasına rağmen, hesaplanan q_e değerlerinin deneysel değerlerle uyuşmadığı gözlemlenmiştir. Buna karşın, ikinci dereceden kinetik model için oldukça yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 = 0.99$) elde edilmiş ve teorik q_e değerleri, deneysel değerlere büyük oranda yakın çıkmıştır. Bu bulgular doğrultusunda, Au(III) ve Pd(II) iyonlarının MF-MKB üzerine adsorpsiyon kinetiğinin açıklanmasında ikinci dereceden kinetik modelin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Tanecik içi difüzyon modeline göre, q_t değerlerinin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizildiği grafik (Şekil 19(c)) incelendiğinde, farklı eğimlere sahip üç doğrusal bölge gözlemlenmiştir. Bu durum, değerli metal iyonlarının MF-MKB üzerine adsorpsiyon sürecinin üç aşamada gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. İlk aşamada, film difüzyonu etkili olup, Au(III) ve Pd(II) iyonları MF-MKB'nin dış yüzeyine hızla tutunmaktadır. İkinci aşamada, iyonlar MF-MKB'nin gözenekli yapısına difüze olmakta ve tanecik içi difüzyon gerçekleşmektedir. Üçüncü ve son aşama ise sistemin dengeye ulaştığı kısımdır; bu aşama oldukça yavaş ilerlediğinden ve aktif bölgelerin büyük ölçüde doygunluğa ulaşmasından dolayı adsorpsiyon miktarı ihmal edilebilir düzeydedir. Tanecik içi difüzyon ve film difüzyonu aşamalarına ait hız sabitleri karşılaştırıldığında, her iki analit iyonu için tanecik içi difüzyona ait hız sabitlerinin ($k_{id,2}$) daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinde tanecik içi difüzyonun sınırlayıcı basamak olduğunu göstermektedir. Ancak, tanecik içi difüzyonun tek başına kontrol edici mekanizma olabilmesi için grafiğin orijinden geçmesi, yani C sabitinin sıfır olması gerekmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda, C sabiti Au(III) ve Pd(II) için sırasıyla 0.864 ve 1.68 olarak bulunmuştur (Tablo 10). Bu sonuçlar, değerli metal iyonlarının MF-MKB üzerine adsorpsiyonunda yalnızca tanecik içi difüzyonun değil, aynı zamanda film difüzyonunun da etkili olduğunu göstermektedir (Ozdes ve Duran, 2021).



Şekil 19 a) Birinci mertebeden kinetik model b) İkinci mertebeden kinetik model
 c) Parçacık içi difüzyon modeli

Tablo 10. Kinetik model parametreleri

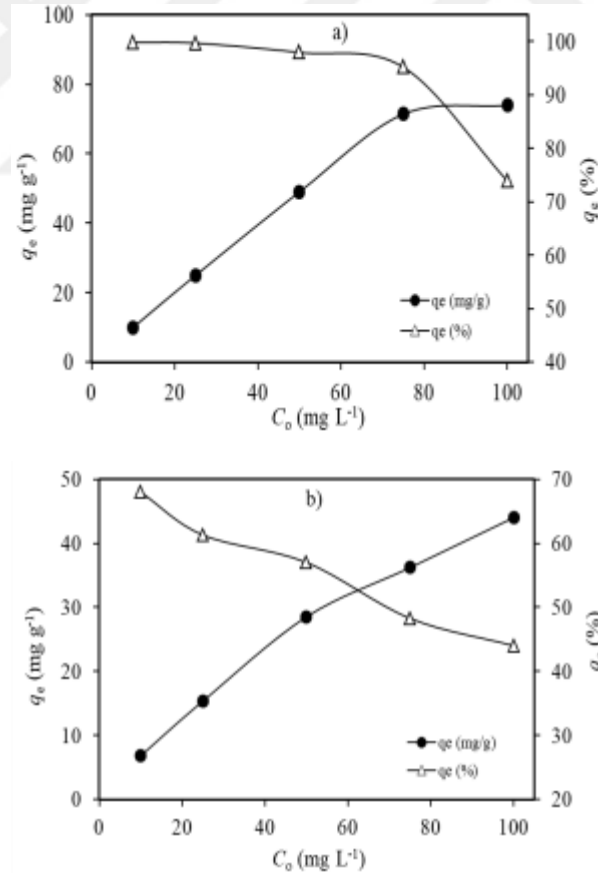
	Adsorbat	
	Au(III)	Pd(II)
$q_{e \text{ den}} (\text{mg.g}^{-1})$	2.30	2.39
Birinci mertebeden kinetik model		
$k_1 (\text{dk}^{-1})$	0.044	0.043
$q_{e \text{ hes}} (\text{mg.g}^{-1})$	1.60	0.71
R^2	0.9733	0.9319
İkinci mertebeden kinetik model		
$k_2 (\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1})$	0.064	0.230
$q_{e \text{ hes}} (\text{mg.g}^{-1})$	2.40	2.41
R^2	0.9947	0.9995
Parçacık içi difüzyon modeli		
$k_{id,1} (\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-1/2})$	0.184	0.203
R^2	0.9843	0.9631
$k_{id,2} (\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-1/2})$	0.04	0.03
R^2	0.8968	0.9495
C	0.864	1.68

3.7. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi

Au(III) ve Pd(II) iyonlarının MF-MKB üzerine adsorpsiyon verimine başlangıç metal derişiminin etkisi, 10-100 mg L⁻¹ derişim aralığında yapılan çalışmalarla değerlendirilmiştir. Bu amaçla, pH'sı 7.0'a ayarlanmış farklı derişimlerdeki Au(III) ve Pd(II) çözeltileri, her biri 10 mg MF-MKB içeren santrifüj tüplerine ayrı ayrı eklenmiş ve sistemler dengeye ulaşana kadar çalkalanmıştır. Ardından, karışımlar santrifüjlenmiş ve çözelti fazında adsorbe edilmemiş metal iyonlarının derişimleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, başlangıç metal derişimlerine karşılık gelen adsorpsiyon yüzdeleri (%) ve birim MF-MKB

başına tutunan metal miktarları (q_e) hesaplanarak grafiksel olarak sunulmuştur (Şekil 20(a) ve (b)).

