

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

Pb(II), Cd(II) ve Pd(II) İYONLARININ ÇEVRESEL ÖRNEKLERDEN
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ:
YENİ ADSORBANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KEMOMETRİK
UYGULAMALAR

DOKTORA TEZİ

Aslıhan YILMAZ ÇAMOĞLU

KASIM 2025
TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**Pb(II), Cd(II) ve Pd(II) İYONLARININ ÇEVRESEL ÖRNEKLERDEN
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ:
YENİ ADSORBANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KEMOMETRİK
UYGULAMALAR**

Aslıhan YILMAZ ÇAMOĞLU

ORCID :

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (KİMYA)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 09 / 10 / 2025

Tezin Savunma Tarihi : 05 / 11 / 2025

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Celal DURAN

ORCID :

Trabzon 2025

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Kimya Anabilim Dalında

Ashhan YILMAZ ÇAMOĞLU Tarafından Hazırlanan

**Pb(II), Cd(II) ve Pd(II) İYONLARININ ÇEVRESEL ÖRNEKLERDEN KATI FAZ
EKSTRAKSİYONU İLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ: YENİ
ADSORBANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KEMOMETRİK UYGULAMALAR**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 16 /10/2025 gün ve 2124 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Hasan ERTAŞ

Üye : Prof. Dr. Celal DURAN

Üye : Prof. Dr. Ali GÜNDOĞDU

Üye : Prof. Dr. Ersin Yener YAZICI

Üye : Doç. Dr. Songül ULUSOY

**Prof. Dr. Asim KADIOĞLU
Enstitü Müdürü**

ÖNSÖZ

“Pb(II), Cd(II) Ve Pd(II) İyonlarının Çevresel Örneklerden Katı Faz Ekstraksiyonu İle Ayrılması Ve Zenginleştirilmesi: Yeni Adsorbanların Geliştirilmesi Ve Kemometrik Uygulamalar” isimli bu tez Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Doktora Programı’nda hazırlanmıştır.

Doktora tezi süresince akademik katkı ve yönlendirmeleri için danışmanım Sayın Prof. Dr. Celal DURAN’a; deneysel çalışmalarında ve akademik konularda değerli zamanını ayırarak tecrübelerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ’e teşekkürü bir borç bilirim. Tez izleme süreci boyunca yapıcı eleştirileriyle çalışmamın gelişimini sağlayan Sayın Prof. Dr. Ali GÜNOĞDU’ya ve Sayın Prof. Dr. Ersin Yener YAZICI’ya teşekkür ederim. Değerli yardım ve katkıları için Dr. Öğr. Üyesi Ş. Merve KARATAŞ’a, Dr. Öğr. Ü. Raşit SEZER’e, Dr. Ş. Tuğba ÖZEKEN’e, Dr. Olcay ÖZDEMİR’e ve Serdal ŞEKER’e teşekkür ederim. Akademik hayatımın ilk basamağında beni bambaşka noktalara taşıyan sıcaklıklarını her daim hissettiğim biricik hocalarım Prof. Dr. F. Nil ERTAŞ ve Prof. Dr. Hasan ERTAŞ’a minnettarım. Her zaman yanımda olan, desteğini ve motivasyonunu hissettiren değerli dostum Dr. Nurhayat ÖZBEK’e; tez süresince katkılarını sunan kıymetli arkadaşlarım Dr. Fulya ÖZ TUNCAY, Dr. Ümmühan ÇAKMAK, Dr. Melek KOÇ KEŞİR, Dr. Vildan SERDAROĞLU, Çağla AKKOL, Hilal FAZLI, Özge TAŞDEMİR, Emel DÜĞDÜ ve Tuğba KORKMAZ’a teşekkür ederim. Bugünlere gelmemi sağlayan, beni daima cesaretlendiren ve motive eden canım annem Özden YILMAZ’a ve babam Turgut YILMAZ’a, maddi manevi her zaman yanımda duran, yoluma ışık olan güç kaynaklarım değerli kardeşlerime yürekten teşekkür ederim. Hayat yolculuğumuzda beni her zaman tamamlayan desteğini, ilgisini ve sabrını her daim hissettiğim sevgili eşim Uğur ÇAMOĞLU’na ve daha anne karnında iken bu serüvenime dahil olan ve neşesi ile bana ısıltılar saçan en büyük motivasyon kaynağım canım kızım Nil Ilgın ÇAMOĞLU’na canı gönülden teşekkür ederim.

Bu çalışma, yürütücüsü olduğum TÜBİTAK 1002-A (Proje No: 228Z188), araştırmacısı olduğum KTÜ BAP (Proje No: 11262) ve TÜBİTAK 2211-A burs programları tarafından desteklenmiştir.

Aslıhan YILMAZ ÇAMOĞLU

Trabzon 2025

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Pb(II), Cd(II) Ve Pd(II) İyonlarının Çevresel Örneklerden Katı Faz Ekstraksiyonu İle Ayrılması Ve Zenginleştirilmesi: Yeni Adsorbanların Geliştirilmesi Ve Kemometrik Uygulamalar” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Celal DURAN’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 05/11/2025

Aslıhan YILMAZ ÇAMOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Eser Elementlerin Rolü.....	5
1.3. Eser Element Tayininde Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	7
1.3.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (KFE).....	10
1.3.2. KFE’de Kullanılan Adsorbanlar ve Önemi.....	15
1.3.3. Manyetik Nanopartiküller (MNp).....	17
1.3.4. Bakteriyel Esaslı Biyoadsorbanlar.....	19
1.3.5. Bakteriyel Esaslı Manyetik Adsorbanlar.....	20
1.4. Adsorban Yüzeyine Eser Elementlerin Tutunma Yöntemleri.....	22
1.4.1. Adsorpsiyon.....	22
1.4.2. Şelatlaşma.....	23
1.4.3. İyon Değişimi.....	24
1.5. Kemometrik Yaklaşımlar.....	25
1.5.1. Deney Tasarımının Önemi.....	26
1.5.2. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT).....	28
1.5.3. Yapay Sinir Ağları (YSA).....	30
1.6. Literatür Özeti.....	32
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	38
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	38
2.2. Kullanılan Çözeltiler.....	39
2.3. Yöntem.....	39

2.3.1.	Bakterilerin Hazırlanması	39
2.3.2.	Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi	40
2.3.3.	Bakterilerin MNp'ler Üzerine Yüklenmesi.....	43
2.3.4.	Karakterizasyon Yöntemleri	43
2.3.5.	KFE Ön Denemeleri.....	44
2.3.6.	KFE Yöntemi	45
2.3.7.	Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) ile Optimizasyon	47
2.3.8.	Yapay Sinir Ağları (YSA) ile Modelleme Çalışmaları	49
2.3.9.	Rejenerasyonsuz Kullanım	50
2.3.10.	Gerçek Örnek Analizi	50
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	52
3.1.	Karakterizasyon Sonuçları	52
3.1.1.	Nötral Yük Noktasındaki pH	52
3.1.2.	BET Yüzey Alanı	54
3.1.3.	Yalın Bakterilere Ait FTIR Spektrumları	57
3.1.4.	PA-Fe ₃ O ₄ 'e ait Diğer Karakterizasyon Sonuçları	58
3.1.5.	ST-Fe ₃ O ₄ 'e ait Diğer Karakterizasyon Sonuçları	62
3.1.6.	EF-NiFe ₂ O ₄ 'e ait Diğer Karakterizasyon Sonuçları	67
3.2.	KFE Ön Deneme Sonuçları	73
3.3.	KFE'nin Merkezi Kompozit Tasarım ile Optimizasyon Sonuçları	75
3.3.1.	Pb(II) İyonları Ekstraksiyonunun MKT ile Optimizasyonu	76
3.3.2.	YSA ile Pb(II) İyonlarının Geri Kazanımının Modellenmesi.....	81
3.3.3.	Pd(II) İyonları Ekstraksiyonunun MKT ile Optimizasyonu.....	84
3.3.4.	YSA ile Pd(II) İyonlarının Geri Kazanım Veriminin Modellenmesi.....	91
3.3.5.	Cd(II) İyonları Ekstraksiyonunun MKT ile Optimizasyonu.....	93
3.3.6.	YSA ile Cd(II) iyonlarının Geri Kazanım Veriminin Modellenmesi.....	98
3.4.	Analit İyonlarının Geri Kazanımına Desorpsiyon Çözeltisi Hacminin Etkisi.....	100
3.5.	Analit İyonlarının Geri Kazanımına Numune Hacminin Etkisi.....	102
3.6.	Analit İyonlarının Geri Kazanımına Yabancı İyonların Etkisi	103
3.7.	Validasyon, Kinetik ve İzoterm Model Analizlerinin Sonuçları.....	105
3.7.1.	Geliştirilen KFE Yöntemlerinin Analitik Performans Kriterleri	105
3.7.2.	Yalın MNp'lerin ve Bakteriyel Esaslı Adsorbanların Adsorpsiyon Kapasite Tayinleri	110

3.7.3. Kinetik Model Uygulamaları	116
3.8. Rejenerasyonsuz Tekrar Kullanılabilirlik	120
4. SONUÇLAR.....	122
5. ÖNERİLER.....	125
6. KAYNAKLAR	126
ÖZGEÇMİŞ	



Doktora Tezi

ÖZET

Pb(II), Cd(II) ve Pd(II) İYONLARININ ÇEVRESEL ÖRNEKLERDEN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ: YENİ ADSORBANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KEMOMETRİK UYGULAMALAR

Aslıhan YILMAZ ÇAMOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Celal DURAN
2025, 142 Sayfa

Bu tez kapsamında, Pb(II), Cd(II) ve Pd(II) iyonlarının çevresel numunelerden katı faz ekstraksiyonu (KFE) yöntemiyle geri kazanımı ve tayini için, *Salmonella Typhimurium* ATCC 23566, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 ölü bakterilerinin birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Fe₃O₄ ve NiFe₂O₄ nanopartikülleri üzerine yüklenmesi ile yeni adsorbanlar geliştirilmiştir. Geliştirilen adsorbanlar FTIR, SEM-EDX, TEM, XRD ve BET gibi çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon verimini etkileyen pH, adsorban miktarı, adsorpsiyon/desorpsiyon süresi ve desorpsiyon çözeltisi derişimi gibi çeşitli analitiksel parametreler kemometrik yöntemlerden merkezi kompozit tasarımı ile optimize edilerek söz konusu metal iyonlarının geri kazanım değerlerine ilişkin matematiksel modeller ortaya konulmuştur. Ayrıca yapay sinir ağları kullanılarak geri kazanım değerleri modellenmeye çalışılmıştır. Analitlerin geri kazanımı üzerine matriks ortamında yaygın bulunan katyon ve anyonların etkisi incelenmiştir. Geliştirilen yöntemlerin zenginleştirme faktörleri; Pb(II) için 80, Pd(II) ve Cd(II) için 40 olarak tespit edilmiştir. Tayin sınırları 0.68–4.41 µg/L, bağıl standart sapma değerleri ise % 1.59–2.09 aralığında bulunmuştur. Yöntemlerin doğruluğu dere suyu, deniz suyu, toprak, asit maden drenajı, maydanoz, nane ve pul biber örneklerine analit ekleme/geri kazanma çalışmalarıyla test edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır ve değerli metaller, Geri kazanım, Manyetik nanopartikül, Katı faz ekstraksiyonu, Kemometri, Merkezi kompozit tasarım, Yapay sinir ağları

PhD. Thesis

SUMMARY

SEPARATION AND PRECONCENTRATION OF Pb(II), Cd(II) AND Pd(II) IONS FROM ENVIRONMENTAL SAMPLES BY SOLID PHASE EXTRACTION: DEVELOPMENT OF NEW ADSORBENTS AND CHEMOMETRIC APPLICATIONS

Aslıhan YILMAZ ÇAMOĞLU

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Celal DURAN
2025, 142 Pages

In this thesis, novel adsorbents were developed for the recovery and determination of Pb(II), Cd(II), and Pd(II) ions from environmental samples by solid-phase extraction (KFE). For this purpose, dead cells of *Salmonella Typhimurium* ATCC 23566, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, and *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 were immobilized onto Fe₃O₄ and NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized via the co-precipitation method. The obtained adsorbents were characterized using FTIR, SEM-EDX, TEM, XRD, and BET analyses. Analytical parameters affecting the adsorption and desorption efficiencies—such as pH, adsorbent dosage, adsorption/desorption time, and eluent concentration—were optimized using a chemometric approach based on Central Composite Design (CCD). Also, Artificial Neural Network (ANN) models were established to predict metal ion recovery. The effects of common cations and anions present in the matrix on the recovery of the analytes were also examined. The enrichment factors of the developed methods were found to be 80 for Pb(II) and 40 for both Pd(II) and Cd(II). The limits of detection ranged from 0.68 to 4.41 µg/L, and the relative standard deviations were between 1.59 and 2.09%. The accuracy of the proposed methods was verified through spike/recovery tests conducted on river water, seawater, soil, acid mine drainage, parsley, mint, and red pepper samples.

Keywords: Heavy and precious metal, Recovery, Magnetic nanoparticle, Solid-phase extraction, Chemometrics, Central composite design, Artificial neural network

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. KFE'nin tarihsel gelişimi.....	11
Şekil 2. KFE çalkalama tekniğine ait uygulama adımları.....	13
Şekil 3. DKFE yöntemi uygulama adımları.....	14
Şekil 4. Manyetik adsorbanlara ait yıllara göre yayın sayısı	19
Şekil 5. Merkezi kompozit tasarımda faktörlerin tam faktöriyel, eksenel ve merkez noktalarıyla kübik düzeni.....	29
Şekil 6. Yapay sınır ağı örneği.....	31
Şekil 7. Sentezlenen Fe_3O_4 'e ait görüntüler.....	42
Şekil 8. Sentezlenen $NiFe_2O_4$ 'e ait görüntüler.....	43
Şekil 9. a) $PA-Fe_3O_4$, b) $EF-NiFe_2O_4$, c) $ST-Fe_3O_4$ adsorbanlarına ait pH _{pzc} grafikleri	52
Şekil 10. a) $PA-Fe_3O_4$ 'e ait, b) $EF-NiFe_2O_4$ 'e ait, c) $ST-Fe_3O_4$ 'e ait adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafikleri	56
Şekil 11. Yalın bakterilere ait FTIR-ATR spektrumu	57
Şekil 12. <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , Fe_3O_4 ve $PA-Fe_3O_4$ 'e ait FTIR-ATR spektrumu	58
Şekil 13. Fe_3O_4 ve $PA-Fe_3O_4$ 'e ait XRD difraktogramı	59
Şekil 14. Fe_3O_4 (sol) ve $PA-Fe_3O_4$ 'e (sağ) ait SEM (a-b) ve TEM (c-d) görüntüleri.....	60
Şekil 15. Fe_3O_4 'e ait partikül boyutu histogram grafiği	61
Şekil 16. Fe_3O_4 'e ve $PA-Fe_3O_4$ 'e ait EDX spektrumları	62
Şekil 17. <i>Salmonella Typhimurium</i> , Fe_3O_4 ve $ST-Fe_3O_4$ 'e ait FTIR spektrumu	63
Şekil 18. Fe_3O_4 ve $ST-Fe_3O_4$ 'e ait XRD difraktogramı	63
Şekil 19. Fe_3O_4 (sol) ve $ST-Fe_3O_4$ 'e (sağ) ait SEM (a-b) ve TEM (c-d) görüntüleri.....	64
Şekil 20. $ST-Fe_3O_4$ 'e ait EDX haritası.....	66
Şekil 21. <i>Enterococcus faecalis</i> , $NiFe_2O_4$ ve $EF-NiFe_2O_4$ 'e ait FTIR spektrumu	67
Şekil 22. $NiFe_2O_4$ ve $EF-NiFe_2O_4$ 'e ait XRD difraktogramı	68
Şekil 23. $NiFe_2O_4$ 'e ait a) SEM b) TEM görüntüleri.....	69
Şekil 24. $EF-NiFe_2O_4$ 'e ait a) SEM b) TEM görüntüleri.....	70
Şekil 25. $NiFe_2O_4$ 'e ait partikül boyutları dağılımı	71
Şekil 26. $EF-NiFe_2O_4$ 'e ait EDX haritası.....	72
Şekil 27. Metal iyonlarının a) $PA-Fe_3O_4$, b) $ST-Fe_3O_4$, c) $EF-NiFe_2O_4$ üzerine adsorpsiyonunda sulu çözelti pH değerinin etkisi	74

Şekil 28.	Desorpsiyon çözeltisinin türü (PA-Fe ₃ O ₄ 1.0 g/L, desorpsiyon çözeltisi hacmi: 10.0 mL, adsorpsiyon denge süresi: 90 dk, desorpsiyon denge süresi: 30 dk).....	75
Şekil 29.	PA-Fe ₃ O ₄ adsorbanına ait a) artıkların normal grafiği b) artıkların saçılım grafiği c) gerçek ve tahmin değerleri karşılaştırma grafiği.....	79
Şekil 30.	PA-Fe ₃ O ₄ ile sulu ortamdan Pb(II) metal iyonlarının geri kazanımı için ikili etkileri gösteren cevap yüzey grafikleri	81
Şekil 31.	PA-Fe ₃ O ₄ ile Pb(II) iyonu geri kazanımına ait YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için gerçek ve tahmin değerlerini karşılaştırma grafikleri.....	83
Şekil 32.	PA-Fe ₃ O ₄ ile Pb(II) geri kazanımı için geliştirilen YSA modeli çıkış verisi, MKT tahmin verisi ve deneysel verilerin karşılaştırılması.....	83
Şekil 33.	ST-Fe ₃ O ₄ adsorbanına ait a) artıkların normal grafiği b) artıkların saçılım grafiği c) gerçek ve tahmin değerlerini karşılaştırma grafiği.....	87
Şekil 34.	ST-Fe ₃ O ₄ ile sulu ortamdan Pd(II) metal iyonlarının geri kazanımı için ikili etkileri gösteren cevap yüzey grafikleri	89
Şekil 35.	ST-Fe ₃ O ₄ miktarının Pd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 10.0 mL %0.125 (a/h) tiyoüre içeren 0.01 M HCl çözeltisi, adsorpsiyon denge süresi: 70 dk, desorpsiyon denge süresi: 2 dk, pH:5.6).....	91
Şekil 36.	ST-Fe ₃ O ₄ ile Pd(II) iyonu geri kazanımına ait YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için gerçek ve tahmin değerlerini karşılaştırma grafikleri.....	92
Şekil 37.	ST-Fe ₃ O ₄ ile Pd(II) geri kazanımı için geliştirilen YSA modeli çıkış verileri, MKT modeli tahmin verileri ve deneysel verilerin karşılaştırılması.....	92
Şekil 38.	EF-NiFe ₂ O ₄ adsorbanına ait a) artıkların normal grafiği b) artıkların saçılım grafiği c) gerçek ve tahmin değerlerini karşılaştırma grafiği.....	95
Şekil 39.	EF-NiFe ₂ O ₄ ile sulu ortamdan Cd(II) iyonlarının geri kazanımı için ikili etkileri gösteren cevap yüzey grafikleri.....	97
Şekil 40.	EF-NiFe ₂ O ₄ ile Cd(II) iyonu geri kazanımına ait ANN modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için gerçek ve tahmin değerlerini karşılaştırma grafikleri.....	99
Şekil 41.	EF-NiFe ₂ O ₄ ile Cd(II) geri kazanımı için geliştirilen YSA modeli çıkış verileri, MKT modeli çıkış verileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması.....	100
Şekil 42.	a) PA-Fe ₃ O ₄ ile Pb(II) iyonlarının, b) ST-Fe ₃ O ₄ ile Pd(II) iyonlarının, c) EF-NiFe ₂ O ₄ ile Cd(II) iyonlarının geri kazanımına desorpsiyon çözeltisi hacminin etkisi	101
Şekil 43.	a) Pb(II) b) Pd(II) c) Cd(II) iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi.....	103

Şekil 44.	Pb(II) adsorpsiyonuna ait izoterm modelleri için çizilen grafikler: PA-Fe ₃ O ₄ 'e ait a) C_0-q_e grafiği, b) doğrusal Langmuir izotermi, c) doğrusal Freundlich izotermi; Fe ₃ O ₄ 'e ait d) C_0-q_e grafiği, e) doğrusal Langmuir izotermi, f) doğrusal Freundlich izotermi	111
Şekil 45.	Cd(II) adsorpsiyonuna ait izoterm modelleri için çizilen grafikler: EF-NiFe ₂ O ₄ 'a ait a) C_0-q_e grafiği, b) doğrusal Langmuir izotermi, c) doğrusal Freundlich izotermi ; NiFe ₂ O ₄ 'e ait d) C_0-q_e grafiği, e) doğrusal Langmuir izotermi, f) doğrusal Freundlich izotermi	113
Şekil 46.	ST-Fe ₃ O ₄ üzerine Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği: a) Adsorpsiyonun zamana bağımlı olarak değişimi; $q_e - t$ grafiği, b) Yalancı birinci mertebeden kinetik model için doğrusal grafik, c) Yalancı ikinci mertebeden kinetik model için doğrusal grafik.....	119
Şekil 47.	a) PA-Fe ₃ O ₄ üzerinde Pb(II) adsorpsiyonu için rejenerasyonsuz tekrar kullanım çalışması, b) ST-Fe ₃ O ₄ üzerinde Pd(II) adsorpsiyonu için rejenerasyonsuz tekrar kullanım çalışması, c) EF-NiFe ₂ O ₄ üzerinde Cd(II) adsorpsiyonu için rejenerasyonuz tekrar kullanım çalışması	121

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. AOAC beklenen geri kazanım değerleri (AOAC International, 2016).	9
Tablo 2. Geliştirilen katı faz ekstraksiyonu için Pb(II), Cd(II) ve Pd(II) iyonları için faktörler ve seviyeleri	48
Tablo 3. Adsorbanlara ait BET yüzey alanı ve gözenek dağılım sonuçları	55
Tablo 4. Farklı pH değerlerinde metal iyonlarının çökme oranları (%)	73
Tablo 5. PA-Fe ₃ O ₄ ’ e ait MKT tablosu ve Pb(II) iyonları % geri kazanım değerleri	77
Tablo 6. PA-Fe ₃ O ₄ ile Pb(II) iyonu geri kazanımına ait ANOVA sonuçları	78
Tablo 7. ST-Fe ₃ O ₄ ’ e ait MKT tablosu ve Pd(II) iyonları % geri kazanım değerleri	85
Tablo 8. ST-Fe ₃ O ₄ ile Pd(II) iyonu geri kazanımına ait ANOVA sonuçları	86
Tablo 9. EF-NiFe ₂ O ₄ ’ e ait MKT tablosu ve Cd(II) iyonları % geri kazanım değerleri	93
Tablo 10. EF-NiFe ₂ O ₄ ile Cd(II) iyonu geri kazanımına ait ANOVA sonuçları	94
Tablo 11. Pb(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi	104
Tablo 12. Pd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi	105
Tablo 13. Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi	105
Tablo 14. Pb(II) iyonu tayini için PA-Fe ₃ O ₄ ile geliştirilen KFE yönteminin analitik ölçütleri	106
Tablo 15. Pd(II) iyonu tayini için ST-Fe ₃ O ₄ ile geliştirilen KFE yönteminin analitik ölçütleri	106
Tablo 16. Cd(II) iyonu tayini için EF-NiFe ₂ O ₄ ile geliştirilen KFE yönteminin analitik ölçütleri	106
Tablo 17. Geliştirilen yöntemlerin diğer çalışmalarla karşılaştırılması	107
Tablo 18. PA-Fe ₃ O ₄ ile Pb(II) iyonlarının KFE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları	108
Tablo 19. ST-Fe ₃ O ₄ ile Pd(II) iyonlarının KFE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları	108
Tablo 20. EF-NiFe ₂ O ₄ ile Cd(II) iyonlarının KFE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları	108
Tablo 21. Geliştirilen KFE yöntemlerinin doğruluk testi için katı numune matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları	109

Tablo 22.	Gerçek numune matriksinde PA-Fe ₃ O ₄ ile Pb(II), ST-Fe ₃ O ₄ ile Pd(II) ve EF-NiFe ₂ O ₄ ile Cd(II) tayini.....	110
Tablo 23.	Gerçek numune matriksinde PA-Fe ₃ O ₄ ile Pb(II), ST-Fe ₃ O ₄ ile Pd(II) ve EF-NiFe ₂ O ₄ ile Cd(II) tayini.....	110
Tablo 24.	Adsorpsiyon izoterm parametreleri	116
Tablo 25.	Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için parametre değerleri	119



SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometri
AOAC	: Resmi analitik işbirliği uluslararası kuruluşu
BNE	: Bulutlanma noktası ekstraksiyonu
BSS	: Bağlı standart sapma
CTAB	: Setil trimetil amonyum bromür
DKFE	: Dispersiv katı sıvı ekstraksiyonu
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometri
GFAAS	: Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometri
GS	: Gözlenebilme sınırı
GR	: Geri kazanım
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometri
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometri
LLE	: Sıvı – Sıvı ekstraksiyonu
MKT	: Merkezi kompozit tasarım
MNp	: Manyetik nanopartikül
KFE	: Katı faz ekstraksiyonu
TS	: Tayin sınırı
TSA	: Tayin sınırının altında
WHO	: Dünya sağlık örgütü
YAM	: Yüzey aktif madde
YSA	: Yapay sinir ağları
ZF	: Zenginleştirme faktörü

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Nüfus artışı, tarımsal faaliyetlerin yoğunlaşması ve endüstriyel gelişmeler sonucunda alıcı ortamlara bırakılan kirleticiler, ekosistem ve canlı sağlığı açısından ciddi tehditler oluşturmaktadır. İnorganik kirleticilerden ağır metaller, organik kirleticiler gibi doğada biyobozunur özellik göstermeyip su, hava ya da toprakta birikme eğilimindedirler. Özellikle, çevre ile canlı sistemlerin etkileşiminde taşıyıcı sistem olarak rol alan su kaynakları ya volkanik patlamalar ve kayaçların ayrışması gibi antropojenik faaliyetlerden ya da madencilik, tekstil gibi endüstriyel çalışmalardan salınan ağır metal kirliliklerine önemli derecede maruz kalmaktadırlar (Ozdemir vd., 2022). Dolayısıyla ağır metaller, çeşitli yollarla hem temiz su kaynaklarında hem de hayvan ve bitki dokularında birikerek besin zincirine kolaylıkla dahil olmaktadır. Bununla birlikte, bu birikim süreçleri sonucunda söz konusu metallerin çok düşük derişimlerde dahi çevre ve insan sağlığı üzerinde toksik etkilere yol açtığı bilinmektedir. Nitekim bu toksisite, ekosistem işleyişini bozmakta ve uzun vadede halk sağlığı açısından ciddi riskler doğurmaktadır. Örneğin civa, kadmiyum ve kurşun gibi ağır metallerin düşük derişim (eser düzeydeki) seviyelerinde insanlar üzerinde kanser, prostat ve metabolik süreçleri bozma gibi bir takım toksik etki gösterdikleri bilinmektedir (Taghizadeh vd., 2014). Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) göre bu ağır metal iyonlarının içme sularında bulunabilme limitleri sırasıyla 1, 3 ve 10 µg/L'dir (WHO, 2011). Bu bağlamda, ağır metallerin ekolojik kirliliğe önemli ölçüde katkıda bulunmaları ve insan sağlığı üzerinde şiddetli olumsuz etkilere yol açmaları, söz konusu elementlerin eser düzeydeki derişimlerinin izlenmesini ve farklı çevresel matrislerde analiz edilmesini zorunlu kılmaktadır. Sonuç olarak, bu metallerin alıcı ortamlardan uzaklaştırılmasına ve güvenilir şekilde tayinine yönelik yeni yöntemlerin geliştirilmesi, analitik kimya disiplininde giderek daha fazla önem kazanan araştırma alanlarından biri haline gelmiştir.

Günümüzde alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (FAAS), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (GFAAS) gibi pek çok gelişmiş enstrümantal yöntem eser element tayini amacıyla yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında FAAS, nispeten basit uygulanabilirliği ve düşük

maliyet avantajı sayesinde çeşitli numunelerde ağır metaller ve değerli metallerin analizinde sıkça tercih edilmektedir (Baytak & Türker, 2009). Bununla birlikte, çevresel örneklerde ağır metal ve değerli metallerin genellikle eser düzeylerde bulunması, numune matriksinin karmaşık yapısı ve tayin limitlerinin düşük olması gibi faktörler, doğrudan enstrümantal cihazlarla ölçüm yapılmasını güçleştirmektedir. Bu nedenle, analiz öncesinde ayırma ve zenginleştirme adımlarının uygulanması, ölçüm sonuçlarının doğruluğunu artırmak ve daha güvenilir nicel tayinler gerçekleştirmek açısından zorunlu hale gelmektedir. Numuneye uygulanacak bu ön işlemin, seçici/seçimli olmasının yanı sıra yüksek ayırma verimine de sahip olması tercih sebebidir. Ayrıca, matriksin uzaklaştırılması ile matriksten gelebilecek hem analizi bozucu etkiler hem de cihazların kirlenmesine neden olabilecek kirlilikler bertaraf edilmektedir (Dias vd., 2023). Literatürde, birlikte çöktürme, sıvı membran ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, iyon değiştirme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonu gibi yöntemlerin ayırma ve zenginleştirme teknikleri olarak yer aldığı görülmektedir (Pasupuleti & Huang, 2023).

Bu yöntemler arasında öne çıkan katı faz ekstraksiyonu (KFE), sahip olduğu çeşitli avantajlar nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir. KFE, düşük hacimlerde elüent kullanılması sayesinde çözücü tüketimini azaltmakta ve çevresel açıdan daha sürdürülebilir bir yaklaşım sunmaktadır. Ayrıca, daha az atık oluşumu, kullanılan adsorbanların yeniden kullanılabilirliği, uygulama basitliği ve yüksek zenginleştirme faktörü gibi özellikleri ile hem ekonomik hem de pratik bir çözüm sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, süreçte zaman tasarrufu sağlaması da yöntemin öne çıkan avantajları arasındadır. Ancak, KFE'nin verimliliği büyük ölçüde kullanılan katı destek materyallerinin (adsorbanların) özelliklerine bağlıdır. Çünkü KFE'nin temel prensibi, sulu fazdaki hedef analitin katı fazın aktif bölgesine transferine dayanmaktadır (Buszewski & Szultka, 2012).

Adsorbanların yapısal çeşitliliği, hedef analitlerin tutunma mekanizmalarını etkilediği için ekstraksiyon verimini de doğrudan etkilemektedir (Zhang vd., 2022). Bu nedenle, uygun adsorban seçimi, yöntemin başarısını belirleyen temel faktörlerden biridir. Geçmişten günümüze kadar, KFE'de kullanılmak üzere hedef analitlere özgü, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, seçiciliğe, gelişmiş fizikokimyasal özelliklere ve yüksek mekanik dayanıklılığa sahip adsorban malzemelerin geliştirilmesi üzerine yoğun araştırmalar yapılmış olup günümüzde de bu alan güncelliğini koruyarak araştırılmaya devam etmektedir (Liská, 2000; Pandey vd., 2023).

Genel olarak ideal bir KFE adsorbanı geniş yüzey alanına sahip olmalıdır. Analit ile adsorban etkileşimindeki dengenin kısa sürede kurulmasını sağlamalıdır. Ayrıca, analitin sorunsuz bir şekilde desorbe olmasına izin verip yüksek geri kazanım sağlamalıdır. Bu amaçla aktif karbon, Amberlite türü reçineler, silika jel gibi organik, inorganik ya da polimer yapıları adsorbanlar sentezlenmiştir (Madikizela vd., 2019; Türker, 2007). Fakat ticari olarak satılan bu adsorbanların pahalı olması, ikincil atık kaynağı oluşturmaları ya da çok karmaşık matrikslerde hedef analitin adsorpsiyonunun düşük olması gibi etkenler kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu nedenle yüksek kapasiteye sahip düşük maliyetli ve çevre dostu yeni adsorbanların sentezine ihtiyaç vardır.

Geleneksel adsorbanlara alternatif olarak geliştirilen biyoadsorbanlar, düşük maliyetleri, çevre dostu olmaları, geniş pH ve sıcaklık aralıklarında işlevsellik göstermeleri ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle analitik uygulamalarda dikkat çekmektedir (Ingrassia vd., 2023). Özellikle bakteriler, hücre duvarlarında metal bağlayabilen fonksiyonel gruplar içermeleri, kolay bulunabilirlikleri ve ölü ya da inaktif formda dahi metaller ile etkileşebilmeleriyle öne çıkmaktadır (Ahmad vd., 2018; Carolin vd., 2017). Biyokütle kaynaklı adsorbanlar, ağır metal ve değerli metallerin gideriminde avantaj sağlarken, düşük mekanik dayanım ve yeniden kullanım zorlukları gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenlerle, kimyasal modifikasyon ve diğer materyallerle kombinasyon, bu biyoadsorbanların seçiciliğini, mekanik dayanımını ve adsorpsiyon performansını artırmaktadır (Arıca vd., 2003). Literatürde çoğunlukla kil, aljinat, reçineler, aktif karbon ve çeşitli polimerlere bakteri yüklemesi yapılarak hibrit materyallerin hibrit olmayan adsorbanlara kıyasla analitik performansı iyileştirdiği ve daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip oldukları görülmüştür (Ingrassia vd., 2023).

Son yıllarda, manyetik nanopartiküller üzerine biyomateryallerin yüklenerek, kompozit adsorbanların elde edilmesi daha fazla tercih edilmektedir. Bu malzemeler hem adsorpsiyon verimliliğini artırmakta hem de manyetik özellik kazandırarak işlem sonrası adsorbanın ortamdaki ayrımını kolaylaştırmaktadır. Bu doğrultuda, Fe_3O_4 ve Fe_2O_4 gibi spinel yapıları manyetik oksitler, kimyasal kararlılıkları ve biyoyumlulukları nedeniyle çevresel uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir.

Özetle, bakteriyel esaslı adsorbanın yüzeyine ağır metallerin tutunma potansiyellerinin yüksek olmasının yanı sıra sulu ortamdaki uzaklaştırılmasının güçlüğü ve tekrar tekrar kullanılamaması gibi dezavantajları söz konusudur (Ahmad vd., 2014; Wen vd., 2018). Nano boyuttaki metal veya metal oksit manyetik partiküllerin zayıf van der Waals kuvvetleri

ve yüksek yüzey serbest enerjisi nedeniyle topaklaşma eğilimindedirler. Bu durum, nanopartiküllerin yüzey alanını azaltmakta ve adsorpsiyon işleminde istenmeyen bir şekilde mekanik özelliklerini bozmaktadır. Bakteriler ile metal veya metal oksit nanopartiküllerin kombine edilmesiyle hazırlanan adsorbanların söz konusu dezavantajlarının önüne geçilerek adsorpsiyon kapasiteleri iyileştirilmektedir. İkincil kirlilik kaynağı oluşturmada, çevre dostu, katı-sıvı ayırmada kolaylık sağlayacak olan bakterilerin manyetik nanopartiküllere yüklenmesi ile tüm bu zorlukların üstesinden gelebilecek laboratuvar ortamında optimum şartlarda manyetik biyoadsorban keşif çalışmaları kapsamlı bir şekilde devam etmektedir (Tural vd., 2017).

Bu tez kapsamında, ağır metallerle etkileşme potansiyelleri yüksek olan *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Salmonella Typhimurium* ATCC 23566 ve *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 bakterilerinin NiFe_2O_4 ve Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllere yüklenerek literatürde daha önce rapor edilmeyen bakteriyel esaslı manyetik adsorbanlar geliştirilmiştir. Elde edilen yeni adsorbanlar su, gıda ve toprak numunelerindeki muhtemel olan ağır metallerin FAAS tekniği ile analiz öncesinde KFE yöntemiyle bulundukları matriksten ayrılması, zenginleştirilmesi ve kantitatif tayinlerine yönelik analitik bir metot geliştirmesi amacıyla kullanılmışlardır. Kemometrik yaklaşımlardan MKT ve YSA adsorpsiyon/desorpsiyon proseslerini içeren değişkenlerle matematiksel modelleme yapılarak, KFE yöntemi optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışma ile hem klasik KFE yönteminin getirmiş olduğu kolon paketleme zorluğunun üstesinden gelinmiş, hem de doğada bol miktarda bulunabilen bakteriler kullanılarak çevre dostu ucuz adsorbanlar elde edilmiştir. Manyetik nanopartiküller ile bakterilerin birleştirilmesiyle elde edilen adsorban, her iki durumun sinerjik etkisini taşıyarak bireysel hallerinden çok daha avantajlı bir durum sağlayabilme hali yanında, kemometrik yaklaşımların kullanılmasıyla deneysel parametrelerin optimum noktalarına hem daha az kimyasal tüketimi hem de daha az deneme yapılarak ulaşılması araştırılmıştır. Ayrıca ağır metallerin geri kazanımı üzerine etkisi olduğu düşünülen değişkenlerin tekli, ikili ve karesel etkileşimlerin etkisi olup olmadığı ortaya koyulmuştur. Sözü edilen bakteriyel esaslı manyetik biyoadsorbanların tekrar kullanılabilirlikleri ve yüzey alanlarının değerlendirilmesi ile elde edilen sonuçlar da rapor edilmiştir. Son olarak, söz konusu biyoadsorbanlar kullanılarak geliştirilen KFE yöntemleri; su, gıda ve toprak numunelerindeki ağır metal iyonlarının FAAS ile analizinden önce ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla başarıyla uygulanmıştır.

1.2. Eser Elementlerin Rolü

Bir sistemde, diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere “eser element” denir. “Eser derişim” kavramı, analitik tekniklerdeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde farklı şekillerde tanımlanmıştır. 1940’lı yıllarda 10^{-1} – 10^{-2} , nadiren de 10^{-3} düzeyindeki derişimler eser olarak kabul edilirken; 1950’lerde bu aralık 10^{-3} – 10^{-5} olarak belirtilmiştir. 1970’lerden itibaren ise 10^{-6} – 10^{-8} aralığı eser derişim olarak tanımlanmıştır (Laitinen, 1988). Günümüzde yaygın kabul gören sınıflamaya göre 10^{-2} – 10^{-6} aralığı eser derişim, 10^{-6} ’nın altındaki değerler ise ultra-eser derişim olarak değerlendirilmektedir.

Eser elementler, düşük miktarlarda insan sağlığı için gerekli biyokimyasal işlevleri desteklerken, aşırı maruziyet veya birikim durumunda toksisiteye yol açabilmekte ve bu durum kaynak, doz, maruziyet sıklığı, kimyasal form ve maruziyet yoluna bağlı olarak değişmektedir (Chormey vd., 2025).

Eser elementlerin sağlık açısından sınıflandırılmasına yönelik olarak araştırmacılar ve kurumlar tarafından çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. WHO, 1996 yılında “Beslenme ve Sağlık” çerçevesinde eser elementleri esansiyel, muhtemel esansiyel ve potansiyel olarak toksik elementler olarak üç başlık altında toplamıştır. Bu sınıflamaya göre krom (Cr), kobalt (Co), bakır (Cu), iyot (I), molibden (Mo), selenyum (Se) ve çinko (Zn) esansiyel eser elementler; bor (B), mangan (Mn), nikel (Ni), silisyum (Si) ve vanadyum (V) muhtemel esansiyel elementler; alüminyum (Al), arsenik (As), kadmiyum (Cd), flor (F), kurşun (Pb), lityum (Li), civa (Hg) ve kalay (Sn) ise potansiyel toksik elementler grubunda değerlendirilmektedir (WHO, 1996).

Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının canlı dokularda birikme eğilimleri oldukça yüksektir ve düşük konsantrasyonlarda dahi insan vücudunda birikmeleri biyosentez süreçlerinde bozulmalara, böbrek, kalp, kemik oluşumu, merkezi sinir sistemi ve karaciğer membranı fonksiyonlarında ciddi hasarlara yol açabilmektedir (Kochar vd., 2024).

Cu(II) iyonu eser düzeylerde birçok biyolojik süreçteki biyokimyasal reaksiyonlar için kritik öneme sahip olsa da aşırı alımı toksisiteye ve metabolik bozukluklara yol açmaktadır. Yüksek biyobirikim kapasitesine sahip olan Cu (II) iyonunun aşırı miktarları DNA, protein ve lipitlerde hasara neden olmakta; böbrek, karaciğer ve pankreas üzerinde olumsuz etkiler göstermektedir (Karadaş & Kara, 2017).

Ni(II) iyonu ise canlı organizmalar için önemli bir element olup bazı protein yapılarının bileşeni olarak normal fizyolojik süreçlerde rol oynamaktadır. Ancak aşırı maruziyet toksisiteye neden olmakta, bu nedenle günlük gıda yoluyla alınabilecek izin verilen ortalama miktar WHO tarafından 0.1–0.3 mg olarak bildirilmektedir (Behbahani vd., 2019).

Co(II) iyonu da insan sağlığı için gerekli eser elementlerden biri olup vitamin B12'nin temel bileşenidir. Ancak insan vücudu bu metal iyonunu kendi başına üretebilecek bir yeteneğe sahip değildir ve bu temel elementin en önemli kaynakları gıda ve ilaç ürünleridir (Rohani Moghadam vd., 2016). Bununla birlikte, vücut için gerekli miktar yalnızca yaklaşık 1 mg düzeyindedir (Pourjavid vd., 2015). Fazla alındığında ise ağır metal toksisitesine bağlı olarak yüz kızarması, kardiyomiyopati ve vazodilatasyon gibi zararlı semptomlara yol açabilmektedir (Nabavi vd., 2020).

Altın (Au) ve paladyum (Pd), üstün fizikokimyasal özellikleri ve yüksek ekonomik değerleri nedeniyle kimya, elektrik, havacılık, otomotiv ve tıp gibi birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Au iyonları romatoid artrit, astım ve kanser gibi hastalıkların tedavisinde ilaç olarak uygulanırken (Başoğlu vd., 2018), Pd ise tıbbi cihazlar ve katalitik süreçlerde kullanılmaktadır (Dadfarnia vd., 2013).

Pd endüstriyel kullanım yoğunluğunun artması çevre ve insan sağlığı açısından önemli riskler oluşturmaktadır. Pd elementel formda büyük ölçüde inert olup biyolojik olarak aktif değildir; ancak iyonik türleri insan sağlığı açısından yüksek derecede toksik ve karsinojeniktir (Ravindra vd., 2004). Vücutta biriken Pd, amino asitler, tiyol içeren proteinler ve diğer biyomoleküller ile etkileşerek hücresel süreçleri bozmakta ve hafıza kaybı, astım, bulantı ile saç dökülmesi gibi sorunlara yol açabilmektedir (Erdemir vd., 2025). Bu nedenle Avrupa İlaç Değerlendirme Ajansı (European Medicines Evaluation Agency; EMEA), farmasötik ürünlerde Pd seviyelerini 5–10 ppm ile sınırlandırmış ve günlük alımı 1.5–15 µg/gün düzeyinde tutmuştur (He vd., 2024).

Eser elementlerin çevresel ortamlardaki dağılımı ve derişimlerinin belirlenmesi, ekosistem sağlığı ve sürdürülebilir çevre yönetimi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, eser elementlerin çevresel örneklerde güvenilir ve hassas yöntemlerle analiz edilmesi, hem kirlilik düzeylerinin değerlendirilmesi hem de olası risklerin önlenmesi açısından kritik bir gerekliliktir.