Deneylerde MF-MKB miktarı sabit tutulduğunda, başlangıç Au(III) derişiminin 10 mg L⁻¹'den 100 mg L⁻¹'ye artırılmasıyla adsorplanan miktarın 6.80 mg g⁻¹'den 44.0 mg g⁻¹'ye, Pd(II) için ise 9.99 mg g⁻¹'den 73.9 mg g⁻¹'ye arttığı görülmüştür. Bu artış, artan metal derişiminin adsorpsiyon sürecinde konsantrasyon gradyanı oluşturarak adsorpsiyonu teşvik eden bir itici kuvvet yaratmasına bağlanabilir. Ancak aynı koşullarda, yani adsorban miktarı değiştirilmeden yapılan çalışmalarda, başlangıç metal derişimindeki artışın adsorpsiyon yüzdesini azalttığı dikkat çekmektedir. Şöyle ki; Au(III) için adsorpsiyon yüzdesi %68.0'den %44.0'a, Pd(II) için ise %99.9'dan %73.9'a azalmıştır. Bu azalma, artan metal iyonu miktarının MF-MKB üzerindeki aktif yüzey bölgelerini hızla doyurma eğiliminde olmasıyla açıklanabilir. Bu durum, adsorban yüzeyinin sınırlı bağlanma kapasitesine sahip olması nedeniyle daha yüksek derişimlerde adsorpsiyon yüzdesinin azalmasına yol açmaktadır (Wang vd., 2018).



Şekil 20. Analit iyonlarının adsorpsiyonu üzerine başlangıç a) Pd(II) b) Au(III) derişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 1.0 g L⁻¹, denge süresi: 90 dakika, pH:7.0)

3.7.1. Adsorpsiyon İzotermeleri

MF-MKB-Au(III) ve MF-MKB-Pd(II) arasındaki etkileşimler, adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen verilerle daha kapsamlı bir şekilde analiz edilebilir. Bu amaçla Langmuir (Langmuir, 1918) ve Freundlich (Freundlich, 1906) izoterm modelleri, adsorbanların yüzey özelliklerini ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için yaygın olarak uygulanmaktadır. Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen yüzeylerde gerçekleştiğini ve her bir adsorpsiyon bölgesinin eş enerjili olup yalnızca tek bir molekül tarafından işgal edildiğini varsayar. Buna rağmen Freundlich izoterm modeli heterojen yüzeyler için daha uygundur. Bu izoterm modellerine ait doğrusal eşitlikler sırasıyla Eşitlik 16 ve 17’de verilmiştir. Ayrıca bir adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği, Eşitlik 18 yardımıyla hesaplanan R_L parametresinin değerlendirilmesiyle tahmin edilir. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması, adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}} \quad (16)$$

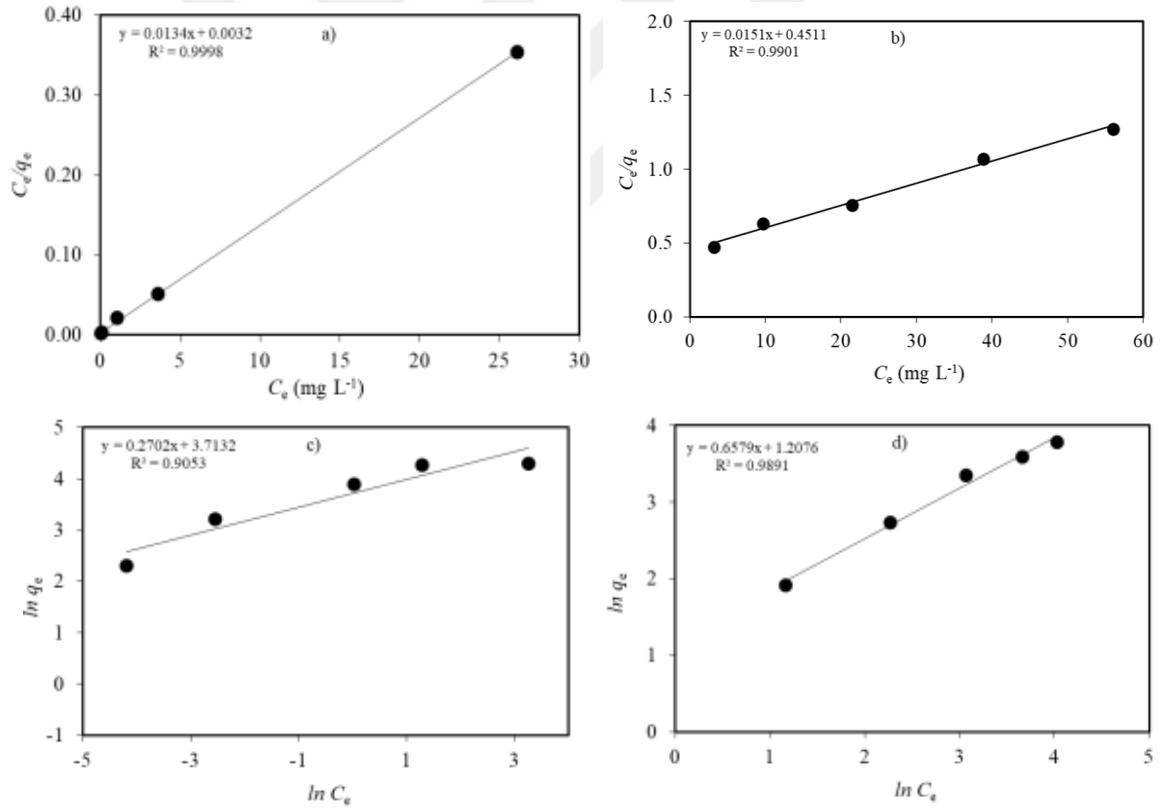
$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (17)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + b.C_0} \quad (18)$$

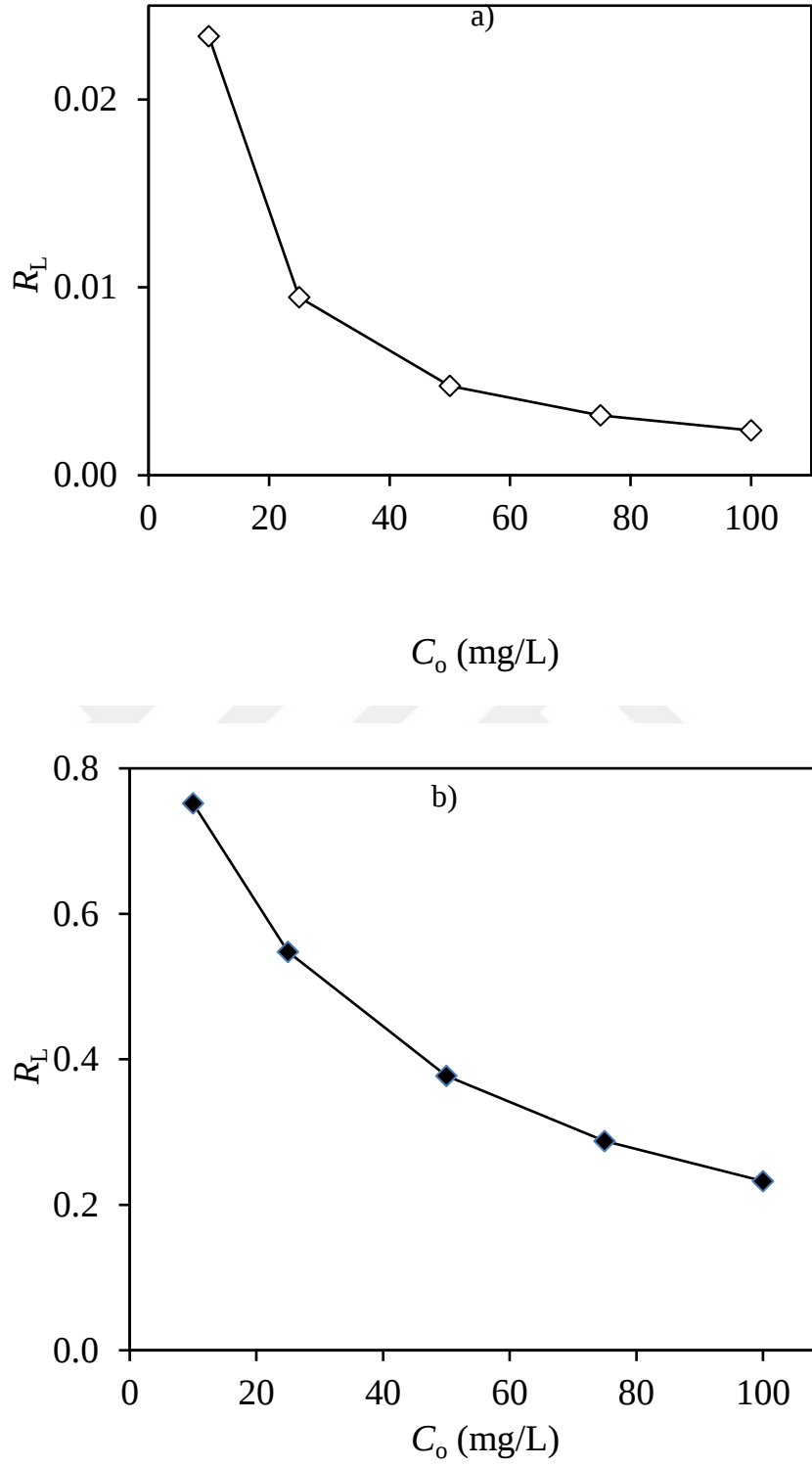
Bu eşitliklerde q_e (mg g^{-1}), birim MF-MKB kütlesi başına adsorplanan Au(III) veya Pd(II) miktarını; C_e (mg L^{-1}), denge anında çözeltide kalan metal iyonu derişimini ifade eder. b (L mg^{-1}), adsorpsiyonun serbest enerjisini; $q_{\max}$ (mg g^{-1}), adsorbanın maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini belirtir. K_f (mg g^{-1}), adsorpsiyon kapasitesini yansıtan bir sabitken, n ise adsorpsiyon yoğunluğunu temsil eden birimsiz bir katsayıdır. Langmuir izotermi için C_e/q_e ’nin C_e ’ye karşı ve Freundlich izotermi için $\ln q_e$ ’nin $\ln C_e$ ’ye karşı çizilen grafikler sırasıyla Şekil 21 (a–d)’de sunulmuştur. Her iki izoterm modeline ait sabitler, bu grafiklerin eğimleri ve ordinat eksenleriyle kesişim noktaları kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler Tablo 11’de özetlenmiştir.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich ve Pd(II) iyonları için Langmuir izoterm modelinden elde edilen R^2 değerlerinin 0.95’ten yüksek olması MF-MKB yüzeyinin hem homojen hem de heterojen bölgelere sahip olduğuna işaret etmektedir. Langmuir izoterm modeli kullanılarak MF-MKB’nın maksimum

Au(III) ve Pd(II) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 66.2 mg.g^{-1} ve 74.6 mg.g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu kapasite değeri Tablo 12’te verilen diğer rapor edilen adsorbanların çoğundan daha yüksektir (Liu vd., 2000; Sabermahani vd., 2016; Senturk vd., 2007; Dobrzyńska vd., 2019; Tu vd., 2011; Sharma vd., 2012; Ahmed ve Soylak, 2025; Zhou vd., 2014). Langmuir izoterm modelinden faydalanılarak elde edilen R_L değerlerinin $10\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$ aralığındaki Pd(II) ve Au(III) için sırasıyla $0.023\text{-}0.0024$ (Şekil 22 (a)) ve $0.75\text{-}0.23$ (Şekil 22 (b)) aralığında elde edilmiş olması çalışılan şartlarda adsorpsiyon işleminin uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca, Freundlich izoterm modelinden elde edilen n değeri de adsorpsiyonun uygunluğunu değerlendirmede önemli bir parametredir. n değerinin 1 ile 10 arasında olması, adsorpsiyon işleminin etkin olduğunu gösterir. Au(III) ve Pd(II) için n değerleri sırasıyla 1.52 ve 3.70 olarak hesaplanmış olup, bu sonuç da R_L için yapılan yorumu desteklemektedir.