1.3. Eser Element Tayininde Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Çevresel örneklerde eser elementlerin derişimleri genellikle doğrudan tayin edilemeyecek kadar düşüktür ve fiziksel halleri mevcut tayin yöntemlerine her zaman uygun olmayabilir. Ayrıca, örnek matriksinde bulunan diğer bileşenler analiz aşamasında girişim yapabilir. Bu nedenlerle, yüksek doğruluk ve kesinlikte tayinler gerçekleştirmek güçleşmektedir. Bu zorlukların aşılması ve mevcut analiz yöntemlerinin uygulanabilirliğinin artırılması amacıyla, tayin öncesi işlemler ve cihaz tekniklerinin geliştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Yüksek teknolojiye sahip ICP-MS, ICP-OES ve FAAS gibi analitik yöntemler yüksek duyarlılık ve seçicilik sunsa da; çevresel örneklerdeki düşük metal derişimleri, karmaşık matriks yapıları ve tayin limitlerinin sınırlı olması nedeniyle, bu elementlerin doğrudan enstrümental analizle belirlenmesi halen sınırlı kalmaktadır. Bu nedenlerle eser elementlerin tayin edilebilmesi için öncelikle numuneler bir ön işleme tabi tutulur.

Tayin öncesi yapılan ön işlemler metallerin bulundukları matriksten ayrılması ve daha küçük hacimlerde toplanmasına dayanır ve bu işlemlere “zenginleştirme” veya “ön derişirme” denir. Zenginleştirme işlemi, eser düzeydeki metallerin matriksten kaynaklanan diğer bileşenlerden ayrılmasını sağlayarak girişim etkilerini önler ve derişimlerini artırarak ölçülebilir seviyelere getirir.

Ayırma işlemi sayesinde eser elementler bilinen bir matrikse aktarıldığından, kullanılan standartlarla analiz edilecek numune ortamının eşleştirilmesi kolaylaşır. Bu durum, numune ve standartlar arasındaki matriks benzerliğini artırarak ölçüm hatalarını en aza indirir ve analiz bulgularının doğruluk ve güvenilirliğini yükseltir. Ayrıca, eser elementlerin çözeltide daha homojen bir şekilde dağılımı sağlanarak, heterojenlikten kaynaklanan hataların önüne geçilir ve ölçüm doğruluğu artırılır.

Zenginleştirme yöntemlerinin etkinliğini değerlendirmek için iki temel kriter kullanılmaktadır: zenginleştirme faktörü ve geri kazanım verimi.

Zenginleştirme Faktörü (ZF),

$$ZF = \frac{\text{Optimum numune hacmi}}{\text{Son hacim}} \quad (1)$$

eşitliği ile gösterilir. Optimum numune hacmi, yöntemde kullanılabilen en yüksek numune hacmidir. Son hacim ise, zenginleştirme sonrası numune hacmidir.

Geri Kazanım (GK),

$$GK = \frac{Q_t}{Q_{ti}} \quad (2)$$

eşitliği ile gösterilir. Q_{ti} ve Q_t sırasıyla zenginleştirme işleminden önceki ve sonraki analit derişimidir. Geri kazanım verimi genellikle % geri kazanım olarak ifade edilir.

$$\%GK = \frac{Q_t}{Q_{ti}} \times 100 \quad (3)$$

Deneysel işlemler esnasında uygulanan ayırma, çözme ve zenginleştirme gibi ön süreçlerinden ya da kullanılan cihazlar ve analiz prosedürlerinden kaynaklı kayıplar meydana gelebilir. Kayıp miktarı metodun geri kazanım oranı olarak ifade edilir ve bu sebeplerden ötürü geri kazanım verimleri genellikle %100'e ulaşamayabilir. Bu nedenle, ideal geri kazanım veriminin genellikle %95–%105 aralığında olması beklenmektedir. Resmi Analitik İşbirliği Uluslararası Kuruluşu (AOAC International) tarafından belirlenen standartlara göre analit konsantrasyonuna bağlı olarak öngörülen geri kazanım değerleri Tablo 1'de verilmiştir (AOAC International, 2016).

Tablo 1. AOAC beklenen geri kazanım değerleri (AOAC International, 2016).

Analit, %	Kütle fraksiyonu	Birim	Ortalama geri kazanım (%)
100	1	%100	98 – 102
10	10^{-1}	%10	98 – 102
1	10^{-2}	%1	97 – 103
0.1	10^{-3}	%0.1	95 – 105
0.01	10^{-4}	100ppm	90 – 107
0.001	10^{-5}	10 ppm	80 – 110
0.0001	10^{-6}	1ppm	80 – 110
0.00001	10^{-7}	100ppb	80 – 110
0.000001	10^{-8}	10 ppb	60 – 115
0.0000001	10^{-9}	1 ppb	40 – 120

Eser düzeydeki elementlerin ayırma ve zenginleştirilmesinde; sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, iyon değişimi, bulutlanma noktası ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonu gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (SSE), analitin birbirine karışmayan iki faz arasında dağılımına dayanır. Geleneksel SSE, özellikle metal türlerinin sulu ortamdan organik çözücüler eklenerek ayrılması ve zenginleştirilmesi gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Bulgariu & Bulgariu, 2008). Bu teknik, hızlı ekstraksiyon kinetiği, seçici çözücülerin tercih edilebilmesi, büyük ölçekli ayırmalara uygunluk ve kolay uygulanabilirlik gibi önemli avantajlara sahiptir. Ancak, geleneksel SSE'nin bazı dezavantajları da vardır; özellikle uçucu ve yanıcı organik çözücülerin yaygın kullanımı hem sağlık hem de çevre açısından potansiyel riskler oluşturur. Ayrıca, ekonomik açıdan SSE, organik çözücülerin maliyeti ve bertaraf giderleri nedeniyle oldukça pahalıdır. Bu sınırlamalar, araştırmacıları daha çevre dostu, düşük maliyetli, hızlı, hassas ve doğru analizler sağlayan yeni yöntemler geliştirmeye yöneltmiştir.

Birlikte çöktürme yöntemi, düşük derişimlerde doğrudan çöktürme ile ayrıştırılamayan metal türlerinin çözünmeyen bileşikler oluşturarak ayrılmasına olanak sağlamaktadır. Bu süreç, metallerin çökelek yüzeyine adsorpsiyonu veya çökelek yapısına dahil olması ile gerçekleşir (Duran vd., 2009). İnorganik kolloidler ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$,

Ni(OH)₂ vb.) ya da metal iyonlarıyla nötr şelatlar oluşturabilen organik çöktürücüler analitin birlikte çöktürülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Pereira & Arruda, 2003). Çökelek oluşumunun ardından HCl, HNO₃, izobütil metil keton gibi uygun çözeltilerle çözündürme adımı uygulanmakta olup, seçiciliğin sağlanmasında pH kontrolü kritik bir parametre olarak öne çıkmaktadır (Mabrouk vd., 2023).

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE), yanıcı ve uçucu olmayan yüzey aktif maddelerin yalnızca çok küçük miktarlarını gerektirir (Kilinc vd., 2008). Bu amaçla, Triton X-100, Triton X-114, PONPE 7.5 ve Tween 80 gibi çeşitli noniyonik yüzey aktif maddeler ile amonyum metilsülfatlar, amonyum propilsülfatlar, amonyum propilsülfonatlar, fosfobetain ve dimetilalkilfosfin oksitler gibi çift iyonlu yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır (Kilinc vd., 2009). Metallerle kompleks oluşturulabilmesi için özgül veya seçici bir ligandın varlığı gereklidir. Hedef metal iyonlarının ligandlarla oluşturduğu kompleksler, düşük miktarda yüzey aktif madde çözeltisi eklenerek ekstrakte edilir. Isıtma ile bulut oluşumu sonucu kompleksler yüzey aktif faza geçer ve faz ayrımı için soğutma ile santrifüjleme adımları uygulanır (Özdemir vd., 2013). Metal kompleksleri, yüzey aktif madde açısından zengin fazdan alınarak tayin edilir.

İyon değiştirme yönteminde, çözeltideki metal iyonlarının giderilmesi için özel iyon değiştirici içeren katyon veya anyon reçineleri kullanılır (Pereira & Arruda, 2003). İyon değişim reçineleri, suda çözünmeyen katı maddeler olup, elektrolit çözeltisinden pozitif veya negatif yüklü iyonları adsorbe edebilir ve eşdeğer miktarda aynı yükteki diğer iyonları çözeltiye bırakabilir (Dąbrowski vd., 2004). Katyonik reçinelerdeki pozitif yüklü iyonlar, örneğin hidrojen veya sodyum iyonları, çözeltideki pozitif yüklü metal iyonları (Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ vb.) ile yer değiştirir. Benzer şekilde, reçinedeki negatif iyonlar (hidroksil, klorür vb.) çözeltideki negatif yüklü iyonlar (kromat, sülfat, nitrat, siyanit ve çözünmüş organik karbon) ile değiştirilir (Carolin vd., 2017).

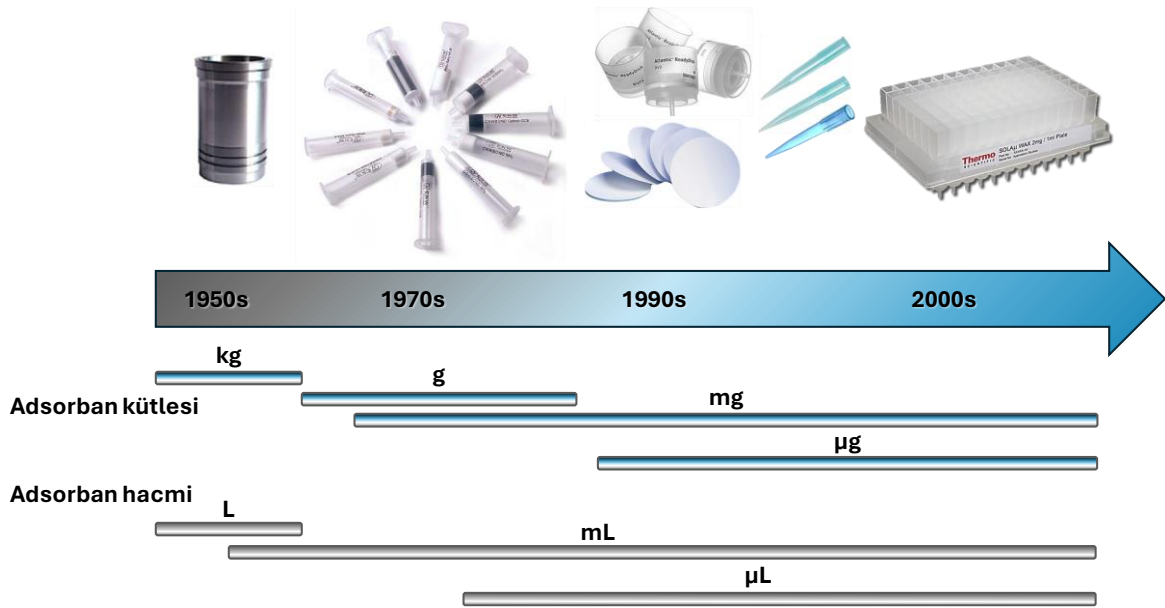
1.3.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (KFE)

Analitik kimyada örnek hazırlamanın temel bir bileşeni olan KFE, karmaşık matrikslerden hedef analitlerin seçici ekstraksiyonu ve saflaştırılmasında önemli rol oynamaktadır. KFE, biyolojik, gıda ve çevresel analizlerde örnek ön işleminde yaygın olarak kullanılan ve SSE alternatif oluşturan bir tekniktir. KFE, düşük çözücü tüketimi, düşük maliyet, emülsiyon oluşumunu ortadan kaldırması, kısa işlem süresi ve otomasyona

uygunluğu ile öne çıkmaktadır. Ayrıca, faz ayırma gerektirmedikinden, sıkça görülen hacim ölçümü hatalarını ortadan kaldırılmaktadır (Zygler vd., 2010).

KFE'nin temel prensibi, hedef bileşiklerin sulu fazdan katı fazın aktif bölgelerine transferine dayanır. Bu yöntem; hidrojen bağları, π - π etkileşimleri ve kovalent bağlanma gibi farklı etkileşim mekanizmaları aracılığıyla yüksek seçicilik ve duyarlılık sunmasının yanı sıra, zenginleştirme yüksek elüsyon kapasitesi, düşük reaktif tüketimi ve kolay uygulanabilirlik gibi avantajlara sahiptir (Soylak & Murat, 2012). Genel olarak KFE, adsorban ile analitler arasındaki etkileşimlerin dağılma dengesi oluşana kadar devam etmesi esasına dayanır.

Günümüzde laboratuvar uygulamalarında kullanılan KFE formatları, 1951'de Braus ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen ve bir demir silindir içerisine 1.2–1.5 kg granüler aktif karbon yerleştirilerek sulardan organik bileşiklerin geri kazanımına dayanmaktadır (Braus vd., 2002). Yeşil kimyanın 12 ilkesinin laboratuvar uygulamalarına dâhil edilmesi, çevresel sürdürülebilirliğin artırılmasının yanı sıra sonuçların kalitesini yükseltecek yeni metodolojik çözümlerin aranması KFE kavramının geliştirilmesinde önemli itici güçler olmuştur. 1950'lerden günümüze kadar gelişen teknolojiye kayda değer ilerlemeler kaydedilmiş ve başlangıçtaki yaklaşımın basitleştirilmesi, otomasyonu ve minyatürizasyonu sağlanarak örnek hazırlama süreci daha çevre dostu hale gelmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. KFE'nin tarihsel gelişimi (Płotka-Wasyłka vd., 2016)

KFE uygulama yönteminde sıvı numune, katı fazı içeren (adsorban) bir kolon, kartuş veya diskten yer çekimi kuvveti ya da vakum uygulanarak geçirilir. Kartuşlar, katı faz ekstraksiyonunun geleneksel konfigürasyonunu oluşturmaktadır. KFE kartuşları veya tüpleri, farklı türlerde adsorban materyallerle doldurulmuş, açık uçlu küçük polipropilen ya da cam enjektör gövdelerinden oluşur. Günümüzde farklı sabit fazlara ve boyutlara sahip çok sayıda kolon ticari olarak piyasada bulunmaktadır. Açık uçlu kartuşların hacimleri 1–60 mL arasında değişmekte olup küçük hacimli örneklerin analizi için genellikle 1 mL veya 3 mL hacmindeki ve 30 mg ile 4 g arasında değişen sorbent içeren kartuşlar tercih edilirken daha büyük hacimli örnekler için ise 10–150 mL arası hacme sahip ve 75 g' ye kadar sabit faz içerebilen “large reservoir cartridges (LRC)” formatı kullanılabilmektedir (Płotka-Wasyłka vd., 2016). Bununla birlikte, analitik kimyadaki güncel eğilimler dikkate alındığında, mümkün olan en küçük hacimli kartuşların tercih edildiği görülmektedir. Daha az sorbent içeren bu çözümler, koşullandırma, yıkama ve elüsyon aşamalarında kullanılan organik çözücü miktarını azaltmakta, ayrıca sorbentin kurutulması için gereken süreyi kısaltarak ya da tamamen ortadan kaldırarak toplam analiz süresini önemli ölçüde kısaltmaktadır.

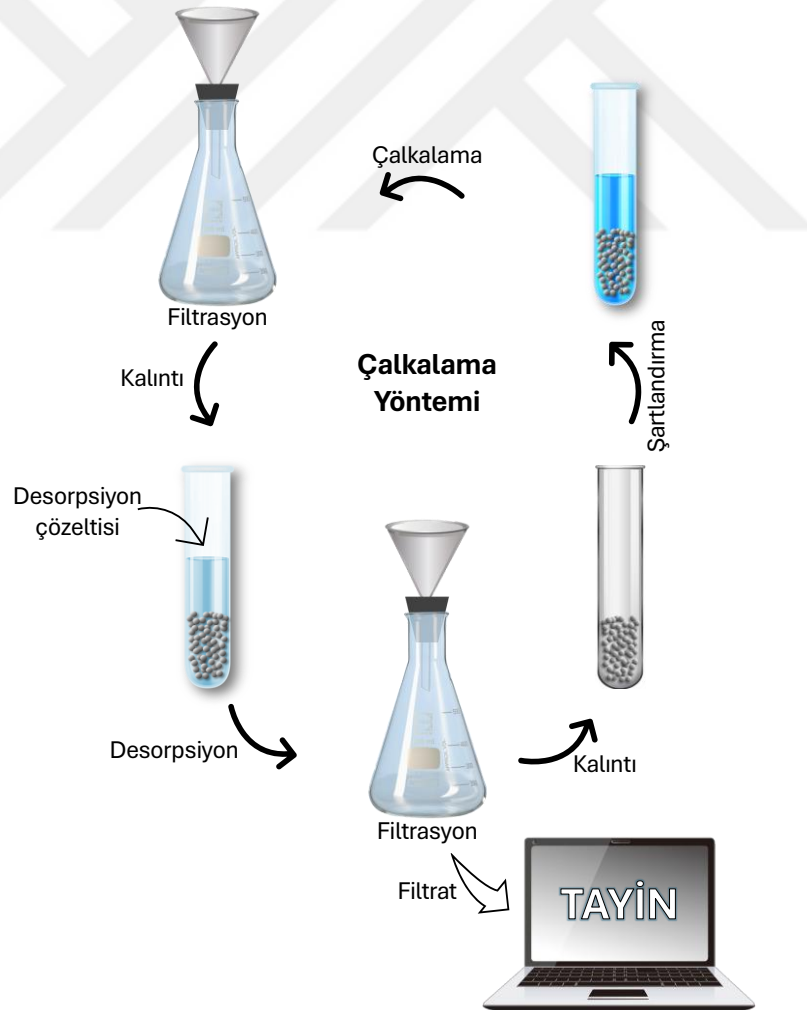
Geleneksel KFE'nin dezavantajlarına bakıldığında kolon şartlanması, örnek yüklenmesi, elüsyon ve yıkama gibi birden fazla manuel adımı içermektedir (Salamat vd., 2025). Bu durumlar zaman alıcı olmakla beraber insan hatasına açıktır. Ayrıca KFE kartuşlarının paketlenmesi, akış hızının ayarlanması ve yüksek miktarda elüsyon çözeltisi kullanılması da hem zaman hem maliyet hem çevre açısından olumlu etki göstermemektedir.

Diğer bir KFE tasarımı ise ekstraksiyon diskleridir. Diskler, özellikle büyük hacimli çevresel örneklerden analitlerin izolasyonu ve zenginleştirilmesinde kartuşların sahip olduğu sınırlamaları aşma amacıyla, 1989 yılında 3M tarafından ticari olarak sunulmuştur (Thurman & Snavely, 2000). Adsorban partiküllerinin membran içine gömüldüğü bu metodolojik çözümü tanımlamak için literatürde farklı isimler kullanılmaktadır. En sık rastlananlar KFE diskleri, ekstraksiyon diskleri veya membran-ekstraksiyon diskleridir (Erger & Schmidt, 2014).

Hem kolonlarda hem de disklerde kullanılan adsorban malzemeler ve çalışma prensibi benzerdir. Örnek içerisindeki analitler, dolgu partikülleri tarafından adsorbe edilir ve daha sonra küçük bir çözücü miktarı ile serbest bırakılır. Bu iki çözüm arasındaki farklar, esas olarak yatağın farklı paketlenmesi ve partiküllerin yapısından kaynaklanmaktadır. Disklerde gömülü adsorban partikülleri, kartuşlarda kullanılanlara kıyasla çok daha küçüktür;

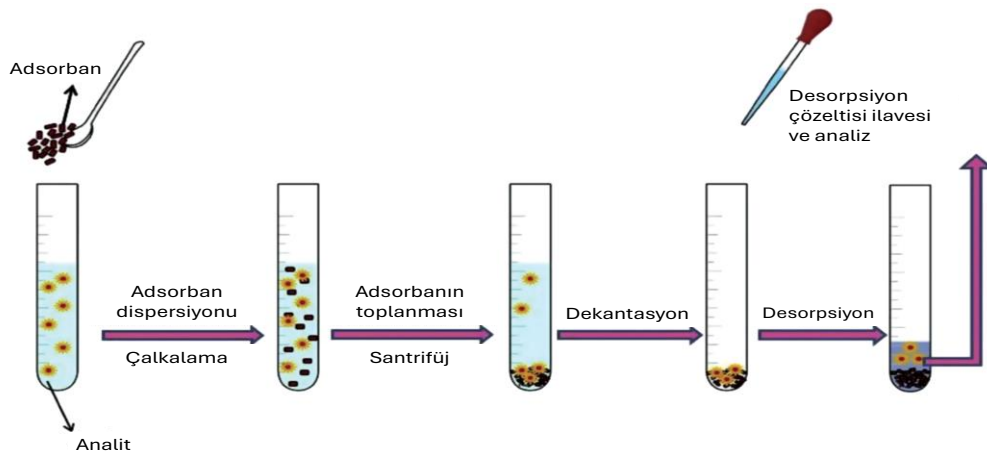
disklerde kullanılan partiküllerin tipik çapı 8 μm iken, kartuşlarda 40 μm 'dir (Thurman & Snavely, 2000). Küçük çaplı dolgu kullanımı, ekstraksiyon verimliliğini artırmış ve kartuş kullanımında karşılaşılan bazı dezavantajları ortadan kaldırmıştır (Poole, 2003). En önemli avantajlarından biri yatak hacminin küçültülmesi ile elüsyon için kullanılan çözücü miktarının azalması ve disklerin kuruma süresinin azalmasıdır.

Öte yandan KFE'de kullanılan yöntemlerden çalkalama tekniği, basitliği ve etkinliği nedeniyle en yaygın yaklaşımlardan biri olarak öne çıkmaktadır (Şekil 2). Bu yöntemde, adsorban analit iyonlarını içeren çözelti ortamına ilave edilir ve belirli bir süre boyunca çalkalamaya bırakılır. Böylece analitlerin katı yüzeyle etkileşimi artmakta ve adsorpsiyon süreci hızlanmaktadır. Optimum süre sonunda adsorpsiyon dengesi kurulur ve adsorban çözeltiden dekantasyon veya süzme yöntemleriyle ayrılır. Uygun desorpsiyon çözeltisi kullanılarak yüzeye tutunan analitler desorbe edilir ve enstrümental cihaz yardımı ile desorpsiyon çözeltisine alınan analitler tayin edilir.



Şekil 2. KFE çalkalama tekniğine ait uygulama adımları (Rao vd., 2006)

Klasik KFE çalkalama tekniği baz alınarak geliştirilen diğer bir yöntem, analitin katı ve sıvı faz arasında dağılmasına dayanan dispersiv katı faz ekstraksiyonu (DKFE) yöntemidir (Sürme vd., 2024). DKFE, analitlerin bulunduğu çözelti fazına birkaç miligram veya mikrogram düzeyinde adsorbanın dağıtılmasıyla gerçekleştirilir ve çalkalama tekniğinden tek farkı yüksek yüzey alanına sahip modern ve yüksek performanslı mikro- ve nanosorbentler katı faz materyali olarak kullanılmaktadır (Dmitrienko vd., 2024). Anastassiades ve arkadaşları tarafından 2003 yılında bu terim ortaya koyulmuştur. Yapılan çalışmada tarımsal ürünlerde 200'e yakın pestisit ekstraksiyonunda etkili bir temizleme yöntemi (QuEChERS) olarak rapor edilmesinden sonra DKFE kullanımı hızla yaygınlık kazanmıştır (Ścigalski & Kosobucki, 2020). Bu oldukça pratik yöntemde, katı sorbent herhangi bir ön hazırlığa gerek duyulmaksızın doğrudan sıvı örnek çözeltisine eklenmekte, tüm işlem ise çalkalama ve santrifüjleme adımlarına dayanmaktadır (Şekil 3). Yöntemin basitliği, sorbent ile örnek arasındaki temas yüzeyini artırarak ekstraksiyon dengesine kısa sürede ulaşılmasını sağlamaktadır. Çalkalama adımlarında ultrasonikasyon ya da vorteksin kullanılarak adsorbanın daha yoğun bir şekilde sıvı faz içerisinde dağılmasını amaçlayan DKFE türevleri de literatürde önerilmiştir. Söz konusu yaklaşımlar, “ultrasonik destekli DKFE” ve “vorteks destekli DKFE” olarak adlandırılmıştır. Böylelikle hızlı ve etkili bir yöntem olarak öne çıkan DKFE, kullanılan sorbent ve çözücü miktarlarının son derece düşük olması, adsorpsiyon ve desorpsiyon sürelerini kısa olması, kolon kartuş ya da disklerin şartlandırılması, tıkanması ya da geri basınç oluşturma sorunlarının önüne geçilmesi nedeniyle, klasik katı faz ekstraksiyonuna kıyasla daha çevre dostu yeşil bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir (Ma vd., 2018).



Şekil 3. DKFE yöntemi uygulama adımları (Dmitrienko vd., 2024)

1.3.2. KFE’de Kullanılan Adsorbanlar ve Önemi

KFE ile ilgili olarak, hedef analitlere karşı seçiciliği veya özgülülüğü artırmak, fizikokimyasal ya da mekanik dayanımı geliştirmek amacıyla yeni formatların ve yüksek kapasiteli adsorban materyallerin geliştirilmesi ve karakterizasyonuna yönelik önemli çalışmalar geçmişte yürütülmüş olup günümüzde geliştirilmeye devam edilen bir konu olarak görülmektedir (Erger & Schmidt, 2014; Gandomkar vd., 2025).

Adsorbanların kapasitelerini belirleyen en önemli özellikler özgül yüzey alanı ve gözenek boyutlarıdır. Adsorban parçacıklarının boyutu ise adsorpsiyon hızını etkiler. Genellikle adsorbsiyon izotermi oluşturularak belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri adsorbanların özgül yüzey alanı arttıkça da artar. Tüm bu bilgiler ışığında, adsorbanın analite olan afinitesi ve kantitatif geri kazanım açısından adsorbanın doğası son derece önemli bir rol oynar.

Metal türlerinin etkin biçimde tutulabilmesi açısından adsorbanın yapısı ve özellikleri büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, uygun adsorban seçimi KFE metodolojisinin geliştirilmesinde kritik bir aşamadır. Pratikte, bir adsorbanın karşılaması gereken temel gereklilikler şunlardır: (1) geniş bir pH aralığında çok sayıda eser elementi, diğer iyonlara karşı seçicilik gösterecek şekilde ekstrakte edebilme; (2) hızlı bir şekilde kantitatif adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlama; (3) yüksek kapasiteye sahip olma; (4) yeniden kullanılabilirlik ve (5) kolay erişilebilirlik (Jayasinghe & Moreda-Piñeiro, 2021; Rocío-Bautista vd., 2016; Sajid vd., 2021). Özellikle hızlı reaksiyonlara olanak tanıyan adsorbanlar, daha kısa sürede ekstraksiyon gerçekleştirilmesine ve daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılmasına imkân verdiği için tercih edilmektedir.

Geçmişten günümüze kadar geniş bir skalada adsorbanlar çeşitlendirilmiştir. Adsorbanlar organik (doğal polimerler, sentetik polimerler) ve inorganik adsorbanlar (silika jel, alümina, metal oksit gibi) olarak sınıflandırılabilirler.

İnorganik adsorbanlar genel olarak silika jel ve türevlerinden oluşmakla beraber diğer inorganik oksitleri de içermektedir. Silika jel, şişme veya deformasyona uğramaması, yüksek mekanik dayanıklılığı ve ısı işleme elverişliliği nedeniyle yaygın olarak kullanılan etkili bir adsorbandır (Camel, 2003). Ayrıca, şelatlayıcı ajanların silika jel üzerine yüksek stabiliteyle yüklenebilmesi ya da yüzeye kimyasal bağlarla immobilize edilebilmesi, bu materyali tür tayininde cazip kılmaktadır. Silika jel yüzeyi, zayıf iyon değiştirici özellik

gösteren silanol grupları ile karakterize olup, bu durum iyonik türlerin adsorpsiyon kapasitesini sınırlamaktadır (Kvitek vd., 1982). Özellikle Cu, Ni, Co, Zn ve Fe gibi metal iyonlarına karşı yüksek tutunma kapasitesi göstermesine rağmen, adsorpsiyon etkinliği pH'a oldukça bağlıdır; düşük pH'da protonlanma nedeniyle kapasite azalırken, bazik koşullarda hidroliz eğilimi ortaya çıkmaktadır (Sarkar vd., 1996).

Bu sınırlılıkların aşılabilmesi için silika jel yüzeyinin modifikasyonu yaygın bir strateji olarak benimsenmiştir. Modifikasyon işlemleri genellikle kimyasal immobilizasyon (yüzey grupları ile organik bileşikler arasında kovalent bağ oluşumu) veya fiziksel adsorpsiyon (organik reaktiflerin doğrudan yüzeye yüklenmesi) yoluyla gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşımlar sayesinde seçicilik artırılmakta ve özellikle eser elementlerin kompleks matrislerden ayrılmasında başarı sağlanmaktadır. Literatürde, modifiye edilmiş silika jelin çevresel sularda ağır metallerin giderilmesi tayininde etkili sonuçlar verdiği bildirilmiştir (Güçoğlu & Şatıroğlu, 2022; Y. Li vd., 2019).

Organik adsorban temelinde geliştirilen polimer bazlı adsorbanlar, geniş bir uygulama alanına sahiptir (Ghorbani vd., 2020a). Gözenekli polimer adsorbanlar, çeşitli metal iyonların ayrılmasında kullanılabilen evrensel adsorbanlar olarak sınıflandırılmaktadır. Bu malzemelerin diğer gözenekli materyallere kıyasla avantajları; doğal işlevsel çeşitlilikleri, özellikle suya karşı gösterdikleri yüksek fizikokimyasal kararlılık, oldukça geniş yüzey alanları, yüksek hidrofobiklikleri, kolay elüsyon sağlama özellikleri ve termal desorpsiyonun basit ve tam olarak gerçekleştirilebilmesidir (Ścigalski & Kosobucki, 2020). Ayrıca, yüzeye amin ya da tiyol grupları immobilize edilen polimer fazlar, yüksek bağlanma kapasitesi ve seçicilik sağlamaktadır (Jalbani vd., 2016). Polimerik sorbentler, eser elementlerin ön zenginleştirilmesinde yaygın kullanılan malzemeler olup, bağlı silikaya kıyasla en önemli avantajları tüm pH aralığında kullanılabilmeleridir. Bununla birlikte, bu sorbentlerin dezavantajı, kullanım öncesinde kapsamlı temizlik gerektirmeleri nedeniyle şartlandırma aşamasının daha uzun zaman almasıdır (Huck & Bonn, 2000). Literatürde, özellikle Amberlite XAD serisi reçineler, Oasis HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balanced) ve Strata-X gibi ticari polimerik sorbentlerin, çevresel su örneklerinden Pb(II), Cd(II), Cu(II) gibi ağır metal iyonlarının seçici olarak ayrılması ve ön zenginleştirilmesi amacıyla yaygın biçimde kullanıldığı bildirilmektedir (Duran, 2000; Ahmad vd., 2015; Anthemidis vd., 2011; Kocaoba, 2022). Ayrıca, yüzeye fonksiyonel grupların immobilizasyonu ile modifiye edilen polimer sorbentler hem seçiciliğin artırılmasında hem de farklı matrislerde eser düzeydeki metal iyonlarının güvenilir tayininde önemli katkılar sağlamaktadır.

Geleneksel organik ve inorganik adsorbanlar, eser metal analizlerinde temel uygulamaları sağlamaktadır. Ancak artan örnek çeşitliliği, düşük tespit limitleri, hızlı analiz gereksinimleri ve yeşil kimyanın gerekliliklerinden dolayı araştırmacıları modern ve özel tasarlanmış adsorban türlerine yönlendirmiştir. Bu kapsamda, manyetik adsorbanlar, biyoadsorbanlar, karbon bazlı materyaller, hibrit kompozit adsorbanlar ve nanoadsorbanlar, hem hızlı ayırma hem de yüksek seçicilik sağlayan etkili alternatifler olarak literatürde öne çıkmaktadır.

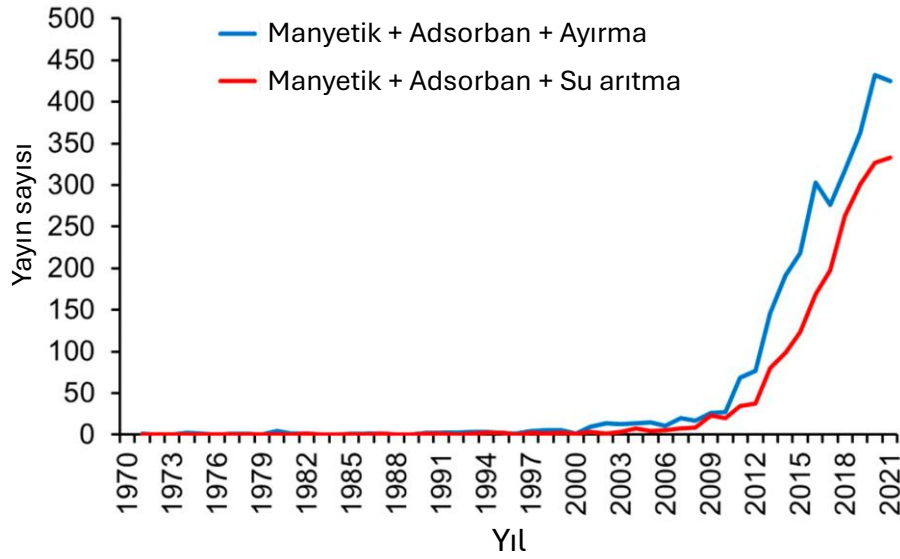
Özellikle nanoadsorbanlar, yüksek yüzey alanları ve boyut etkisi sayesinde eser metal iyonlarının seçici tutulması, hızlı kinetik davranış ve düşük deteksiyon limitleri gibi avantajlar sunmaktadır. Biyoadsorbanlar ise mantar, bakteri, alg, bitki kökenli ve tarım atıkları materyallerinden elde edilmekte olup, biyolojik olarak parçalanabilir, çevre dostu ve maliyet açısından avantajlı seçenekler sunar (Carolin vd., 2017). Ayrıca, yeşil kimya prensipleri doğrultusunda, çevreye duyarlı ve toksik çözücü kullanımı minimum olan adsorban geliştirme çalışmaları da artmıştır. Bu yaklaşım, analiz süreçlerinin çevresel etkilerini azaltmakta ve sürdürülebilir laboratuvar uygulamalarına olanak sağlamaktadır. Sonuç olarak, bu yeni nesil adsorbanlar, karmaşık matrikslerde eser metal iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesinde yüksek verim, seçicilik ve ekolojik avantajlar sunmaktadır.

1.3.3. Manyetik Nanopartiküller (MNp)

Son yıllarda manyetik nanomalzemeler kataliz, biyoteknoloji uygulamalar, veri depolamanın yanında özellikle su arıtım çalışmalarında kullanımları giderek artan bir ilgi görmüştür. Küçük boyutları sayesinde nanomalzemeler, adsorpsiyon uygulamaları için son derece önemli bir özellik olan yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahiptir (Madhura vd., 2019). Partikül boyutu küçüldükçe katı-sıvı ayırma mekanizması güçleştiği için katı destek materyali olarak manyetik nanomalzemeler son zamanlarda oldukça ilgi çekmektedir. Manyetik nanomalzemeler biyoyumlu, biyolojik olarak parçalanabilir, canlılar üzerinde potansiyel toksik etki göstermeyen, çevre dostu olmaları, tekrar tekrar kullanılmalrı ve laboratuvar ortamında hızlı ve kolay bir şekilde hazırlanmaları nedeniyle günümüzde ayırma yönteminde kullanımları Şekil 4'te de gösterildiği üzere giderek artmaktadır (Ali vd., 2021; Phouthavong vd., 2022; Yew vd., 2020). Manyetik özellik gösteren nanomalzemeler, harici bir manyetik alan varlığında arıtılmış sudan hızlı ve kolay bir şekilde ayrılabilir. Bu durum, manyetik olmayan biyoadsorbanlara kıyasla önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Araştırmalarda en yaygın kullanılan manyetik nanomalzemeler demir oksit nanopartiküllerdir. Bunun nedeni düşük maliyetli olmaları ve çevresel etkilerinin nispeten sınırlı olmasıdır (Su vd., 2023; Tang & Lo, 2013). Ayrıca, manyetik nanopartiküllerin adsorptif kapasiteleri ve hedef kirleticilere karşı seçicilikleri, partikül yüzeylerinin kimyasal fonksiyonelleştirilmesi yoluyla artırılabilir. Bunlara ek olarak, geleneksel katı faz ekstraksiyon yöntemindeki gibi kolon sistemine, filtrasyon ve santrifüj sistemine gerek duyulmadan, dışarıdan bir manyetik alan ile manyetik adsorban sulu çözelti sisteminden kolaylıkla ayrılmaktadır (Pasupuleti & Huang, 2023).

MNp'lerin kullanım performansı farklı koşullar altında sergilediği kararlılığa yüksek derecede bağlı olup, parçacık boyutunda önemli bir parametredir (Lu vd., 2007). Manyetik nanopartiküller; Fe_3O_4 ve $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gibi demir oksitler, MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 ve CoFe_2O_4 (Hu vd., 2007; Ji vd., 2004; Martínez-Mera vd., 2007) gibi spinel ferritler, ayrıca CoPt_3 ve FePt gibi alaşımlar dâhil olmak üzere çeşitli bileşim ve fazlarda sentezlenmiştir. MNp'lerin sentezi ile ilgili son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmıştır. Özellikle, şekil kontrollü, yüksek kararlılığa sahip ve monodispers MNp sentezine yönelik yöntemleri açıklayan çok sayıda çalışma yayımlanmıştır. Birlikte çöktürme, termal ayrışma ve/veya indirgeme, misel sentezi, hidrotermal sentez ve lazer pirolizi gibi yaygın yöntemlerin tümü, yüksek kaliteli manyetik nanoparçacıkların sentezinde kullanılabilir (Lu vd., 2007). Sürecin nihai kontrolü, boyutta tekdüzelilik ve minimum enerji kaybı nedeniyle daha verimli ve daha düşük maliyetli olma potansiyeline sahip birlikte çöktürme yöntemi, laboratuvar şartlarında kolay uygulanabilirliği açısından MNp'lerin sentezinde tercih edilen bir yöntemdir (Öztürk Er vd., 2022). MNp'lerin birlikte çöktürme yoluyla sentezi; demir tuzları ve çöktürme ajanı olmak üzere iki bileşen gerektirir (Al-Madhagi vd., 2023). Demir tuzları, klorürler, sülfatlar, nitratlar ve asetoasetat gibi maddeler olabilirken, çöktürücü madde NH_4OH , NaOH veya KOH olabilir (Kandpal vd., 2014). Sentez mekanizması, demir tuzlarının çözünmesini ve ardından ferrik ve ferröz iyonlarının bazı hidroksil gruplarıyla reaksiyona girmesiyle oluşan oksidoredüksiyon reaksiyonunu içermektedir (Al-Madhagi vd., 2023).



Şekil 4. Manyetik adsorbanlara ait yıllara göre yayın sayısı (Phouthavong vd., 2022)

MNp'lerin sentezlerinin kolay olmasının yanı sıra sentez sırasında manyetik çekirdeklerin kümelenme olması sorunu ile karşılaşılabilir ve bu durum sulu çözeltiden ayrılmalarını ve geri dönüştürülmelerini zor hale getirebilmektedir (Assi vd., 2019). Ayrıca, kümelenme nanopartiküllerin yüzey alanlarını azaltarak adsorpsiyon kapasitelerinin düşmesine ve genellikle oksitlenmeye eğilimli yapılarının olması da manyetik özelliklerinin kısıtlanmasına neden olur (Phouthavong vd., 2022). Tüm bu sorunların üstesinden gelebilmek için manyetik adsorbanların yüzeyleri fonksiyonlandırma (modifikasyon) işlemine tabi tutularak daha kararlı hale getirilirler (Gómez-Pastora vd., 2014; Soares vd., 2020).

1.3.4. Bakteriyel Esaslı Biyoadsorbanlar

Geleneksel adsorbanlardan farklı olarak bakteri, mantar, maya ve alg gibi biyolojik materyallerden elde edilen biyoadsorbanlar, daha az atık ürettiği, çok çeşitli pH ve sıcaklık koşullarında işlevsellik gösterdiği, düşük maliyet ve yeşil kimyayı takip ettiği için araştırmacılar tarafından analitik yöntem geliştirilmesinde yoğun bir şekilde talep görmektedirler (Ingrassia vd., 2023). Özellikle bakterilerin; boyutlarının küçük olması, bulunabilirlikleri ve hücre yapısında peptidoglikan, lipopolisakkaritler, teikoik asitler ve fosfolipitlerin varlığı, hücre duvarlarında aldehit, keton, karboksilik asit, amin, amid, hidroksil, karboksilat, tiyol, fosfat gibi metaller ile bağ yapabilen çeşitli fonksiyonel grupları barındırması açısından ya katı destek üzerine immobilize edilerek ya da direk adsorban

olarak kullanımları ilgi çekicidir (Abdi & Kazemi, 2015; Carolin vd., 2017; Pacheco vd., 2011). Bu grupların sayısı ve varyasyonları bakteri türüne göre değişim gösterebilmektedir. Yüzey gruplarındaki çeşitlilik ile metallerle seçimli ya da seçici bağlanma farklılık getirecektir. Ayrıca, doğada bol bulunabilir olması, yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları, düşük maliyetli ve çevre dostu olmaları, düşük konsantrasyonlarda bile ağır metalleri sulu ortamdan uzaklaştırabilmeleri gibi özellikleri taşımaktadırlar (Maqsood vd., 2022). En dikkat çekici özellikleri de ölü ya da inaktif durumda bile metaller ile etkileşebilmeleridir (Ahmad vd., 2018).

Biyokütle kaynaklı adsorbanların gerek ağır metal adsorpsiyonunda gerekse organik kirleticilerin giderilmesindeki etkisi, kolay bulunabilmeleri, düşük maliyetleri, hızlı uygulamaları ve yeşil kimya açısından uygun olmaları avantaj olarak görülmektedir. Bunlara rağmen adsorbanların şişmesi ya da tıkanması gibi sebeplerden mekanik dayanımlarının düşük olması, ortamdan uzaklaştırılmalarının zor olması ve birden fazla döngü boyunca yenilenmesi/yeniden kullanılması güçlüğü ise dezavantaj olarak değerlendirilmektedir (Velkova vd., 2018; Vijayaraghavan vd., 2008).

Bilinen deneysel koşullar altında ağır metallerin çevreden ayrılması ve zenginleştirilmesinde, biyoadsorban olarak kullanılan bakterilerin fiziksel veya kimyasal yöntemler ile adsorpsiyon etkinliğinin ve seçiciliğinin artırılması önemli bir aşamadır. Kimyasal modifikasyon ile bakteri hücresinin yüzeyindeki ağır metallerin bağlama bölgeleri artırılır veya hücre yüzeyindeki yük değiştirilir (Yang vd., 2015). Bakterilerin diğer materyaller ile kombine edilmesi sadece adsorbanın mekanik dayanımını artırmayıp aynı zamanda katı-sıvı ayırma mekanizmasında karşılaşılan güçlükleri elimine ederek adsorpsiyon performansını artırmaktadır (Arıca vd., 2003).

1.3.5. Bakteriyel Esaslı Manyetik Adsorbanlar

MNp'lerin bakteriler ile modifikasyonu son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmiştir. MNp'lere bakteri immobilizasyonu yapılarak yalın haldeki bakterinin mekanik dayanımı artırılır, daha geniş yüzey alanları elde edilir ve MNp üzerindeki bağlanma bölgeleri de artırılarak metallerin adsorpsiyonu daha etkin bir şekilde gerçekleştirilir (Tang & Lo, 2013). Adsorpsiyondan sonra manyetik bir alan uygulanarak adsorbanın geri dönüşümü veya desorpsiyon ile metallerin geri kazanımını kolaylaştırmak amacıyla yöntem umut vaat edicidir (Noor vd., 2017).

Manyetik adsorbanlar ve biyoadsorbanların ayrı ayrı ya da birlikte kullanılması, eser metal gideriminde önemli avantajlar sunmaktadır. Bununla birlikte, biyokütle kökenli materyallerin metal iyonlarını bağlama kapasitesini ifade eden biyosorpsiyon kavramı da bu süreçte ayrı bir öneme sahiptir.