Şekil 21 a) Pd(II) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli (b) Au(III) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli c) Pd(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli (d) Au(III) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli



Şekil 22 a) Pd(II) adsorpsiyonu için R_L değerleri değişimi (b) Au(III) adsorpsiyonu için R_L değerleri değişimi

Tablo 11. Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

	Adsorbat	
	Au(III)	Pd(II)
Langmuir izoterm modeli		
$q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	66.2	74.6
b (L.mg ⁻¹)	0.033	4.18
R^2	0.9901	0.9998
Freundlich izoterm modeli		
K_f (mg.g ⁻¹)	3.34	41.0
n	1.52	3.70
R^2	0.9891	0.9053

Tablo 12. Au(III) ve Pd(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için literatürde bulunan SPE yöntemlerinin karşılaştırılması

SPE Adsorbent	Metal iyonu	Analiz Metodu	ZF	LOD (µg.L ⁻¹)	RSD (%)	Ads. kapasitesi (mg.g ⁻¹)	Ref.
Silika jel üzerine immobilize edilmiş tiyoüre	Au(III)	FI-	-	14	<3.0	50.9	Liu vd., 2000
	Pd (II)	FAAS*	-	21		30.3	
Silika jel/rubeanik acid	Au(III)	FAAS	100	0.8	1.7	7.5	Sabermahani vd., 2016
Diethyldithiocarbamate ile modifiye edilmiş Amberlite XAD-2000 reçinesi	Au(III)	FAAS	200	16.6	<6.0	12.3	Senturk vd., 2007
Amin ile modifiye edilmiş silika	Pd(II)	GFAAS	25	0.048	<9.0	68	Dobrzyńska vd., 2019
Ethyl-3-(2-aminoethylamino)-2-chlorobut-2-enoat ile modifiye edilmiş aktif karbon	Au(III)	ICP-OES	-	5.0	2.6	305	Tu vd., 2011
	Pd(II)			11.0	1.9	92	
Diphenildiketonemonotiyosemikarbazon ile modifiye edilmiş silika jel	Pd(II)	FAAS	335	5.0	<2	77.4	Sharma vd., 2012
SPE/ZIF-L (Co)/WSe2	Au(III)	FAAS	50	0.93	<5	51.28	Ahmed ve Soylak, 2025
	Pd(II)			0.83		92.0	
Karboksillenmiş pillar[5]aren türevli sorbent	Au(III)	FAAS	-	15.8	<0.7	-	Zhou vd., 2014
	Pd(II)			16.0	<0.4	-	
MnFe ₂ O ₄ ile modifiye edilmiş muz kabuğu	Au(III)	FAAS	40	2.39	4.2	66.2	Bu çalışma
	Pd(II)			2.77	4.7	74.6	

* Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry

3.8. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Yabancı İyonların Etkisi

Geliştirilen SPE yönteminin gerçek numunelerde uygulanabilirliğini değerlendirmek için 25.0 µg Au(III) ve Pd(II) iyonları içeren 10 mL'lik model çözeltilere bazı anyon ve katyonlardan bilinen derişimlerde ilave edilip, optimum şartlarda çalışmalar yapılarak, bu yabancı iyonların analit iyonlarının ekstraksiyonu üzerine olumsuz etkilerinin olup olmadığı araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre, test edilen tüm iyonların varlığında her iki metal iyonu için de yüksek geri kazanım oranları elde edilmiştir. Özellikle Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi yaygın pozitif yüklü iyonların yüksek derişimlerde bulunmasına rağmen, Au(III) ve Pd(II) için %90'ın üzerinde geri kazanım sağlanması, yöntemin bu iyonlara karşı oldukça seçici olduğunu göstermektedir. Negatif yüklü iyonlardan NO₃⁻ ve SO₄²⁻ gibi türler de adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilememiştir. Her iki iyonun varlığında geri kazanım yüzdeleri %85'in üzerinde kalmıştır. PO₄³⁻ varlığında yalnızca Pd(II) için sonuç verilmiş olup, %90.5 geri kazanım ile bu iyonun da önemli bir girişim oluşturmadığı anlaşılmaktadır. NH₄⁺ iyonu ise sadece Au(III) için değerlendirilmiş olup %93.3 gibi yüksek bir geri kazanım elde edilmiştir (Tablo 13). Tüm bu bulgular, yönteminin yüksek seçiciliğe sahip olduğunu ve karmaşık matrikslerde başarıyla uygulanabileceğini göstermektedir.

Tablo 13. Yabancı iyonların Au(III) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (MF-MKB miktarı: 2.5 g.L⁻¹, adsorpsiyon denge süresi: 90 dakika, desorpsiyon denge süresi: 15 dakika, pH:7.0)

İyon	Tolerans Derişimi (mg/L)	Eklendiği Tuzu	Geri Kazanım (%)	
			Au(III)	Pd(II)
Na ⁺	5000	NaCl	92.2 ± 4.7	96.3 ± 4.6
K ⁺	500	KCl	96.1 ± 0.8	95.7 ± 1.6
Ca ²⁺	500	Ca(NO ₃) ₂	97.0 ± 3.5	98.5 ± 0.7
Mg ²⁺	500	Mg(NO ₃) ₂	90.3 ± 3.2	100.8 ± 3.2
PO ₄ ³⁻	500	Na ₃ PO ₄	-	90.5 ± 1.8
NO ₃ ⁻	250	NaNO ₃	86.7 ± 0.8	89.3 ± 2.5
NH ₄ ⁺	250	NH ₄ Cl	93.3 ± 3.2	-
SO ₄ ²⁻	250	Na ₂ SO ₄	90.0 ± 2.4	94.3 ± 2.5

3.9. Geliştirilen Metodun Analitik Ölçütleri

Geliştirilen yöntemin kesinliğini değerlendirmek amacıyla, bağıl standart sapma (BSS) değerinin hesaplanabilmesi için deneyler optimum koşullarda 10 kez tekrarlanmıştır. Gözlenebilme sınırı (GS), her bir analit iyonu için 10 adet tanık ölçümden elde edilen standart sapmanın üç katının zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle hesaplanmıştır. Benzer şekilde, tayin sınırı (TS) ise standart sapmanın dokuz katının zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle belirlenmiştir. Zenginleştirme faktörü (ZF) ise her bir analit için, kullanılan optimum numune hacmi olan 200 mL'nin, elde edilen son hacim olan 5.0 mL'ye oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemle ait BSS, TS, GS ve ZF değerleri Tablo 14'te sunulmuştur. Önerilen yöntemin analitik performansı, Tablo 12'de özetlendiği gibi, literatürde bulunan diğer SPE prosedürleriyle karşılaştırılmıştır. MF-MKB'ya dayalı SPE yönteminin, diğer pek çok yöntemle kıyasla daha düşük BSS ve GS'ye ve ayrıca daha yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 14. Geliştirilen SPE yönteminin performans kriterleri