Biyokütle tarafından metal alımı biyosorpsiyon ve biyoakümülyasyon olarak tanımlanan iki farklı mekanizma ile gerçekleşebilir. Biyosorpsiyon, genellikle ağır metallerin sulu çözeltilerden biyokütleyle pasif bağlanma yoluyla uzaklaştırılmasını ifade ederken; biyoakümülyasyon metabolik aktiviteye bağlı olarak gerçekleşen bir süreçtir (Godlewska-Zytkiewicz, 2004). Burada vurgulanması gereken husus, metabolik aktivitenin bulunmaması nedeniyle hücre içi metal birikimi gerçekleşmez ve dolayısıyla yalnızca metabolizma dışı mekanizmalara dayanan biyosorpsiyonun, canlı olmayan biyokütlenin metal iyonlarının ayırma ve zenginleştirmeden sorumlu olmasıdır (Soylak vd., 2006). Biyosorpsiyon, ölü mikroorganizmaları içermesine rağmen oldukça hızlı ilerleyen bir süreçtir. Buna karşın biyoakümülyasyon canlı mikroorganizmaları kapsar ve sıcaklık, metabolik enerji, metabolik inhibitörlerin varlığı, temas süresi ve besiyeri gibi parametrelere bağlı olarak gerçekleşir (Pacheco vd., 2011). Bununla birlikte, canlı bakterilerin kesikli sistemlerde kullanımı yalnızca tek bir işlemle sınırlıdır; tekrar kullanılamamaları önemli bir dezavantajdır. Ayrıca, canlı bakteri hücreleriyle çalışırken sterilizasyon tüm ayırma aşamalarında zorunlu olduğundan özel dikkat gerekmektedir.

Ölü mikroorganizmalar tarafından eser metallerin biyosorpsiyonu hem kesikli (batch) hem de sürekli akışlı (continuous) tekniklerle gerçekleştirilebilmektedir. Bu özellik, araştırmacılar tarafından eser düzeydeki ağır metallerin çevresel örneklerde zenginleştirilmesi ve ayrılması amacıyla kullanılmaktadır. Sistem, ağır metallerin biyosorpsiyon yoluyla organizmalara bağlanmasına ve sonrasında bu metallerin desorpsiyon ile geri kazanılmasına dayanmaktadır.

Literatürde biyosorpsiyon çalışmalarının önemli bir bölümü ise organizmaların doğal veya sentetik polimerik materyaller üzerine immobilizasyonu esasına dayanmaktadır (Özdemir vd., 2013). Ölü bakteriler; kimyasal senteze ihtiyaç duymaksızın doğal yüzey fonksiyonelliği sunmaları, CPE yöntemlerinde olduğu gibi örnek viskozitesini azaltmak amacıyla ek bir reaktif gerektirmemeleri, büyük hacimli çözeltilerden yüksek zenginleştirme faktörleri elde edilmesine olanak tanımları ve mikro-yapılı yüzey morfolojileri sayesinde geniş bir yüzey alanı sağlamaları gibi önemli avantajlara sahiptir. KFE yönteminde kullanılan reçine, kil, aktif karbon, MNp ve polimer yapılı pek çok adsorban geliştirilmiş

olmasına rağmen biyokütle kaynaklı bakterilerin MNp'ler üzerine yüklenmesine ilişkin kısıtlı sayıda çalışma mevcuttur. Bakteriyel esaslı manyetik adsorbanların kullanımıyla gerçekleştirilen KFE ile ilgili çalışmalara farklı bakteri türleri ile çalışma yapılarak katkı verilmelidir.

1.4. Adsorban Yüzeyine Eser Elementlerin Tutunma Yöntemleri

Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan adsorbanlar ve bunların avantajları ele alındıktan sonra, söz konusu materyallerin etkinliğini belirleyen temel unsurun, eser ağır metallerin adsorban yüzeyine tutunma mekanizmaları olduğu görülmektedir. Bu noktada, ağır metal iyonlarının yüzey etkileşimlerini yöneten mekanizmaların anlaşılması hem biyosorbanların hem de diğer adsorbanların seçicilik ve kapasite performanslarının doğru değerlendirilmesi açısından kritik öneme sahiptir. Dolayısıyla, adsorban türlerinin çeşitliliği kadar, eser ağır metallerin yüzeylere nasıl bağlandığının incelenmesi de yöntemlerin etkinliğini açıklayan temel bir parametre olarak öne çıkmaktadır. Eser ağır metallerin farklı fonksiyonel gruplar ve yüzey özellikleri ile gerçekleştirdikleri etkileşimlere dayanan tutunma mekanizmaları adsorbanın yapısına bağlı olup adsorpsiyon, şelatlaşma veya iyon değişimi süreçlerini içerebilir. Ayrıca, eser elementler için iyon-çiftine dayalı katı faz ekstraksiyonu da kullanılabilmektedir.

1.4.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; gaz, sıvı ya da çözünmüş halde bulunan bir maddenin (adsorbat), katı ya da sıvı bir yüzey üzerinde yüzey etkileşimleri yoluyla tutulması olayıdır. Bu süreç, adsorbat moleküllerinin adsorbanın yüzeyinde yoğunlaşmasıyla gerçekleşir ve sistemin yüzey özellikleri ile ilişkilidir. Adsorbanın fonksiyonel grupları ile analit arasında çeşitli moleküller arası etkileşimler meydana gelmektedir. Bu etkileşimler arasında dipol–dipol etkileşimleri, hidrojen bağları, van der Waals kuvvetleri ve π – π etkileşimleri yer almaktadır (Liu vd., 2019). Bu tür adsorbanların ekstraksiyon kapasitesi, yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların sayısına ve analit ile etkileşime girebilecek aktif bölgelerin varlığına bağlıdır.

Adsorban ile analit arasında oluşan kimyasal bağ kovalent bağ ve iyonik bağ olmak üzere temel iki gruba ayrılmaktadır. Her iki bağ türü de moleküller arası çekim kuvvetlerinden çok daha güçlüdür. Bu nedenle bağ enerjileri genellikle moleküller arası etkileşimlerden yüksektir (Ghorbani vd., 2020a). Adsorban ile analit arasında kimyasal bağ

oluşumu, adsorbanın seçiciliğini önemli ölçüde artırabilir (Khurana & Balasubramanian, 2016). Bununla birlikte, kimyasal bağ ile adsorban yüzeyine tutunan analitin desorpsiyonu zor olup, ekstraksiyon verimliliğini düşürebilmektedir (Ghorbani vd., 2020b). Bu nedenle, kimyasal bağlar ekstraksiyon sürecinde daha az tercih edilmektedir. Öte yandan, iyonik etkileşimler, iyon değişim mekanizmasına dayalı olarak adsorban üzerinde iyonik türlerin tutulmasında güçlü bir çekim sağlar. Ayrıca, desorpsiyon işlemi, desorpsiyon çözücüsünün uygun pH değeri seçilerek ve kontrol edilerek kolayca gerçekleştirilebilir. Dolayısıyla, hem fiziksel adsorpsiyon (physisorption) hem de kimyasal adsorpsiyon (chemisorption) süreçleri, adsorbanın türüne, analite ve örnek çözelti matrisine bağlıdır. Analit ile bozucu türler arasında adsorban ile etkileşim için bir rekabet söz konusudur.

1.4.2. Şelatlaşma

Birçok fonksiyonel grup atomu, eser elementlerle şelat oluşturma yeteneğine sahiptir. Aminler, azo grupları, amidler ve nitrillerde bulunan azot atomu, karboksil, hidroksil, fenolik, eter, karbonil ve fosforil gruplarında bulunan oksijen atomu ve tiyoller, tiyokarbamatlar, tiyoeterlerde bulunan kükürt atomu en sık kullanılan grup atomlarıdır. Fonksiyonel grubun doğası, ligandın eser elementlere karşı seçiciliği hakkında fikir verir. Pratikte inorganik katyonlar üç gruba ayrılabilir:

Yumuşak katyonlar: Bu katyonlar kovalent bağlar oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle, Cd^{2+} ve Hg^{2+} , orta sertlikteki (N içeren) ve yumuşak (S içeren) ligantlara güçlü bir afinite gösterirler.

Orta sert (sınır) katyonlar: Orta karaktere sahip olan bu grup, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Mn^{2+} 'yi içerir. Hem sert hem de yumuşak ligantlarla etkileşim gösterme yeteneğine sahiptirler.

Sert katyonlar: Bu katyonlar, tercihlerini elektrostatik etkileşimler yoluyla gösterirler. Bu gruba alkali ve toprak alkali metaller (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+}) dahildir ve yalnızca sert oksijen ligantları ile nispeten zayıf dış küre kompleksleri oluştururlar.

Eser elementleri şelatlamak amacıyla, şelatlayıcı ajanlar doğrudan örneğe ilave edilebilir ve oluşan şelatlar uygun bir adsorbanda tutulabilir. Alternatif olarak, fonksiyonel şelatlayıcı gruplar adsorbana dahil edilebilir. Bu amaçla üç farklı yöntem mevcuttur: (1) bu grupları içeren yeni adsorbanların sentezlenmesi (yeni adsorbanlar); (2) mevcut adsorbanların yüzeyine kimyasal olarak bu grupların bağlanması (fonksiyonelleştirilmiş

adsorbanlar); ve (3) katı matriksin şelatlayıcı ligand içeren bir çözelti ile emprenye edilmesi yoluyla grupların fiziksel olarak adsorbana bağlanması (emprenye edilmiş, kaplanmış veya yüklü adsorbanlar) (Camel, 2003). Pratikte en basit olarak kullanılan yöntem üçüncüsüdür. Ancak bu yöntemin en önemli dezavantajı, örnek perkolasyonu veya elüsyon sırasında şelatlayıcı ajanının adsorbandan yıkanabilmesi olup, bu durum emprenye edilmiş adsorbanın ömrünü azaltabilir.

Metal iyonlarının şelatlarla bağlanması birden fazla faktöre bağlıdır. Bu faktörler arasında metal iyonunun doğası, yükü ve boyutu; ligand içerisindeki donör atomların özellikleri, belirli metal ekstraksiyonunu ve aktif donör gruplara bağlanmayı kolaylaştıran tamponlama koşulları ile kullanılan katı destek materyalinin özellikleri yer almaktadır. Bazı durumlarda, immobilize edilmiş şelatlayıcı adsorbanların metal zenginleştirme davranışı, ilgili şelatlayıcı ajan ile metalin bilinen oluşum sabitleri kullanılarak tahmin edilebilir. Ancak, katı adsorbanın varlığı da etki gösterebilir ve homojen bir reaksiyonda gözlenen stokiometriden farklı bir kompleks oluşumuna yol açabilir (Pesavento vd., 1994).

1.4.3. İyon Değişimi

İyon değişim sorbentleri genellikle ilişkili karşıt iyonları değiştirebilen katyonik veya anyonik fonksiyonel gruplar içerir (Duran, 2000). Bu mekanizma, esas olarak yüzeydeki fonksiyonel grupların iyonlar ile elektrostatik çekim ve/veya koordinatif etkileşimiyle gerçekleşir. Güçlü ve zayıf iyon değişim bölgeleri, güçlü bölgelerin her pH değerinde iyon değişim kapasitesine sahip olmasını, zayıf bölgelerin ise yalnızca pK_a değerinin üzerinde veya altında iyon değişim kapasitesi göstermesini ifade eder. Güçlü katyon değişim grupları sülfonik asitler, güçlü anyon değişim grupları ise kuaterner aminlerdir; zayıf katyon değişim grupları karboksilik asitler, zayıf anyon değişim grupları ise birincil, ikincil ve üçüncül aminlerden oluşur. Bu fonksiyonel gruplar, silika jel veya polimerlere (genellikle stiren-divinilbenzen kopolimerleri) kimyasal olarak bağlanabilmekte ve polimer bazlı sistemler ise daha geniş bir pH aralığında kullanılabilir.

Bir iyon değiştirici, malzemenin birim kütlesi başına düşen etkin fonksiyonel grup sayısından kaynaklanan kapasitesi ile karakterize edilebilir. Teorik kapasite, malzemenin doğasına ve reçinenin formuna bağlıdır. Ancak kolon çalışması sırasında, operasyonel kapasite genellikle teorik değerden daha düşüktür. Bunun sebebi akış hızı, sıcaklık, partikül

boyutu ve besleme çözeltisinin konsantrasyonu gibi çeşitli deneysel faktörlere dayanmaktadır.

Gerçekte, iyon değıştiriciler üzerindeki tutunma, iyonun reçine üzerindeki dağılım oranına, çözeltideki komplekslerin kararlılık sabitlerine, değışim kinetiğine ve diğerk rekabet eden iyonların varlığına bağılıdır. İyon değıştiriciler, hidratlı iyonları, yüklü kompleksleri ve kararsız ligandlarla kompleks oluşturan iyonları geri kazanabilse de, eser elementlerin ön zenginleştirilmesinde seçiciliklerinin düşük olması ve majör iyonları da tutmaları nedeniyle pratikte sınırlı bir kullanıma sahiptirler.

1.5. Kemometrik Yaklaşımlar

İsveç'te organik kimya profesörü Svante Wold ile Amerika'da analitik kimya profesörü olan Bruce Kowalski bu alanın öncü bilim insanları arasında yer almaktadırlar. 1990 yılında Paul Geladi bu öncü iki bilim insanı ile yaptığı röportajı yayımlayarak kemometrinin doğuşunu ortaya koymak istemiştir (Geladi & Esbensen, 1990). Kowalski hem kimya lisansı hem de matematik lisans derecesi olduğunu ve kemometri terimi ortaya çıkmadan önce çalışmalarında en küçük kareler (least square) ve çoklu doğrusal regresyon (MLR) gibi çok değışkenli matematiksel çözümlemeleri kullandığını röportajda dile getirmiştir. Ona göre kemometrinin kökeni 1960'ların ortalarına dayanmaktadır. Fakat bu başlangıç güçlü bir başlangıç değildir. Kemometrinin başlamasına neden olan şey bilgisayarlı cihazlar tarafından üretilen çok miktarda veriden anlamlı bilgi elde etme ihtiyacı olduğunu düşünmektedir. Kowalski, Wold ve diğerkleri de etrafta dolaşan binlerce sayıyı görmekten bıkmış ve şunu söylemeye başlamışlardır: Tüm bu rakamlardan bilgi çıkarmanın bir yolu olmalı ve o yolun matematik olduğunu ve bunun bir itici güç olduğunu söylemişlerdir.

1971 yılında İsveçli Profesör Wold tarafından İsveççede ilk kez kullanılan "kemometri" terimi, İngilizcede "chemometrics" ifadesine sahiptir (Kiralj & Ferreira, 2006). Ardından, bu alandaki öncü iki bilim insanı olan Wold ve Kowalski tarafından Uluslararası Kemometri Derneğı (International Chemometrics Society) kurulmuştur. Haziran 1974 yılında Journal of Analytical Chemistry dergisine mektup yazarak, kemometriyi kimyasal verileri açıklayıp modelleyebilen tüm matematiksel yöntemleri içine alan bir bilim sektörü olarak önerdiler ve bu alanda çalışma yapan herkesi bir çatı altında toplanmaya davet ettiler. 1986 ve 1987 de "Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems" ve "Journal of Chemometrics" adında alanda iki öncü dergi çıkarmışlardır. Takip eden yıllar içinde

kemometri, çeşitli yazılım programlarının ve yüksek boyutlu birleşik cihazların geliştirilmesiyle birlikte analitik yöntemlerin iyileştirilmesi için birçok alternatif sunmuştur. Günümüzde kemometri, analitik kimyada önemli bir yere sahiptir.

Kemometri, kimyasal analiz sonucu elde edilen verilerden anlamlı bilgiler ortaya koymak için güçlü yazılım araçlarını matematik ve istatistik metotlar ile birleştiren disiplinler arası bir uygulamadır. Kemometrik yaklaşım; deney tasarımı (Design of Experiment (DoE)), çok değişkenli modelleme ve çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerini kapsamaktadır. Bu tez kapsamında deney tasarımları için MKT ve geri kazanım çok değişkenli modelleme kapsamında YSA'dan faydalanılmıştır.

1.5.1. Deney Tasarımının Önemi

Kimyagerler için deney tasarımı genellikle ekipman ve düzenek seçimiyle sınırlıyken, istatistiksel yaklaşım faktörlerin etkilerini sistematik olarak incelemeyi ve güvenilir sonuçlar elde etmeyi amaçlamaktadır. İstatistiksel açıdan deney, belirli bir reaksiyonun farklı koşullar altında birden fazla kez tekrarlanmasıyla tanımlanır. Dolayısıyla istatistiksel terminoloji, deneyin yalnızca tek bir uygulamadan ibaret olmadığını; faktörlerin etkilerini sistematik biçimde incelemek ve güvenilir sonuçlara ulaşmak amacıyla tekrarlanan ve planlı bir süreç olduğunu vurgulamaktadır (Brereton, 2017). Buradaki faktör pH, sıcaklık ve süre gibi deneye etki eden değişkenleri ifade etmektedir. Deneye etki eden tüm faktörler her zaman incelenmez. Çünkü deneyler çok karmaşık hale gelebilir ve zaman veya kaynak yetersizliği ortaya çıkabilir. Bazen deneysel koşulların sayısı, mevcut bütçe veya personel ile sınırlı olabilmektedir. Bu durumda incelenecek koşulların sayısını azaltmak gerekebilir ve bu da genellikle faktör sayısının azaltılmasını gerektirir. Hangi faktörlerin tutulacağına karar vermek, çoğu zaman zor ve dikkatli bir değerlendirme gerektiren bir süreçtir.

Literatürde deney tasarımı Experimental Design ya da Design of Experiment (DoE) olarak bilinmektedir. Deney tasarımı ile ilgili ilk yayın 1935 yılında “*the design of experiments*” adlı çalışma ile Fisher tarafından yapılmıştır. Fakat bu çalışma çok ilgi görmeyip bilim insanları problem çözmeye çalıştıklarında her seferinde bir değişkeni sabit tutup diğer bir değişkeni (OVAT-one variable at a time) incelemişlerdir ve makalelerde örneğin pH'ın etkisi, sıcaklığın etkisi, akışın etkisi gibi faktörler tek tek incelenmeye devam edilmiştir/edilmektedir. OVAT ile gerçekleştirilen optimizasyon gerçek optimuma ulaşılacağını hiçbir zaman garanti etmez (Leardi, 2009). Bunun nedeni, bu yaklaşımın

yalnızca optimize edilecek değişkenlerin birbirinden tamamen bağımsız olması durumunda geçerli olacaktır ve bu çok nadiren rastlanan bir durumdur (Marini, 2013).

Deney tasarımı, bir sürecin veya sistemin çıktıları üzerinde etkili olan faktörlerin sistematik ve planlı bir biçimde incelenmesini sağlayan istatistiksel bir yöntemler bütünüdür (Brereton vd., 2017). Deney tasarımı; deneysel çalışmaların sonucunu etkileyen faktörlerin taranması, süreçlerin optimize edilmesi, uygun matematiksel modellerin geliştirilmesi ve deneysel çalışmalarda zaman ile kaynak tasarrufu sağlanması açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Faktöriyel tasarım ve Plackett-Burman gibi tarama tasarımları ile deneye etki eden faktörlerin hangileri önemli, hangileri elimine edilebilir, hangileri ayrıntılı incelenmelidir sorularına cevap bulunmaktadır (Londonio vd., 2022). Tarama tasarımlarıyla belirlenen önemli faktörlerin optimize edilmesi, deney veriminin iyileştirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu amaçla en yaygın kullanılan optimizasyon yöntemleri arasında Box-Behnken ve MKT yer almaktadır. Tarama tasarımları ve optimizasyon yöntemleri sonucunda, her bir faktörün yanıt değişkeni üzerindeki etkisi matematiksel modeller aracılığıyla nicel olarak ifade edilebilmektedir. Bu yaklaşımla, yalnızca deneysel olarak elde edilen sonuçlar değil, aynı zamanda modelden hesaplanan tahmini değerler de elde edilmektedir. Böylece, geliştirilen modelin geçerliliği karşılaştırmalı olarak değerlendirilmekte ve beklenen sonuçların deneysel koşullar altında gerçekleşip gerçekleşmediği test edilmektedir. Bu doğrulama süreci, modelin güvenilirliğini artırarak daha az sayıda deneyle daha fazla bilgi edinilmesine olanak sağlamaktadır. Son olarak, deney sonucu üzerine etki eden parametrelerin optimum koşullarını bulma imkânı sağlar.

Deney tasarım süreci genelde dört temel aşamadan oluşur. İlk aşaması, deneye etki eden faktörlerin belirlenmesidir. Kimi zaman araştırma kapsamına alınmayan veya değişken olarak incelenmeyen faktörler, deneysel koşulların kontrolünü sağlamak amacıyla mümkün olduğunca sabit bir değerde tutulmaktadır (Brereton, 2017). İkinci aşamada, faktörlerin seviyeleri ortak bir matematiksel ölçeğe dönüştürülmesi amacıyla yüksek değer +1, orta değer 0, düşük değer -1 olarak kodlanır. Üçüncü aşama, seçilen faktörler doğrultusunda faktöriyel tasarım, MKT gibi tasarımların sunduğu istatistiksel protokoller kullanılarak bir dizi deneyin yürütülmesidir. Dördüncü aşama ise verilerin modellenmesini kapsar ve bu aşama, deneysel sonuçlara dayanarak optimum koşulların belirlenmesini sağlar. Bu sistematik yaklaşım, deneylerin etkinliğini artırmak ve güvenilir sonuçlar elde etmek için temel bir çerçeve sunmaktadır.

Özetle, deneylerin optimal dağılımı, tasarım sonrası elde edilen deney sonuçları ile faktörler arasındaki varsayılan matematiksel modele ve tasarımdaki deneylerin sonuçlarının kalitesine de bağlıdır. Tüm bu tasarımların oluşturulması Minitab, Design Expert ve MATLAB gibi bilgisayar programları ile oldukça kolaydır. Zor olan şey problemin tanımlanıp, incelenmesi gereken faktörlerin neler olduğuna karar vermek ve hangi modelin kullanılması daha uygundur gibi sorulara cevap bulmaktır.

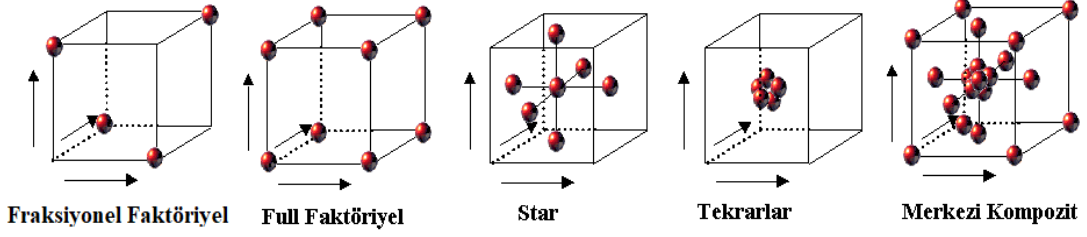
1.5.2. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT)

MKT, matematiksel ve istatistiksel yöntemlerin kullanıldığı cevap yüzey yöntemlerinden (response surface methodology, RSM) birisidir. Faktöriyel tasarımdan farkı merkez noktadaki tekrar eden deneyler ve faktörler arası parabolik etkileri de ortaya koymasındır. Bu tasarımla her bir faktörün etkisi matematik modelle ifade edilebilir.

MKT, iki veya daha fazla faktörün beş seviyesini içeren $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$ bir deneyi modellemede kullanılan pratik bir tasarımdır (Ferreira, 2019). Tam faktöriyel tasarıma eksenel noktalarının eklenmesi ile elde edilir. MKT, bir deneyde iki seviyeli tam faktöriyel noktalar, eksenel noktalar ve merkez noktalar olmak üzere üç farklı deney türünden oluşur. Deneyde yer alan faktör sayısı k olmak üzere, toplam deney sayısı N , $N = 2^k + 2k + c$, hesaplanabilir ve burada c merkez nokta sayısını temsil etmektedir (Ardestani vd., 2022). Tam faktöriyel noktaların kodlanmış seviyeleri genellikle -1 ve $+1$, eksenel noktaların seviyeleri $-\alpha$ ve $+\alpha$, merkez noktalarının seviyesi ise 0 (sıfır) olarak alınır ve deneysel hatayı belirleyebilmek için orta noktadaki koşullarda, genellikle 3-6 adet tekrar deneyleri yapılması önerilmektedir (Montgomery, 2001). α değeri dairesel ve ortagonal tasarıma göre farklı seviyeler almaktadır. Dairesel tasarımda Eşitlik 4 ile hesaplanırken, ortagonal tasarımda Eşitlik 5'e göre hesaplanır.

$$\alpha = \pm \sqrt[4]{2^k} \quad (4)$$

$$\alpha = \pm \sqrt{k} \quad (5)$$



Şekil 5. Merkezi kompozit tasarımı faktörlerin tam faktöriyel, eksenel ve merkez noktalarıyla kübik düzeni (Brereton, 2003)

Deney tasarımında veri analizi kodlanmış değerler üzerinden yapılırken deneyler faktörlerin gerçek deneyleri üzerinden yapılır. Optimizasyon sonucunda elde edilen kodlu değere karşılık gelen gerçek değeri bulmak için aşağıdaki eşitlik kullanılır:

$$X_{kodlu\ de\ ger} = \frac{X_{ger\ cek} - X_{orta\ de\ ger}}{X_{orta\ de\ ger} - X_{düşük\ de\ ger}} \quad (6)$$

Burada $X_{kodlu\ de\ ger} \pm \alpha$, ± 1 ve 0 değerlerini ifade ederken $X_{orta\ de\ ger}$ ve $X_{düşük\ de\ ger}$ tasarımdaki kodlu değerlere karşılık gelen gerçek değerlerdir.

Bir deney tasarımı belirlenirken, genellikle aynı zamanda kullanılacak modelin de seçilmesi gerekmektedir. Modelin temel amacı, bağımsız değişkenler olan deneysel faktörler ($X_1, X_2 \dots X_n$) ile bağımlı değişkenler olan ölçülen yanıt (Y) arasındaki matematiksel ilişkiyi kurmaktır. Klasik istatistiksel ve kemometri literatüründe çoklu doğrusal modeller kullanılmakta iken MKT tasarımı kullanılan doğrusal modeller genellikle eğrisel tepkileri açıklayabilmek için karesel terimleri de içermektedir (Du vd., 2009). Genel matematiksel eşitlikte ana etkileşimler, ikili etkileşimler ve ikinci dereceden etkileşimleri içermektedir.

$$y = \beta_o + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i<j}^n \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=j}^n \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (7)$$

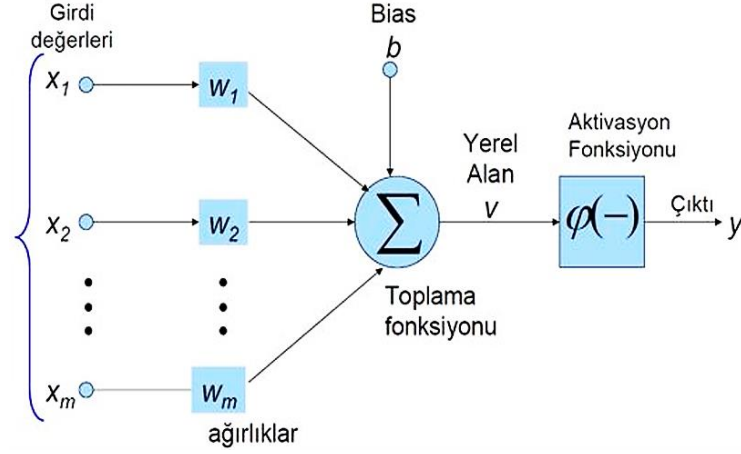
MKT için genel regresyon modeli Eşitlik 7’de verilmiştir. Eşitlikte, y ; yanıt değişkenini β_o ; sabit terim, β_i ; doğrusal katsayılar, β_{ij} , iki faktör arası etkileşimleri ifade eden katsayılar; β_{ii} ; ikinci dereceden (kuadratik) terim katsayıları; x_i ; kodlanmış faktörler ve ε ; hata terimini ifade etmektedir. Bir bağımlı değişken ile birden çok bağımsız değişken arasındaki ilişkiler, etkileşim terimleri ve polinomal dereceler dikkate alınarak çoklu

regresyon çözümlemesi yapılabilmekte ve bu sayede doğrusal modeller elde edilebilmektedir. Matematiksel modelin kurulmasının ardından modelin ve terimlerin istatistiksel yorumu varyans analizi (ANOVA) ile yapılmaktadır.

1.5.3. Yapay Sinir Ağları (YSA)

Yapay Sinir Ağları (YSA), insan beyininin sinir sisteminden esinlenerek geliştirilmiştir. 1940 yılından önce mühendislik değeri olmayan yapay sinir ağlarına yönelik bazı çalışmalar yapılmıştır. Fakat ilk YSA modeli Warren McCulloch ve Walter Pitts tarafından 1943 yılında geliştirilmiştir (McCulloch & Pitts, 1943). Bahsi geçen araştırmacılar, ilk YSA hücresinin yapısını oluşturarak yapay sinir ağlarının temelini attılar. McCulloch ve Pitts, elektrik devrelerini kullanarak insan beyninin hesaplama ve analiz yeteneğinden esinlenerek bu hücreyi geliştirmişlerdir. Sinirsel algılayıcılar yardımı ile önceden öğrenilmiş bilgiler ile genelleme ve tahmin yapabilme yeteneğine sahip hesaplama modelleridir. Özellikle doğrusal olmayan ve karmaşık ilişkilerin hakim olduğu veri setlerinde, klasik istatistiksel yöntemlere alternatif veya tamamlayıcı bir yaklaşım olarak kullanılmaktadır (Öztemel, 2012). YSA, giriş katmanında yer alan bağımsız değişkenleri gizli katmanlar aracılığıyla işleyerek çıkış katmanında hedef yanıt değişkenini tahmin eder. Bu süreçte, ağı yapısı ve ağırlıkları iteratif olarak optimize edilmekte ve model, eğitim verileri üzerinden öğrenme gerçekleştirerek yeni veriler için tahmin yapabilme kabiliyeti kazanmaktadır. Kemometri alanında YSA; sınıflandırma, regresyon, modelleme ve özellikle doğrusal olmayan kalibrasyon problemlerinin çözümünde yaygın olarak kullanılmakta, çok değişkenli verilerden anlamlı ilişkiler çıkarmada güçlü bir yöntem olarak öne çıkmaktadır.

YSA'nın temel işlevi, kendisine giriş verisi olarak sunulan bilgileri işleyerek belirli bir çıktı üretmektir (Şekil 6). Bu yeteneğin kazanılabilmesi için ağ, önceden belirlenmiş örnekler üzerinden eğitilmektedir. Eğitim süreci tamamlandıktan sonra ağ, öğrenilen ilişkileri genelleyebilme ve karar verebilme kapasitesine ulaşır; böylece yeni veriler için doğru tahminler veya çıktılar üretebilir (Keskenler & Keskenler, 2017).



Şekil 6. Yapay sinir ağı örneği (Keskenler & Keskenler, 2017)

YSA, temel olarak dışarıdan gelen bilgileri işleyerek çıktı üreten hesaplama modelleridir. Ağın temel birimi olan yapay sinir hücreleri, girişten gelen verileri toplama fonksiyonları aracılığıyla birleştirir ve ardından uygun bir aktivasyon fonksiyonundan geçirerek üretilen çıktı, ağın bağlantıları üzerinden diğer hücrelere iletilir. (Izadkhah, 2022). Bu bağlantılara atanan değerler, ağırlıklar olarak adlandırılır ve ağın öğrenme sürecinde kritik bir rol oynar.

YSA, genellikle giriş katmanı, bir veya daha fazla ara (gizli) katman ve çıkış katmanı olmak üzere üç katmandan oluşur. Girdi katmanına iletilen bilgiler, ara katmanlarda işlenir ve çıkış katmanına aktarılır (Izadkhah, 2022). Bilgi işlemeden kasıt, giriş verilerinin ağın ağırlık değerleri kullanılarak çıktıya dönüştürülmesidir. Ağın doğru tahminler yapabilmesi için ağırlıkların uygun değerlerde olması gerekmektedir. Bu değerlerin belirlenmesi sürecine ağın eğitilmesi denir. Başlangıçta ağırlıklar genellikle rasgele atanır ve eğitim sırasında her örnek ağı sunuldukça öğrenme algoritması doğrultusunda güncellenir. Bu işlem, ağın tüm eğitim seti için doğru çıktılar üretebilene kadar tekrarlanır. Ardından ağın hiç görmediği test setindeki örnekler ağı sunularak ağın genelleme yeteneği değerlendirilir. Eğer test örneklerine doğru yanıtlar üretilirse ağ eğitilmiş kabul edilir (López vd., 2022). Bu aşamada uygun bir değerlendirme metriği seçmek önemlidir. Belirtme katsayısı R^2 , regresyon modellerinin uyum gücünü değerlendirmek için kullanılan istatistiksel bir ölçüttür (Zhao vd., 2025). Bağımlı değişkendeki toplam varyansın ne kadarının bağımsız değişkenler tarafından açıklandığını gösterir. R^2 değeri, 0 ile 1 arasında değişir ve 1'e yakın değerler modelin veriye yüksek oranda uyum sağladığını, 0'a yakın değerler ise modelin açıklayıcılığının zayıf olduğunu ifade eder. Korelasyon katsayısı r , tahmin ve gerçek değerler arasındaki ilişkinin gücünü ve yönünü belirler. Ortalama Karesel Hata (MSE), tahmini ve gerçek değerler

arasındaki farkı nicelleştirirken, Kök Ortalama Karesel Hata (RMSE) özellikle aykırı değerlere karşı hassas olduğundan sapmanın büyüklüğünü yansıtır (Zhao vd., 2025). Bu bağlamda, modelin geçerliliği ve tahmin gücünün değerlendirilmesinde performans değerlendirme metrikleri önemli kriterlerdir.

Ağ eğitildikten sonra ağırlıkların tek tek anlamı bilinmemektedir. Bu nedenle YSA'lar sıklıkla kara kutu olarak nitelendirilir. Ancak ağın çıktıları, bu ağırlıklar aracılığıyla belirlenir ve dolayısıyla ağın zekasının ve öğrenme kapasitesinin ağırlıklarda saklandığı söylenebilir. Bir YSA'nın belirli bir olayı doğru biçimde öğrenebilmesi, uygun YSA modelinin seçilmesine bağlıdır. Bugüne kadar çeşitli YSA modelleri geliştirilmiş olup, bir ağın karakteristik özellikleri; katman sayısı, katmanlardaki nöron sayısı, aktivasyon fonksiyonları ve ağırlıkların güncellenme kuralları ile tanımlanmaktadır (Poznyak vd., 2019).

1.6. Literatür Özeti

Bu bölümde çeşitli inaktif bakteriler ve MNp'lerin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalar literatür kapsamında incelenmiştir.

Majid vd. (2025) inaktif *Escherichia coli*'yi manyetik iletken karbon siyahı (Vulcan XC-72) üzerine immobilize edilmesiyle yeni bir biyoadsorban elde etmişlerdir ve Cd(II) iyonun su, gıda ve alkolsüz içecek örneklerinden zenginleştirilmesi amacıyla kullanmışlardır. Elde edilen yeni manyetik biyoadsorban FTIR, SEM-EDX ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir. Optimum yanıtın elde edilmesi için pH, biyoadsorban miktarı, örnek hacmi ve vorteks süresi gibi deneysel faktörleri, MKT ve Plackett-Burman tasarımı kullanılarak değerlendirilmişlerdir. Ayrıca, bazı katyon ve anyonların analit iyonları üzerindeki matris etkileri incelenmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırları (TS) sırasıyla 0.6 ve 2.0 µg/L olarak belirlenmiştir. Zenginleştirme faktörü (ZF) 100, adsorban kapasitesi ise 90.3 mg/g olarak hesaplanmıştır. Gün içi ve günler arası bağıl standart sapmalar (% BSS) sırasıyla %1.88 ve %1.98 olarak saptanmıştır. Yöntemin doğruluğunu ortaya koymak için sertifikalı referans materyallerin analizleri gerçekleştirilmiştir.

Eser elementlerden Th(VI) için farklı zamanlarda aynı bakteri ile yapılan çalışmalarda SO@Fe₂O₃ (100 mg) üzerine yüklenmiş *Anoxybacillus flavithermus* (75 mg) manyetik biyoadsorbanın adsorpsiyon kapasitesi 48.2 mg/g, tayin sınırı 0.013 µg/L, zenginleştirme

faktörü 100 iken *Anoxybacillus flavithermus* (250 mg) yüklenmiş Amberlite XAD-16'nın (1000 mg) için bu değerler sırası ile 28.4 mg/g, 0.1335 µg/L ve 100 olarak bulunmuştur (Kılınç vd., 2021; Yener vd., 2017). Ayrıca Kılınç vd. (2021) yaptığı çalışmada *Anoxybacillus flavithermus* yüklenmiş SO@Fe₂O₃ biyoadsorbanın Th(VI) için adsorpsiyon kapasitesi 62.7 mg/g iken yalın haldeki demir oksit nanopartiküllerinin 12.9 mg/g olarak rapor edilmiştir.

Ozdemir vd. (2022) Cu(II) ve Mn(II)'nin katı faz ekstraksiyonunda manyetik γ-Fe₂O₃ (200 mg) üzerine *Basillus cereus* (200 mg) yüklenmesiyle adsorban hazırlamışlardır. Zenginleştirme faktörü her iki metal iyonu için 80 olarak bulunmuştur. Ayrıca KFE kolonun 32 kez döngüde kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır. Deneysel parametrelerin optimum koşulları; pH 6.0; 3 mL dk/akış hızı, elüent olarak 1 mol/L HCl ve eluent hacminin 5 mL olarak belirlenmiştir. Cu(II) ve Mn(II) için LOD değerleri sırasıyla 0.09 ve 0.08 ng/mL'dir. RSD değerleri ise %3.4'ün altında olup, ekstraksiyon geri kazanımları %98'in üzerinde gerçekleşmiştir. Cu(II) ve Mn(II) iyonlarının biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 26.0 mg/g ve 30.3 mg/g olarak belirlenmiştir. Geliştirilen bu yaklaşım, gıda örneklerindeki analit konsantrasyonlarının belirlenmesinde başarılı bir şekilde uygulanabileceğini ortaya koymuşlardır.

Mahmoud vd. (2016) manyetik Fe₃O₄-phthalate nanopartiküllerine *Staphylococcus Aureus* (*S.Aureus*) bakterisini immobilize etmişler ve Fe₃O₄-Phth-*S.Aureus* adsorbanının Pb(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarını deniz suyu, içme suyu ve endüstriyel atık sulardan giderimleri ve ekstraksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon kapasiteleri Pb(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonları için sırasıyla 1355, 985 ve 795 µmol/g değerinde olduğu bildirilmiştir.

Tiwari vd. (2017) Pb(II) iyonlarının giderimi amacıyla, birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen manyetik Fe₃O₄ (10-20 nm) ve *Agrobacterium fabrum* suşlarının kalsiyum aljinat içinde kapsüllenmesiyle yeni bir adsorban geliştirmişlerdir. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) ile yapılan analizler, 46.6 emu g⁻¹ doygunluk mıknatıslanması değerini göstererek sentezlenen MNp'lerin süperparamanyetik doğada olduğunu ve bu özelliğin adsorbanın adsorpsiyon sonrası kolaylıkla ayrılmasını sağlayacağını ortaya koymuştur. Biyoadsorbanın adsorpsiyon kapasitesi, bakteri ve MNP'lerin kalsiyum aljinat boncukları içinde immobilize edilmesiyle 200 dev/dk ve 37 °C'de incelenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 5.5'te gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, verileri yalancı ikinci mertebe modeline uygun bulunmuş ve adsorpsiyon hız sabiti (k₂), başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır. Adsorpsiyon verileri Langmuir

izotermine iyi uyum göstermiştir ve sentezlenen biyosorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 197.02 mg/g olarak bulunmuştur.

Wen vd. (2018) *Bacillus licheniformis* bakterisini manyetik polivinil alkol ile immobilize ederek atık sulardan Pb(II) gideriminde %98 verim elde etmiş ve adsorpsiyon kapasitesini 113.84 mg/g olarak rapor etmişlerdir. Yüklü adsorbanın manyetik alan ile kolaylıkla sulu ortamdan ayrıldığını ve desorpsiyon çalışmaları ile adsorbanın yeniden kullanılabilir olduğunu ortaya koymuşlardır.

Kanani vd. (2018) hazırladıkları adsorban kullanarak Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının KFE yöntemiyle geri kazanımında pH, adsorban miktarı ve denge süresi faktörlerinin optimum koşullarını deney tasarım yöntemi olan MKT ile 20 deneme (3 faktör) üzerinden belirlemişlerdir. Her bir metal iyonu için % geri kazanım elde edilmiş ve faktörler arasında istatistiksel olarak anlamlı matematiksel modeller ortaya koymuşlardır.

Wang vd. (2021) manyetik pelletler üzerine *Escherichia coli* bakterisini immobilize ederek deri atık suyundan Cr(III)'ün adsorpsiyon verimini incelemişlerdir. Tek başına manyetik pelletin adsorpsiyon verimi %67 iken, sodyum aljinat, polivinil alkol ve Fe₃O₄ ile hazırlanan manyetik pelletlere immobilize edilen bakteri ile verim %91.29'a ulaşmıştır ve 5 döngüden sonra bakteri immobilize edilmiş manyetik pelletin adsorpsiyon verimi %68.75'e düştüğü bildirilmiştir.

Saravanan vd. (2021) Pb(II) giderimi için tarım atığı olan Banyan ağacı kabuğu (q_e 17.03 mg/g) ve bu kabukların sülfürik asit ile modifiye edilmiş halini adsorban destek maddesi olarak ayrı ayrı kullanmışlardır. Bu destek maddelerine *Pannonibacter phragmitetus* bakterisini immobilize etmişlerdir. Sülfürik asit ile modifiye edilmiş bakterili adsorbanın kapasitesi (q_e = 49.79 mg/g) daha yüksek bulunmuştur.

Zheng vd. (2022) *Clostridium tyrobutyricum* bakterisini Ca-aljinat-lignin boncukları yüzeyine immobilize ederek bu biyoadsorbanı Pb(II) gideriminde kullanmışlardır. Pb(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi bakteri için 106.4 mg/g iken destek üzerine immobilize edilmiş bakteri için 144.9 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Sasidharan ve Kumar (2022) Fe₃O₄ ile hazırladıkları adsorbanı Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Her bir metal iyonu adsorpsiyonu için pH, adsorban miktarı, denge süresi ve başlangıç metal konsantrasyonuna (4 adet faktör) ait optimum koşullara CCD kullanarak 30 deneme ile eş zamanlı ulaşmışlardır ve adsorpsiyon kapasiteleri ile faktörler arasında istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0.05$) modeller kurulduğu

ANOVA analizi ile yorumlanmıştır. Modelin tahmin ettiği q_e değerleri ile deneysel q_e değerleri birbirine çok yakın olarak bulunmuştur.

Baytak ve Türker (2005) *Agrobacterium tumefaciens* (150 mg) bakterisini Amberlite XAD-4 (1000 mg) reçinesi üzerine immobilize ederek Fe(III), Co(II), Mn(II) ve Cr(III) iyonlarının atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini öncesinde zenginleştirilmesi amacıyla kolon destek malzemesi olarak yeni bir biyoadsorban ortaya koymuşlardır. Optimum pH değerleri Fe(III) için 6.0, Co(II) için 8.0, Mn(II) için 8.0 ve Cr(III) için 6.0 olarak bulunmuş ve adsorbanın yükleme kapasiteleri Co(II) için 29 $\mu\text{mol/g}$ ve Mn(II) için 22 $\mu\text{mol/g}$ olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında elde edilen geri kazanımlar %98–99 aralığında olup, zenginleştirme faktörü 25 ve tayin sınırları 2.8–3.6 ng/mL arasında rapor edilmiştir. Geliştirilen yöntem su, alaşım ve bebek maması örneklerinin yanı sıra sertifikalı referans materyallerde (IAEA-155 peynir altı suyu tozu ve NBS SRM 85b alüminyum alaşımı) uygulanmış ve tüm örneklerde bağıl hata %10'un altında bulunmuştur.

Dogru vd. (2007) yeni bir biyoadsorban olarak *Bacillus subtilis*'in (150 mg) Amberlite XAD-4 (1000 mg) üzerine immobilize edilmiş formunu önermişlerdir. Yöntem, AAS ile tayin öncesinde Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının, kurutulmuş ve ölü bakteri bileşenleri ile yüklenmiş Amberlite XAD-4 reçine kolonu üzerine biyosorpsiyonuna dayanmaktadır. Metal iyonlarının tutunmasına etki eden pH, adsorban miktarı, elüent türü ve hacmi, elüent akış hızı ve yabancı iyon etkisi gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için optimum pH değerleri sırasıyla 7.0 ve 7.5 olarak belirlenmiştir. Bu metal iyonları, % 96-100 geri kazanım ile 1 M HCl kullanılarak desorbe edilmiştir. Her iki metal iyonu için zenginleştirme faktörü 50 olarak bulunmuştur. Adsorbanın kapasitesi Cu(II) için 1884 $\mu\text{g/g}$ ve Cd(II) için ise 3820 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Önerilen prosedür, Cu(II) ve Cd(II) tayini için akarsu ve kuyu suları dahil olmak üzere farklı sulu çözeltilere uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğunu değerlendirmek amacıyla sertifikalı referans materyaller olan NRCC-SLRS-4 nehir suyu ve LGC7162 çilek yaprakları analiz edilmiştir.

Tuzen vd. (2007) Cu(II), Pb(II), Fe(III) ve Co(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla *Bacillus sphaericus*'un (100 mg) Diaion SP-850 (500 mg) reçinesi üzerine immobilize edilerek biyoadsorban olarak kullanıldığı yöntemi ileri sürmüşlerdir. Metal iyonları 1 mol/L HCl ile elüe edilmiş ve AAS ile tayin edilmiştir. Çalışmada pH, biyoadsorban miktarı, örnek hacmi gibi parametrelerin yanı sıra alkali, toprak alkali ve bazı metal iyonlarının tutunma verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem ile gerçek örneklerden Cu(II), Pb(II), Fe(II) ve Co(II) iyonlarının kantitatif düzeyde

ayrılması ve zenginleştirilmesi sağlanmıştır. Zenginleştirme faktörü 50 olarak rapor edilmiştir. Tayin sınırı sulu örneklerde 0.20–0.75 µg/L, katı örneklerde ise 2.5–9.4 ng/g aralığında bulunmuştur. Yöntem, sertifikalı referans materyaller (NRCC-SLRS-4 nehir suyu, SRM 2711 Montana toprağı ve GBW 07605 çay) üzerinde doğrulanmış ve yeşil çay, siyah çay, kültür mantarı, haşlanmış buğday, pirinç ve toprak örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Tuzen vd. (2008) Cu(II), Fe(III) ve Zn(II) iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesi amacıyla *Bacillus thuringiensis israelensis*'in (100 mg) Dowex Optipore V-493 (500 mg) üzerine immobilize edilerek adsorban olarak kullanıldığı bir çalışmada, geri kazanım verimini %95'in üzerinde olduğu ve zenginleştirme faktörünün 37 olduğu rapor etmişlerdir. Cu(II), Fe(III) ve Zn(II) iyonlarına ait tayin sınırlarının sırasıyla 1.14 µg/L, 2.01 µg/L ve 0.14 µg/L olduğu bildirilmiştir. Yöntem sertifikalı referans materyaller üzerinde doğrulanmış ve doğal su örnekleri, gıda ürünleri ile farmasötik preparatlara başarıyla uygulanmıştır.

Duran vd. (2009) Zn(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının AAS ile tayininden önce zenginleştirilmesine yönelik çalışmalarında, eser miktardaki metal iyonlarının tayininde *Anoxybacillus gonensis*'i (125 mg) Diaion HP-2MG (1 g) üzerine immobilize ederek yeni bir biyoadsorban geliştirmişlerdir. Optimum pH değerleri Zn(II), Fe(III), Cu(II) ve Pb(II) için 6 Cd(II), Ni(II) ve Co(II) için 8 olarak bulunmuştur. Analit iyonların geri kazanımları %95–98 aralığında olup, zenginleştirme faktörleri Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) için 50, Fe(III), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) için 75 olarak hesaplanmıştır. Tespit limitleri 0.2–1.3 µg/L aralığında belirlenmiş, yöntem hem ekleme geri kazanım testleri hem de sertifikalı referans materyallerle doğrulanmıştır.

Yılmaz Camoglu vd. (2025) *Brevibacillus borstelensis* bakterisini, katı destek maddesi olarak silika jel üzerine yüklemişlerdir. Elde etikleri BB@Si adlı adsorbanı değerli metallere Au(III) iyonunun çevresel numunelerden ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Optimum koşullar olarak pH 3.0, adsorpsiyon temas süresi 30 dakika, elüent türü olarak %0.1 (a/h) tiyoüre içeren 0.5 M HNO₃, elüsyon süresi 60 dakika, BB@Si miktarı 1.0 g/L, örnek hacmi 400 mL ve zenginleştirme faktörü 160 olarak rapor etmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara bazı bilinen izoterm ve kinetik modeller uygulanmıştır. BB@Si'nin adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeline göre 66.2 mg/g olarak tahmin edilmiştir. Ayrıca, gözlenebilirlik sınırı ve % BSS sırasıyla 0.99 µg/L ve 3.7 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem, madencilik atık suyu, asit maden drenajı

(AMD), akarsu ve deniz suyu örneklerinde Au(III) iyonlarının kantitatif analizinde başarıyla uygulanmıştır.

Biyoadsorbanların ticari boyutuna bakıldığında, Amerika Birleşik Devlet’inde BİO-FIX, AMT-BIOCLAIM ürünleri geliştirilmiştir (Mahamadi, 2019). Bio-fix ürünü, canlı olmayan bakteri, alglerden üretilen gözenekli bir polimerik boncuk olup 0.01-15 mg/L derişim aralığında Cu(II), Cd(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonlarını içeren sulu çözeltiden 20 dakika gibi bir sürede %90’dan daha fazlasını uzaklaştırabilmektedir. Amt-Bioclaim, bakteri olarak Bacillus türlerini polietlenimize ve glutaraldehit kullanılarak boncuk halinde immobilize ederek Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) ve Ag (I) iyonlarını içeren siyanür çözeltisinden büyük oranda (>%99) uzaklaştırmayı başarmış olup, adsorbanın pH ve organik kimyasal değişikliklerine toleranslı olduğu ileri sürülmüştür.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon spektrometresi: KFE sonrasında desorpsiyon çözeltisi ile toplanan Cu(II), Cd(II), Pb(II), Pd(II) iyonlarının tayinleri Perkin Elmer AAnalyst 400 (USA) model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Işın kaynağı olarak söz konusu elementlere özgü oyuk katot lambaları tercih edilmiş ve üretici tarafından önerilen optimum akım değerlerinde sabitlenmiştir. Ölçümler, her elementin karakteristik primer dalga boyunda yapılmıştır. Çalışmada kullanılan dalga boyları Pb için 283.31 nm, Cd için 228.80 nm, Cu için 324.75 nm ve Pd için 244.79 nm olarak ayarlanmıştır. Ölçümler sırasında ortaya çıkabilecek spektral girişimleri en aza indirmek amacıyla döteryum (D2) lambası kullanılmıştır. Ayrıca, element analizlerinde oksitleyici ve yakıcı gaz karışımı olarak hava-asetilen alevi tercih edilmiş, en yüksek sinyal/gürültü oranına ulaşmak için gaz akış hızı ve alev yüksekliği optimuma ayarlanmıştır. Deney süresince asetilen akış hızı 3.0 L/dk, hava akış hızı ise 15.0 L/dk seviyesinde sabit tutulmuştur.

Bakteriyel kökenli manyetik adsorbanların ve MNp'lerin yüzey morfolojisi ve elementel bileşimi, enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX, ZIESS SIGMA 300) kullanılarak değerlendirilmiştir. Bakterilerin, MNp'lerin ve bakteri yüklenmiş MNp'lerin yüzeyindeki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi, Perkin Elmer spectrum Two model FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Adsorbanların kristal yapısını incelemek için ise Cu K α ışınımı ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) kullanılarak, 2θ aralığı $5-80^\circ$ olan X-ışını difraksiyon (XRD) analizi PANalytical X-Pert3 Powder model XRD cihazı ile yapılmıştır.

Analitik Terazî: Kern ABJ 220-4NM (Almanya) model analitik terazî adsorbanlardan ve diğer gerekli madde-materyalleden gerekli miktarda tartımlar almak için kullanılmıştır.

pH metre: OAKTON pH 510 (USA) seri model masaüstü pH metre KFE metodunun geliştirilmesinde hazırlanan çözeltilerin ve tüm gerçek örneklerle ait çözeltilerin pH'sını ayarlamak için kullanılmıştır.

Çalkalayıcı: Edmund Bühler GmbH (Almanya) model bir mekanik çalkalayıcı, adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerini gerçekleştirmek için kullanılmıştır.

Santrifüj Cihazı: Sigma 3-16P (Almanya) model bir santrifüj cihazı, katı sıvı faz ayırımını daha hızlı bir şekilde gerçekleştirmek için kullanılmıştır.

Ultrasonik banyo: Weighlab Instruments WF-UD6 (Türkiye) model bir ultrasonik banyo MNp'lerin sentezlenmesi aşamasında kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı: IKA RCT (Almanya) basic model bir manyetik karıştırıcı, çözeltilerin pH'sını ayarlarken homejenizasyonu sağlamak ve MNp'lerin çöktürülmesi sırasında bağlı aşırı doymuşluğu önlemek için kullanılmıştır.

Etüv: Ultralab FCD 3000 seri bir kurutma fırını, bakterilerin MNp'lerin üzerine yüklenmesi esnasında kurutma amacı ile kullanılmıştır.

Çözünürleştirme Cihazı: Milestone Ethos D (İtalya) model yüksek basınçlı ve kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme cihazı, katı numunelerin çözünürleştirilerek berrak çözeltilerinin elde edilemsi amacıyla kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Çözeltiler

Bu tez çalışması boyunca kullanılan tüm reaktifler analitik saflıkta olup, Sigma-Aldrich (Shanghai, China), Fluka (Buch/Switzerland) ve Merck (Darmstadt/Germany) firmalarından satın alınmıştır.

Hazırlanan metal çözeltilerinin pH ayarı için derişik HNO_3 ve NaOH çözeltileri uygun oranlarda seyreltilerek kullanılmıştır.

Çalışılan metal iyonlarının 0.5 M HNO_3 'li 1000 mg/L derişimindeki stok çözeltileri Merck firmasından (Darmstadt/Germany) satın alınmış olup analiz amacına göre belli derişimlere seyreltilerek kullanılmıştır.

Desorpsiyon işlemleri için kullanılan sulu ve tiyoürel HCl çözeltileri günlük hazırlanarak kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında kullanılan bakteri türleri Gümüşhane Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda çoğaltılıp inaktif hale getirilmiştir.

2.3. Yöntem

2.3.1. Bakterilerin Hazırlanması

Tez kapsamında bakteriler Kılınç vd. (2021) uyguladığı yöntemle elde edilmiştir. Bu amaçla, stok kültürlerden temin edilen bakteriler (*Salmonella Typhimurium* ATCC 23566,

Enterococcus faecalis ATCC 29212 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853) öncelikle Nutrient Agar besiyerinde 36°C’de 24 saat ilk aktifleştirmenin ardından Nutrient Broth besiyerlerine aktarılarak 36°C’de çalkalamalı inkübatörde 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. Ardından bakterileri alabilmek için sıvı besiyerleri 7000 rpm’de 10 dakika santrifüjlendikten sonra üst sıvı faz uzaklaştırılıp dibe çöken pellet kısmı alınmıştır. Elde edilen pelletler %0.9 NaCl çözeltisi ile üç kez yıkanıp ardından 121°C’de 15 dakika otoklavlanarak bakterilerin inaktive olması sağlanmıştır.

2.3.2. Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi

Biyoadsorbanların analitik amaçla kullanılmasında, adsorpsiyon işleminden sonra ortamdan ayrılmasının ve yeniden kullanılabilirliklerinin sınırlı olması gibi zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu zorlukların üstesinden gelmek için araştırmacılar, ayırma sürecini kolaylaştırmak için manyetik nanopartiküller ile biyoadsorbanları birleştirerek hibrit adsorbanlar geliştirmektedirler (Cheng vd., 2023; Pi vd., 2022).

Literatürde manyetik nanopartiküllerin sentezinde fiziksel ve kimyasal sentez yöntemleri mevcut olup, fiziksel yöntem ile sentezde fazla miktarda ekipmana ihtiyaç duyulmaktadır (Janot & Guerard, 2002). Genelde sıvı ortamlarda yürütülen kimyasal yöntemlerden birlikte çöktürme, solvotermal, hidrotermal, sol-jel ve termal bozunma yöntemleri literatürde yer almaktadır (Shen vd., 2021). Bu çalışmada manyetik nanopartiküller hızlı, pratik ve kompleks ekipmanlara ihtiyaç duymadan laboratuvar ortamında kolay uygulanabilir olması açısından birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Yöntem, oda sıcaklığında veya belli bir sıcaklıkta metal oksit ve ferrit tuzlarının belli oranda karıştırılarak elde edilen süspansiyon çözeltiye alkali bir çöktürücü reaktif ilave edilmesini kapsamaktadır (Noor vd., 2017). Çevre dostu çözücü (su) kullanılması, reaksiyon süresi ve sıcaklığının düşük olması, laboratuvar şartlarında komple ekipmanlara ihtiyaç duymadan basit uygulanabilirliği açısından birlikte çöktürme yönteminin diğer yöntemlere göre üstünlükleri mevcuttur (Faraji vd., 2010). Bununla birlikte yöntemin, partikül boyutunun kontrol edilememesi, partiküllerin topaklanması ve yüzeylerinin okside olabilmesi gibi zorlukları da mevcuttur. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için ultrasonik destekle birlikte CTAB, Triton-X 100, sitrik asit, oleik asit gibi yüzey aktif maddeler veya organik bileşikler reaksiyon ortamına ilave edilir (Faraji vd., 2010; Lu vd., 2007; Poddar vd., 2018).

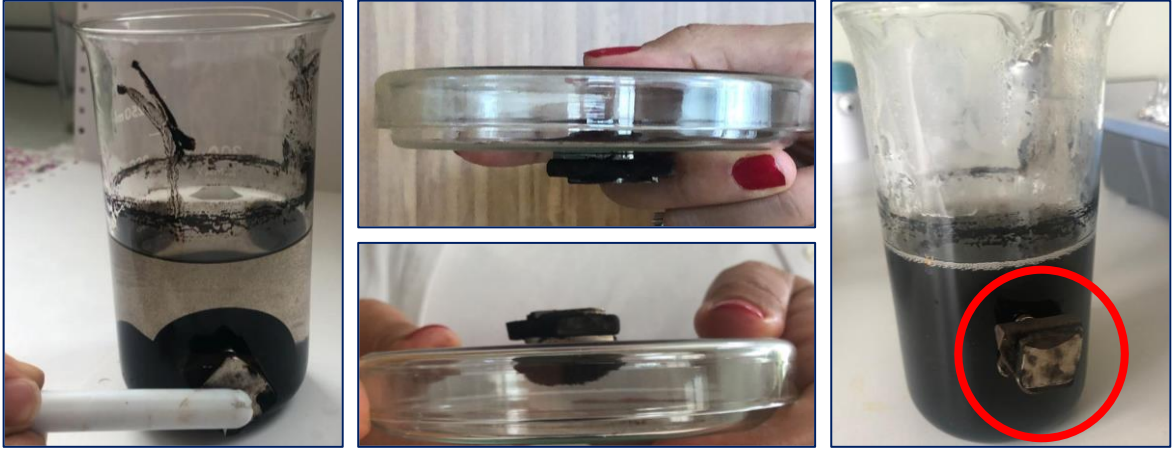
Bu çalışmada nikel ferrit (NiFe_2O_4) ve magnetit (Fe_3O_4) bazı değişikliklerle literatürdeki çalışmalar baz alınarak sentezlenmiştir. Tüm sentezler laboratuvar ortamında bağlı olarak daha kolay sentez yöntemi olan birlikte çöktürme yöntemi ile yapılmıştır.

Manyetik Fe_3O_4 sentezi, Poddar vd. (2018) ve Heidari vd. (2016)'in çalışmalarında uyguladıkları yöntem modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir. Yöntemlerde yapılan değişiklikleri de içeren Fe_3O_4 sentezi aşağıda ifade edilmiştir.

Kullanılan kimyasallar; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaOH, CTAB ve destile sudur.

Poddar vd. (2018) hem mekanik karıştırıcı hem de ultrasonikasyon kullanarak Fe_3O_4 sentezlemişlerdir. Ultrasonikasyon kullanarak yaptıkları sentezde Fe_3O_4 'ün daha yüksek manyetik doygunluk (Ms) değerine sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca Ms değerinin yüksek olmasının daha düşük partikül boyutu ve daha yüksek yüzey alanı sağladığını da bildirmektedirler. Heidari vd. (2016) CTAB kullanarak Fe_3O_4 sentezlemişlerdir. Çalışmanın sonucunda daha küçük boyutta partikül sentezlediklerini ve partiküllerin topaklanmayıp daha iyi disperse olduklarını ortaya koymuşlardır. Bu tez kapsamında Fe_3O_4 sentezi için temelde bu iki yöntem baz alınmış olup ultrasonik banyo ve yüzey aktif maddenin beraber kullanıldığı hibrit bir yöntem ortaya konulmuştur.

Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarına ait tuzlar (mol oranı 2:1) uygun miktarlarda tartılarak 100 mL saf su ile ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda sıcaklık $35\text{--}40^\circ\text{C}$ olacak şekilde 30 dakika boyunca bekletilerek çözünmeleri sağlanmıştır. Çözelti daha sonra ultrasonik banyoya alınarak 80°C sıcaklıkta 30 dakika süreyle işleme tabi tutulmuştur. Diğer taraftan 10 mL 0.35 M derişiminde CTAB çözeltisi 80°C sıcaklıkta ısıtılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan yüzey aktif madde çözeltisi, demir iyonları içeren çözeltiye ilave edilerek karışım ultrasonik banyoda 80°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Aynı olarak hazırlanan 3 M NaOH çözeltisinden 50 mL alınarak 80°C 'ye kadar ısıtılmış ve bu çözeltiden, pH değeri 10–11 aralığına ulaşınca kadar damla damla ultrasonik banyodaki demir çözeltisine eklenmiştir. Reaksiyon sonrasında elde edilen süspansiyon haldeki karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Oluşan çökelekler cam krozedden süzülerek ya da neodyum mıknatıs ile dekante edilerek sulu fazdan ayrılmıştır. Elde edilen Fe_3O_4 nanopartikülleri pH değeri nötrale yaklaşıncaya kadar saf su ile defalarca yıkanmıştır. Yüzey aktif maddenin fazlasından arındırmak için aynı şekilde etanol ile de birkaç kez yıkanmıştır. Son olarak yıkanmış partiküller etüvde 80°C sıcaklıkta 6 saat boyunca kurutulmaya bırakılmıştır. Kuruyan partiküller porselen havanda toz haline getirilmiştir. Bu yöntem ile sentezlenmiş Fe_3O_4 manyetik partiküllre ait resimler Şekil 7'de yer almaktadır.



Şekil 7. Sentezlenen Fe_3O_4 'e ait görüntüler

Hormozi vd. (2020) hidrotermal yöntem ve yüzey aktif madde olan Triton-X100 kullanarak MFe_2O_4 (M: Zn, Ni) sentezlemişlerdir. Haneef vd. (2021) mekanik çalkalayıcı üzerinde CTAB kullanarak CoFe_2O_4 sentezlemişlerdir. Bu tez çalışması kapsamında ise atıfta bulunulan yöntemlerden esinlenerek NiFe_2O_4 sentezi için Triton X-100 yüzey aktif maddesi tercih edilmiş, ultrasonik banyo ve birlikte çöktürme yöntemleri beraber uygulanmıştır.

Kullanılan kimyasallar; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH, destile su ve Triton X-100'dür.

Stokiyometrik oranları (Fe:Ni) 2:1 olacak şekilde tuzların ilgili miktarları tartılıp saf suda çözülerek son hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözelti, manyetik karıştırıcıda 80°C 'de yaklaşık 10 dk karıştırılmıştır. Triton X-100 stokiyometrik orandan fazla olacak şekilde bu karışıma ilave edilmiştir. Olası demir hidroksitlerin çökmesini engellemek için yüzey aktif madde miktarı stokiyometrik oranlardan birinden daha yüksek konulmalıdır (Cannas vd., 2010). 0.056 g Triton X-100 5 mL suda 80°C 'de çözülerek karışıma ilave edilmiştir. Karışım ultrasonik su banyosunda 80°C 'de 2 saat ısıtılmıştır. 6M 25 mL NaOH 80°C 'ye ısıtılarak ultrasonik su banyosundaki karışıma damla damla ilave edilmiştir. Karışım 80°C 'de 2 saat daha ultrasonik su banyosunda tutulmuştur. Bu aşamanın sonunda çökelekler elde edilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğuyan çökelekler, nötral pH'ya yaklaştıkça saf su ile, daha sonra da etanol ile yıkandıktan sonra 80°C 'de etüvde 6 saat tutularak kurutulmuştur. Kurutulmuş çökelekler havanda öğütüldü ve 500°C 'de 2 saat süre ile kalsine edildi. Bu yöntem ile elde edilen nikel ferrit partiküllerine ait resimler Şekil 8'de yer almaktadır.



Şekil 8. Sentezlenen NiFe_2O_4 'e ait görüntüler

2.3.3. Bakterilerin MNp'ler Üzerine Yüklenmesi

Biyoadsorbanların analitik amaçla kullanılmasında, adsorpsiyon işleminden sonra ortamdan ayrılmaları ve yeniden kullanılabilirliklerinin sınırlı olması gibi zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu zorlukların üstesinden gelmek için araştırmacılar, ayırma sürecini kolaylaştırmak için manyetik nanopartiküller ile biyoadsorbanları birleştirerek hibrit adsorban geliştirmektedirler (Cheng vd., 2023; Pi vd., 2022).

Bu tez kapsamında çeşitli bakteri türleri (*Salmonella Typhimurium* ATCC 23566, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853) magnetit (Fe_3O_4) ve nikel ferrit (NiFe_2O_4) manyetik nanopartiküllere yüklenerek yeni adsorbanlar elde edilmiştir.

Kurutulmuş ölü bakteriler porselen krozede öğütülerek toz haline getirilmiştir. Ölü bakteriler ile sentezlenen manyetik nanopartiküller, 1:4 oranında (a/a, bakteri: manyetik nanopartikül) karıştırılmıştır. Karışıma 2 mL saf su ilave edilerek bulamaç haline getirilip etüve konulmuştur ve 70°C sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Bu ıslatma-kurutma işlemi yükleme etkinliğini artırmak için en az 3 kez tekrarlanmıştır (Dogru vd., 2007). Son olarak kurutulan adsorbanlar porselen havanda öğütülmüş ve desikatörde muhafaza edilmiştir. Bu yöntemle Fe_3O_4 üzerine *Pseudomonas aeruginosa* (PA- Fe_3O_4), NiFe_2O_4 üzerine *Enterococcus faecalis* (EF- NiFe_2O_4) ve Fe_3O_4 üzerine *Salmonella Typhimurium* (SA- Fe_3O_4) yüklenerek 3 farklı adsorban elde edilmiştir.

2.3.4. Karakterizasyon Yöntemleri

Elde edilen adsorbanların SEM (Scanning Electron Microscopy), SEM-EDX, (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), BET (Brunauer-Emmet-Teller) yüzey alanı, XRD (X-Ray Diffraction), FTIR (Fourier Transform

Infrared spectroscopy) ve pHpzc gibi yöntemler ile yüzey karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Adsorbanların yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizleri Gümüşhane Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Spectrum Two FTIR-ATR model cihazda yapılmıştır. 4000 cm^{-1} ile 500 cm^{-1} tarama aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükle spektrumlar kaydedilmiştir.

SEM, SEM-EDX ve XRD analizleri için Karadeniz Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'ndan, TEM ve BET yüzey alanı analizleri için Erzurum Atatürk Üniversitesi DAYTAM biriminden hizmet alımı yapılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen adsorbanların yüzey morfolojisi SEM (Zeiss Evo Ls 10) ile yapıda bulunması beklenen elementlerin oranları SEM-EDX analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Cu K α ($\lambda = 1.5405\text{ Å}$) ışıması kullanılarak XRD (PANalytical X-Pert3 Powder) ile 2θ açısına karşılık değerler kaydedilerek MNp'lerin kristal yapısı ve ortalama kristalit çapı hesaplanmıştır. BET yüzey alanı ölçümleri ile adsorbanların hem yüzey alanı hesaplanmış hem de yapıdaki mikro, mezo ve makro gözeneklerin mevcudiyetine bakılmıştır. Adsorbanların ortalama partikül boyutları hakkında fikir elde etmek amacıyla TEM (Hitachi HT-7700) analizi, yüksek çözünürlük (HR) modunda yapılmıştır.

pHpzc analizleri kendi laboratuvar imkanlarımız dahilinde yapılmıştır. pHpzc analizi ile adsorbanların net yüzey yüklerinin sıfır olduğu pH değeri hesaplanmıştır. Adsorbanların pHpzc değerlerinin tayinleri için, 0.01 g adsorban ile başlangıç pH değerleri 2–8 arasında olan 0.1 M 10 mL bir seri KCl çözeltileri 24 saat çalkalanmıştır. Çözeltilerin pH'ları seyreltik NaOH ya da HNO₃ ile ayarlanmıştır. Çalkalama sonucunda adsorbanla çözelti birbirinden santrifüjle ayrılmış ve çözeltilerin denge pH değerleri pH metre ile ölçülmüştür. Başlangıç pH değerlerinden denge pH değerleri çıkartılarak y eksenine (ΔpH), başlangıç pH değerleri de x eksenine yerleştirilerek bir grafik çizilmiştir. Grafiğin x eksenini, y'nin sıfır olduğu değerden kestiği nokta pHpzc olarak kaydedilmiştir.

2.3.5. KFE Ön Denemeleri

Tez kapsamında öncelikle Pb(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pd(II) ve Au(III) gibi eser elementlerin sulu çözeltilerden ayrılması ve zenginleştirilmesi için söz konusu adsorbanların uygun olup olmadığı araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar kesikli (batch) yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bahsi geçen metal iyonlarının belli derişimlerde çözeltileri

hazırlanarak her bir adsorban için adsorpsiyon özellikleri ayrı ayrı test edilmiştir. Ön denemeler için pH değiştirilerek adsorban miktarı, çalkalama süresi ve metal derişimleri sabit tutulmuştur. Belirli derişimde karışık metal iyonları içeren çözeltilerin pH'sı, seyreltik NaOH ve HNO₃ kullanılarak 2.0–8.0 aralığına ayarlanmıştır. pH'sı ayarlanan çözeltilerden 10 mL alınarak, 0.01 g adsorban ile 400 devir/dk hızda mekanik bir çalkalayıcıda 90 dk süreyle temas ettirilmiştir. İşlemin ardından adsorban ve adsorbat santrifüj işlemiyle birbirinden ayrılmıştır. Son olarak adsorplanmadan çözeltide kalan metal iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edilmiştir. Başlangıç derişiminden çözeltide kalan miktar çıkartılarak birim adsorban başına adsorplanan metal miktarları hesaplanmıştır (Eşitlik 8 ve 9). Analiz sonuçlarına göre her bir adsorban için pH'ya karşı % adsorpsiyon verimleri grafiğe geçirilmiştir (Bölüm 3.2). Ayrıca metal çözeltilerinin pH 5.0 ve üzerindeki değerlerde OH⁻ iyonları ile çökme ihtimali göz önünde bulundurularak, adsorban kullanılmadan aynı koşullar altında kontrol deneyleri gerçekleştirilmiş ve böylece adsorpsiyon mekanizmasına çökme süreçlerinin olası etkisi olup olmadığı da değerlendirilmiştir. Tüm deney sonuçları değerlendirilerek metal iyonları için uygun adsorban seçimlerine karar verilmiştir.

2.3.6. KFE Yöntemi

PA-Fe₃O₄ adsorbanı kullanılarak geliştirilen KFE yöntemiyle Pb(II) iyonunun ayrılması ve zenginleştirilmesi için 50.0 µg Pb(II) iyonlarını içeren, pH'sı 5.5'a ayarlanmış 10 mL'lik sulu çözelti 12.5 mg adsorban üzerine ilave edilerek mekanik çalkalayıcıda 60 sn boyunca çalkalanmıştır. Bu süre sonunda adsorbanın sulu fazdan hızlı bir şekilde ayrılması için 2500 dev/dk hızda 2 dk santrifüj işlemi yapılmış ve sulu faz ile adsorban dekantasyon yoluyla birbirinden ayrılmıştır. Pb(II) iyonlarının adsorbandan desorpsiyonu için 2.5 mL 0.10 M HCl çözeltisi ile 150 sn çalkalanmıştır. Bu sürenin sonunda çözeltiliye disperse olan adsorbanın çözeltiden ayrılması için aynı şartlarda santrifüj işlemi yapılmış ve desorpsiyon çözeltilisindeki Pb(II) iyonları FAAS ile analiz edilerek belirlenmiştir.

EF-NiFe₂O₄ adsorbanı kullanılarak geliştirilen KFE yöntemiyle Cd(II) iyonunun ayrılması ve zenginleştirilmesi için 5.0 µg Cd(II) iyonlarını içeren, pH'ı 6.5'a ayarlanmış 10 mL'lik sulu çözelti 12.5 mg adsorban üzerine ilave edilerek mekanik çalkalayıcıda 32 dk boyunca çalkalanmıştır. Bu süre sonunda adsorbanın sulu fazdan hızlı bir şekilde ayrılması için 2500 dev/dk hızda 2 dk santrifüj işlemi yapılmış ve sulu faz ile adsorban dekantasyon

yoluyla birbirinden ayrılmıştır. Cd(II) iyonlarının desorpsiyonu için 5.0 mL 0.058 M HCl çözeltisi ile 1 dk çalkalanmıştır. Bu sürenin sonunda çözeltiye disperse olan adsorbanın çözeltiden ayrılması için aynı şartlarda santrifüj işlemi yapılmış ve desorpsiyon çözeltisindeki Cd(II) iyonları FAAS ile analiz edilerek belirlenmiştir.

ST-Fe₃O₄ adsorbanı kullanılarak geliştirilen KFE yöntemiyle Pd(II) iyonunun ayrılması ve zenginleştirilmesi için 50.0 µg Pd(II) iyonlarını içeren, pH'ı 5.6'ya ayarlanmış 10 mL'lik sulu çözelti 10.0 mg adsorban üzerine ilave edilerek mekanik çalkalayıcıda 70 dk boyunca çalkalanmıştır. Bu süre sonunda adsorbanın sulu fazdan hızlı bir şekilde ayrılması için 2500 dev/dk hızda 2 dk santrifüj işlemi yapılmış ve sulu faz ile adsorban dekantasyon yoluyla birbirinden ayrılmıştır. Pd(II) iyonlarının adsorbandan desorpsiyonu için 5.0 mL %0.125 (a/h) tiyoüre içeren 0.010 M HCl çözeltisi ile 2 dk çalkalanmıştır. Bu sürenin sonunda çözeltiye disperse olan adsorban aynı şartlarda santrifüjlenerek Pd(II) iyonlarınca zengin sulu faz alınmıştır. Pb(II) iyonlarının derişimi FAAS ile analiz edilerek belirlenmiştir.

Optimum deneysel koşullar tespit edildikten sonra yöntemin validasyonu; doğruluk, kesinlik, gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı gibi analitik performans parametreleri ile değerlendirilmelidir. Gerçek örnek ortamına analit ekleme/geri kazanma yöntemi ile doğruluk çalışmaları yapılmıştır ve geri kazanım sonuçları % bağıl hata ile verilmiştir. Optimum koşullarda en az 10 tekrarlı deneme yapılarak kesinlik çalışması % bağıl standart sapma ile verilmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı, 10 adet tanık ölçümden elde edilen standart sapmanın üç katının her bir analit iyonuna ait zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle hesaplanmıştır. Benzer şekilde, yöntemin tayin sınırı ise standart sapmanın on katının ilgili analit iyonunun zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle belirlenmiştir. Yöntemin performansına yabancı iyonların (matriks) etkisini incelemek için analit iyonlarını (metalleri) içeren model çözelti ortamına 5000 mg/L Na⁺, 1000 mg/L K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ iyonları ayrı ayrı ilave edilerek optimum koşullarda geliştirilen KFE metodu uygulanmıştır. Bu iyonların tolerans limitleri bulunup, geri kazanım değerleri hesaplandıktan sonra analiz sonuçlarına yabancı iyonların kantitatif etkileri tespit edilmiştir. Ayrıca gerçek örnek ortamına da ekleme/geri kazanma (spiked/recovery) testleri yapılarak matriksten gelen bir girişimin olup olmadığı değerlendirilmiştir. Yöntemin zenginleştirme faktörü; optimum numune hacminin, optimum eluent hacmine bölünmesiyle bulunmuştur.

Adsorbanların (hem bakteri yüklenmiş MNp'lerin hem de sadece MNp'lerin) adsorpsiyon kapasitelerinin (q_e) belirlenmesi için deneyler sonucunda elde edilen sayısal verilere Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Bu modellere uymayan

adsorbanlara (0.01 g) metalin yüksek derişimlerinde hazırlanan çözeltileri (2000 µg) yüklenerek Eşitlik 8'e göre 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı mg/g cinsinden hesaplanmıştır (Yılmaz vd., 2024).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (8)$$

Eşitlik 8'de q_e ; 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı, C_o ; başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L), C_e dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L), V ; adsorbat hacmi (L) ve m ; adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

2.3.7. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) ile Optimizasyon

Ağır metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile sulu ortamdan geri kazanımına etki eden deneysel faktörlerin optimizasyonu ve analizi MKT kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon/desorpsiyon aşamasında optimize edilecek parametrelere karar verildikten sonra her bir parametre Design Expert programına girilmiştir. Program parametrelerin en düşük ($-\alpha$), düşük (-1), orta (0), yüksek ($+1$) ve en yüksek ($+\alpha$) seviyelerine göre uygun sayıda kodlu değerler atanarak deney sıralaması oluşturmuştur (X matrisi). Bu deney sıralamasına göre kodlu değerler yerine gerçek değerler atanarak laboratuvar ortamında deneyler gerçekleştirilmiştir. % Geri kazanım değerleri cevap değişkeni olarak kayıtedilmiştir. Faktörlerin optimal dağılımı, tasarım sonrası elde edilen cevap Y matrisi ile X matrisi arasındaki varsayılan modele karar verildikten sonra program üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Bakteriyel esaslı manyetik biyoadsorbanlar ile ağır metallerin sulu ortamlarda tayine yönelik, daha önceki yapılan çalışmalardan elde ettiğimiz tecrübelerle dayanarak başlangıç pH'ı, adsorban miktarı, adsorpsiyon/desorpsiyon denge süresi ve desorpsiyon çözeltisi derişimi olarak en çok etki ettiği düşünülen deneysel faktörlere karar verilmiştir. Deney tasarımını elde etmek için kullanılan kodlanmış ve gerçek seviyeler Tablo 2'de gösterilmiştir. 4 faktöre göre yapılacak toplam deney sayısı 30'dur ($N=2^4+2*4+6$). Analit iyonlarının desorpsiyon çalışmalarında çeşitli mineral asitlerin (HCl ve HNO₃) etkileri OVAT yöntemi ile değerlendirilmiştir.

Tablo 2. Geliştirilen katı faz ekstraksiyonu için Pb(II), Cd(II) ve Pd(II) iyonları için faktörler ve seviyeleri

Faktörler [Pb(II) için]	Seviyeler				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH	2	3	4	5	6
Adsorban miktarı (mg)	3	7	11	15	19
Desorpsiyon süresi (sn)	30	60	90	120	150
Desorpsiyon çözeltisi derişimi (M)	0.005	0.039	0.073	0.106	0.140
Faktörler [Cd(II) için]	Seviyeler				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH	2.5	4	5.5	7	8.5
Adsorban miktarı (mg)	5	7.5	10	12.5	15
Adsorpsiyon süresi (dk)	1	12	23	34	45
Desorpsiyon çözeltisi Derişimi (M)	0.01	0.0575	0.105	0.1525	0.2
Faktörler [Pd(II) için]	Seviyeler				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH	2	3.5	5	6.5	8
Adsorpsiyon süresi (dk)	10	30	50	70	90
HCl derişimi (M)	0.01	0.1325	0.255	0.375	0.5
Tiyoüre derişimi (%)	0	0.125	0.25	0.375	0.5

İlk olarak Design Expert programından 4 faktörlü MKT deneme tasarımı seçilerek her bir faktöre ait $\pm \alpha$ seviyeleri girilir. Program 30 deneylik bir deneme tasarımı oluşturur. Bu deney tasarımına göre laboratuvar ortamında deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen Y cevap değişkeni tekrar programa girilerek regresyon analizi ile matematiksel bir model elde edilmiştir. Bu modelin optmizasyonda kullanılıp kullanılmamasına karar vermek için; varyans analizi (ANOVA) çıktısında modelin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını gösteren p -değeri ve parametrelerin ana etkileri, ikili ve üçlü etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını gösteren p değerleri yorumlanır. Burada istatistiksel olarak anlamlı bir fark yaratmayan ($p>0.05$) faktörler ve etkileşimlerin modele konulup konulmayacağına R^2 , düzeltilmiş R^2 ve tahmini R^2 değerlerine bakılarak karar verilir. Bunlara ek olarak, artık değerlerin normal dağılımı grafiği, histogram grafikleri incelenir. Ayrıca modeli geliştirmek için varsa aykırı değerler atılarak model yeniden kurulur. Modelin b katsayılarına bakılarak her bir parametrenin pozitif ya da negatif etkisi incelenir. Geliştirilen modele ait yüzey grafikleri (surface plot) çizilerek tüm faktörlerin cevap değişkenine olan etkileri 3 boyutlu olarak görselleştirilir.

Optimizasyon aşamasında; programa deneylerden elde edilen cevap değişkeni girilir. Daha sonra her bir faktör için, faktörlerin bulunduğu aralık seçilirken (in range), % geri kazanım için maksimize (%95) komutu girilir ve analiz gerçekleştirilir. Programın vermiş olduğu kodlu değerler gerçek değerlere dönüştürülerek faktörlerin optimum noktalarına ulaşılır. Bu değerler matematiksel modelde yerine konulduğunda modelin tahmin ettiği % geri kazanım değeri ile laboratuvarında optimum koşullarda yeniden deney yapılarak (n=3) hesaplanan % geri kazanım karşılaştırılır. Bu sonuçların birbirine yakınlığı modelin gerçeğe yakınlığını gösterecektir. Bu amaçla student t-testi gerçekleştirilir ve modelin tahmin ettiği değerler ile deneysel değerler arasında anlamlı bir fark olup olmadığı ortaya konulur.

2.3.8. Yapay Sinir Ağları (YSA) ile Modelleme Çalışmaları

ANN ile yüzde geri kazanımı tahmin etmek için MKT'den elde edilen tasarım matrisleri (X ve Y matrisleri) kullanılmıştır. Bu amaçla Neural Network Toolbox- MATLAB R2017b programından faydalanılmıştır.

ANN modelinin girdi katmanında, başlangıç pH'ı, adsorban miktarı, adsorpsiyon/desorpsiyon denge süresi ve desorpsiyon çözeltisi derişimi verilerine ilişkin bilgileri içeren işlem elemanları ve çıktı katmanına ise ekstraksiyon etkinliğine ilişkin % geri kazanım verilerini içeren 1 adet işlem elemanı bulunmaktadır. YSA'da kullanılacak veri setleri için MKT'den elde edilen deney koşulları ve sonuçları kullanılmıştır. Gizli (ara) katman sayısının ve gizli katmanlardaki nöron sayılarının belirlenmesinde herhangi bir kural olmadığı için deneme yanılma yöntemine göre belirlenir. Gizli katmanda sigmoid transfer fonksiyonu (tansig), çıkış katmanında ise doğrusal transfer fonksiyonu (purelin) aktivasyon fonksiyonu olarak kullanılmıştır. Çalışmada, ağın eğitilmesinde Levenberg-Marquardt backpropagation (LMB) öğrenme algoritması kullanılmıştır. Bu algoritma ileri beslemeli ağlarda sıklıkla kullanıldığı ve en hızlı eğitim algoritması olduğu için tercih edilmiştir (Ahmad vd., 2014). Tüm bu veriler programa girildikten sonra algoritmalar çalıştırılmıştır.

Ağın eğitilmesi, test ve valide edilmesi sonucunda elde edilen R^2 değerlerinin 0.90'dan yüksek ve MSE değerlerinin düşük olması durumları yorumlanarak gizli katmandaki nöron sayısı güncellenir. Böylelikle en uygun model ortaya koymaya çalışılmıştır.

Modelin tahmin değerleri ile deneysel sonuçlar arasındaki uyumu göstermek amacıyla, modelin tahmin ettiği geri kazanım yüzdeleri ile deneysel olarak elde edilen değerler arasındaki ilişkiyi değerlendirmek amacıyla korelasyon grafikleri oluşturulur.

2.3.9. Rejenerasyonsuz Kullanım

Rejenerasyonsuz kullanım çalışmaları ile adsorbanların tekrar kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Belirli derişimdeki metal çözeltisinin pH'sı optimum değere ayarlandıktan sonra çözeltinin optimum miktardaki adsorban ile belirlenen optimum temas süresi boyunca etkileşimi sağlanmıştır. Süre sonunda adsorban, adsorbat çözeltisinden ayrılmış ve adsorbat çözeltisinde adsorplanmadan kalan metal iyonlarının derişimi FAAS ile analiz edilmiştir. Bu aşamada, desorpsiyon işlemi uygulanmadan aynı adsorban üzerinde metal yüklemesi tekrarlanarak adsorpsiyon işlemine devam edilmiştir. Her döngü sonunda Eşitlik 9 kullanılarak % adsorpsiyon değeri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar döngü sayısına karşı grafiğe geçirilmiştir.

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (9)$$

Eşitlik 9'da C_o ; başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L), C_e dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarını ifade etmektedir.

2.3.10. Gerçek Örnek Analizi

Geliştirilen yöntemler dere suyu, deniz suyu, çeşitli gıda numuneleri, asit maden drenajı (AMD) ve maden bölgesine yakın bir yerden alınan toprak numunelerine uygulanmıştır. Dere suları Trabzon Değirmendere'den, Gümüşhane Organize Sanayi Bölgesine 200 m mesafede bir dereden ve Gümüşhane Harşit deresinden temin edilmiştir. Deniz suyu da Karadeniz'den (Trabzon) alınmıştır. Tüm su numuneleri analiz öncesi 0.45 µm selüloz nitrat membrandan süzölmüş ve HNO₃ ile asitlendirildikten sonra polietilen şişelerde saklanmıştır. Bu işlemlerden sonra optimum numune hacmindeki sıvı numunelere geliştirilen yöntemler uygulanmıştır.