Ölçütler	Analit iyonları	
	Au(III)	Pd(II)
GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2.39	2.77
TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	7.18	8.31
BSS (%)	4.2	4.7
ZF	40	40
Doğrusal Aralık (mg L^{-1})	0.25-5.0	0.25-5.0
Korelasyon Katsayısı (R^2)	0.9998	0.9999

3.10. Metot Validasyonu ve Gerçek Numune Uygulamaları

MF-MKB'nin adsorban olarak kullanılmasıyla geliştirilen SPE yönteminin doğruluk ve kesinliğini test etmek amacıyla Gümüşhane Organize Sanayi Bölgesine 200 m mesafede bir dere ve Gümüşhane Harşit deresinden temin edilen su numunelerine çeşitli miktarlarda analit iyonları ilave edilmiştir. Au(III) iyonları geri kazanım değerleri %90.5 ile %92.5 ve Pd(II) iyonları için %92.0 ile %96.7 aralığında değişmiştir (Tablo 15). Ekleme/geri kazanım testleri, geliştirilen yöntemin matriks etkisinden önemli ölçüde etkilenmeden su numunelerinde analit iyonlarını belirleyebilen güvenilir bir metot olduğunu ortaya

koymuştur. Ayrıca, önerilen yöntem gerçek su numunelerinde Au(III) ve Pd(II) iyonlarının düzeylerini belirlemede uygulanmış ve numunelerin hiç birinde analit iyonları tespit edilememiştir.

Tablo 15. Geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma (pH:7.0, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 5.0 mL)

Element	Eklenen (μg)	OSB		Dere suyu (Harşit)	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Au(III)	0	GSA*	-	GSA	-
	10.0	9.22 ± 0.51	92.2	9.25 ± 0.25	92.5
	20.0	18.2 ± 0.9	91.0	18.1 ± 0.7	90.5
Pd(II)	0	GSA	-	GSA	-
	10.0	9.67 ± 0.22	96.7	9.43 ± 0.44	94.3
	20.0	18.4 ± 0.5	92.0	19.3 ± 0.9	96.5
*Gözlenebilme sınırının altında					

4. SONUÇLAR

Günümüzde değerli metal iyonlarının (özellikle Au(III) ve Pd(II)) çevresel örneklerden tayini ve geri kazanımı, hem ekonomik değerleri hem de sınırlı doğal rezervleri nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Ayrıca bu tür metallerin çeşitli endüstriyel süreçlerde yaygın olarak kullanılması, çevresel birikimlere ve potansiyel toksik etkilere yol açmaktadır. Bu bağlamda, düşük maliyetli, yüksek verimli ve çevre dostu adsorbanların geliştirilmesi önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir.

Bu tez kapsamında, değerli metallerden Au(III) ve Pd(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle çevresel numunelerden tayini ve geri kazanımı amacıyla, çevre dostu, düşük maliyetli ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip yeni bir kompozit adsorban geliştirilmiştir. Bu amaçla, doğada bol miktarda bulunan ve atık bir biyomalzeme olan muz kabuğundan elde edilen biyokömür, $MnFe_2O_4$ ile modifiye edilerek sentezlenmiş (MF-MKB) ve çeşitli enstrümantal tekniklerle karakterize edildikten sonra literatürde ilk defa değerli metallerin ayrılması, zenginleştirilmesi ve çevresel numunelerden tayininde başarıyla uygulanmıştır.

Çalışma kapsamında metal iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyon verimini etkileyen çeşitli deneysel parametreler sistematik olarak optimize edilmiştir. Özellikle çözelti pH değeri, adsorban miktarı, adsorpsiyon/desorpsiyon denge süreleri, numune hacmi ile desorban türü, derişimi ve hacmi gibi değişkenlerin sürece olan etkileri ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda, her iki metal iyonu için adsorpsiyonun en verimli şekilde gerçekleştiği pH değeri 7.0 olarak belirlenmiştir. Ayrıca optimum adsorban miktarının 2.5 g L^{-1} olduğu ve 90 dakikalık bir temas süresinin adsorpsiyon dengesi için yeterli olduğu saptanmıştır. Desorpsiyon için en etkili koşullar ise %4 (a/h) tiyoüre içeren 1.0 M HCl çözeltisi ve 15 dakikalık temas süresi olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, Au(III) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanım oranları sırasıyla %92.2 ve %96.5 düzeyinde gerçekleşmiştir. Analit iyonlarının hassas ve doğru bir şekilde tayini için optimum numune hacmi 200 mL olarak belirlenmiş ve buna bağlı olarak da yöntem için zenginleştirme faktörü 40 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen veriler ışığında, adsorpsiyon süreçlerinin kinetiği yalancı ikinci dereceden kinetik modele yüksek derecede uyum göstermiştir. Bu durum, Au(III) ve Pd(II) iyonlarının MF-MKB yüzeyine kimyasal etkileşimlerle bağlandığını ve adsorpsiyonun esas

olarak kemisorpsiyon mekanizmasına dayandığını göstermektedir. Tanecik içi difüzyon modeli ile yapılan değerlendirmelerde ise adsorpsiyon sürecinin çok aşamalı olduğu; hem film difüzyonunun hem de tanecik içi difüzyonun süreçte rol oynadığı ortaya konmuştur. İzoterm analizlerinde ise hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerinden yüksek korelasyon katsayıları elde edilmiş ve MF-MKB yüzeyinin hem homojen hem de heterojen bölgelerden oluştuğu görülmüştür. Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Au(III) ve Pd(II) için sırasıyla 66.2 mg g^{-1} ve 74.6 mg g^{-1}), literatürde bildirilen hazırlanması zor ve pahalı pek çok adsorbandan daha yüksek olup, MF-MKB'nin Au(III) ve Pd(II) iyonlarını etkin bir şekilde tutma yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. Freundlich modelinden elde edilen n değerlerinin 1–10 aralığında olması da adsorpsiyonun uygun olarak gerçekleştiğini desteklemektedir.