Gıda numuneleri yıkanıp temizlendikten sonra etüvde 105°C'de kurutulmuşlardır. Katı numune olarak pul biber, nane, maydanoz, lahana, AMD ve toprak numuneleri seçilmiştir. Katı numunelerin çözünürleştirilmesinde kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla 0.750 g olarak tartılmış pul biber, nane, maydanoz ve lahana teflon kaplara konulduktan sonra üzerlerine 6.0 mL derişik HNO₃, 2.0 mL derişik HCl ve 1.0 mL derişik H₂O₂ ilave edilmiştir. AMD ve toprak numuneleri için de

6.0 mL derişik HCl, 2.0 mL derişik HNO₃, 2.0 mL H₂O₂ ve 2.0 mL derişik HF kullanılmıştır. Tüm numuneler kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme ünitesinde yüksek sıcaklık ve basınç altında çözünürleştirilmiştir. İşlem sonunda teflon kaplar soğutularak açılmış ve numuneler kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra son hacimleri saf su ile 50 mL'ye tamamlanarak yöntemin uygulanmasına hazır hale getirilmiştir.

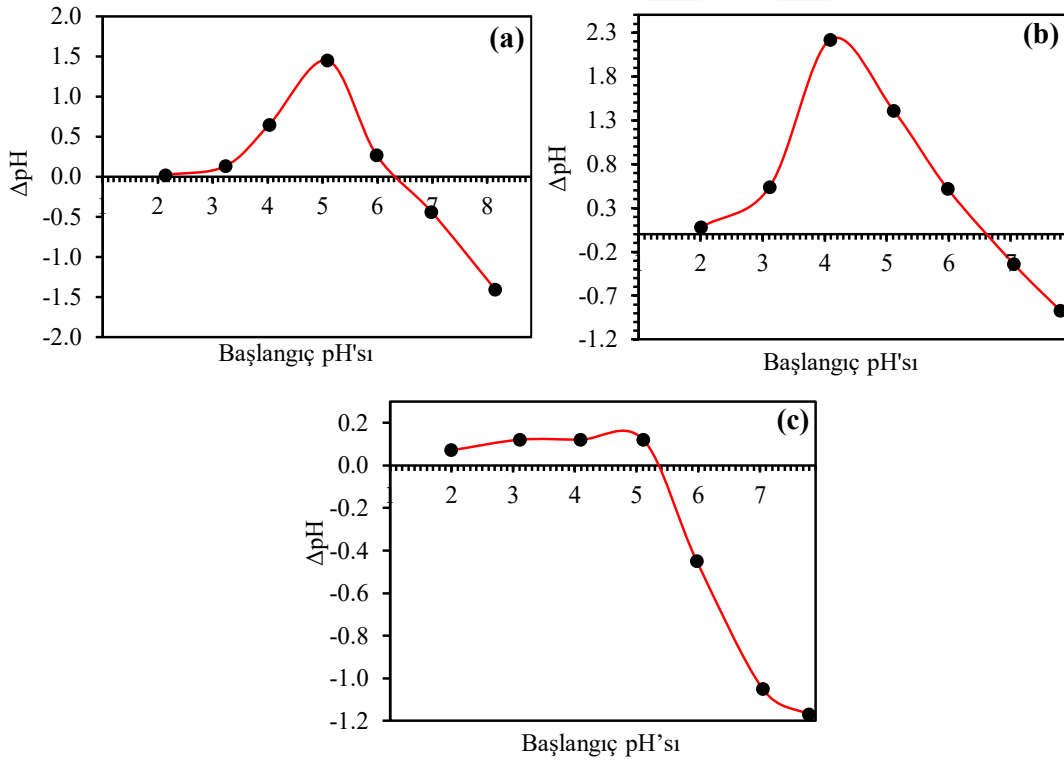


3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon Sonuçları

3.1.1. Nötral Yük Noktasındaki pH

Adsorbanın nötral yük noktasındaki pH'sı (pHpzc, pH of point of zero charge) ya da izoelektrik noktadaki pH'sı, adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeridir (Noh & Schwarz, 1989). Şekil 9'da söz konusu adsorbanlara ait pHpzc değerlerinin belirlenmesi için çizilen grafikler yer almaktadır.



Şekil 9. a) PA-Fe₃O₄, b) EF-NiFe₂O₄, c) ST-Fe₃O₄ adsorbanlarına ait pHpzc grafikleri

Adsorbanların pHpzc değerleri grafikten x eksenini kesen nokta olarak PA-Fe₃O₄'ün 6.3, ST-Fe₃O₄'ün 5.4 ve EF-NiFe₂O₄'ün 6.6 olarak hesaplanmıştır. pHpzc değerinin altında adsorbanın net yükü pozitif, üzerinde ise negatiftir. Bu değerlerin altında adsorbanın yüzeyinde asidik grupların daha baskın olduğu söylenebilir ve yüzey yüklerinin pozitif olduğu sonucuna varılırken bu değerlerin üzerinde net yük negatif olacaktır. PA-Fe₃O₄

adsorbanı ile Pb(II), ST-Fe₃O₄ ile Pd(II) ve EF-NiFe₂O₄ ile Cd(II) iyonları adsorpsiyonunda optimum pH değerleri sırası ile pH 5.5, pH 5.6 ve pH 6.5 olarak belirlenmiş ve bu noktalarda da yüksek geri kazanımlar elde edilmiştir (Bölüm 4). Pb(II), Pd(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu sırasında optimum pH değerlerinin pH_{pzc} değerlerine oldukça yakın veya biraz altında gerçekleşmesi, elektrostatik etkileşimlerin yanı sıra diğer etkileşimlerin de rol oynadığını göstermektedir. Özellikle optimum pH değerinin pH_{pzc} değerine yakın olması, yüzeyin tamamen yük değiştirmeden önceki koşullarda metal iyonlarının etkin bir şekilde adsorbe olduğunu, yani hem elektrostatik hem de kimyasal etkileşimlerin adsorpsiyon işlemine katkıda bulunduğunu göstermektedir.

PA-Fe₃O₄ adsorbanı üzerinde Pb(II) iyonlarının pH 5.5'te elektrostatik etkileşimlerin dışında olası tutunma mekanizmaları hakkında şunlar söylenebilir:

1) pH_{pzc} değerinin 6.3 olması, adsorbanın pH 5.5'te tamamen pozitif yüklü olduğu anlamına gelmez; bu değer yalnızca yüzeyin net yükünün sıfır olduğu noktayı ifade eder. Bakteri hücre duvarındaki fonksiyonel gruplar ve yüzeye bağlı organik bileşenler, bu pH koşullarında lokal deprotonasyon yoluyla negatif yüklü mikrobölgeler oluşturabilir. Bu tür negatif “mikro-cepler”, Pb(II) iyonlarının yüzeye elektrostatik çekimle bağlanmasını kolaylaştırabilmektedir.

2) Bakteriye hücre duvarı, fosfat, karboksil, amin ve tiol gibi çeşitli fonksiyonel grupları içeren yüksek oranda heterojen bir kimyasal yapıya sahiptir ve fonksiyonel gruplar, Pb(II) iyonları ile spesifik kompleksleşme yoluyla koordinatif bağlar oluşturabilir (Priyadarshane & Das, 2021). Bu tür ligand–metal etkileşimleri, basit elektrostatik çekim veya itme mekanizmalarından çok daha güçlüdür ve metal iyonunun yüzeye yüksek afinite ile bağlanmasını sağlar. Dolayısıyla Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu, çoğu durumda yüzeydeki fonksiyonel grupların koordinasyon kapasitesine dayanan spesifik kompleks oluşumu ile gerçekleşebilmektedir.

3) Bakteri yüzeylerinde yer alan Na⁺, K⁺ ve Ca²⁺ gibi değiştirilebilir katyonlar, Pb(II) iyonu ile iyon değişimi yoluyla yer değiştirebilir. Bu mekanizma, yüzeydeki fonksiyonel gruplara bağlı katyonların Pb(II) ile doğrudan kimyasal bir değiş-tokuş reaksiyonuna girmesiyle gerçekleşir. Dolayısıyla, yüzey net yükü Pb(II) için elektrostatik açıdan tamamen elverişli olmasa bile, iyon değişimi mekanizması işleyebilir. (Veglio' & Beolchini, 1997).

4) Spesifik adsorpsiyon sırasında Pb(II) hidratasyon kabuğunun bir kısmını kaybedip yüzey ligantlarına doğrudan bağlanabilir. Böyle güçlü bağlar elektrostatik itmeyi aşabilmektedir (Fomina & Gadd, 2014).

5) Çözeltideki Pb(II) için çökelme pH'sı nispeten düşük olsa da adsorban yüzeydeki mikro-ortam (yerel pH, ligand yoğunluğu) Pb(II) için küçük ölçekli hidroksit veya diğer çökeltilerin oluşumuna yol açabilir ve budurum yüzey-destekli küçük çökeltiler adsorpsiyon gibi algılanabilmektedir (Han vd., 2024).

6) Çözeltinin kimyasal bileşimi (Cl^- ve organik ligandlar gibi), Pb(II) iyonlarının türleşmesini değiştirerek farklı Pb(II) komplekslerinin oluşumuna yol açabilir. Bu kompleksler, yük ve koordinasyon özelliklerine bağlı olarak yüzeye serbest Pb(II)'ye kıyasla daha yüksek adsorpsiyon eğilimi gösterebilir. Ayrıca pH'ya bağlı olarak oluşan hidroksil türleri, özellikle PbOH^+ , adsorpsiyon davranışını önemli ölçüde değiştirebilmektedir (Fomina & Gadd, 2014).

7) Genelde tek bir mekanizma değil; kompleksleşme, iyon-değişim, yüzey heterojenliği, lokal çökelme gibi birkaç mekanizma birlikte çalışabilir ve sonuç olarak yüksek adsorpsiyon görülebilmektedir.

3.1.2. BET Yüzey Alanı

Adsorbanların özgül yüzey alanlarının belirlenmesinde BET (Brunauer–Emmett–Teller) yöntemi uygulanırken ortalama gözenek çapı (D_p) ve toplam gözenek hacmi ($V_{\text{gözenek}}$) gibi parametrelerin hesaplanmasında ise Barrett–Joyner–Halenda (BJH) yöntemi uygulanmıştır. Hacim ve yüzey alanı verileri kullanılarak $4V_{\text{toplam}}/S_{\text{BET}}$ formülüne göre ortalama gözenek çapları hesaplanmıştır. Bakteri yüklenmiş manyetik nanopartiküllere ait Şekil 10 (a-c)'da 76.6 K'de azot (N_2) gazı adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi BET yöntemi uygulanarak elde edilen grafikler yer almaktadır. Tablo 3'te sentezlenen manyetik nanopartiküllerin ve bakteri yüklenmiş manyetik nanopartiküllerin BET, toplam gözenek alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 3'teki veriler incelendiğinde genel olarak MNp'ler üzerine bakterilerin yüklenmesi ile yüzey alanlarının, toplam gözenek alanlarının ve toplam gözenek hacimlerinin azaldığı görülmektedir. Bu duruma bakterilerin, MNp'ler yüzeyindeki gözeneklere yerleşerek gözeneklerin kapanması ve yüzey alanının azalmasına neden olduğu düşünülmektedir. MNp'lerin yüzey modifikasyonları ve inorganik ya da organik yükleme türleri, yüzeyin erişilebilirliğini değiştirerek yüzey alanının artmasına ya da azalmasına etki etmektedir.

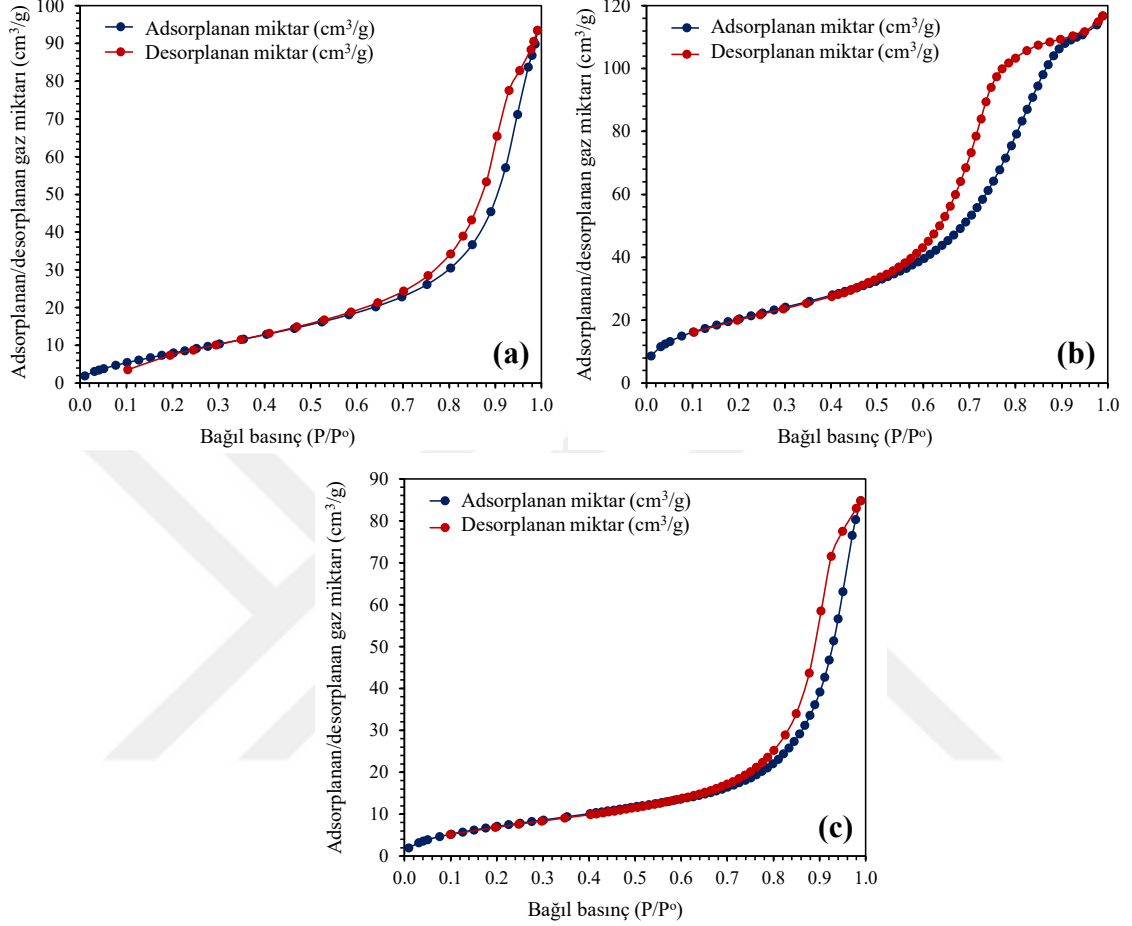
Tablo 3. Adsorbanlara ait BET yüzey alanı ve gözenek dağılım sonuçları

Adsorban	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$S_{gözenek}$ ($m^2 g^{-1}$)	$V_{gözenek}$ ($cm^3 g^{-1}$)	Dp^* (nm)
NiFe ₂ O ₄	73.2	95.8	0.21	11.8
EF-NiFe ₂ O ₄	66.2	89.7	0.18	10.4
Fe ₃ O ₄	54.8	70.6	0.23	13.5
ST- Fe ₃ O ₄	21.0	32.4	0.13	18.9
PA-Fe ₃ O ₄	35.8	45.7	0.14	12.6

*Gözenek çapları

Mendonça vd. (2019)'da yapmış oldukları çalışmada Fe₃O₄ üzerine silika yüklemek için farklı miktarlarda tetraetilortosilikat (TEOS) ekleyerek elde ettikleri manyetik adsorbanların karakterizasyon sonuçlarını karşılaştırdıklarında BET yüzey alanlarının yalın Fe₃O₄'ün 91 m²/g iken silika yüklenmiş manyetik nanopartiküllerin 45 m²/g'a kadar düştüğü görülmüştür. Bhuvaneshwari vd. (2024), *Hibiscus rosa sinensis* yaprağı ekstraktalarını kullanarak sentezledikleri çinko katkılı NiFe₂O₄'in yüzey alanı 124 cm²/g iken yalın NiFe₂O₄'in yüzey alanı 54.67 cm²/g olduğunu ortaya koymuşlardır. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında Majid vd. (2025), demir tuzlarını kullanarak elde ettikleri manyetik karbon siyahı üzerine *E. coli* bakterisinin yüklemesiyle elde ettikleri manyetik biyoadsorbanın BET yüzey alanının 46.251 m²/g ve gözenek hacminin 0.30 cm³/g olduğunu rapor etmişlerdir. Pi vd. (2022), bakteri yüklü Fe₃O₄ manyetik biyoadsorbanını hazırlamış ve BET yöntemi ile yalın Fe₃O₄'ün yüzey alanını 72.15 m²/g, bakteri yüklü Fe₃O₄'ün ise 26.40 m²/g olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada, bakteri kaplaması nedeniyle Fe₃O₄'ün yüzey alanının belirgin şekilde azaldığı vurgulanmıştır. Benzer şekilde, tez çalışmasında söz konusu bakterilerin manyetik nanopartiküller üzerine yüklenmesi sonucunda da yüzey alanında belirgin bir azalma gözlemlenmiştir. Cheera vd. (2016), kabak kabuğu ve Fe₃O₄ ile elde ettikleri manyetik biyoadsorbanın BET yüzey alanı 26.21 g/m² iken, toplam gözenek hacminin 0.134 cm³/g olduğunu yayımlamışlardır. Rajani vd. (2024), karbon kaplı NiFe₂O₄ ile elde ettikleri adsorbanın BET yüzey alanını 56.925 m²/g ve gözenek çapını 3.726 nm olarak bulmuşlardır. Hasan vd. (2010), *Aeromonas hydrophila* bakterisi için BET yüzey alanı değerini 0.676 m²/g ve partikül boyutunu 100 µm olarak bildirmişlerdir. Mahmoud vd. (2016), *Staphylococcus aureus*, Fe₃O₄-Phth-S. aureus ve Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait BET

yüzey alanlarını sırasıyla 9.7, 72.4 ve 88.6 m²/g olarak rapor etmişlerdir. Sonuç olarak literatürde yapılan çalışmalar ile elde ettiğimiz sonuçlar benzerdir.



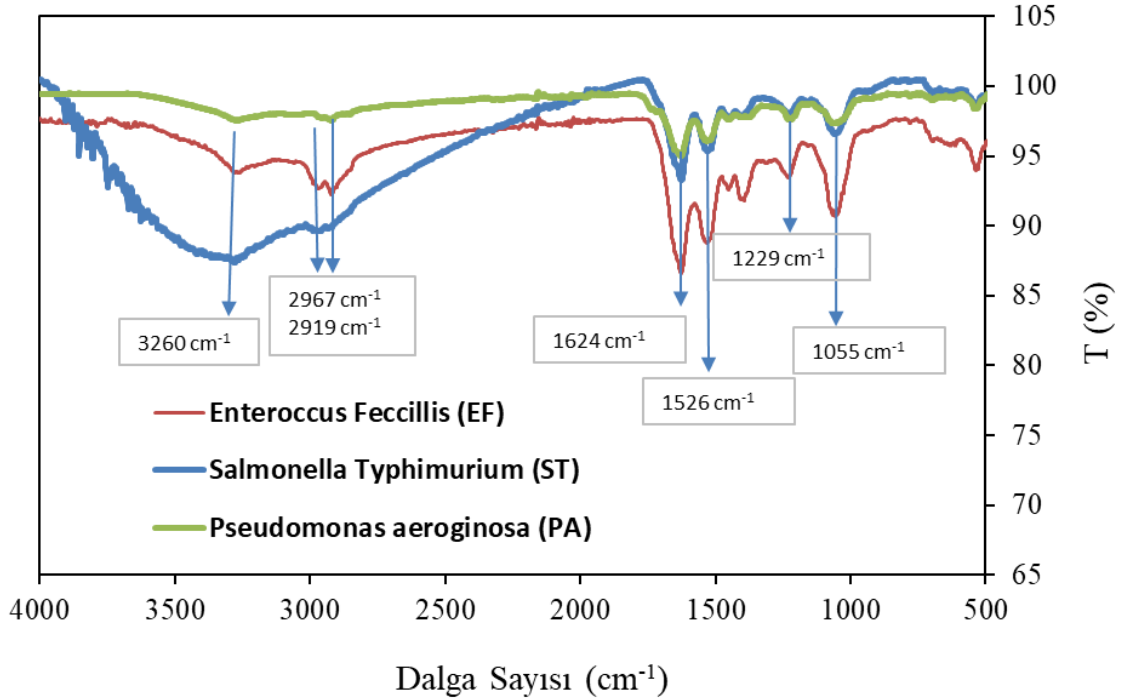
Şekil 10. a) PA-Fe₃O₄'e ait, b) EF-NiFe₂O₄'e ait, c) ST-Fe₃O₄'e ait adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafikleri

Şekil 10'daki izoterm eğrileri, gaz adsorpsiyon izotermeleri IUPAC sınıflandırmasına göre, IV. tip izoterm eğrilerine uymaktadırlar. IV. tip izotermde, yüksek bağıl basınç (P/P⁰) aralığında birbirinden ayrılıp daha sonra yeniden birleşen iki ayrı kol gözlenmektedir ve karakteristik davranış adsorpsiyon histerezi (hysteresis loop) olarak adlandırılmaktadır (Khalid vd., 2023). Eğrinin alt kolu, sisteme sürekli gaz verilerek gerçekleştirilen ölçümlerden elde edilen adsorpsiyon verilerini, üst kolu ise sistemden gazın uzaklaştırılması sırasında kaydedilen desorpsiyon verilerini temsil etmektedir. Dolayısıyla histerezis döngüsü, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri arasındaki farkları ortaya koyan karakteristik bir izoterm özelliğidir. Kısacası alttaki kol adsorpsiyon, üstteki kol ise desorpsiyon verilerini

göstermektedir. Elde edilen Tip IV izotermi ve histerizis eğrisi, bakteriyel esaslı MNp'lerin, IUPAC sınıflandırmasına göre mezo-gözenekli (2-50 nm) bir yapıya ve yüksek yüzey etkileşim kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir (BoopathiRaja vd., 2019; Rouquerol vd., 1994). Elde edilen BET izoterm eğrileri ve gözenek dağılımları Kakavandi vd. (2013)'deki ve El-Desouky vd. (2021)'deki yapmış oldukları çalışma sonuçları ile benzerdir.

3.1.3. Yalın Bakterilere Ait FTIR Spektrumları

Bakterilerin yapısında hücre duvarı bileşenleri olan proteinler, lipitler, karbonhidratlar, fosfolipitler ve nükleik asitler gibi moleküllerden kaynaklanan fonksiyonel gruplar vardır. Şekil 11'de görüldüğü üzere 1624 cm^{-1} 'deki belirgin amid I bandı protein peptit bağlarından kaynaklanan C=O gerilme titreşimini temsil ederken; 1526 cm^{-1} 'deki amid II bandı ise N-H bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 3750 cm^{-1} – 2500 cm^{-1} aralığında gözlemlenen pikler -OH gerilme titreşimlerine ve 3500 – 2800 cm^{-1} bantları ise amino grubuna ait -NH gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. 3000 – 2850 cm^{-1} aralığındaki bantlar alifatik -CH₂, -CH₃ gruplarına ait C-H gerilmelerini temsil ederken, 1240 cm^{-1} ve 1050 cm^{-1} bantları polisakkaritlerden kaynaklanan -C-OH, C-C şeker grupları ile fosfolipitlerden ileri gelen serbest fosfat ve fosforik ester gruplarına işaret etmektedir.

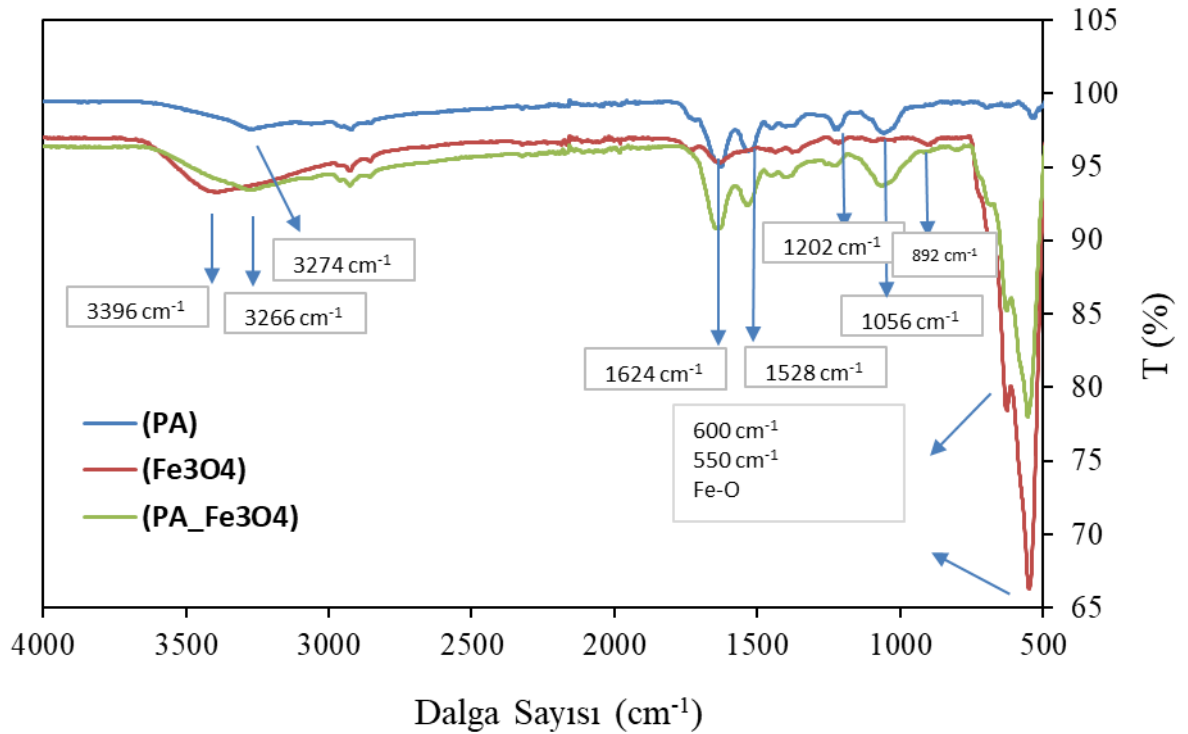


Şekil 11. Yalın bakterilere ait FTIR-ATR spektrumu

Daha önceki çalışmalarda da Pellenz vd. (2023) ve Quintelas vd. (2009) hidroksil, karbonil, karboksil, amid, imidazol, sülfonat, fosfonat ve fosfodiester gibi adsorpsiyondan sorumlu ana fonksiyonel grupları tanımlamıştır. Şekil 11'deki spektrumlara bakıldığında söz konusu bakterilerin yüzey fonksiyonel grup kimyasının genel olarak benzer olduğu görülmektedir. Bakterilerin fonksiyonel gruplarındaki yapısal farklılıkları belirlemek için derinlemesine çalışmalar yapılmasına ihtiyaç vardır. Bakterinin büyüme koşulları ve çoğaltılma yöntemleri gibi faktörler yüzey kimyasını etkileyebildiği için spektrumların şiddetlerinde az da olsa farklılık olabilmektedir. Elde ettiğimiz spektrumdaki bant değerleri birçok çalışmada benzer şekilde raporlanmıştır (Jiang vd., 2004; Joo vd., 2010).

3.1.4. PA-Fe₃O₄'e Ait Diğer Karakterizasyon Sonuçları

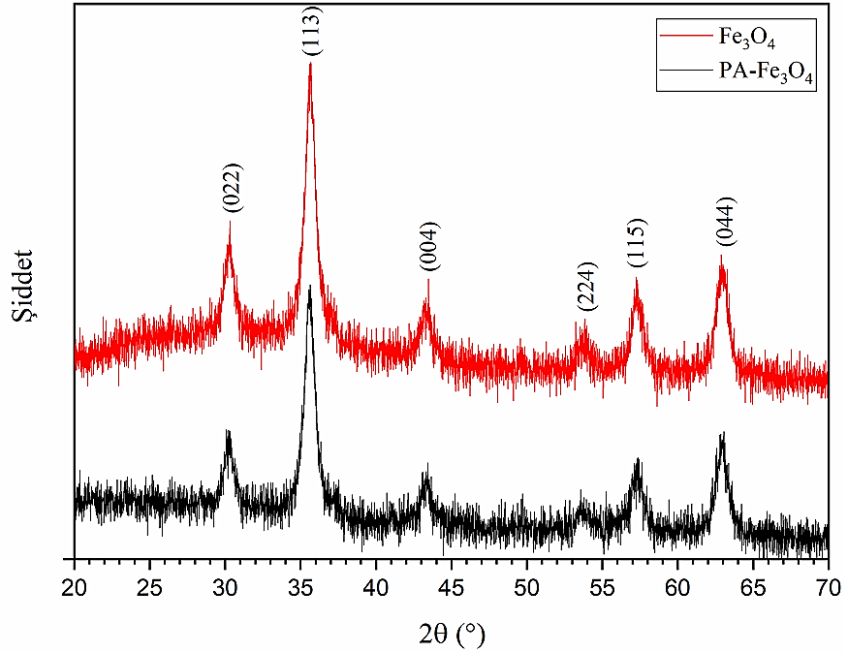
Yalın bakteri (PA), magnetit ve magnetit üzerine yüklenmiş bakteriye ait fonksiyonel grupları ve değişimleri görebilmek için FTIR-ATR spektrumları kaydedilmiştir. Magnetit bir geçiş metali oksidi olduğu için organik moleküllerde olduğu gibi FTIR spektrumunda çok sayıda fonksiyonel grup içermemektedir.



Şekil 12. *Pseudomonas aeruginosa*, Fe₃O₄ ve PA-Fe₃O₄'e ait FTIR-ATR spektrumu

Şekil 12'deki FTIR spektrumunda 630 cm^{-1} - 580 cm^{-1} aralığında Fe-O bağlarının titreşim bantları gözükmemektedir. Bu bantlar Fe_3O_4 'e özgü karakteristik özellikler taşımaktadır (Zhang vd., 2020). Ayrıca 892 cm^{-1} 'deki titreşim bandı da Fe-O bandına katkı sunmaktadır. Fe-O titreşim bandının varlığı Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ortaya koymaktadır. Yaklaşık 3400 cm^{-1} 'de gözlemlenen geniş bant -OH gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

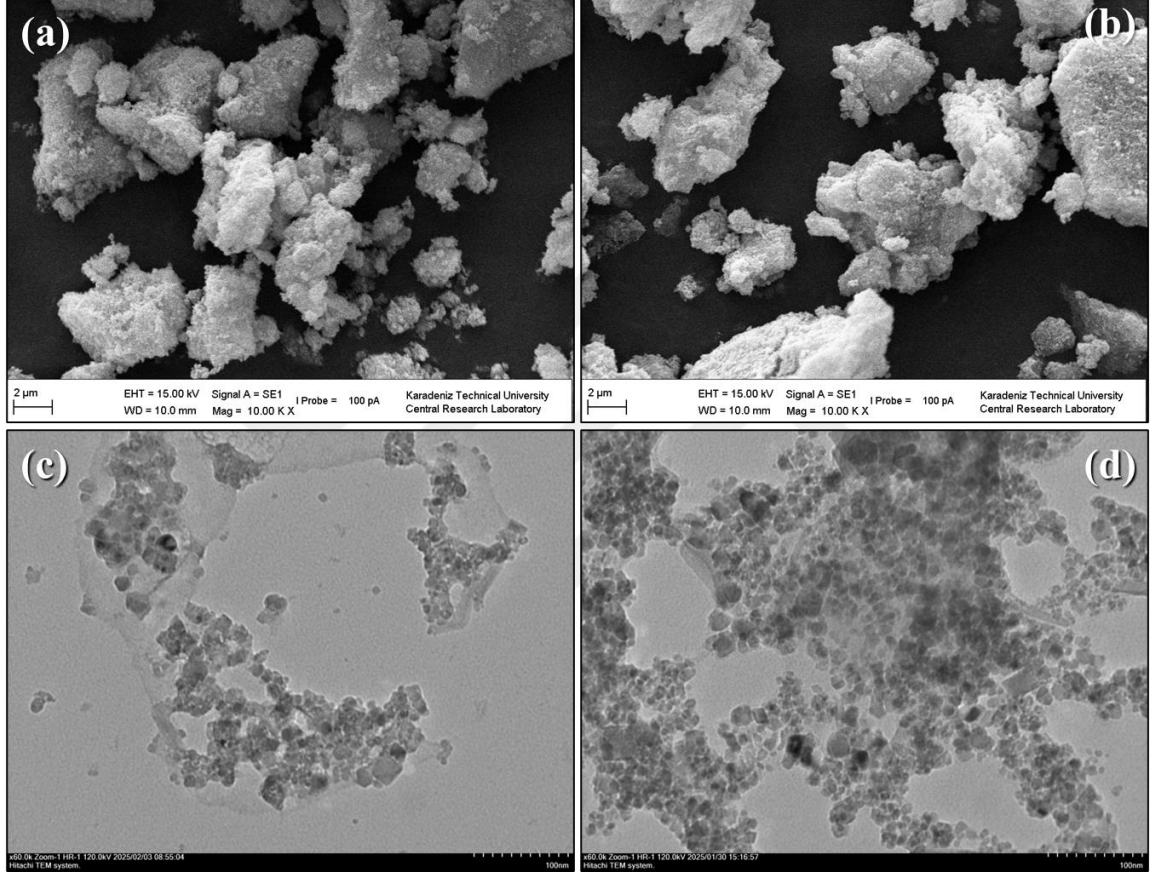
PA- Fe_3O_4 adsorbanı için elde edilen spektrumda hem bakteriden hem Fe_3O_4 'ten ileri gelen bantların tümü yer almaktadır. Ayrıca yalın bakteriye göre % geçirgenlik değerleri daha düşük gözükmemektedir. Tüm bu sonuçlar katı destek maddesi olarak kullanılan Fe_3O_4 'ün üzerine bakterinin yüklendiğinin göstergesidir.



Şekil 13. Fe_3O_4 ve PA- Fe_3O_4 'e ait XRD difraktogramı

Şekil 13'te elde edilen Fe_3O_4 ve PA- Fe_3O_4 'e ait XRD difraktogramları verilmektedir. Bu difraktogramda $2\theta(^{\circ})$ açısına karşılık gelen 30.2° (022), 35.6° (113), 43.2° (004), 53.7° (224), 57.2° (115) ve 62.8° (044) pikleri Fe_3O_4 için spinel kübik yapının varlığını ispatlamaktadır. Bu pikler, ilgili kristal düzlemler (hkl) dikkate alınarak indekslenmiştir. Fe_3O_4 için bu pikler XRD deseni standardı ICSD 77589 kodu ile eşleşmektedir. Scherrer denklemi yardımı ile Fe_3O_4 nanopartiküllerinin ortalama kristalit boyutu $165.14 \pm 26.09\text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır. PA- Fe_3O_4 için kristal olmayan yapılar olduğu bakteri yüklenmesi ile Fe_3O_4 'ün faz yapılarında önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir. Peng vd.

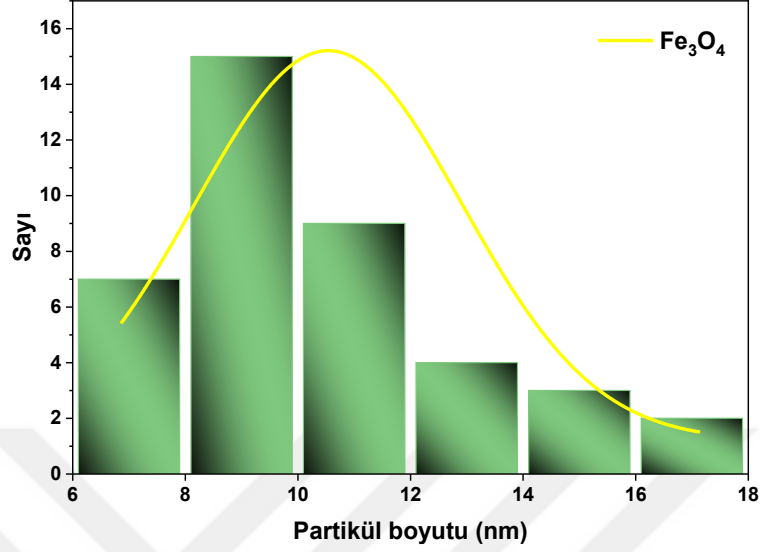
(2010), bir mantar türü olan *Saccharomyces cerevisiae*'yı kitosan kaplı Fe_3O_4 üzerine yükleyerek manyetik biyoadsorban geliştirmişlerdir. Geliştirilen manyetik biyoadsorban için XRD difraktogramları mevcut tez çalışması için geliştirilen adsorbanlar ile benzer yapıda olup, mantar yüklü Fe_3O_4 'ün yalın Fe_3O_4 'ün kristal yapısında çok önemli değişikliklere neden olmadığını göstermişlerdir.



Şekil 14. Fe_3O_4 (sol) ve $\text{PA-Fe}_3\text{O}_4$ 'e (sağ) ait SEM (a-b) ve TEM (c-d) görüntüleri

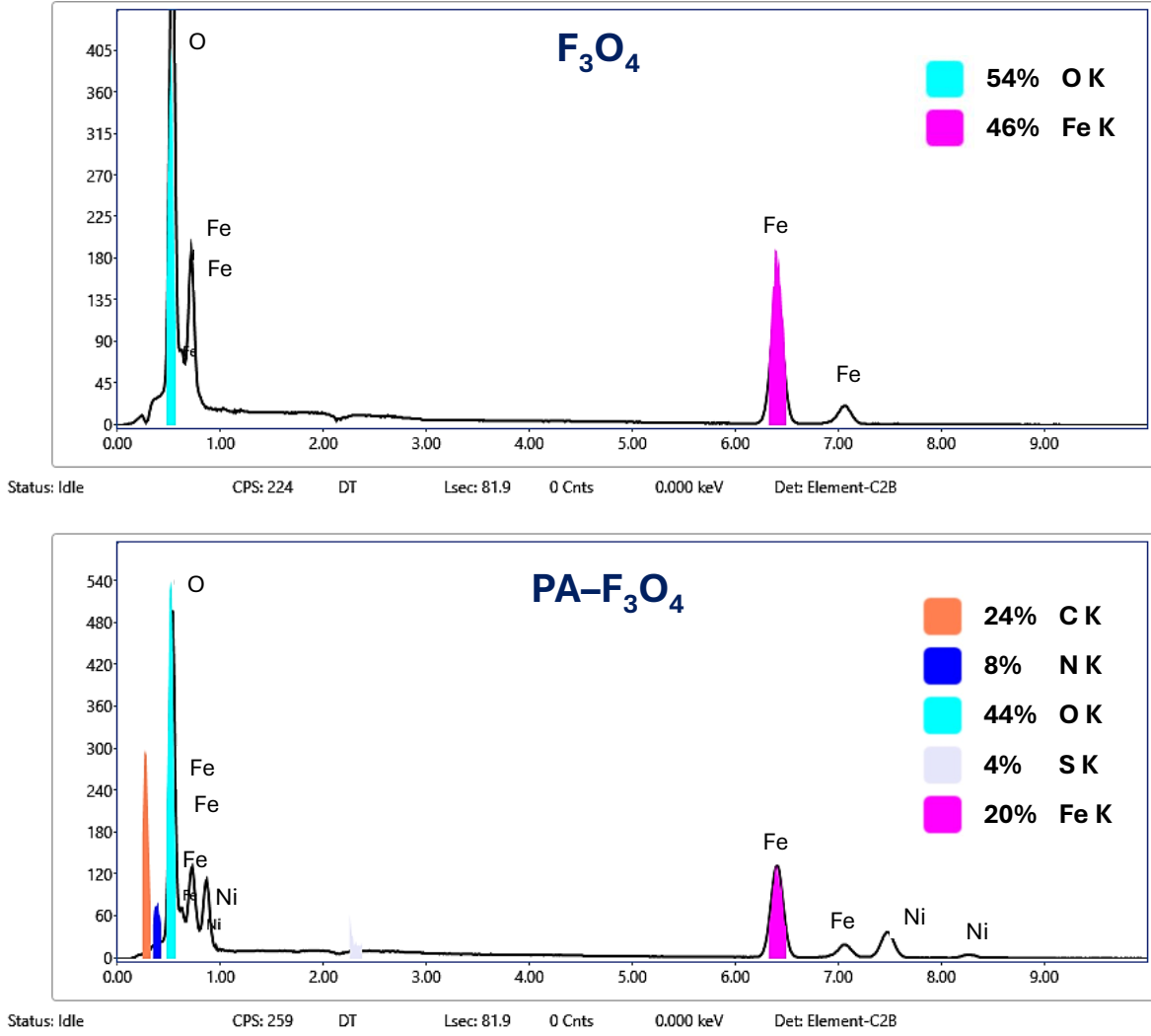
Şekil 14'teki SEM görüntülerine bakıldığında manyetitin manyetik özelliğinden ötürü hem $\text{PA-Fe}_3\text{O}_4$ hem de Fe_3O_4 'te düzensiz bir morfoloji, kümeleşme ve mikron altı yığınlar olduğu görülse de, TEM görüntüleri dikkate alındığında, homojen, çok sayıda küresel veya hafif eliptik nanopartiküllerin mevcut olduğu görülmektedir. Ayrıca $\text{PA-Fe}_3\text{O}_4$ adsorbanında daha sıkı ve yoğun bir kümeleşme söz konusudur. Yalın Fe_3O_4 'ün ortalama partikül boyutu 10.3 nm olup, Şekil 15'te ortalama partikül boyutunun 6-20 nm aralığında olduğunu gösteren histogram verilmiştir. Literatürde daha önce yapılan Fe_3O_4 sentezine yönelik çalışmalara ait partikül boyutu (10-20 nm) ve görüntüleme sonuçları bu çalışma ile oldukça benzerdir (Ma

vd., 2003; Tiwari vd., 2017). Elde edilen görseller, manyetit başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve bakterinin üzerine yüklendiğini göstermektedir.



Şekil 15. Fe₃O₄'e ait partikül boyutu histogram grafiği

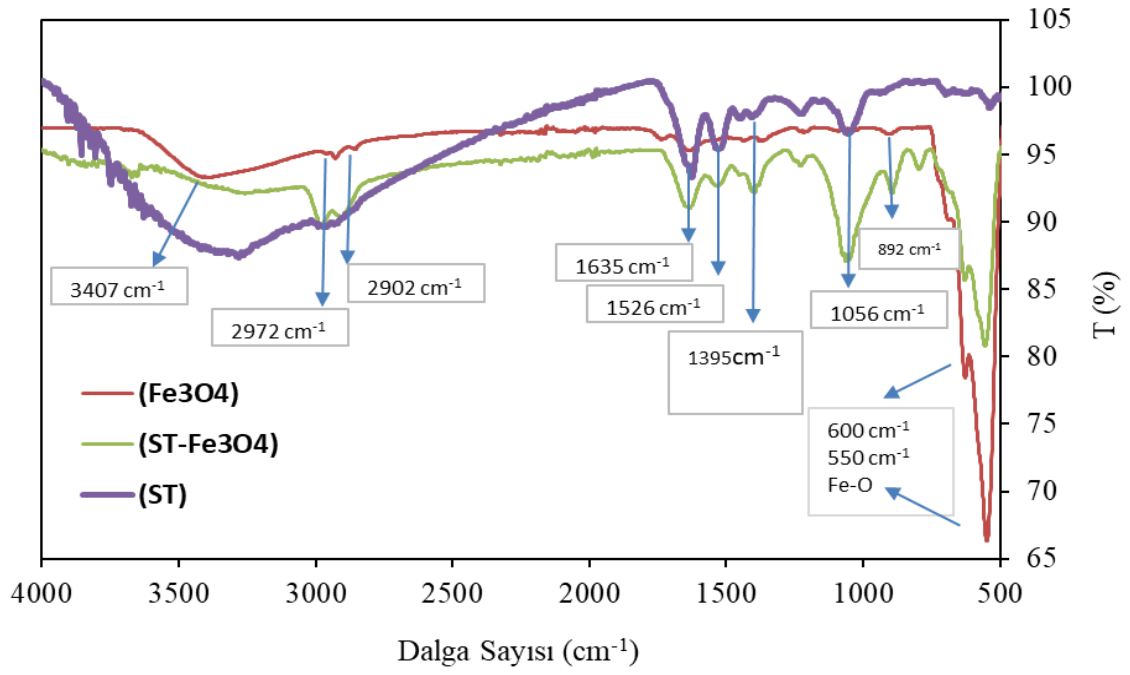
Şekil 16'daki SEM-EDX analizlerine bakıldığında yalın haldeki manyetit ve *Pseudomonas a.* yüklenmiş manyetit yapısında çeşitli elementlerin varlığı görülmektedir. Yalın Fe₃O₄ adsorbanına ait elementel kompozisyonda %54 Fe ve %46 O bulunurken PA-Fe₃O₄'ün elementel kompozisyonda %24 C, %8 N, %44 O, %4 S ve %20 Fe elementlerinin varlığı görülmektedir. C, O, N ve S elementlerinin *Pseudomonas a.*'ın dış hücre duvarı üzerinde bulunan fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı EDX spektrumu ile ortaya konulmuştur. Literatürde, Hasan vd. (2010), yalın *Aeromonashydrophila* bakterisine ait elementel bileşimini %25.79 C, %7.23 N, %1.26 S olarak bildirmişlerdir. Bu sonuçlar Fe₃O₄'ün başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve *Pseudomonas aeroginas*'ın Fe₃O₄ üzerine yüklendiğini desteklemektedir.



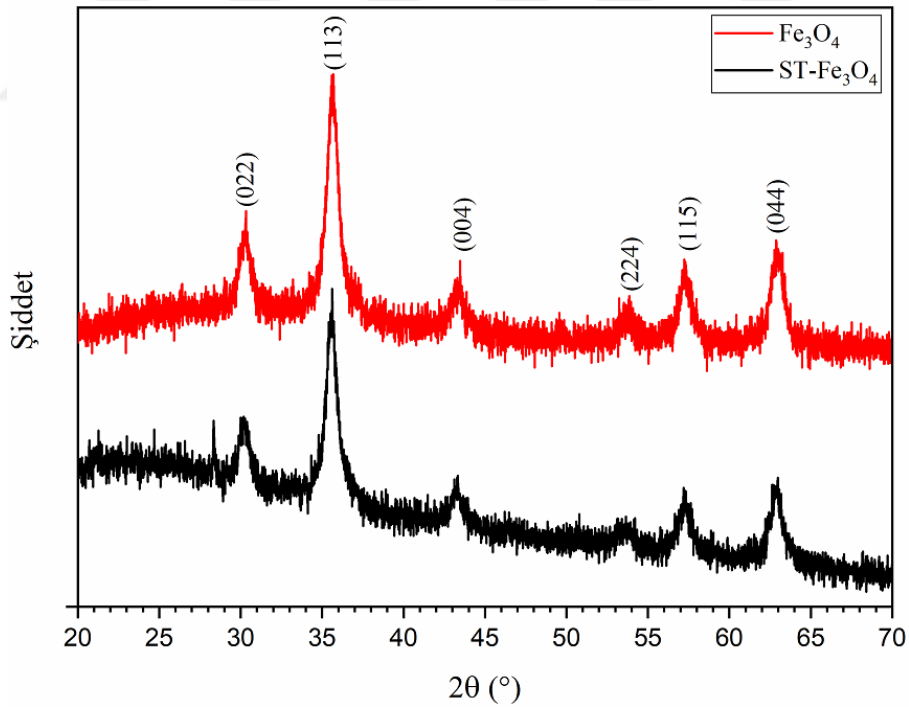
Şekil 16. Fe_3O_4 'e ve $\text{PA-Fe}_3\text{O}_4$ 'e ait EDX spektrumları

3.1.5. ST- Fe_3O_4 'e Ait Diğer Karakterizasyon Sonuçları

Salmonella Typhimurium, Fe_3O_4 ve ST- Fe_3O_4 'e ait FTIR spektrumu Şekil 17'de verilmiştir. spektrumda 550 cm^{-1} civarındaki karakteristik bant Fe-O bağlarının tetrahedral bölgedeki metal oksijen titreşimlerine karşılık gelmekte olup, Fe_3O_4 için karakteristiktir (Ma vd., 2003). ST- Fe_3O_4 'e ait FTIR spektrumunda, *Salmonella Typhimurium*'un yapısına bağlı olarak C, N, O ve S elementlerini içeren fonksiyonel gruplara ait titreşim bantları ile Fe_3O_4 'ten kaynaklanan Fe-O titreşim bantları gözlemlenmektedir. Bu bulgu, Fe_3O_4 üzerine *Salmonella Typhimurium*'un başarılı bir şekilde yüklendiğini göstermektedir.



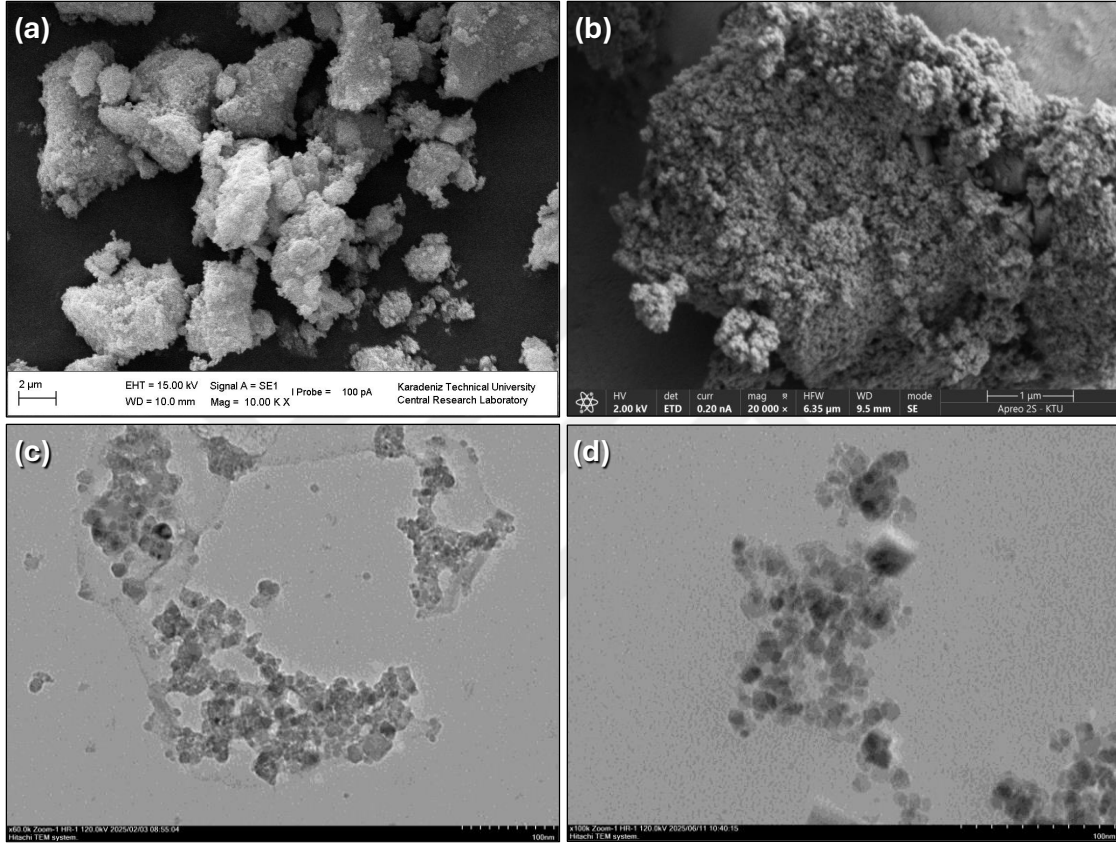
Şekil 17. *Salmonella Typhimurium*, Fe_3O_4 ve $\text{ST-Fe}_3\text{O}_4$ 'e ait FTIR spektrumu



Şekil 18. Fe_3O_4 ve $\text{ST-Fe}_3\text{O}_4$ 'e ait XRD difraktogramı

Sentezlenen manyetik biyoadsorbanın yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 13'teki ve Şekil 18'deki Fe_3O_4 için sunulan difraktogram aynı veriler üzerinden elde edilmiştir ve 2θ açısında 30.2° (022), 35.6°

(113), 43.2° (004), 53.7° (224), 57.2° (115) ve 62.8° (044) düzlemlerine karşılık gelen karakteristik pikler gözlenmiştir. Bu kırınım pikleri, malzemenin tipik spinel kübik kristal yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır. ST- Fe_3O_4 için kristal olmayan yapılar olduğu ve bakteri yüklemesi işlemi ile Fe_3O_4 'ün faz yapısında önemli bir değişiklik olmadığı bir kez daha görülmektedir.

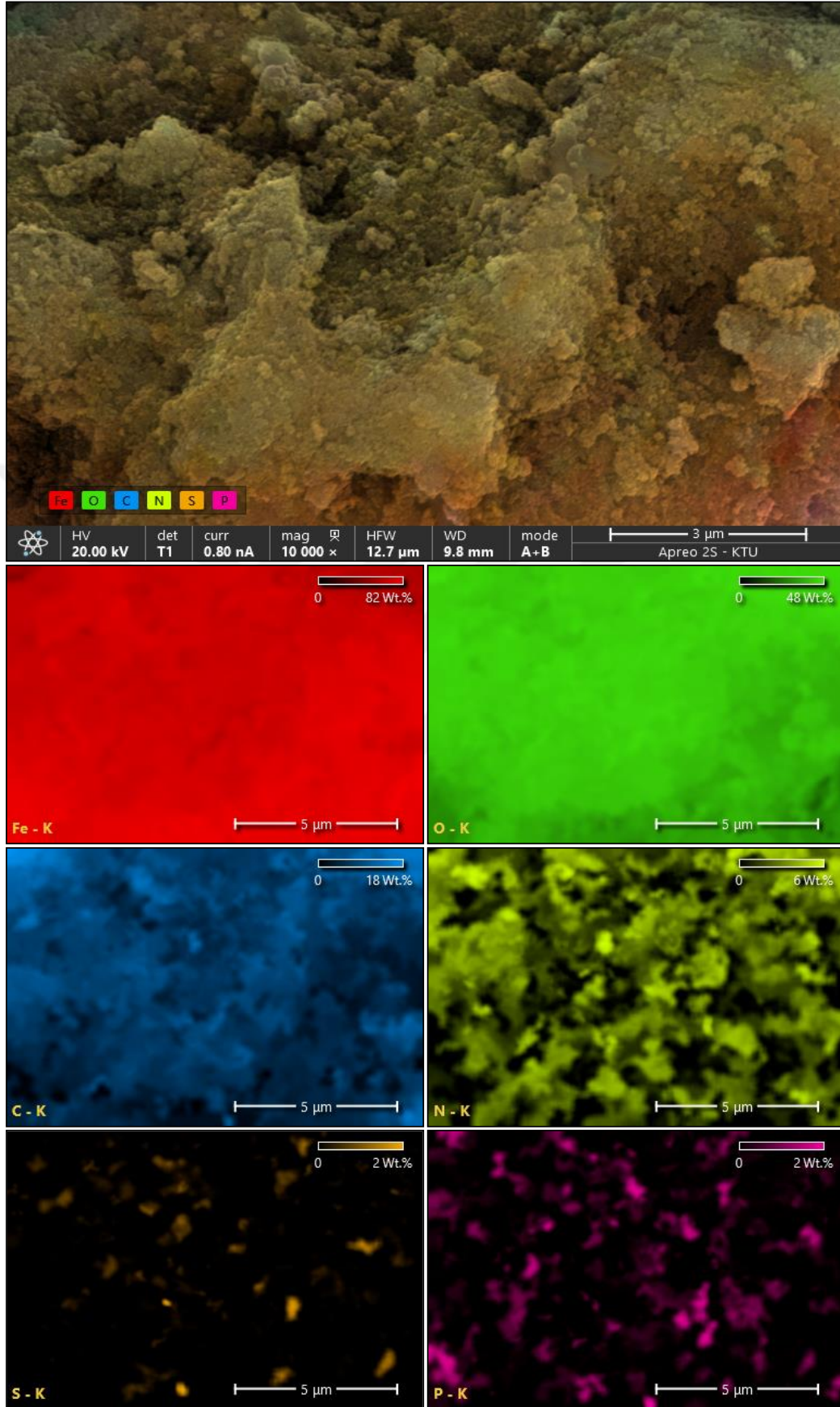


Şekil 19. Fe_3O_4 (sol) ve ST- Fe_3O_4 'e (sağ) ait SEM (a-b) ve TEM (c-d) görüntüleri

Şekil 19'da verilen SEM ve TEM görüntülerinde, Fe_3O_4 ve ST- Fe_3O_4 'e ait yüzey özellikleri gözlenmektedir. SEM görüntülerden anlaşılacağı üzere Fe_3O_4 nanopartikülleri düzensiz morfolojiye sahip olup, belirgin bir topaklanma eğilimi göstermektedir. ST- Fe_3O_4 yüzeyinin pürüzlü yapısı, aktif adsorpsiyon bölgelerinin varlığını desteklemektedir. Ayrıca bakteri yüklemesi sonrasında Fe_3O_4 yüzeyinde oluşan tabakalar, *Salmonella Typhimurium*'un Fe_3O_4 nanopartikülleri üzerine başarılı bir şekilde yüklendiğini göstermektedir. TEM analizleri ise Fe_3O_4 nanopartiküllerinin daha detaylı morfolojik özelliklerini ortaya koymaktadır. Görseller, nanopartiküllerin genel olarak küresel veya yarı-küresel morfolojiye sahip olduğunu ve nanometre boyut aralığında dağıldığını

göstermektedir. Şekil 15'te görülen partikül boyutu dağılım grafiği de bu durumu desteklemektedir. Sonuç olarak SEM ve TEM analizleri, elde edilen biyoadsorbanın nanoyapılı, topaklanma eğilimli ve bakteri matriksi ile bütünleşmiş yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

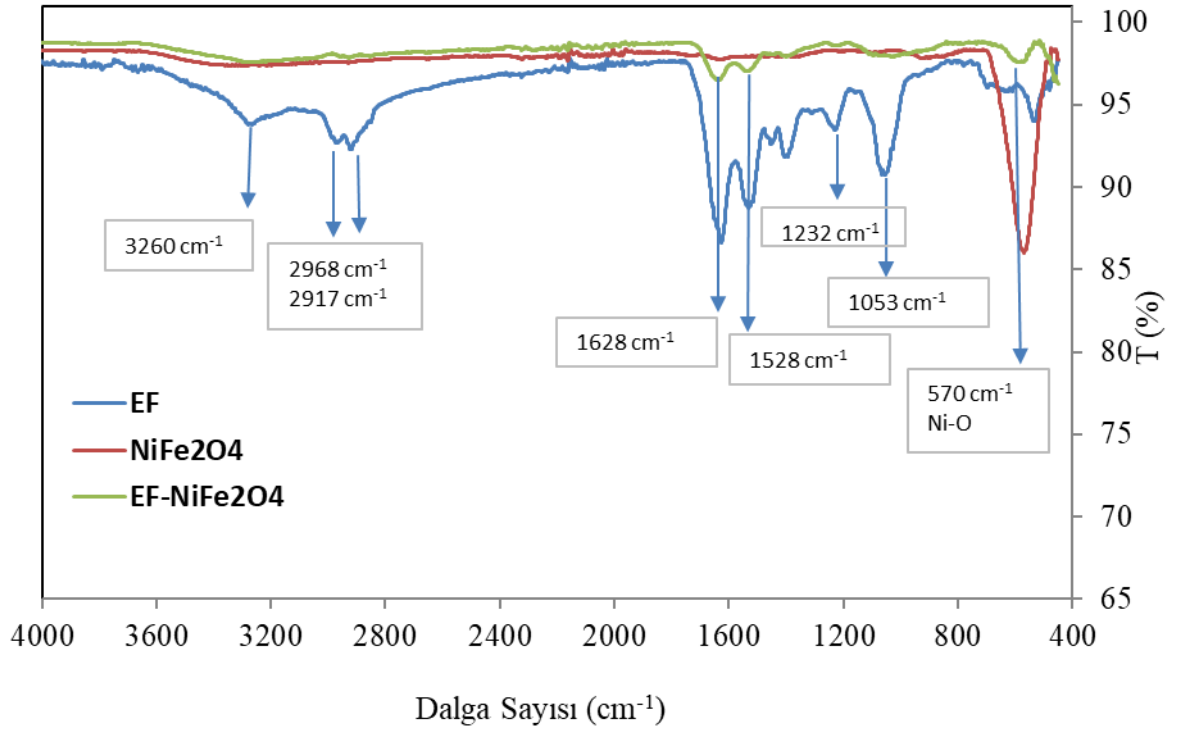
Nanopartiküllerin çoğunlukla kümeler halinde gözlemlenmesi, manyetik etkileşimlere bağlı olarak ortaya çıktığı ile ilişkilendirilmektedir (Lu vd., 2007). Ayrıca *Salmonella Typhimurium*'un, manyetik nanopartikül yapısında daha yoğun ve düzensiz bölgeler meydana getirerek yüzeye tutunduğu açıkça gözlemlenmiştir. Bu morfolojik bulgular, bakteri yüklenmiş manyetik nanopartiküllerin elementel bileşimini doğrulayan Şekil 20'deki EDX haritalama görüntüleri ile de desteklenmiştir. Görüntülere bakıldığında yapıda C, N, S ve P elementlerinin var olması *Salmonella Typhimurium*'un Fe_3O_4 yüzeyine başarılı bir şekilde yüklendiğini göstermektedir.



Şekil 20. ST-Fe₃O₄'e ait EDX haritası

3.1.6. EF-NiFe₂O₄'e Ait Diğer Karakterizasyon Sonuçları

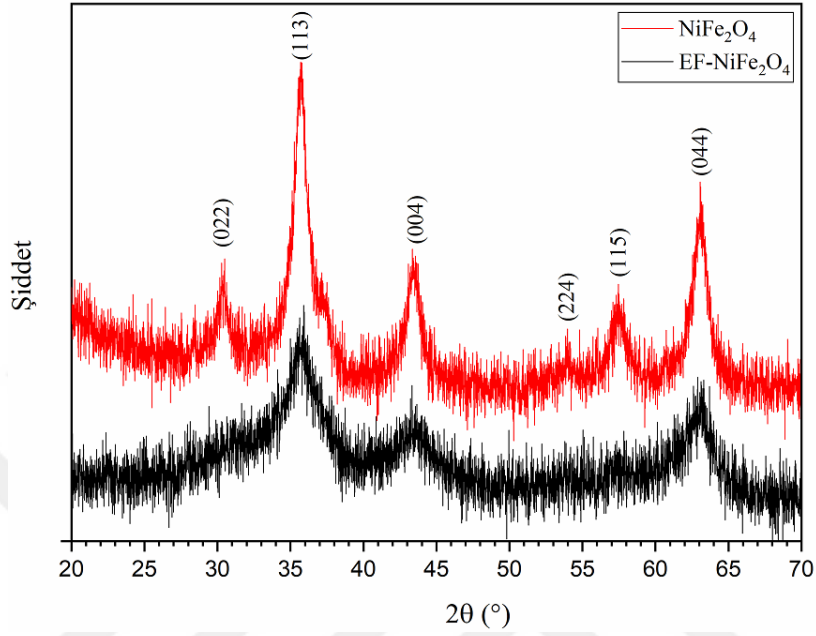
Enterococcus faecalis, NiFe₂O₄ ve EF-NiFe₂O₄'e ait FTIR spektrumu Şekil 21'de verilmiştir. Literatürde, spinel ferrit yapılarının FTIR spektrumlarında 1000–300 cm⁻¹ aralığında iki ana geniş metal–oksijen bandı rapor edilmiştir ve bantlardan 600–550 cm⁻¹ aralığında gözlenenin tetrahedral, 450–385 cm⁻¹ aralığında gözlenenin ise oktahedral bölgelerdeki metal–oksijen titreşimlerinden kaynaklandığı belirtilmektedir (Jacob vd., 2011). Şekil 23'teki spektrumda 570 cm⁻¹ civarında karakteristik bant Ni-O bağlarının tetrahedral bölgedeki metal oksijen titreşimlerine karşılık gelmekte olup NiFe₂O₄ için karakteristiktir. Ferrit yapısının başarıyla sentezlendiği Şekil 24'te verilen XRD'deki karakteristik piklerle de desteklemektedir. Ayrıca, *Enterococcus faecalis*'ın yapısından kaynaklanan titreşim bantları EF-NiFe₂O₄'e ait spektrumunda gözlenmekte olup EDX analiz sonuçlarında da *Enterococcus faecalis*'den ileri gelen elementlerin varlığı gözükmemektedir. Tüm bu sonuçlar, *Enterococcus faecalis*'in NiFe₂O₄ nanopartiküllerinin üzerine yüklendiğini desteklemektedir.



Şekil 21. *Enterococcus faecalis*, NiFe₂O₄ ve EF-NiFe₂O₄'e ait FTIR spektrumu

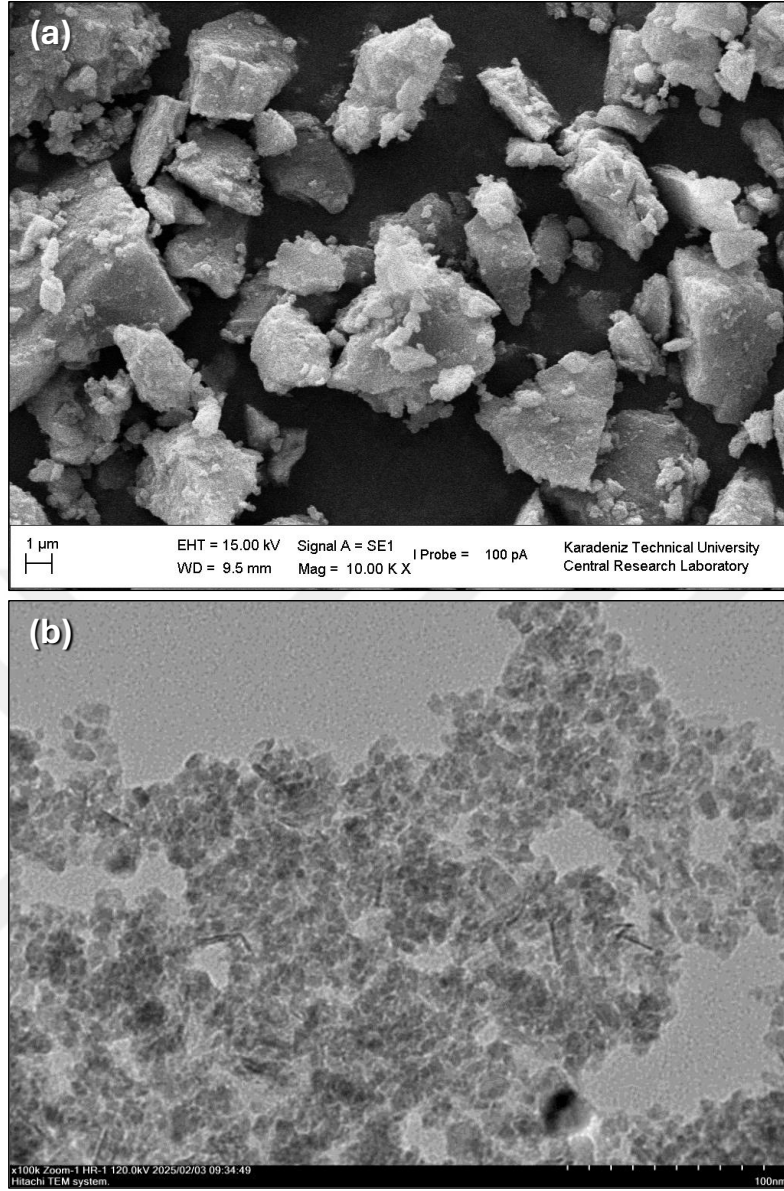
Şekil 22'de, elde edilen adsorbanların X ışınları spektrumu verilmektedir. Bu spektrumda 2θ(°) açısına karşılık gelen 30.2° (022), 35.6° (113), 43.3° (004), 57.2° (115) ve

63.0° (044) pikleri spinel kübik yapının varlığını ispatlamaktadır. NiFe_2O_4 için XRD deseni standardı ICSD 28108 kodu ile eşleşmektedir. Scherrer denklemi yardımı ile ortalama kristalit boyutu 186.7 ± 32.0 nm olarak hesaplanmıştır.

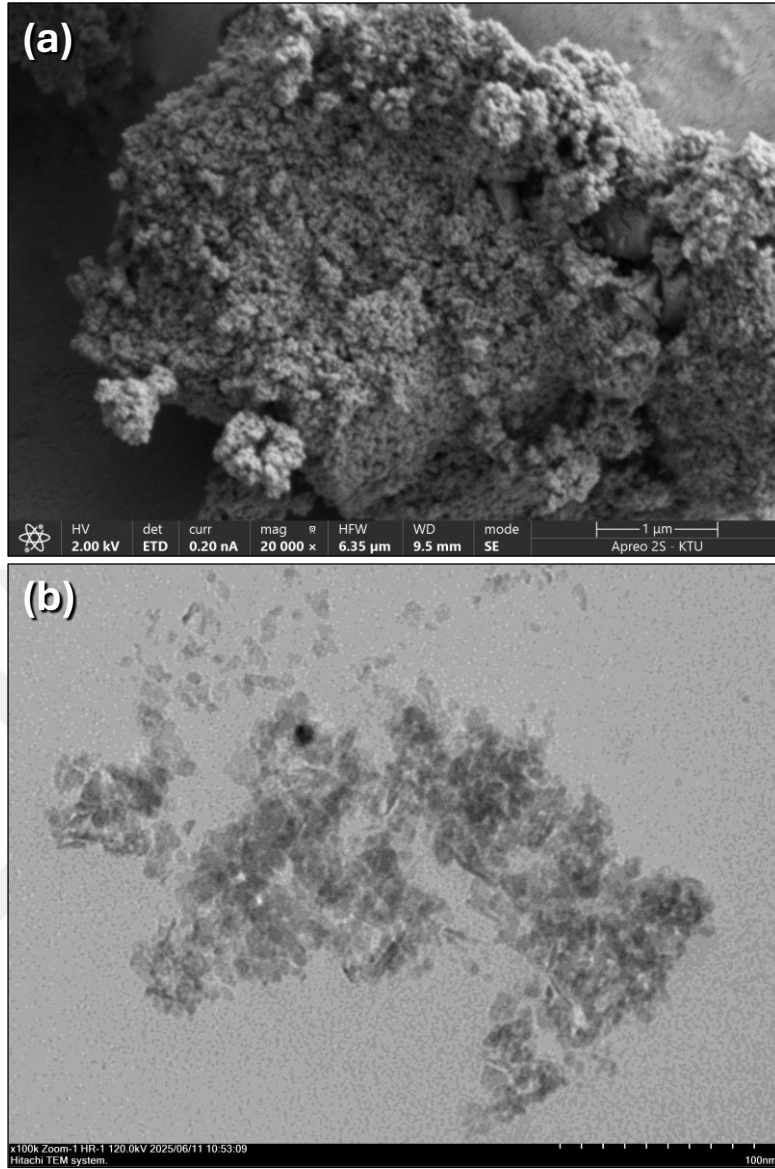


Şekil 22. NiFe_2O_4 ve EF- NiFe_2O_4 'e ait XRD difraktogramı

EF- NiFe_2O_4 adsorbanına ait XRD deseninde NiFe_2O_4 'ten farklı bir yapı olmadığı görülmüş olup, bu sonuç ile bakterinin amorf bir doğası olduğu ortaya konulmuştur.



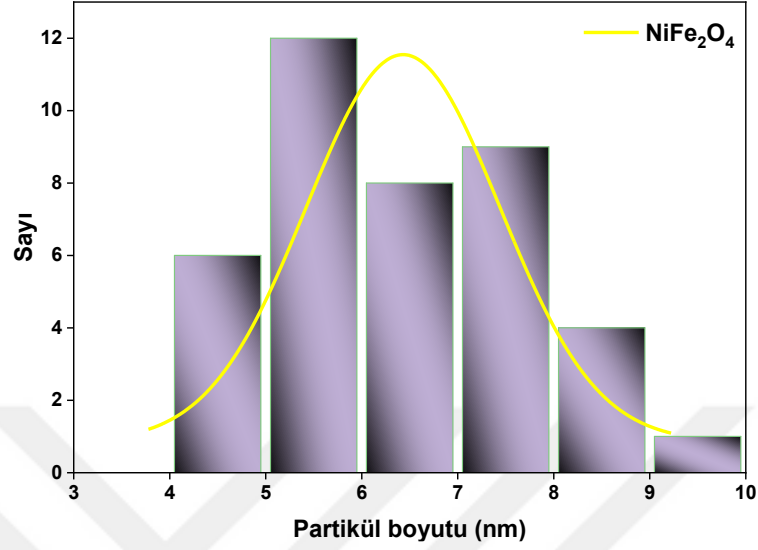
Şekil 23. NiFe_2O_4 'e ait a) SEM b) TEM görüntüleri



Şekil 24. EF-NiFe₂O₄'e ait a) SEM b) TEM görüntüleri

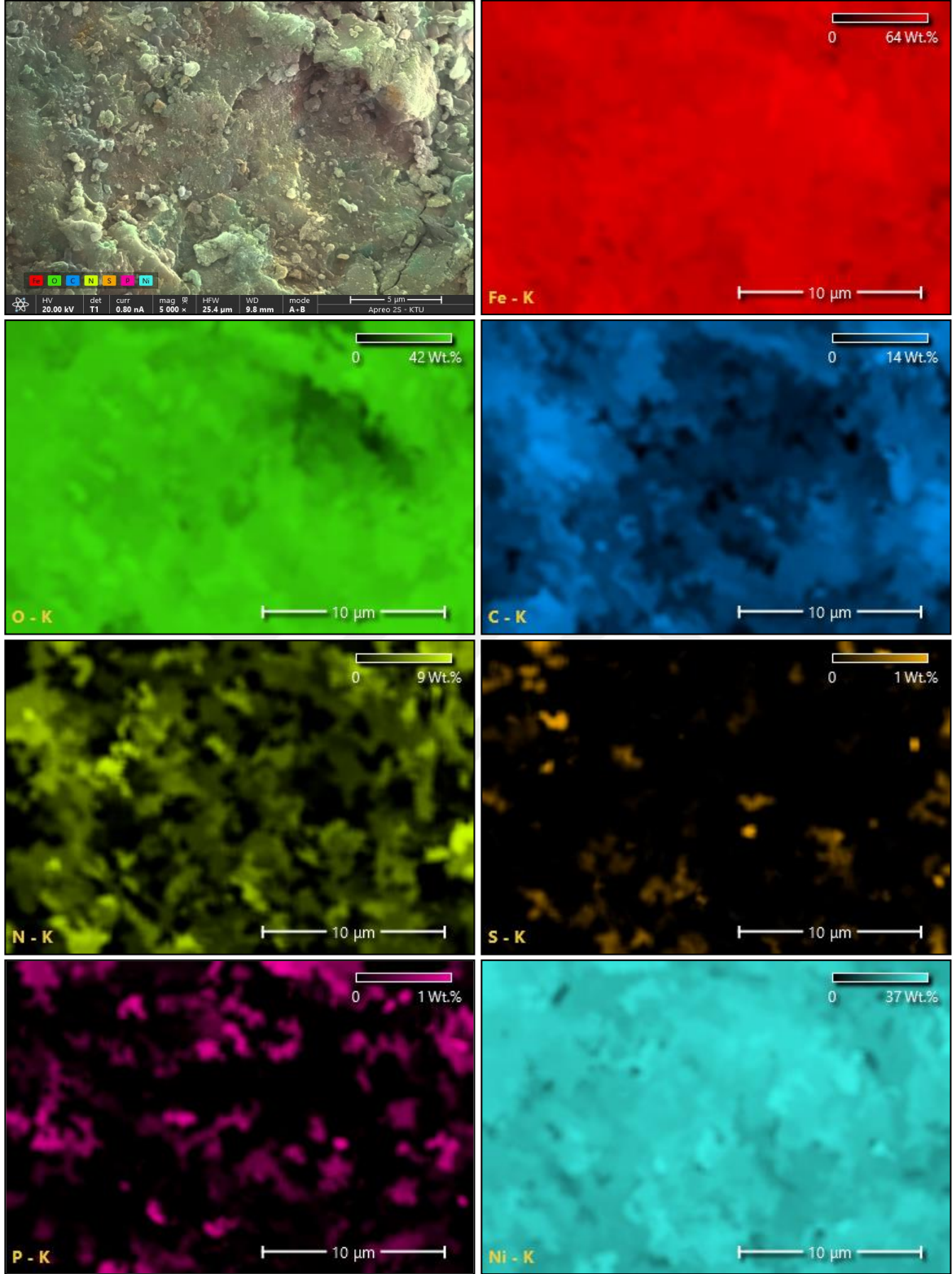
Şekil 23 (a) ve Şekil 24 (a)'daki SEM görüntülerinde, NiFe₂O₄ ve EF-NiFe₂O₄ adsorbanlarında büyük boyutlu, düzensiz morfolojiye sahip aglomere yapılar gözlemlenmiştir. Partiküller, köşeli ve yoğun bir şekilde kümelenmiş bir dağılım sergilemektedir. Nanopartiküller, aralarındaki Van der Waals etkileşimleri nedeniyle topaklanma eğilimi göstermektedir. EF-NiFe₂O₄ adsorbanında daha sık bir kümelenme olduğu görülmektedir. Buna karşılık, Şekil 23 (b) ve Şekil 24 (b)'de verilen TEM görüntülerinde, bu topaklanmış yapıların temelinde yaklaşık boyutları 4–10 nm aralığında küresel veya yarı-küresel nanopartiküllerin bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 25). Jacob vd. (2011) birlikte çöktürme yöntemini kullanarak 400°C'de kalsinasyon işlemi sonrası elde

ettikleri NiFe_2O_4 nanopartiküllerinin 8-20 nm aralığında olduğunu ve TEM görüntülerinde de düzensiz yapıların olduğunu rapor etmişlerdir.



Şekil 25. NiFe_2O_4 'e ait partikül boyutları dağılımı

Şekil 26'da verilen EF- NiFe_2O_4 'e ait EDX haritalama analizine ait görüntülere bakıldığında elementel dağılımda Fe, O ve Ni elementlerinin varlığı nikel ferrit yapısını desteklerken, C, N, S ve P elementlerinin varlığı *Enterococcus faecalis*'in NiFe_2O_4 üzerine yüklendiğini göstermektedir.



Şekil 26. EF-NiFe₂O₄'e ait EDX haritası

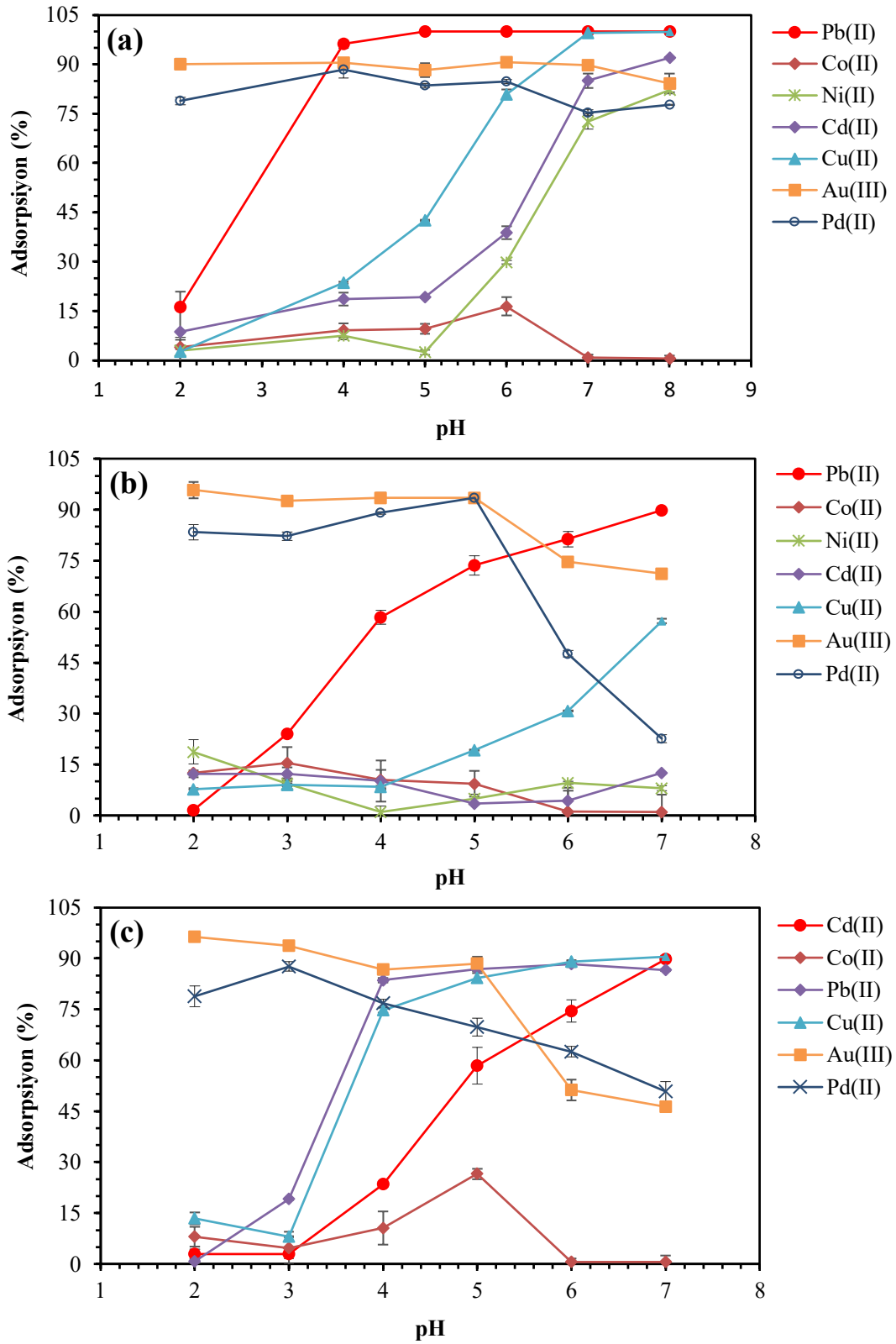
3.2. KFE Ön Deneme Sonuçları

PA-Fe₃O₄, ST-Fe₃O₄ ve EF-NiFe₂O₄'in ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu ve geri kazanımında adsorban olarak kullanılabilirliğinin test edilmesi amacıyla her bir bakteri yüklenmiş manyetik adsorban türü için; Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Pd(II) ve Au(III) iyonlarının adsorpsiyonu için ön denemeler yapılmıştır. Metal iyonlarının söz konusu adsorbanlar üzerine başlangıç pH değişimlerine karşı adsorpsiyon yüzdeleri Şekil 27'deki grafiklerde verilmiştir. Metal iyonları düşük pH değerlerinde çözeltide serbest formda bulunurken, pH 5.0 ve üzerinde artan OH⁻ konsantrasyonu nedeniyle metal hidroksitler oluşturarak çökme eğilimi gösterebilmektedirler (Apak vd., 1999). Bu durum, adsorpsiyon mekanizmasının yalnızca yüzey etkileşimleri ile sınırlı olmayıp, aynı zamanda çökme süreçlerine de bağlı olabileceğini göstermektedir. Bu nedenle adsorpsiyon verimine çökmenin katkısı olup olmadığını araştırmak için yapılan kontrol deneylerine ait sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Farklı pH değerlerinde metal iyonlarının çökme oranları (%)

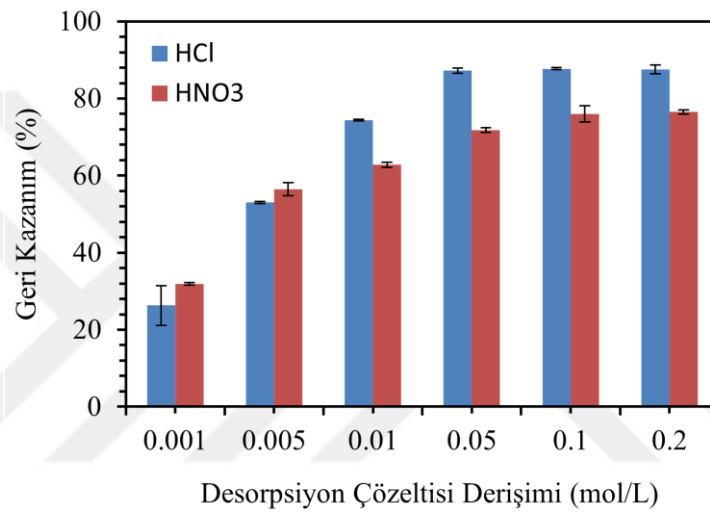
pH	% Çökme				
	Cd(II) 1.0 mg/L	Pb(II) 5.0 mg/L	Cu(II) 2.5 mg/L	Ni(II) 2.5 mg/L	Co(II) 2.5 mg/L
5	0.57	8.70	6.06	11.4	4.28
6	6.80	70.8	80.1	27.8	21.9
7	45.1	99.9	99.9	60.4	69.9
8	55.7	99.9	99.9	75.1	82.1

Şekil 27 incelendiğinde, PA-Fe₃O₄ adsorbanı için Ni(II) ve Co(II) iyonlarının pH değişimine karşı adsorpsiyon yüzdelerinin çok düşük olduğu görülürken, pH 7.0'da Cu(II) ve pH 5.0'da Pb(II) iyonlarının %95 üzerinde adsorbe olduğu görülmektedir. Kontrol deneyi sonuçlarına göre Cu(II) iyonlarının pH 6.0 ve sonrasında %80 ve üzeri çökme olduğu sonucu ile karşılaştırıldığı için PA-Fe₃O₄ adsorbanının sadece pH 5.0–6.0 civarlarında Pb(II) iyonları için KFE yönteminde kullanılabileceği görülmüştür. ST-Fe₃O₄ adsorbanı için Pd(II) iyonlarının pH 5.0 civarlarında %90 ve üzeri adsorpsiyon verimi elde edilmesinden ötürü KFE uygulamasında kullanılabileceği görülmüştür. EF-NiFe₂O₄ adsorbanı için pH 7.0 civarlarında Cd(II) iyonu adsorpsiyon verimi %90 üzerinde gerçekleştiğinden KFE uygulamasında kullanılabileceği görülmüştür.



Şekil 27. Metal iyonlarının a) PA-Fe₃O₄, b) ST-Fe₃O₄, c) EF-NiFe₂O₄ üzerine adsorpsiyonunda sulu çözelti pH değerinin etkisi

Çalışmada, farklı türdeki asit (HCl ve HNO₃) çözeltilerinin Pb(II) iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Şekil 28’de sunulan grafikte görüldüğü üzere, desorpsiyon aşamasında PA-Fe₃O₄ adsorbanından %80’in üzerinde Pb(II) geri kazanımı sağlandığından, desorpsiyon çözeltisi olarak HCl tercih edilmiştir. SA-Fe₃O₄ ve EF-NiFe₂O₄ için desorpsiyon çözeltisi türü olarak literatürde yapılan benzer çalışmalar baz alınarak Pd(II) iyonlarının geri kazanımında tiyoüre içeren HCl çözeltisi kullanılırken, Cd(II) iyonlarının geri kazanımında HCl çözeltisi kullanılmıştır. Desorpsiyon çözeltilerinin optimum derişimlerine MKT ile ulaşılmıştır.