Geliştirilen yöntemin seçiciliği, farklı anyon ve katyonların varlığında yapılan girişim çalışmaları ile test edilmiştir. Sonuçlar, yüksek derişimde ortak iyonların varlığında her iki metal iyonu için %90'ın üzerinde geri kazanım sağlandığını göstermiştir. Optimum koşullarda elde edilen bağıl standart sapma (BSS), gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve zenginleştirme faktörü (ZF) değerleri, literatürdeki birçok benzer çalışmaya kıyasla yöntemin daha iyi performans sergilediğini göstermektedir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu su numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmalarıyla test edildikten sonra, yöntem su numunelerine uygulanmıştır.

5. ÖNERİLER

Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışmada, eser düzeyde bulunan Au(III) ve Pd(II) metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle geri kazanımı üzerine yeni bir adsorban geliştirilmiştir. Bu tez konusu ile çalışma yapmak isteyen araştırmacılara ve uygulayıcılara iletmek istenen öneriler aşağıdaki gibi belirtilmiştir:

Tez kapsamında geliştirilen MF-MKB adsorbanının Au(III) ve Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu ve desorpsiyonu üzerine etkisi laboratuvar ölçeğinde başarılı biçimde incelenmiştir. Çalışma kapsamında gerçek örnek olarak su numunelerine uygulama yapılmıştır. Ancak sonraki çalışmalarda numune sayısı ve matriksi daha da artırılarak katı örneklerle de uygulanmalıdır. MF-MKB'nin kullanım maliyetini daha da azaltmak için adsorbanın uzun dönem kararlılığı ve çoklu kullanım döngülerindeki performans değişimleri kapsamlı olarak incelenmelidir. Ayrıca yöntemin endüstriyel ölçekte pratik uygulamalara entegrasyonunu planlanmalıdır.

6. KAYNAKLAR

- Abatan, O.G., Alaba, P.A., Oni, B.A., Akpojevwe, K., Efeovbokhan, V., & Abnisa, F. (2020). Performance of eggshells powder as an adsorbent for adsorption of hexavalent chromium and cadmium from wastewater. *SN Applied Sciences*, 2(12), 1996.
- Ahmed, H.E.H., & Soylak, M. (2025). A novel nanomotor (ZIF-L(Co)/WSe₂ nanocomposite) for nanomotor motion-based dispersive micro-solid phase extraction (NM-d- μ SPE) of gold and palladium. *Talanta*, 293, 128072.
- Ahmed, W., Mehmood, S., Núñez-Delgado, A., Ali, S., Qaswar, M., Khan, Z.H., Ying, H., & Chen, Di-Y. (2021). Utilization of *Citrullus lanatus* L. seeds to synthesize a novel MnFe₂O₄-biochar adsorbent for the removal of U(VI) from wastewater: Insights and comparison between modified and raw biochar. *Science of The Total Environment*, 771, 144955.
- Altundağ, H. (2007). Katı Faz Ekstraksiyonu Tekniği İle Talyum Türleendirme Çalışması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya.
- Bayrak, H.E., Bulut, V.N., Tufekci, M., Bayrak, H., Duran, C., & Soylak, M. (2017). Determination of Au(III) and Pd(II) ions by flame atomic absorption spectrometry in some environmental samples after solid phase extraction. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 99(4), 590-600.
- Bernardino, C. A. R., Mahler, C. F., Silva, F. W. L., Fernandes, J. O., Braz, B. F., Borges, R. C., Da Cunha Veloso, M. C., Archanjo, B. S., Santelli, R. E., Romeiro, G. A., & Cincotto, F. H. (2025). Banana peel biochar from pyrolysis for the removal of nitrofurantoin in wastewater. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15(11), 16845-16856.
- Birinci, E. (2008). Melamin-Formaldehit-Tiyoüre (MFT) Reçinesi İle Çözeltilerden Palladyum(II) İyonlarının Geri Kazanılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- Camel, V. (2003). Solid Phase Extraction of Trace Elements. *Spectrochimica Acta*, 58, 1177–1233.
- Can, M. (2010). Polifenol-Formaldehit Reçineleri İle Palladyum Ve Rodyum Adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya.
- Chakrapani, G., Mahanta, P.L., Murty, D.S.R., & Gomathy, B., (2001). Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing. *Talanta*, 53, 1139–1147.

- Chang, Z., Zeng, L., Sun, C., Zhao, P., Wang, J., Zhang, L., Zhu Y., & Qi, X. (2021). Adsorptive Recovery of Precious Metals from Aqueous Solution using Nanomaterials. *Coordination Chemistry Reviews*, 445, 214072.
- Chen, J., Luo, H., Lei, R., Li, C., & Ding, X. (2024). Magnetic solid phase adsorption of ceftiofur sodium in water by deep eutectic solvent modified banana peel-MnFe₂O₄ biochar. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 71(8), 746-755.
- Christian, G., Dasgupta, P., & Schug, K. (2021). Analytical Chemistry, 7th Edition, Ankara.
- Cui, J., & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2–3), 228-256.
- Çelik, Z. (2009). Ditiyooksamid ve Tiyooksamid Formaldehit Reçineleriyle Gümüş İyonlarının Çözeltilerden Geri Kazanımı. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- Çetinkaya, E. (2013). Azot-Kükürt Elektron Verici Atomları İçeren Ligantlar Kullanarak Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Dağcı Tekin, M. (2020). Biyolojik Tabanlı Nanofiberlerin Elektroskopi Yöntemi İle Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Bazı Eser Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kütahya.
- Dobrzyńska, J., Dąbrowska, M., Olchowski, R., & Dobrowolski, R. (2018). An ion-imprinted thiocyanato-functionalized mesoporous silica for preconcentration of gold(III) prior to its quantitation by slurry sampling graphite furnace AAS. *Microchimica Acta*, 185, 564.
- Dobrzyńska, J., Dobrowolski, R., Olchowski, R., Zięba, E., & Barczak, M. (2019). Palladium adsorption and preconcentration onto thiol- and amine functionalized mesoporous silicas with respect to analytical applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274, 127–137.
- Dong, J., & Liu, H. (2025). Silsesquioxane-crosslinked chitosan aerogels with highly selective adsorption for Au(III). *International Journal of Biological Macromolecules*, 296, 139686.
- Duran, C. (2000). Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS İle Analizleri. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.

- Elsayid, A.A., Chowdhury, Z., Devnath, R., Ahmed, M., Rahman, M., Khalid, K., & Mitra, A. (2023). Removal of Azo Dyes from Aqueous Effluent Using Bio-Based Activated Carbons: Toxicity Aspects and Environmental Impact. *Separations*, 10(9), 506
- Freundlich, H.M.F. (1906). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.
- Gayathri, R., Gopinath, K.P., & Kumar, P.S. (2021). Adsorptive separation of toxic metals from aquatic environment using agro waste biochar: Application in electroplating industrial wastewater. *Chemosphere*, 262, 128031.
- Guo, J., Wu, Y., Wang, Z., Yu, J., & Li, J.-R. (2022). Review: adsorbents for the recovery of precious metals from wastewater. *Journal of Material Science*, 57, 10886–10911.
- Hagarová, I., & Nemček, L. (2023). Analytical Application of Layered Double Hydroxides as High-Capacity Sorbents in Dispersive Solid Phase Extraction for the Separation and Preconcentration of (Ultra)Trace Heavy Metals. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 54(8), 3114–3127.
- Hasercan Şahinbaş, D. (2011). Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
- Ho, Y.S., & McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Journal of Environmental Science Health. Part B: Process Safety Environmental Protection*, 76, 183–191.
- Islam, Md. R., Wang, Q., Sharmin, S., & Enyoh, C. E. (2024). Adsorption of Ibuprofen from Water Using Banana Peel Biochar: Experimental Investigation and Machine Learning Algorithms. *Water*, 16(23), 3469.
- Islas, G., Ibarra, I.S., Hernandez, P., Miranda, J.M., & Cepeda, A. (2017). Dispersive Solid Phase Extraction for the Analysis of Veterinary Drugs Applied to Food Samples: A Review. *International Journal of Analytical Chemistry*, 8215271.
- Iwase, M., Isobe, K., Zheng, L., Takano, S., & Yoshiki, S. (2023). Solid-phase extraction of palladium, platinum, and gold from water samples: comparison between a chelating resin and a chelating fiber with ethylenediamine groups. *Analytical Sciences*, 39, 695–704.
- Kabeer, M., Hakami, Y., Asif, M., Alrefaei, T., & Sajid, M. (2020). Modern Solutions in Magnetic Analytical Extractions of Metals: A Review. *Trends in Analytical Chemistry*, 130, 115987.
- Kapoor, R.T., Rafatullah, M., Siddiqui, M.R., Khan, M.A., & Sillanpää, M. (2022). Removal of Reactive Black 5 Dye by Banana Peel Biochar and Evaluation of Its Phytotoxicity on Tomato. *Sustainability*, 14(7), 4176.

- Karakas, M. (2019). Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi İle Cr(VI) Giderimi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- Komendova, R. (2020). The HR-CS-GF-AAS determination and preconcentration of palladium in contaminated urban areas, especially in lichens. *Environmental Pollution*, 256, 113468.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1–39.
- Lai, C., Huang, F., Zeng, G., Huang, D., Qin, L., Cheng, M., Zhang, C., Li, B., Yi, H., Liu, S., Li, L., & Chen, L. (2019). Fabrication of novel magnetic MnFe_2O_4 /bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH. *Chemosphere*, 224, 910-921.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- Lin, T.L., & Lien, H.L. (2013). Effective and selective recovery of precious metals by thiourea modified magnetic nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(5), 9834-9847.
- Liu, K., Gao, X., Li, L., Chen, C.-T. A., & Xing, Q. (2018). Determination of ultra-trace Pt, Pd and Rh in seawater using an offline pre-concentration method and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemosphere*, 212, 429–437.
- Liu, P., Pu, Q., & Su, Z. (2000). Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium. *Analyst*, 125, 147-150.
- Lu, M., Ge, M., Li, Y., Wang, G., Kang, X., Wu, H., Tan, L., Dong, H., Xie, J., & He, B. (2025). Optimization of surface modification conditions of jute powder and study of its adsorption behavior and mechanism for Pd(II). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(3), 117078
- Manikandan, S.K., Pallavi, P., Shetty, K., Bhattacharjee D., Giannakoudakis, D.A., Katsoyianni, I.A., & Nair, V. (2023). Effective Usage of Biochar and Microorganisms for the Removal of Heavy Metal Ions and Pesticides. *Molecules*, 28, 719.
- Manousi, N., Giannakoudakis, D.A., Rosenberg, E., & Zachariadis, G.A. (2019). Extraction of Metal Ions with Metal–Organic Frameworks. *Molecules*, 24(24), 4605.
- Masto, R.E., Kumar, S., Rout, T.K., Sarkar, P., George, J., & Ram, L.C. (2013). Biochar from water hyacinth (*Eichornia crassipes*) and its impact on soil biological activity. *CATENA*, 111, 64-71.

- Mişe, D. (2019). Cıva Türlerinin Bazı Su ve Cevher Örneklerinden Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yöntemi ile Ayrılmasının Araştırılması. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sivas.
- Neyestani, M.R., Shemirani, F., Mozaffari, S., & Alvand, M. (2017). A magnetized graphene oxide modified with 2-mercaptobenzothiazole as a selective nanosorbent for magnetic solid phase extraction of gold(III), palladium(II) and silver(I). *Microchimica Acta*, 184, 2871–2879.
- Nguyen, G.T., Nguyen, U.T.T., Do, M.H., Nguyen, D.V., Trieu, Q.A., & Bui, T.H. (2024). Effective adsorption of gold from electronic waste by acid leaching solution using zero-valent iron microparticles modified–biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(2), 112063.
- Onuk, E. (2024). Modification of Polysulfone Ultrafiltration Membranes with Polydopamine Deposition and Dextran Grafting for Enhanced Whey Protein Filtration. Master of Science, İzmir Institute of Technology, İzmir.
- Ozdes, D., & Duran, C. (2021). Preparation of melon peel biochar/CoFe₂O₄ as a new adsorbent for the separation and preconcentration of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) ions by solid-phase extraction in water and vegetable samples. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(10), 642.
- Park, J.-H., Ok, Y. S., Kim, S.-H., Cho, J.-S., Heo, J.-S., Delaune, R. D., & Seo, D.-C. (2016). Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, 142, 77-83.
- Petrova, P., Karadjova, I., Chochkova, M., Dakova, I., & Karadjov, M. (2017). New amino acid modified silica gel sorbents for solid phase extraction of Au (III). *Bulgarian Chemical Communications*, Special Issue E, pp. 95-100.
- Reed, C. (2011). Liquid Thermal Diffusion during the Manhattan Project.
- Sabermahani, F., Taher, M.A., & Bahrami, H. (2016). Separation and preconcentration of trace amounts of gold from water samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1700-S1705.
- Senturk, H.B., Gundogdu, A., Bulut, V.N., Duran, C., Soylak, M., Elci, L., & Tufekci, M. (2007). Separation and enrichment of gold(III) from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2), 317-323.
- Shah, V., Soni, V., & Daverey, A. (2023). Valorization of banana peel as biochar and assessment of its effect in biochar-assisted phytoremediation of cadmium-contaminated soil by using the Taguchi method. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(11), 9451-9463.