Şekil 28. Desorpsiyon çözeltisinin türü (PA-Fe₃O₄ 1.0 g/L, desorpsiyon çözeltisi hacmi: 10.0 mL, adsorpsiyon denge süresi: 90 dk, desorpsiyon denge süresi: 30 dk)

Seçilen adsorbanların gerçek numune matrislerinden eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla KFE yönteminin uygulanmasından önce, yöntemlerin optimum çalışma koşullarını belirlemek üzere model çözeltiler üzerinde MKT çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.3. KFE’nin Merkezi Kompozit Tasarım ile Optimizasyon Sonuçları

Pb(II), Cd(II) ve Pd(II) iyonları için Tablo 2’de verilen faktörler ve seviyelerine ilişkin koşullar altında 30 adet deneme, laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiş ve elde edilen geri kazanım sonuçları Pb(II), Pd(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla Tablo 5, 7 ve 9’da verilmiştir. Elde edilen % geri kazanım sonuçları Design Expert programına girilerek her bir metal iyonu için ikinci dereceden bir regresyon modeli geliştirilmiştir. Geliştirilen

model ve faktörlerin etkileri, %95 güven düzeyinde ($\alpha=0.05$ anlamlılık seviyesi) istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

3.3.1. Pb(II) İyonları Ekstraksiyonunun MKT ile Optimizasyonu

Pb(II) iyonlarının MKT ile modellenmesi sırasında elde edilen ANOVA sonuçları Tablo 6'da sunulmaktadır. Tablo incelendiğinde matematiksel modelin ($p<0.05$) istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir. Ayrıca pH, adsorban miktarı ve desorpsiyon çözeltisi derişimi için p değeri < 0.05 olması bu faktörlerin istatistiksel olarak anlamlı bir fark ortaya koyduğunu ve Pb(II) iyonlarının geri kazanımında önemli faktörler olduğunu desteklemektedir. Desorpsiyon süresi ise çalışılan faktör seviyelerine bağlı olarak Pb(II) iyonlarının geri kazanımı üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark oluşturmamaktadır ($p>0.05$). Model tahminleme gücünü artırabilmek için modele p değeri anlamsız olan bazı ikili ve karesel etkileşimler koyulmayıp modelin R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerlerinde iyileştirilmeye gidilmiştir. Bu kapsamda modele pH (A), adsorban miktarı (B), desorpsiyon süresi (C), desorpsiyon çözeltisi derişimi (D) ana etkileşimlerin tamamına, pH (A)-adsorban miktarı (B) ikili etkileşimi (AB), adsorban miktarı (B)- desorpsiyon çözeltisi derişimi (D) ikili etkileşimi (BD), pH'ın, adsorban miktarının ve desorpsiyon çözeltisi derişiminin karesel etkilerine (A^2 , B^2 , D^2) yer verilerek ikinci dereceden regresyon modeli eşitliği oluşturulmuştur. Regresyon modelindeki katsayılar, kodlanmış değişkenler esas alınarak elde edilmiştir. Şekil 29'a bakıldığında artık değerlerin normal dağılım gösterdiği, artıkların saçılım grafiğinin sıfır etrafında rastgele dağıldığı ve deneysel % Pb(II) geri kazanım değerleri ile modelin tahmin ettiği % Pb(II) geri kazanım değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu durum, MKT ile elde edilen kuadratik modelin tahmin ettiği veriler ile deneysel verilerin bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Modelin R^2 değeri 0.953 olup, varyansın büyük bir kısmının model tarafından açıklandığını göstermektedir. Düzeltilmiş R^2 (0.931) ve tahmini R^2 (0.805) değerleri de yüksek seviyelerde olup, modelin hem mevcut veriye uyumunun hem de yeni verilere karşı genellenebilirliğinin iyi olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 5. PA-Fe₃O₄' e ait MKT tablosu ve Pb(II) iyonları % geri kazanım değerleri

Deney Numarası	pH	Adsorban Miktarı (mg)	Desorpsiyon Süresi (sn)	HCl Derişimi (M)	Pb(II) % Geri Kazanımı
1	3	7	60	0.039	18.4
2	5	7	60	0.039	62.7
3	3	15	60	0.039	29.2
4	5	15	60	0.039	61.5
5	3	7	120	0.039	18.4
6	5	7	120	0.039	66.2
7	3	15	120	0.039	33.2
8	5	15	120	0.039	66.4
9	3	7	60	0.106	22.9
10	5	7	60	0.106	73.9
11	3	15	60	0.106	40.0
12	5	15	60	0.106	79.4
13	3	7	120	0.106	22.6
14	5	7	120	0.106	73.2
15	3	15	120	0.106	43.7
16	5	15	120	0.106	81.1
17	2	11	90	0.073	6.3
18	6	11	90	0.073	70.8
19	4	3	90	0.073	25.5
20	4	19	90	0.073	66.9
21	4	11	30	0.073	58.1
22	4	11	150	0.073	66.2
23	4	11	90	0.005	17.8
24	4	11	90	0.140	67.8
25	4	11	90	0.073	65.4
26	4	11	90	0.073	64.9
27	4	11	90	0.073	64.2
28	4	11	90	0.073	65.9
29	4	11	90	0.073	63.2
30	4	11	90	0.073	66.1

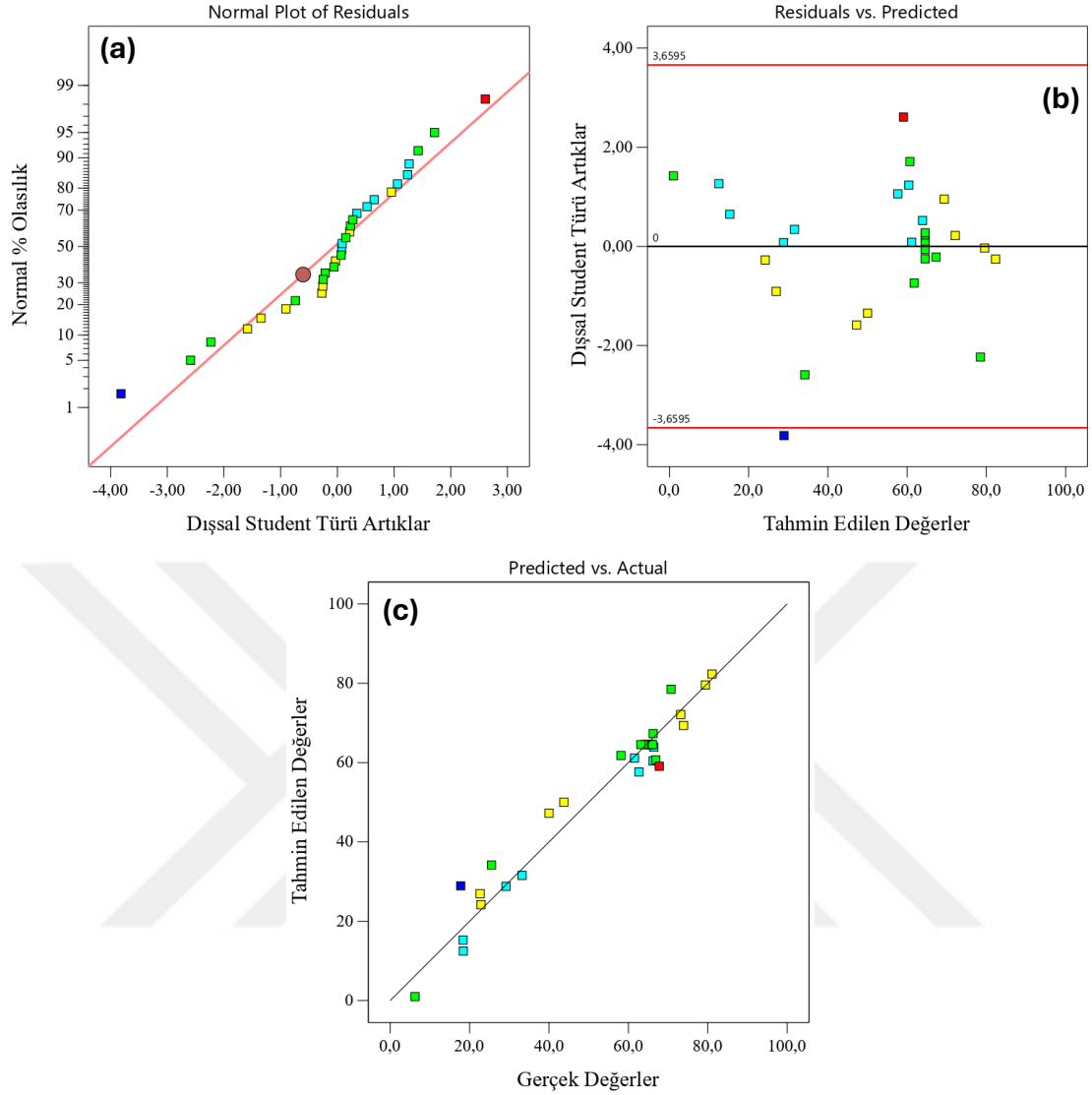
Modelin performans kriterleri ve ANOVA tablosunun değerlendirilmesi sonucunda modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra Pb(II) iyonlarının geri kazanımı için faktörlerin optimum noktalarını belirlemek için optimizasyon aşamasına geçilmiştir. Pb(II) iyonlarının maksimum geri kazanımını sağlayacak koşullar, belirlenen faktör seviyeleri aralığında taranarak optimize edilmiştir. Yazılım tarafından oluşturulan olası çözümler arasından en yüksek geri kazanımı sağlayan koşullar optimum noktalar olarak belirlenmiştir.

Tablo 6. PA-Fe₃O₄ ile Pb(II) iyonu geri kazanımına ait ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F-Değeri	p-Değeri
Model*	13562.63	9	1506.96	44.90	< 0.0001
A-pH	9008.60	1	9008.60	268.43	< 0.0001
B-Adsorban Miktarı	1054.70	1	1054.70	31.43	< 0.0001
C-Desorpsiyon Süresi	45.65	1	45.65	1.36	0.2572
D-Desorpsiyon Çözeltisi Derişimi	1363.23	1	1363.23	40.62	< 0.0001
AB	165.12	1	165.12	4.92	0.0383
BD	45.29	1	45.29	1.35	0.2590
A ²	1076.51	1	1076.51	32.08	< 0.0001
B ²	512.44	1	512.44	15.27	0.0009
D ²	738.82	1	738.82	22.01	0.0001
Artıklar	671.21	20	33.56		
Model Uyumsuzluğu	665.22	15	44.35	37.02	0.0004
Saf hata	5.99	5	1.20		
Toplam	14233.83	29			

* % Geri Kazanım= $64.55 + 19.37*A + 6.62*B + 1.37*C + 7.53*D - 3.2*AB + 1.68*BD - 6.20*A^2 - 4.27*B^2 - 5.13*D^2$

pH 5.5, adsorban miktarı 12.5 mg, desorpsiyon süresi 150 saniye ve desorpsiyon çözeltisi derişimi 0.1 M olan koşullar, optimizasyon sonucu belirlenen en uygun koşullar olarak saptanmıştır. Bu koşullarda model tarafından tahmin edilen Pb(II) iyonları geri kazanım değeri %85.75 olup, yapılan deney sonucunda elde edilen geri kazanım 85.19 ± 0.75 (n=3) olarak ölçülmüştür. Deneysel sonuç ile model tahmini arasındaki yakınlık, modelin yüksek doğrulukla çalıştığını ve güvenilir tahminlerde bulunduğunu göstermektedir. Model tarafından tahmin edilen Pb(II) iyonlarının geri kazanım oranının, optimize koşullarda yapılan deneysel sonuçlarla uyumlu olup olmadığını belirlemek amacıyla t-testi (one sample t-test) yapılmıştır. Yapılan istatistiksel analiz sonucunda, %95 güven düzeyinde 2 serbestlik derecesi için $t_{\text{istatistik}}: \pm 1.34$ iken t_{tablo} değeri (çift yönlü) 4.303 bulunmuştur. Karar olarak deneysel elde edilen Pb(II) iyonlarının geri kazanım oranı ile model tahmini arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır ($t_{\text{istatistik}} < t_{\text{tablo}}$). Deneysel sonuç ile model tahmini arasındaki yakınlık, modelin yüksek doğrulukla çalıştığını ve güvenilir tahminlerde bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 29. PA-Fe₃O₄ adsorbanına ait a) artıkların normal grafiği b) artıkların saçılım grafiği c) gerçek ve tahmin değerleri karşılaştırma grafiği

Şekil 30 (a)'da sabit tutulan diğer değişkenler (desorpsiyon süresi ve elüent derişimi) altında pH ve adsorban miktarının Pb(II) iyonlarının % geri kazanımı üzerindeki karşılıklı etkileri üç boyutlu olarak gösterilmektedir. pH değeri arttıkça, Pb(II) iyonlarının % geri kazanım oranında belirgin bir artış gözlemlenmektedir. Özellikle pH 3.0-5.0 aralığında geri kazanımda hızlı bir artış söz konusudur. Asidik pH koşullarında, çözeltideki hidronyum iyonlarının (H₃O⁺), bakteriyel biyokütle yüzeyinde bulunan hidroksil, fosfat, amin ve karboksil gibi fonksiyonel gruplara tutunmak için metal iyonları ile rekabete girmesi adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olmaktadır. pH yükseldikçe bu rekabet azalır adsorpsiyon verimi yükselir (Huang & Liu, 2013). PA-Fe₃O₄ ile Pb(II) iyonlarının geri kazanımında pH 2.0'da geri kazanım verimi %6.3 iken (17.deney), pH 5.0'da (16.deney)

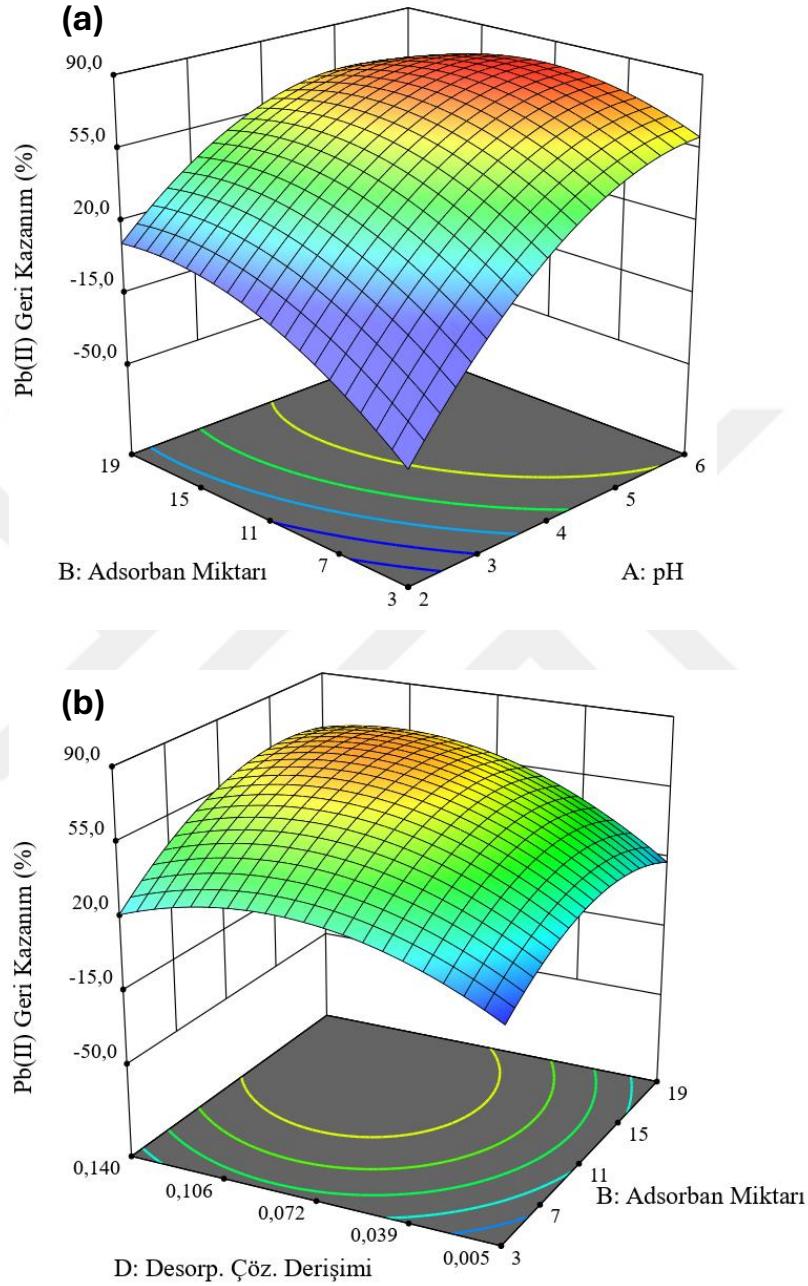
%81.1'e ulaşmaktadır. pH 5.0 civarında geri kazanım verimi maksimum seviyelere ulaşmaktadır. Ancak pH 5.5'ten daha yüksek değerlere çıkıldığında, Pb(II) iyonlarının adsorbanın yüzeyine adsorbe olma oranı düştüğü içinde geri kazanım oranı da düşmektedir. Literatürde, daha önce yapılan çalışmalarda, pH 6.0'ın üzerinde Pb(II) iyonlarının kısmen Pb(OH)₂ formuna dönüştüğü ve bunun da biyosorbentlerde bulunan fonksiyonel gruplarla Pb(II) etkileşimini engellediği bildirilmiştir (Naiya vd., 2008; Xu vd., 2013). Bu doğrultuda sonraki deneyler, optimum koşul olarak belirlenen pH 5.5'te gerçekleştirilmiştir. Leung vd., (2000) *Pseudomonas pseudoalcaligenes* ve *Micrococcus luteus* bakteriyel esaslı biyoadsorbanlar ile Pb(II) iyonlarının giderimi çalışmalarında pH etkisini araştırmışlar ve pH 5.0'da en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır. Elde ettiğimiz pH etkisi sonuçları, literatürde bildirilen verilerle uyum göstermektedir.

Adsorban miktarı arttıkça da Pb(II) iyonlarının geri kazanımında belirgin bir artış gözlenmektedir. Fakat bu artış pH faktörünün geri kazanım üzerindeki etkisindeki gibi dik bir artış değildir. Düşük adsorban miktarlarında düşük geri kazanım elde edilmesinin nedeni Pb(II) iyonlarının adsorbe olması için yeterli aktif bağlanma bölgelerinin olmayışı ile ilgilidir. Artan adsorban miktarı, çözeltideki Pb(II) iyonları için daha fazla bağlanma yüzeyi sağlayarak adsorpsiyon verimliliğini artırmaktadır. Ancak belirli bir noktadan sonra bu artış geri kazanım oranında önemli bir değişikliğe neden olmamıştır.

Sonuç olarak, hem pH değerindeki hem de adsorban miktarındaki artış, Pb(II) iyonlarının geri kazanım yüzdesi üzerinde pozitif bir etki göstermektedir. Bu durum, regresyon katsayıları incelendiğinde de doğrulanmaktadır; her iki faktörün katsayısı pozitif olup, pH faktörünün katsayısının daha büyük olması, etkisinin adsorban miktarına kıyasla göreceli olarak daha yüksek olduğunu göstermektedir. Her iki parametrenin birlikte optimize edilmesi durumunda model, maksimum geri kazanım verimine ulaşmaktadır.

Şekil 30 (b)'de desorpsiyon çözeltisi ve adsorban miktarının Pb(II) iyonlarının geri kazanımı üzerindeki birleşik etkisini göstermektedir. Eluent derişimi artışının belli bir seviyeye kadar (0.1 M) geri kazanımı artırdığı, ancak bu seviyenin üzerinde değişimin önemli bir fark yaratmadığı hatta geri kazanım değerlerinde düşüşe sebep olduğu görülmektedir. Hidronyum iyonları PA-Fe₃O₄ ile etkileştirildiğinde yüzeye tutunmuş Pb(II) iyonları ile yer değiştirerek Pb(II) iyonlarının geri kazanımı sağlanmaktadır. Burada hidronyum iyonlarının mobilitesi artan derişime bağlı olarak daha aktif hale gelmektedir (Nabavi vd., 2020). Fakat belli bir derişimden sonra iyonik şiddetin artması hidronyum

iyonlarının aktivitesini azalttığından ötürü Pb(II) iyonlarının geri kazanımı düşmektedir (Badawy vd., 2022).



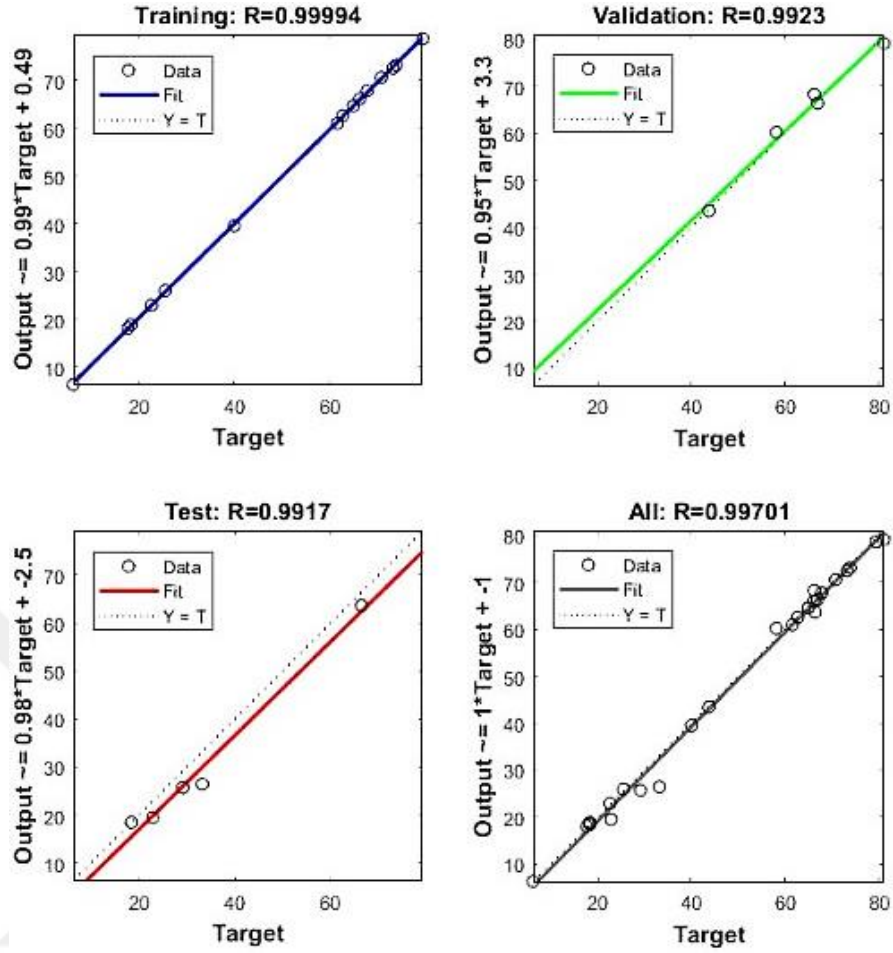
Şekil 30. PA-Fe₃O₄ ile sulu ortamdan Pb(II) metal iyonlarının geri kazanımı için ikili etkileri gösteren cevap yüzey grafikleri

3.3.2. YSA ile Pb(II) İyonlarının Geri Kazanımının Modellenmesi

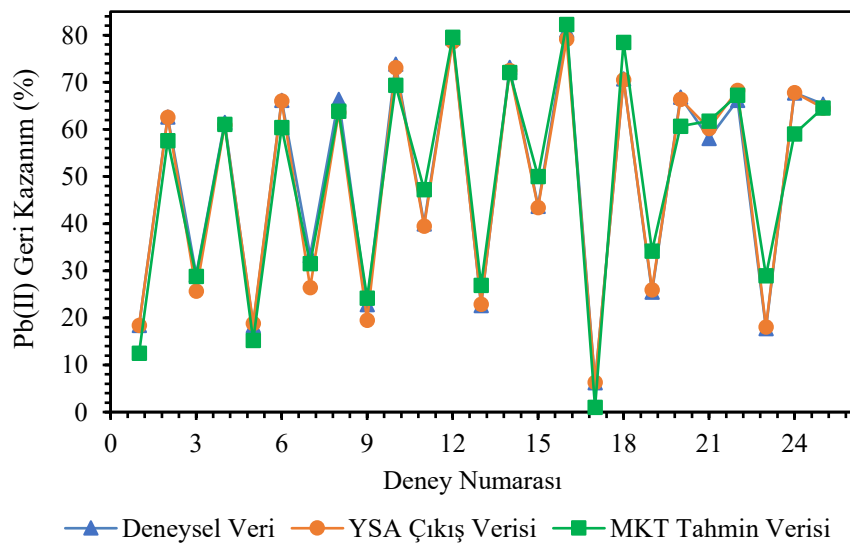
Yapay sinir ağları ile Pb(II) iyonlarının PA-Fe₃O₄ adsorbantı ile sulu çözeltilerden geri kazanımını modelleyebilmek için Tablo 6'daki veriler kullanılmıştır. MATLAB R2017b

matematiksel yazılımında yer alan Neurol Network Toolbox kullanılarak, Pb(II) iyonlarının geri kazanım verimliliğinin tahmini amacıyla bir YSA modeli geliştirilmiştir. Modelin giriş parametreleri olarak çözelti pH'ı, PA-Fe₃O₄ miktarı, eluent derişimi ve desorpsiyon süresi belirlenmiş, çıkış katmanı ise geri kazanım yüzdesi olarak tanımlanmıştır. Bu doğrultuda, gizli katmanında teğet sigmoid (tansig) ve çıkış katmanında doğrusal (purelin) transfer fonksiyonlarının kullanıldığı üç katmanlı bir geri yayılım (Feed FBackpropagation, BP) sinir ağı modeli kurulmuştur.

YSA modelinde gizli katmandaki uygun nöron sayısının belirlenmesinde, eğitim, doğrulama ve test verileri için elde edilen r değerleri değerlendirilmiştir. Seçim yapılırken, bu kümelerine ait r değerlerinin birbirine yakın olması ve 1'e yaklaşması esas alınmıştır. Ayrıca, r değerinin 1'e yaklaşmasının, ortalama karesel hatanın (MSE) azalmasına karşılık geldiği belirtilmelidir. Model performansını değerlendirmek amacıyla çeşitli BP algoritmaları denenmiş ve R² temel alınarak en uygun algoritma seçilmiştir. YSA'nın eğitilmesinde en uygun algoritmanın Levenberg–Marquardt geri yayılım (LMB) algoritması olduğu belirlenmiştir. Ağın eğitilmesi sürecinde, LMB algoritmasına göre ağırlık ve bias değerlerini güncelleyen eğitim fonksiyonu kullanılmıştır. Şekil 33'te verilen grafiklerden modelin performansı, R² değeri ile değerlendirilmiştir. YSA modelinin en uygun mimarisi, 4-5-1 olarak yapılandırılmıştır.



Şekil 31. PA-Fe₃O₄ ile Pb(II) iyonu geri kazanımına ait YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için gerçek ve tahmin değerlerini karşılaştırma grafikleri



Şekil 32. PA-Fe₃O₄ ile Pb(II) geri kazanımı için geliştirilen YSA modeli çıkış verisi, MKT tahmin verisi ve deneysel verilerin karşılaştırılması

Şekil 31’den de görüldüğü üzere eğitim, validasyon ve test verilerinin R^2 değerlerinin 0.99’ un üzerinde olduğu ve böylelikle modelin tahminleme gücünün yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, hem YSA modelinden hem de MKT modelinden elde edilen tahmini Pb(II) geri kazanım değerleri ile deneysel verilerden hesaplanan geri kazanım değerlerinin karşılaştırılması Şekil 32’de sunulmaktadır. Şekilden de anlaşılabacağı üzere, hem YSA modelinin hem de MKT modelinin tahmin değerleri ile deneysel bulgular arasında yüksek düzeyde bir uyum gözlenmiştir.

Sonuç olarak, Pb(II) iyonlarının geri kazanımı için elde edilen deneysel veriler hem YSA ile hem de MKT ile modellenebilmiştir.

3.3.3. Pd(II) İyonları Ekstraksiyonunun MKT ile Optimizasyonu

Pd(II) iyonları için Tablo 2’de verilen faktörler ve seviyeler doğrultusunda oluşturulan 30 deneme, laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar Tablo 7’de sunulmuştur. Bu çalışmada adsorban miktarının etkisi klasik deneyler ile test edilmiş olup sonuçlar Şekil 35’de verilmiştir. Ayrıca desorpsiyon süresi etkisi de klasik denemeler ile araştırılmış olup, 2 dakika gibi kısa bir sürede kantitatif geri kazanımlar elde edildiği görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar Design Expert programına girilerek Pd(II) iyonlarının geri kazanımı için bir ikinci dereceden regresyon modeli geliştirilmiştir. Geliştirilen modelin yeterliliğinin belirlenmesi amacıyla: R^2 , düzeltilmiş R^2 ve tahmin edilen R^2 değerlerinin birbirlerine yakınlığı, artıkların incelenmesi, artık grafiklerinin çizilmesi ve normal dağılıma uyup uymadığının göstergesi gibi kriterler dikkate alınmıştır (Şekil 33). Ayrıca ANOVA sonuçlarından da (Tablo 8) modelin anlamlı olup olmadığı, anlamlı ise hangi faktörlerin tekli, ikili ya da karesel etkilerin anlamlı olup olmadığı hakkında fikir elde edilmiştir.

Tablo 7. ST-Fe₃O₄' e ait MKT tablosu ve Pd(II) iyonları % geri kazanım değerleri

Deney Numarası	pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	HCl Derişimi (M)	Tiyoüre Derişimi (a/h)	Pd(II) % Geri Kazanımı
1	3.5	30	0.1325	0.125	91.3
2	6.5	30	0.1325	0.125	73.9
3	3.5	70	0.1325	0.125	94.3
4	6.5	70	0.1325	0.125	99.0
5	3.5	30	0.3775	0.125	91.9
6	6.5	30	0.3775	0.125	73.7
7	3.5	70	0.3775	0.125	94.0
8	6.5	70	0.3775	0.125	100.8
9	3.5	30	0.1325	0.375	96.6
10	6.5	30	0.1325	0.375	74.8
11	3.5	70	0.1325	0.375	90.8
12	6.5	70	0.1325	0.375	96.3
13	3.5	30	0.3775	0.375	86.5
14	6.5	30	0.3775	0.375	69.9
15	3.5	70	0.3775	0.375	94.8
16	6.5	70	0.3775	0.375	98.1
17	2.0	50	0.2550	0.250	85.6
18	8.0	50	0.2550	0.250	32.0
19	5.0	10	0.2550	0.250	87.5
20	5.0	90	0.2550	0.250	100.8
21	5.0	50	0.0100	0.250	91.5
22	5.0	50	0.5000	0.250	91.9
23	5.0	50	0.2550	0.000	28.2
24	5.0	50	0.2550	0.500	95.6
25	5.0	50	0.2550	0.250	89.4
26	5.0	50	0.2550	0.250	93.1
27	5.0	50	0.2550	0.250	92.6
28	5.0	50	0.2550	0.250	89.0
29	5.0	50	0.2550	0.250	92.2
30	5.0	50	0.2550	0.250	93.7

ANOVA tablosu (Tablo 8) incelendiğinde modelin p değerinin ($p < 0.05$) istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir. Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre, başlangıç pH'ı ve adsorpsiyon süresi istatistiksel olarak anlamlı farklar ortaya koymuş ve bu nedenle önemli faktörler olarak değerlendirilmiştir. Öte yandan, HCl ve tiyoüre derişimleri istatistiksel olarak anlamlı bir etki göstermemiştir. Bu durum bu parametrelerin süreç üzerindeki kimyasal etkilerinin olmadığı anlamına gelmemektedir. İstatistiksel model, yalnızca Pd(II) iyonlarının % geri kazanımı üzerine odaklanmakta ve tasarım uzayındaki varyasyonlara dayalı olarak faktörlerin etkilerini sıralamaktadır. HCl ve tiyoüre

derişimlerinin belirlenen sınırlar içinde desorpsiyon açısından yeterli seviyede kalması, bu faktörlerin varyansını düşürmüş ve dolayısıyla modelde istatistiksel olarak anlamsız görünmelerine yol açmıştır. Ancak 23. denemenin sonuçları, bu faktörlerin Pd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerinde doğrudan etkili olduğunu göstermektedir. Majid vd. (2025) *Escherichia coli* manyetik nanopartikül üzerine yükleme yaparak elde ettikleri adsorbanı KFE yönteminde kullanmışlar ve MKT kullanarak pH, adsorban miktarı, örnek hacmi ve vorteks süreleri olmak üzere dört adet faktörün optimizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Varyans analizi sonucu örnek hacmi ve vorteks süreleri istatistiksel olarak anlamsız geldiğini ve bu faktörlerin cevap değişkeni üzerinde istatistiksel olarak ihmal edilebilir değişikliğe neden olduğunu bildirmişlerdir. Dolayısıyla modelde istatistiksel olarak anlamlı çıkmamaları, yalnızca ilgili aralıklar içinde Pd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerinde belirgin bir varyasyon oluşturmadıkları anlamına gelmektedir.

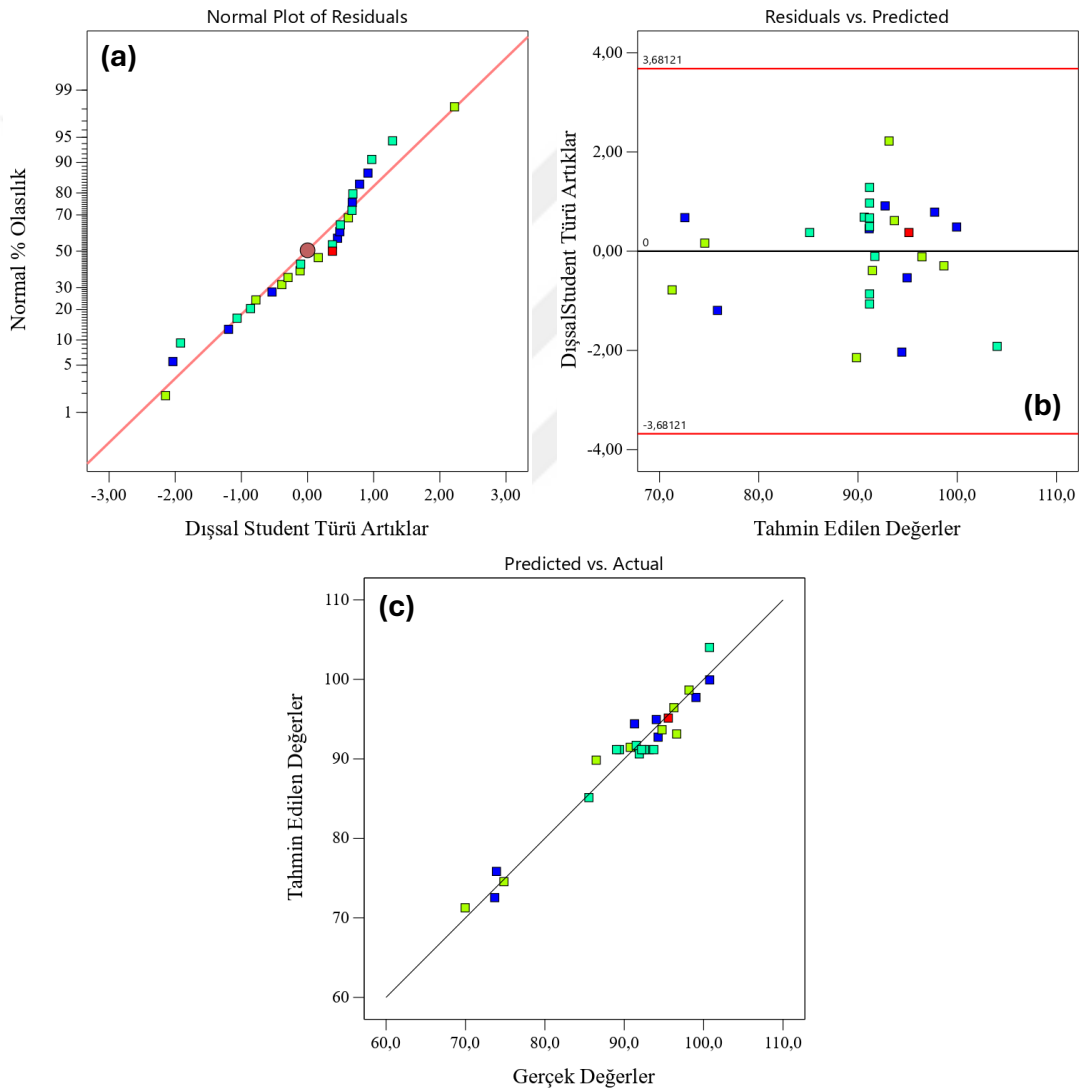
Tablo 8. ST-Fe₃O₄ ile Pd(II) iyonu geri kazanımına ait ANOVA sonuçları

Model*	1700.03	8	212.50	46.62	< 0.0001
A-pH	196.99	1	196.99	43.22	< 0.0001
B-Adsorpsiyon Süresi	809.91	1	809.91	177.70	< 0.0001
C-HCl Derişimi	1.73	1	1.73	0.3804	0.5451
D-Tiyoüre Derişimi	7.01	1	7.01	1.54	0.2308
AB	555.25	1	555.25	121.83	< 0.0001
BC	30.30	1	30.30	6.65	0.0189
A ²	149.65	1	149.65	32.84	< 0.0001
D ²	25.06	1	25.06	5.50	0.0307
Artıklar	82.04	18	4.56		
Model Uyumsuzluğu	62.49	13	4.81	1.23	0.4392
Saf Hata	19.55	5	3.91		
Toplam	1782.07	26			

*% geri kazanım = +91.17-3.40*A+6.43*B-0.2688*C-0.6406*D +5.89*AB+1.38*BC-3.21*A²+1.31*D²

Modelin açıklayıcılığını artırmak amacıyla, R² ve düzeltilmiş R² (adjusted R²) değerleri dikkate alınarak modelde aykırı gözlem olarak değerlendirilen 18., 19. ve 23. deneyler hariç tutulmuştur. Ayrıca, istatistiksel olarak anlamlı olmayan bazı ikili ve karesel etkileşim terimleri modele dahil edilmemiştir. Şekil 34 incelendiğinde, artık değerlerin normal dağılım gösterdiği, artıkların saçılım grafiğinin sıfır etrafında rastgele dağıldığı ve deneysel % Pd(II) geri kazanım değerleri ile modelin tahmin ettiği % Pd(II) geri kazanım

değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu durum, MKT ile elde edilen kuadratik modelin tahmin ettiği veriler ile deneysel verilerin bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Modelin R^2 değeri 0.9540 olup, varyansın büyük bir kısmının model tarafından açıklandığını göstermektedir. Düzeltilmiş R^2 (0.9335) ve tahmini R^2 (0.9010) değerleri de yüksek seviyelerde olup, modelin hem mevcut veriye uyumunun hem de yeni verilere karşı genellenebilirliğinin iyi olduğunu ortaya koymaktadır. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde modelin yeterliliği ortaya konulmuştur.



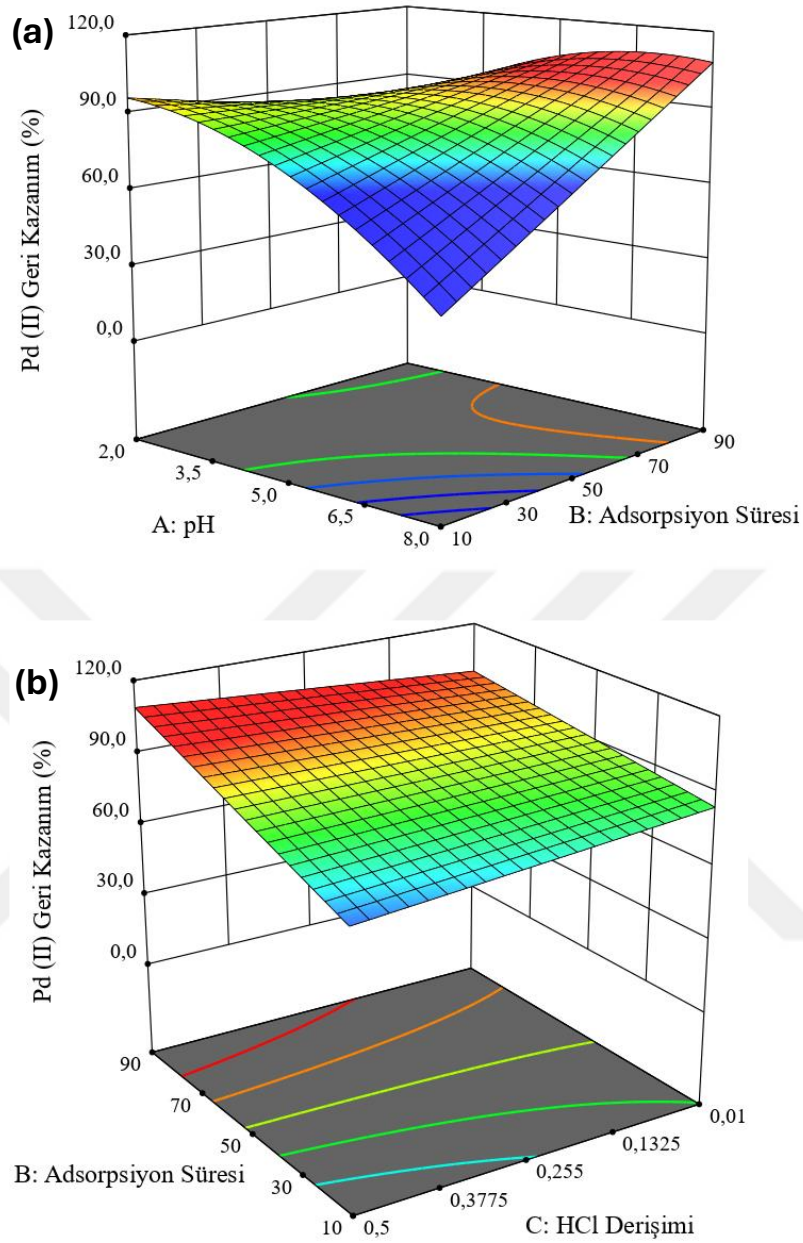
Şekil 33. ST-Fe₃O₄ adsorbanına ait a) artıkların normal grafiği b) artıkların saçılım grafiği c) gerçek ve tahmin değerlerini karşılaştırma grafiği

Modelin performans kriterleri ve ANOVA tablosunun değerlendirilmesi sonucunda modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiş ve ardından optimizasyon aşamasına

geçilmiştir. Pd(II) iyonlarının maksimum geri kazanımını sağlayacak koşullar, belirlenen faktör seviyeleri aralığında taranarak optimize edilmiştir. Yazılım tarafından oluşturulan olası çözümler arasından en yüksek geri kazanımı sağlayan koşul en uygun seçenek olarak belirlenmiştir. pH 5.57, adsorpsiyon süresi 70 dk, HCl derişimi 0.01 M ve tiyoüre derişimi %0.125 olan koşullar, optimizasyon sonucu belirlenen en uygun koşullar olarak saptanmıştır. Bu koşullarda model tarafından tahmin edilen Pd(II) iyonları geri kazanım değeri %97.8 olup, yapılan deney sonucunda elde edilen geri kazanım $\%98.0 \pm 1.9$ ($n=3$) olarak belirlenmiştir. Model tarafından tahmin edilen Pd(II) iyonlarının geri kazanım oranının, optimize koşullarda yapılan deneysel sonuçlarla uyumlu olup olmadığını belirlemek amacıyla *t*-testi (one sample *t*-test) yapılmıştır. Yapılan istatistiksel analiz sonucunda, %95 güven düzeyinde 2 serbestlik derecesi için t_{tablo} değeri: ± 4.303 iken $t_{\text{istatistik}}$ 0.88 bulunmuştur. Karar olarak deneysel elde edilen Pd(II) iyonlarının geri kazanım oranı ile model tahmini arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p > 0.05$). Deneysel sonuç ile model tahmini arasındaki yakınlık, modelin yüksek doğrulukla çalıştığını ve güvenilir tahminlerde bulunduğunu göstermektedir.