- Shao, L., Ren, Z., Zhang, G., & Chen, L. (2012). Facile synthesis, characterization of a MnFe_2O_4 /activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal. *Materials Chemistry and Physics*, 135(1), 16-24.
- Sharma, R.K., Pandey, A., Gulati, S., & Adholeya, A. (2012). An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified silica gel. *Journal of Hazardous Materials*, 209–210, 285-292.
- Skoog, D., West, D., & Holler, F. (1999). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (Seventh Edition). Ankara.
- Soylak, M., & Gümüş, Z.P. (2023). Metal–Organic Frameworks in Solid Phase Extraction of Organic and Inorganic Trace Analytes from Food and Environmental Samples. *Metal-Organic Frameworks in Analytical Chemistry*, 165-200.
- Tang, J., Chen, Y., Wang, S., Kong, D., & Zhang, L. (2022). Highly efficient metal-organic frameworks adsorbent for Pd(II) and Au(III) recovery from solutions: Experiment and mechanism. *Environmental Research*, 210, 112870.
- Tavallali, H., Malekzadeh, H., Karimi, M.A., Payehghadr, M., Deilamy-Rad, G., & Tabandeh, M. (2019). Chemically modified multiwalled carbon nanotubes as efficient and selective sorbent for separation and preconcentration of trace amount of Co(II), Cd(II), Pb(II), and Pd(II). *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 1487–1495.
- Tu, Z., Lu, S., Chang, X., Li, Z., Hu, Z., Zhang, L., & Tian, H. (2011). Selective solid-phase extraction and separation of trace gold, palladium and platinum using activated carbon modified with ethyl-3-(2-aminoethylamino)-2-chlorobut-2-enoate. *Microchimica Acta*, 173, 231–239.
- Turgut Ş. (2012). Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi. Milli Eğitim Bakanlığı, Kimya Teknolojisi, Ankara.
- Umut, E. (2021). Functionalized Magnetic Nanoparticles for Solid-phase Extraction. Analytical Applications of Functionalized Magnetic Nanoparticles. *Royal Society of Chemistry*, 217-236.
- Veisi, B., Lorestani, B., Ardakani, S.S., Cheraghi, M., & Tayebi, L. (2022). Post synthetic modification of magnetite @MIL-53(Fe)-NH₂ core-shell nanocomposite for magnetic solid phase extraction of ultra-trace Pd(II) ions from real samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 104(5), 1092–1109.
- Wang, J., & Wang, S. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar : A review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002-1022.

- Wang, Q., Deng, G., Yang, M., Li, X., Li, B., & Li, X. (2016). Highly efficient adsorbing noble metal ions by 3,4-dihydroxycinnamic acid-modified activated carbon. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 96(10), 990-1002.
- Wang, R.Z., Huang, D.L., Liu, Y.G., Zhang, C., Lai, C., Zeng, G.M., & Luo, H. (2018). Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd^{2+} sorption mechanisms on biochars by different feedstock. *Bioresource Technology*, 261, 265–271.
- Weber Jr, W.J., & Morriss, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering Division. *American Society of Civil Engineers*, 89, 31–60.
- Xiong, X., Yu, I.K.M., Cao, L., Tsang, D.C.W., Zhang, S., & Ok, Y.S. (2017). A Review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control. *Bioresource Technology*, 246, 254-270.
- Xue, D., Wang, H., Liu, Y., & Shen, P. (2015). Multicolumn solid phase extraction with hybrid adsorbent and rapid determination of Au, Pd and Pt in geological samples by GF-AAS. *Minerals Engineering*, 81, 149–151.
- Yilmaz Camoglu, A., Duran, C., Ozdes, D., Nalcaoglu, A., Inan Bektas, K., & Belduz, A.O., (2025). Efficient extraction and determination of Au(III) ions from acid mine drainage and water samples using silica gel immobilized with *Brevibacillus borstelensis*. *Analytical Methods*, 17(3), 539-551.
- Yılmaz, M. (2023). Modifiye Manyetik Nanoparçacık Kullanılarak Krom Ve Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonu. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- Zeng, Y., Zhu, X., Xie, J., & Chen, L. (2021). Ionic liquid coated magnetic core/shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles for the separation/analysis of trace gold in water sample. *Advances in Nano Research*, 10(3), 295–312.
- Zeng, Y., Zhu, X., Xie, J., & Chen, L. (2021). Ionic liquid coated magnetic core/shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles for the separation/analysis of trace gold in water sample. *Advances in Nano Research*, 10(3), 295–312.
- Zhou, S.-Y., Song, N., Liu, S.-X., Chen, D.-X., Jia, Q., & Yang, Y.-W. (2014). Separation and preconcentration of gold and palladium ions with a carboxylated pillar[5]arene derived sorbent prior to their determination by flow injection FAAS. *Microchim Acta*, 181, 1551–1556.
- Zinkowska, K., Hubicki, Z., & Wójcik, G. (2024). Impregnated Polymeric Sorbent for the Removal of Noble Metal Ions from Model Chloride Solutions and the RAM Module. *Materials (Basel)*, 17.

ÖZGEÇMİŞ

Goncagül HACIHAMZAOĞLU, ilk, orta ve lise eğitimini Rize’de tamamladı. 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun oldu. 2011 yılında evlendi. 2013 yılında bir oğlu oldu. 2015 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesinde Pedagojik Formasyon eğitimini tamamladı. 2016 yılında Kimya Öğretmeni olarak Gümüşhane Anadolu Lisesi’ne atandı. 2019 yılından bu yana Trabzon Yomra Anadolu Lisesi’nde halen Kimya Öğretmeni olarak çalışmaktadır. 2024 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği’nden mezun oldu. 2022 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Programına başladı. Yabancı dili İngilizce’dir.