Şekil 34 (a)'da verilen yüzey grafiği, Pd(II) iyonlarının geri kazanım veriminin başlangıç pH'ı (A) ve adsorpsiyon süresi (B) parametrelerine bağlı olarak nasıl değiştiğini üç boyutlu olarak göstermektedir. Grafik incelendiğinde, pH arttıkça Pd(II) iyonlarının geri kazanım değerlerinin belirgin şekilde azaldığı gözlemlenmektedir. Bu durum, Pd(II) iyonlarının düşük pH koşullarında çözeltide daha kararlı kompleksler (örneğin $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) halinde bulunmasıyla açıklanabilir. Bu kompleksler, düşük pH değerlerinde adsorban yüzeyine elektrostatik çekim yoluyla daha etkin şekilde bağlanmakta ve bu da adsorpsiyon ve geri kazanım verimini artırmaktadır. Artan pH ile birlikte 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. Oluşan bu negatif yüklü türlerin adsorban yüzeyine tutunmak için OH^- iyonları ile yarışması ve ayrıca negatif yüklü Pd(II) kompleksleri ile adsorban yüzeyi arasında meydana gelen elektrostatik itme sonucunda, pH arttıkça adsorpsiyon ve geri kazanım verimi azalmaktadır.

Adsorpsiyon süresi arttıkça Pd(II) iyonlarının geri kazanımının genel olarak arttığı görülmektedir. Ancak, yaklaşık 70. dakikadan sonra bu artış hızının azaldığı ve eğrinin plato eğilimi göstermeye başladığı dikkat çekmektedir. Bu durum, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşmasıyla ilişkilendirilebilir.



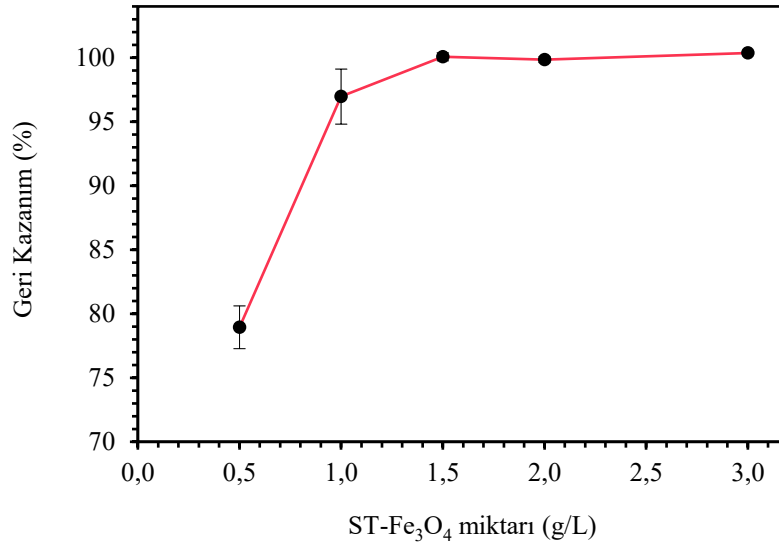
Şekil 34. ST-Fe₃O₄ ile sulu ortamdan Pd(II) metal iyonlarının geri kazanımı için ikili etkileri gösteren cevap yüzey grafikleri

Şekil 34 (b)'deki yanıt yüzeyi grafiğine göre, hem HCl derişimi hem de adsorpsiyon süresi, Pd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerinde anlamlı ve sinerjik bir pozitif etkiye sahiptir. Bu bulgu, ANOVA analizinde ikili etkileşim terimi (BC) için elde edilen $p < 0.05$ değeri ile de istatistiksel olarak desteklenmektedir. Yanıt yüzeyi grafiğinde HCl derişimindeki artışa bağlı olarak Pd(II) geri kazanımında görsel bir artış eğilimi gözlemlenmesine rağmen, varyans analizi sonucunda HCl derişimi faktörünün tek başına istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi olmadığı belirlenmiştir ($p > 0.05$). Bu durum, kullanılan

HCl derişim aralığında sistemin Pd(II) adsorpsiyonu açısından doyum noktasına ulaşmış olabileceğini ve dolayısıyla daha yüksek derişimlerin ek bir katkı sağlamadığını göstermektedir. Adsorpsiyon süresi açısından değerlendirildiğinde ise, daha uzun temas sürelerinde yüzeyle etkileşimin artması nedeniyle Pd(II) geri kazanım oranının yükseldiği görülmektedir. Son olarak, yanıt yüzeyi grafiğinin düzgün ve keskin eğrilikler içermemesi, modelin deneysel verilerle iyi bir uyum gösterdiğini ve bu çalışmada incelenen değişkenler arasında doğrusal ya da hafif derecede kuadratik bir ilişkinin söz konusu olabileceğini göstermektedir.

Pd(II) iyonlarının geri kazanımı zerine ST-Fe₃O₄ miktarının etkisi, adsorban derişimi 0.5–3.0 g/L aralığında olacak şekilde incelenmiştir. Bu amaçla, pH'sı 5.6'ya ayarlanmış ve 50 µg Pd(II) iyonu içeren 10 mL metal çözeltisi, farklı miktarlarda adsorban içeren 15 mL'lik falkon tüplerine aktarılmıştır. Numuneler, 70 dakika boyunca mekanik çalkalayıcıda karıştırılarak adsorban ile Pd(II) iyonlarının etkileşimi sağlanmıştır. Süre sonunda adsorban ve adsorbat santrifüj işlemiyle birbirinden ayrılmıştır. Daha sonra adsorban üzerine 10.0 mL %0.125 (a/h) tiyoüre içeren 0.01 M HCl zeltisi eklenmiş ve 2 dakika boyunca çalkalanarak desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin ardından adsorbat çözeltisi adsorbandan ayrılmış ve Pd(II) iyonlarının analizi FAAS ile gerçekleştirilmiştir.

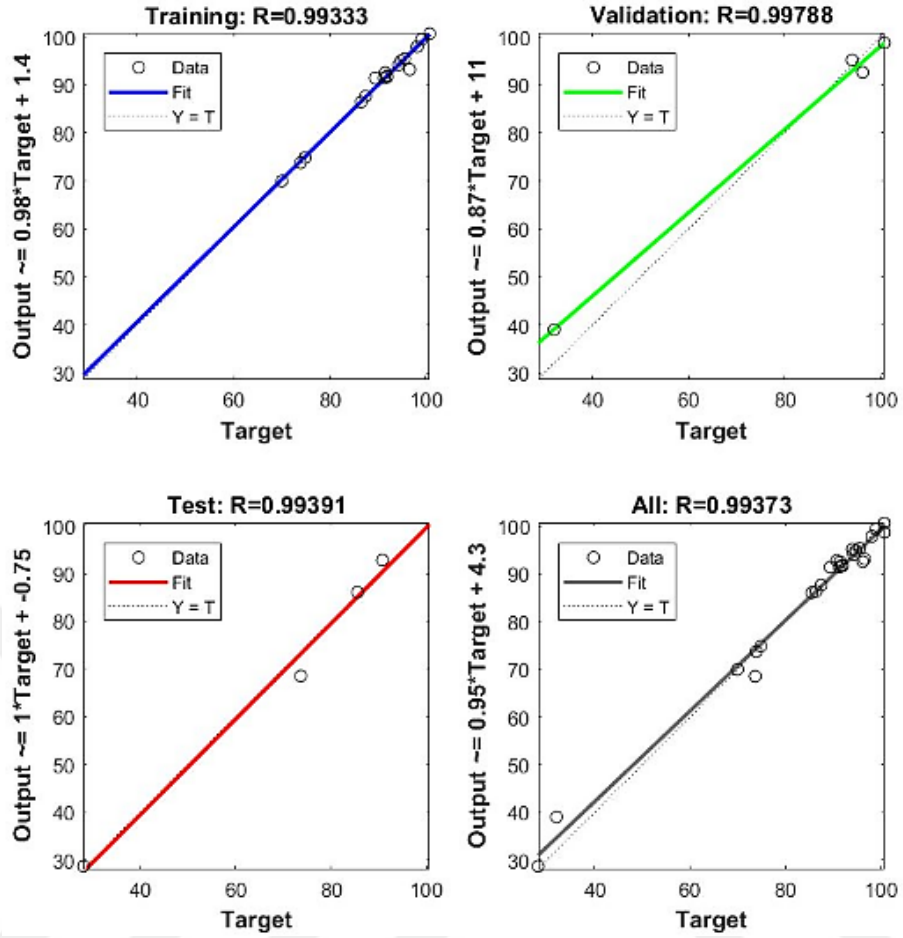
Adsorban miktarı 0.5 g/L'den 1.0 g/L'ye artırıldığında Pd(II) iyonlarının geri kazanımının %78.9'dan %97.0'a arttığı görülmektedir (şekil 35). Adsorban miktarının artırılması Pd(II) iyonlarının tutunması için adsorpsiyon bölgelerinde artışa neden olmuş ve bu artışa paralel olarak analit iyonlarının ekstraksiyon verimi artmıştır. Bu nedenle Pd(II) iyonlarının ekstraksiyonu için optimum ST-Fe₃O₄ miktarı 1.0 g/L olarak tercih edilmiştir.



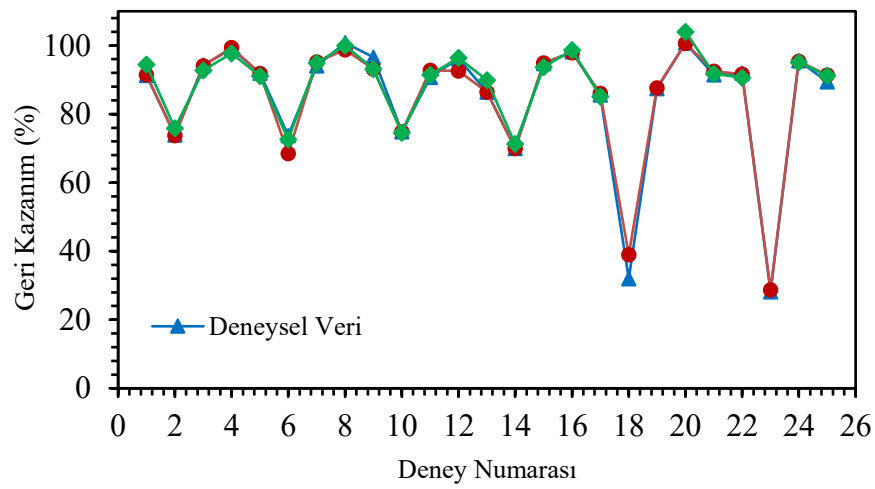
Şekil 35. ST-Fe₃O₄ miktarının Pd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi (Desorpsiyon çözeltisi ve hacmi: 10.0 mL %0.125 (a/h) tiyoüre içeren 0.01 M HCl çözeltisi, adsorpsiyon denge süresi: 70 dk, desorpsiyon denge süresi: 2 dk, pH:5.6)

3.3.4. YSA ile Pd(II) İyonlarının Geri Kazanım Veriminin Modellenmesi

Çalışmada Pd(II) iyonlarının geri kazanım yüzdesini tahmin etmek amacıyla üç katmanlı geri yayımlı YSA modeli kullanılmıştır. Girdi değişkenleri olarak pH, adsorpsiyon süresi, HCl derişimi ve tiyo üre derişimi alınırken çıktı katmanı olarak % geri kazanım verisi alınmıştır. Tablo 7'deki veriler kullanılıp bu verilerin %70 eğitim, %15 doğrulama ve %15 test oranında rastgele olarak ayrılmıştır. Aktivasyon fonksiyonu olarak sigmoid ve eğitim algoritması olarak Levenberg–Marquardt kullanılmıştır. 4-6-1 model mimarisi olarak tek gizli katmanlı (6 nöron) yapı tercih edilmiştir. Şekil 36'da verilen grafiklerden modelin performansı, R^2 değeri ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, eğitim, validasyon ve test verilerine ait R^2 değerlerinin 0.99 civarlarında ve birbirine yakın olması modelin genelleme kabiliyetinin iyi olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Şekil 37'de sunulan grafik ile Pd(II) iyonlarının geri kazanımına ilişkin deneysel veriler, MKT'den elde edilen tahmini sonuçlar ve YSA modelinden elde edilen tahmini sonuçlar arasındaki yüksek uyum açıkça gösterilmiştir. Hesaplanan ortalama kare hata (MSE) değerleri, her iki modelin de Pd(II) iyonlarının geri kazanımına yönelik elde edilen deneysel verileri yüksek doğrulukla temsil edebildiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 36. ST-Fe₃O₄ ile Pd(II) iyonu geri kazanımına ait YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için gerçek ve tahmin değerlerini karşılaştırma grafikleri



Şekil 37. ST-Fe₃O₄ ile Pd(II) geri kazanımı için geliştirilen YSA modeli çıkış verileri, MKT modeli tahmin verileri ve deneysel verilerin karşılaştırılması

3.3.5. Cd(II) İyonları Ekstraksiyonunun MKT ile Optimizasyonu

Cd(II) iyonlarına ilişkin olarak, Tablo 2’de belirtilen faktörler ve seviyelere göre yapılan 30 denemenin sonuçları Tablo 9’da verilmiştir. % Cd(II) geri kazanımına yönelik geliştirilen kuadratik regresyon modelinin geçerliliği; R^2 değerlerinin uyumu, artık analizi ve normal dağılıma uygunluk kriterleriyle değerlendirilmiştir. Ayrıca, varyans analizi (Tablo 10) sonuçları modelin anlamlılığını ve faktörlerin etkilerini belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

Tablo 9. EF-NiFe₂O₄’ e ait MKT tablosu ve Cd(II) iyonları % geri kazanım değerleri

Deney Numarası	pH	Adsorban Miktarı (mg)	Adsorpsiyon Süresi (dk)	HCl Derişimi (M)	Cd(II) % Geri Kazanımı
1	4.0	7.5	12	0.0575	37.8
2	7.0	7.5	12	0.0575	79.8
3	4.0	12.5	12	0.0575	53.5
4	7.0	12.5	12	0.0575	90.6
5	4.0	7.5	34	0.0575	54.8
6	7.0	7.5	34	0.0575	88.3
7	4.0	12.5	34	0.0575	82.4
8	7.0	12.5	34	0.0575	95.4
9	4.0	7.5	12	0.1525	28.1
10	7.0	7.5	12	0.1525	78.3
11	4.0	12.5	12	0.1525	44.7
12	7.0	12.5	12	0.1525	90.9
13	4.0	7.5	34	0.1525	46.3
14	7.0	7.5	34	0.1525	89.3
15	4.0	12.5	34	0.1525	85.6
16	7.0	12.5	34	0.1525	95.4
17	2.5	10.0	23	0.1050	0.20
18	8.5	10.0	23	0.1050	83.7
19	5.5	5.0	23	0.1050	53.1
20	5.5	15.0	23	0.1050	92.6
21	5.5	10.0	1	0.1050	61.3
22	5.5	10.0	45	0.1050	90.7
23	5.5	10.0	23	0.0100	80.5
24	5.5	10.0	23	0.2000	83.1
25	5.5	10.0	23	0.1050	82.6
26	5.5	10.0	23	0.1050	83.2
27	5.5	10.0	23	0.1050	85.7
28	5.5	10.0	23	0.1050	83.5
29	5.5	10.0	23	0.1050	81.0
30	5.5	10.0	23	0.1050	81.0

Tablo 10’da verilen ANOVA sonuçları ile, Cd(II) iyonunun geri kazanımına yönelik oluşturulan ikinci dereceden modelin %95 güven seviyesinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$). Ayrıca, model katsayılarının incelenmesi sonucunda, geri kazanım üzerinde en yüksek etkiye sahip faktörün pH olduğu, bunu sırasıyla adsorban miktarı ve adsorpsiyon süresinin izlediği belirlenmiştir. Buna karşın desorpsiyon çözeltisi derişimi tek başına anlamlı bulunmamıştır ($p < 0.05$). Ayrıca pH’ın adsorban miktarı ve adsorpsiyon süresi ile etkileşim içinde olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, ana etkileşimlerin tek başına değil diğer deneysel faktörlerin de seviyelerine bağlı olarak geri kazanıma etki ettiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 10. EF-NiFe₂O₄ ile Cd(II) iyonu geri kazanımına ait ANOVA sonuçları

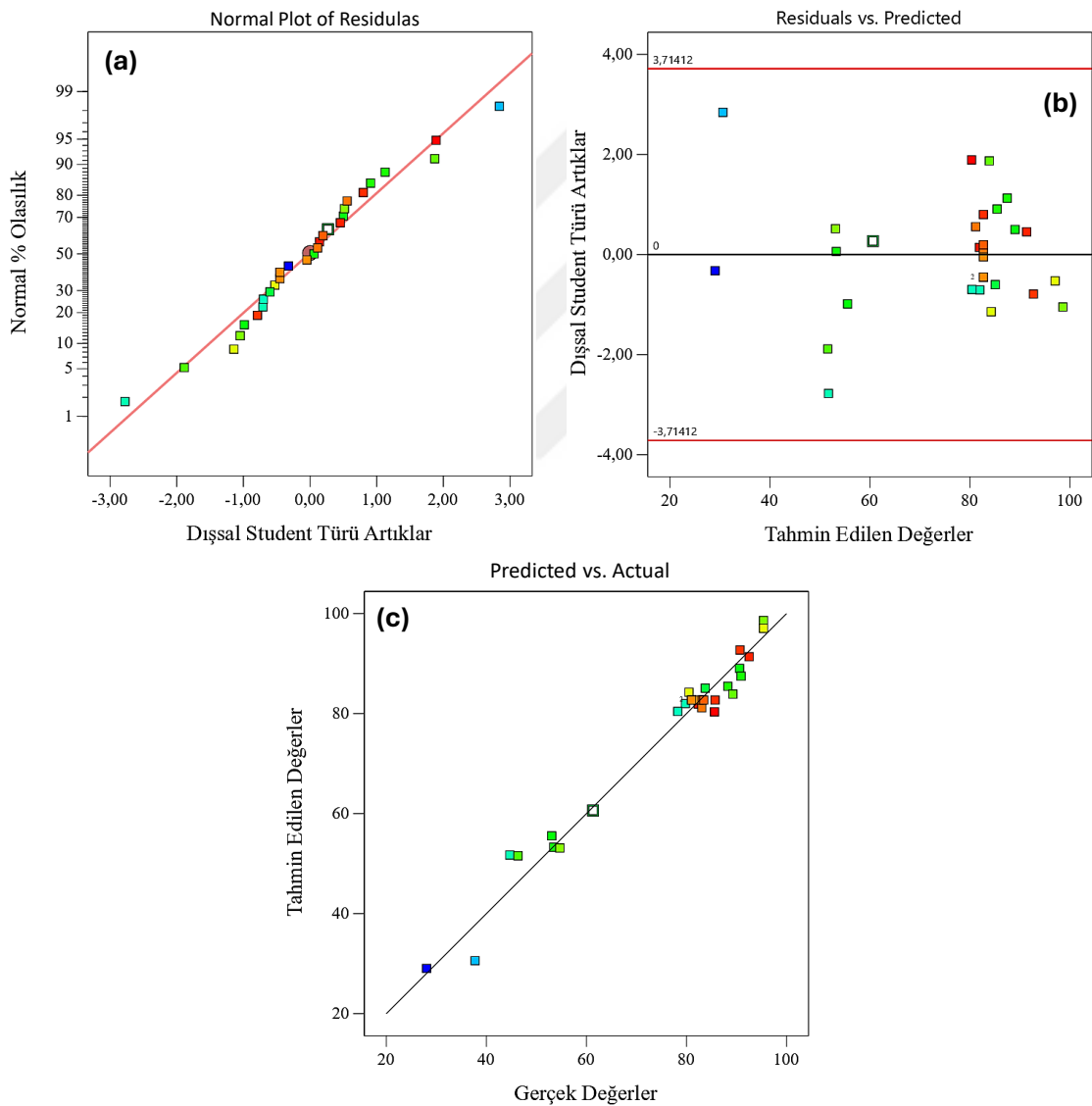
Model*	9613.41	10	961.34	61.77	< 0.0001
A-pH	5007.50	1	5007.50	321.75	< 0.0001
B-Adsorban Miktarı	1926.04	1	1926.04	123.76	< 0.0001
C-Adsorpsiyon Süresi	1544.83	1	1544.83	99.26	< 0.0001
D- Desorpsiyon Çözeltisi Derişimi	14.53	1	14.53	0.9336	0.3467
AB	244.54	1	244.54	15.71	0.0009
AC	363.14	1	363.14	23.33	0.0001
BC	37.17	1	37.17	2.39	0.1396
A ²	1003.86	1	1003.86	64.50	< 0.0001
B ²	147.14	1	147.14	9.45	0.0065
C ²	62.75	1	62.75	4.03	0.0599
Artıklar	280.14	18	15.56		
Model Uyumsuzluğu	264.67	13	20.36	6.58	0.0242
Saf Hata	15.47	5	3.09		
Toplam	9893.55	28			

$$*\% \text{ geri kazanım} = +82.73 + 17.02*A + 8.96*B + 8.02*C - 0.7781*D - 3.91*AB - 4.76*AC + 1.52*BC - 7.92A^2 - 2.32*B^2 - 1.51*C^2$$

Karesel etkileşimlerden A² ve B² anlamlı sonuçlar elde edilmesi, matematiksel model yanıtında doğrusal olmayan ikinci dereceden etkilerin olduğunu da ortaya koymaktadır. İstatistiksel olarak anlamsız olan bazı ikili etkileşimlerde modelin tahminleme kapasitesinin iyileştirilmesi amacıyla modelden çıkarılmıştır. 17. deney koşulundan elde edilen Cd(II) iyonlarının geri kazanım değeri %0.2 olarak belirlenmiş olup, bu değer modelin oluşturulmasında kullanılan diğer deneysel koşullardan elde edilen geri kazanımlara kıyasla

oldukça düşüktür. Bu nedenle söz konusu veri, modelin tahmin kapasitesini etkilememesi için regresyon analizine dahil edilmemiştir. Bu sonuç, çok düşük pH değerinde iyonların yüzeye adsorbe olmadığını da göstermektedir.

Matematiksel modelin yeterliliğinin belirlenmesinde R^2 değerinin incelenmesi, artık grafiklerinin değerlendirilmesi ve artıkların normal dağılıma uygunluğunun test edilmesi gibi kriterler dikkate alınmaktadır. Bu sebeple, modelin uygunluğunun görsel olarak incelenebilmesi için Şekil 38’de artıkların dağılımı sunulmuştur.



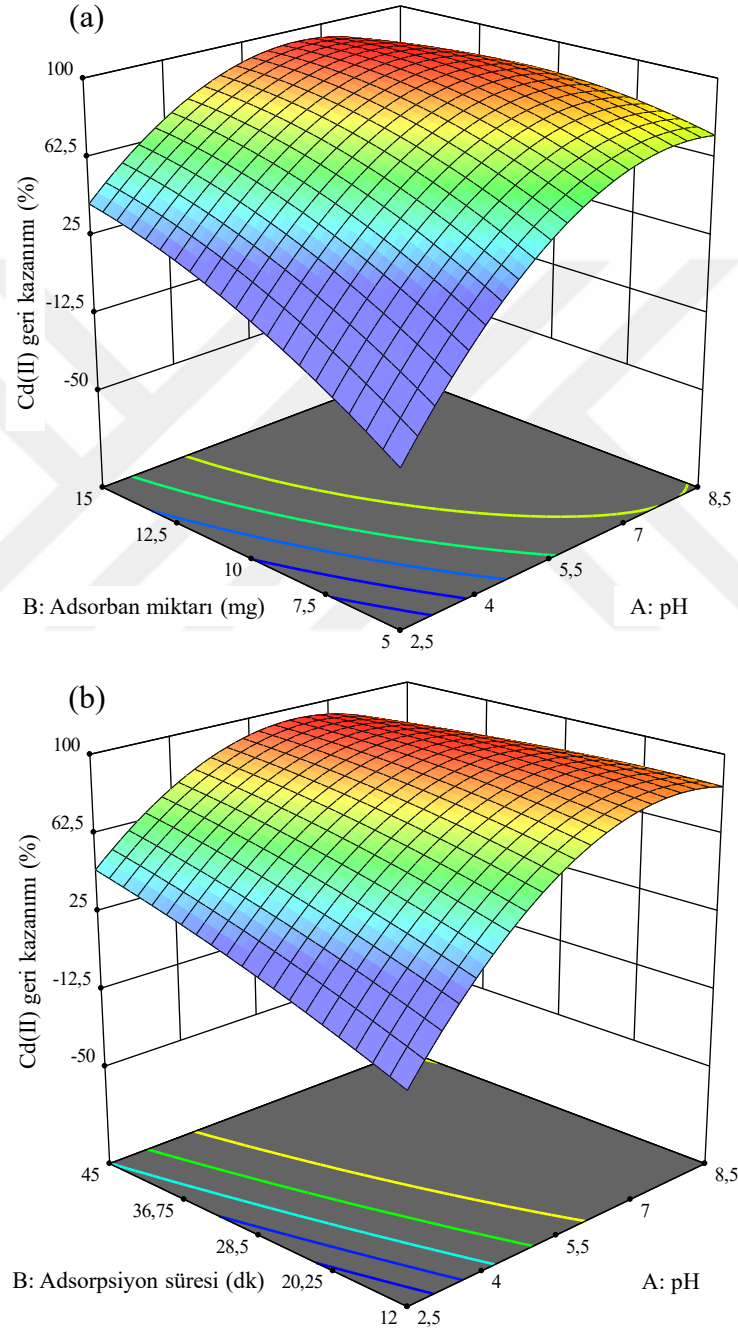
Şekil 38. EF-NiFe₂O₄ adsorbanına ait a) artıkların normal grafiği b) artıkların saçılım grafiği c) gerçek ve tahmin değerlerini karşılaştırma grafiği

Şekil 38 incelendiğinde, artık değerlerinin normal dağılım gösterdiği, artıkların sıfır etrafında rastgele dağıldığı ve belirgin bir desen ya da sistematik sapmanın bulunmadığı görülmektedir. Ayrıca, deneysel % Cd(II) geri kazanım değerleri ile model tarafından tahmin edilen % Cd(II) geri kazanım değerleri arasında güçlü bir doğrusal ilişki olduğu belirlenmiştir. Bu durum, MKT ile elde edilen kuadratik modelin tahmin ettiği veriler ile deneysel verilerin bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Modelin R^2 değeri 0.9717, düzeltilmiş R^2 değeri 0.9560, tahmini R^2 değeri 0.9146 olup, bu değerler varyansın büyük bir kısmının model tarafından açıklandığını göstermektedir. Düzeltilmiş R^2 ve tahmini R^2 değerlerinin de yüksek seviyelerde olması modelin hem mevcut veriye uyumunun hem de yeni verilere karşı genellenebilirliğinin iyi olduğunu ortaya koymaktadır. Tüm bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde modelin regresyon varsayımlarını büyük ölçüde karşıladığı ve modelin yeterliliğinin doğrulandığı görülmektedir.

Cd(II) iyonlarının geri kazanımını yüksek değerlerde sağlayacak koşullar, belirlenen faktör seviyeleri aralığında taranarak optimize edilmiştir. Yazılım tarafından oluşturulan olası çözümler arasından en yüksek geri kazanımı sağlayan koşullar optimum noktalar olarak belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda, en uygun koşulların pH 6.5, adsorpsiyon süresi 32 dk ve HCl derişimi 0.0575 M olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda model tarafından tahmin edilen Cd(II) iyonları geri kazanım değeri %99.6 olup, yapılan deney sonucunda elde edilen geri kazanım $\%97.9 \pm 1.9$ ($n=3$) olarak belirlenmiştir. Model tarafından tahmin edilen Cd(II) iyonlarının geri kazanım oranının, optimize koşullarda yapılan deneysel sonuçlarla uyumlu olup olmadığını belirlemek amacıyla *t*-testi (one sample *t*-test) yapılmıştır. Yapılan istatistiksel analiz sonucunda, %95 güven düzeyinde 2 serbestlik derecesi için t_{tablo} değeri: ± 4.303 iken $t_{\text{istatistik}}$ değeri 2.6 olarak bulunmuştur. Karar olarak deneysel elde edilen Cd(II) iyonlarının geri kazanım oranı ile model tahmini arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p > 0.05$). Deneysel sonuç ile model tahmini arasındaki yakınlık, modelin yüksek doğrulukla çalıştığını ve güvenilir tahminlerde bulunduğunu göstermektedir.

Adsorban miktarı-pH yüzey grafiği (Şekil 39 a) incelendiğinde hem pH hem adsorban miktarı arttığında Cd(II) iyonları geri kazanım veriminde artış gözlenmektedir. Düşük pH seviyelerinde geri kazanımın oldukça düşük değerlerde olduğu, pH 6.0–7.0 seviyelerine çıkıldığında maksimum değerlere ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum düşük pH seviyelerinde H_3O^+ iyonlarının Cd(II) iyonları ile aktif adsorpsiyon bölgeleri için rekabet etmesi ile açıklanabilmektedir. Adsorban miktarındaki artış, Cd(II) iyonlarının

tutunabileceği aktif adsorpsiyon bölgelerinin sayısını artırarak geri kazanımı olumlu yönde etkilemektedir. Ancak belirli bir noktadan sonra artış hızının yavaşlaması, desorpsiyon çözeltisinin etkinliğinin azalmasına bağlanmakta ve bu durum geri kazanım değerlerinde düşüşe neden olmaktadır.



Şekil 39. EF-NiFe₂O₄ ile sulu ortamdan Cd(II) iyonlarının geri kazanımı için ikili etkileri gösteren cevap yüzey grafikleri

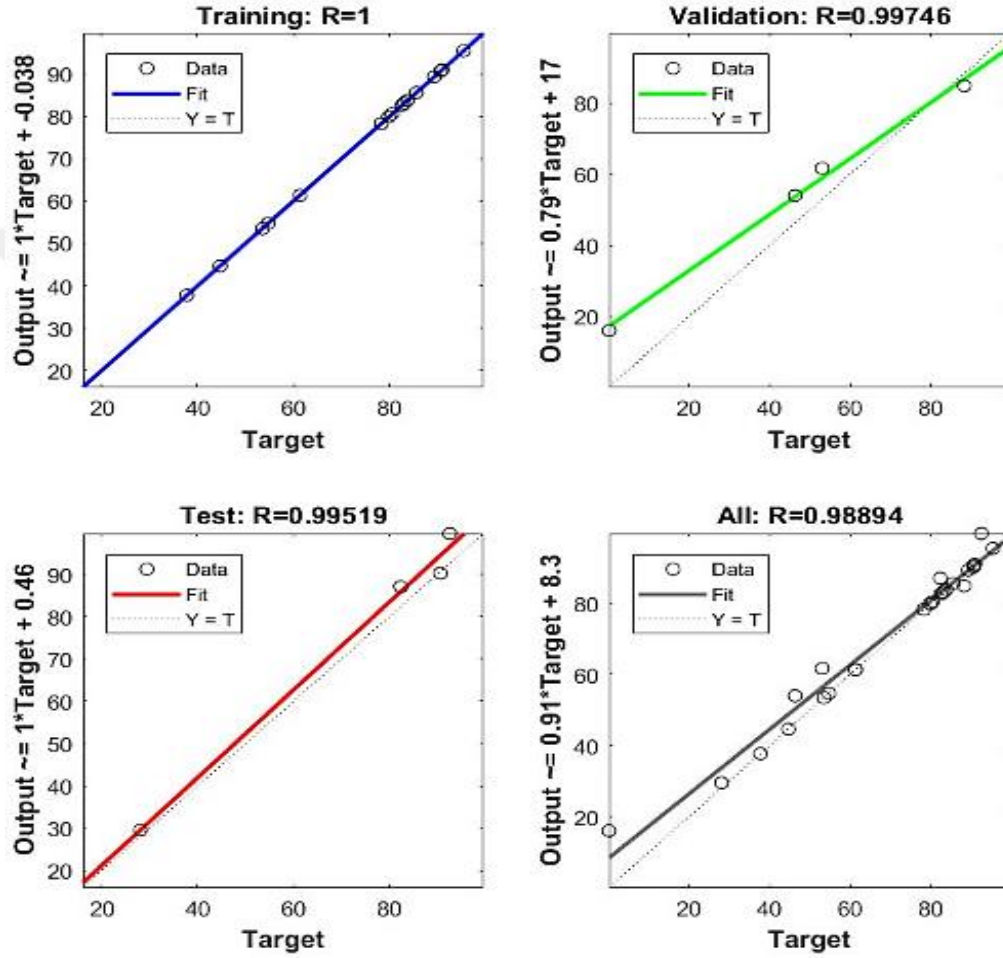
Adsorpsiyon denge süresi, adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı süreyi ifade etmektedir. Geliştirilen yöntemin etkinliğini değerlendirmek açısından kritik bir parametredir. Optimum denge süresinin belirlenmesi, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimin kinetiğinin anlaşılmasına yardımcı olmakla kalmayıp, aynı zamanda işlem süresinin ve enerji tüketiminin de optimize edilmesini sağlamaktadır. Adsorban-adsorbat etkileşimi için yeterli süre sağlanmadığında, adsorpsiyon prosesi tamamlanamayacağından metal iyonlarının geri kazanım oranları düşmektedir.

Şekil 39 (b)'ye göre adsorpsiyon süresi ile geri kazanım verimi arasındaki ilişki, pH parametresi göz önünde bulundurularak değerlendirildiğinde, düşük pH seviyelerinde adsorpsiyon süresi arttıkça geri kazanım verimi artış gösterse bile, en fazla %50 seviyelerine ulaşmaktadır. pH 6.0–7.0 seviyelerine geldikçe artan süre ile birlikte % geri kazanım değerleri kantitatif değerlere ulaşmaktadır. pH 8.0 ve sonrasında 34. dakikadan sonra % geri kazanım değerleri de kademeli olarak düşmektedir. Düşük pH seviyelerinde ($\text{pH} < 6$), çözeltideki H_3O^+ derişimi yüksek olduğundan, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelere tutunmak için H_3O^+ ve Cd(II) iyonları rekabete girmektedir. Bu durumda Cd(II) iyonlarının yüzeye adsorbe olması kısmen engellenmiştir. Adsorpsiyon süresi artsa bile yüzeydeki H_3O^+ iyonları rekabeti nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi düşük kalmış ve geri kazanımın en fazla %50 civarında olduğu görülmüştür. pH değeri arttıkça (pH 6.0–7.0 aralığında), H_3O^+ rekabeti azalmış, yüzeydeki aktif bölgeler Cd(II) iyonlarının bağlanmasına daha elverişli hale gelmiştir. Ayrıca, çözeltide Cd(II) iyonları çözünür formda kaldığından çökme riski yoktur. Bu nedenle adsorpsiyon süresi arttıkça Cd(II) iyonlarının yüzeye bağlanması daha etkin gerçekleşmiş ve geri kazanım değerleri kantitatif seviyelere ulaşmıştır. pH 8.0 ve üzerinde çözeltide bulunan Cd(II) iyonlarının Cd(OH)_2 gibi çözünmeyen hidroksit formlarına dönüşme olasılığı artar. Ayrıca uzun adsorpsiyon sürelerinde, adsorban yüzeyine zayıf bağlanmış iyonların desorpsiyon eğilimi de artabilir. Hem Cd(II) iyonlarının çökmesi hem de adsorbe olan iyonların desorpsiyon durumunun 34. dakikadan sonra geri kazanım yüzdesinin azalmasına neden olduğu düşünülmektedir.

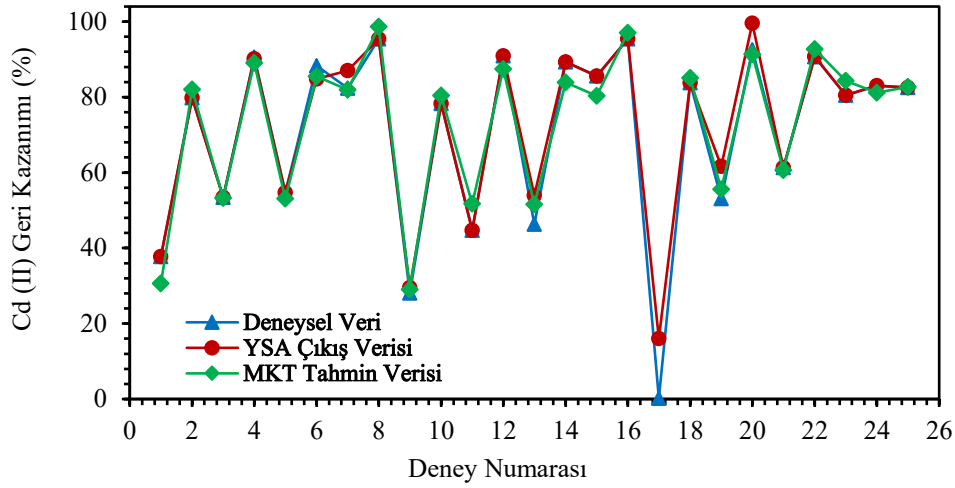
3.3.6. YSA ile Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Veriminin Modellenmesi

Çalışmada EF- NiFe_2O_4 ile Cd(II) iyonlarının geri kazanım yüzdesini tahmin etmek amacıyla üç katmanlı geri yayımlı YSA modeli kullanılmıştır. Girdi değişkenleri olarak pH, adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi ve HCl derişimi verileri alınırken çıktı katmanı

olarak % geri kazanım verisi alınmıştır. Tablo 9'daki veriler kullanılarak bu verilerin %70'i eğitim, %15'i doğrulama ve %15'i test verisi olarak rastgele ayrılmıştır. Gizli katmandaki nöron sayısının belirlenmesi amacıyla 1–10 arasında farklı nöron sayıları denenmiştir. Aktivasyon fonksiyonu olarak sigmoid ve eğitim algoritması olarak Levenberg–Marquardt kullanılmıştır.



Şekil 40. EF-NiFe₂O₄ ile Cd(II) iyonu geri kazanımına ait ANN modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için gerçek ve tahmin değerlerini karşılaştırma grafikleri



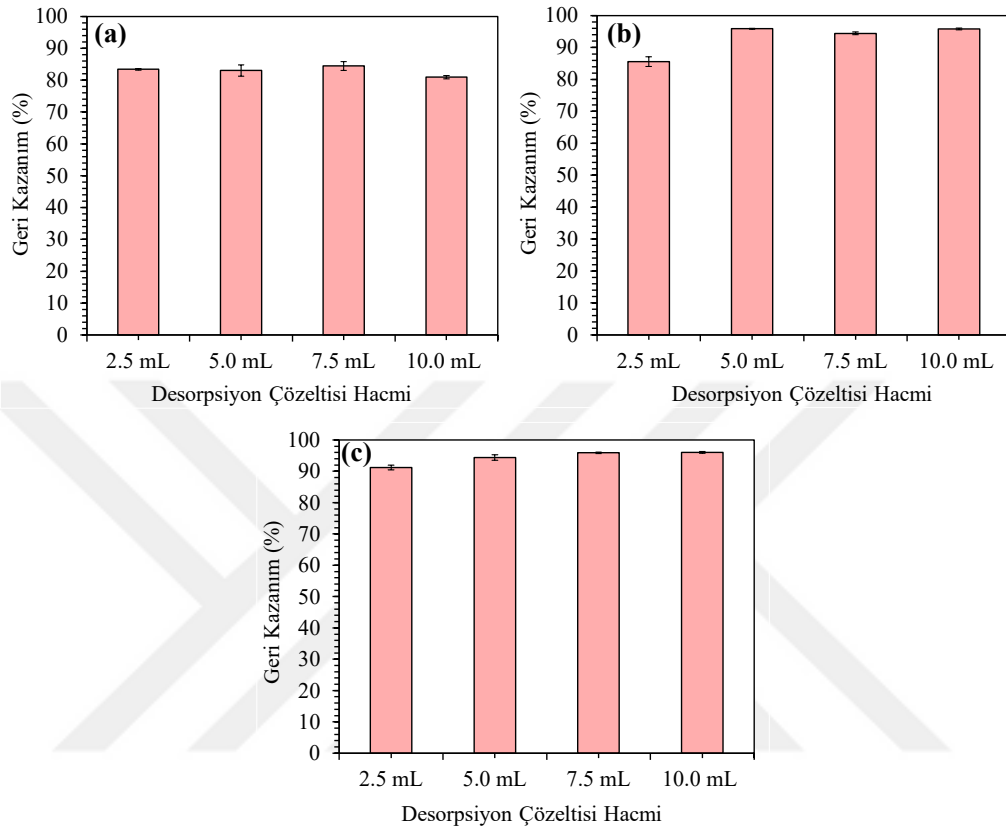
Şekil 41. EF-NiFe₂O₄ ile Cd(II) geri kazanımı için geliştirilen YSA modeli çıkış verileri, MKT modeli çıkış verileri ile deneysel verilerin karşılaştırılması

Geliştirilen YSA modelinde eğitim verisi R^2 değeri 1, validasyon seti R^2 değeri 0.997, test seti R^2 değeri 0.995 dir (Şekil 40). Geliştirilen YSA modelinin Cd(II) geri kazanım deney verilerine uygulanması ile elde edilen tahmini YSA çıktı değerlerinin, deneysel veriler ile uyumlu olduğu Şekil 41'deki grafikten de görülmektedir.

3.4. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Desorpsiyon Çözeltilisi Hacminin Etkisi

Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında, ekstrakte edilen analit iyonlarını yüksek geri kazanımla desorbe etmede uygun bir desorpsiyon çözeltisi tercihi önemli bir rol oynamaktadır. Adsorbe edilen analit iyonlarının adsorban yüzeyinden tamamen ve hızlı bir şekilde desorpsiyonu, kullanılan desorpsiyon çözeltisi türüne, derişimine ve hacmine büyük ölçüde bağlıdır. Gerçek numune matriksinden çok düşük derişimlerde bulunan analit iyonlarının tayini için geliştirilen ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin performansını belirleyen en önemli göstergelerden biri optimum numune hacminin desorpsiyon çözeltisi hacmine bölünmesiyle hesaplanan zenginleştirme faktörüdür. Zenginleştirme faktörü arttıkça analit iyonlarının doğru ve güvenilir olarak analiz edilme olasılığı artmaktadır. Kantitatif geri kazanımın elde edildiği en yüksek numune hacminin ve en düşük desorpsiyon çözeltisi hacminin kullanılmasıyla, zenginleştirme faktörü artmaktadır. Bölüm 3.3'te desorpsiyon çözeltisi türü ve derişimi için optimizasyon çalışmalarına yer verilmiştir. Pb(II) iyonlarının PA-Fe₃O₄ ile geri kazanılmasında 0.1 M HCl çözeltisi, Pd(II) iyonlarının ST-Fe₃O₄ ile geri kazanılmasında 0.01 M HCl içerisinde çözünmüş %0.125 tiyoüre, EF-NiFe₂O₄

ile Cd(II) iyonlarının geri kazanılmasında 0.058 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Adsorban yüzeyine tutunmuş metal iyonlarının geri kazanım verimine söz konusu desorpsiyon çözeltilerinin hacminin etkisi, 2.5–10.0 mL aralığında Şekil 42 (a-c)' de verilmiştir.



Şekil 42. a) PA-Fe₃O₄ ile Pb(II) iyonlarının, b) ST-Fe₃O₄ ile Pd(II) iyonlarının, c) EF-NiFe₂O₄ ile Cd(II) iyonlarının geri kazanımına desorpsiyon çözeltisi hacminin etkisi

Şekil 42 (a-c)'deki sonuçlar incelendiğinde; Pb(II) iyonlarının geri kazanımında çalışılan tüm hacimlerde %80 seviyelerinde geri kazanım verimi elde edilirken, Pd(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımında 5.0 mL ve daha sonraki hacim seviyelerinde %95 ve üstü geri kazanım sonuçları elde edilmiştir. Yüksek geri kazanım verimlerine ulaşıldığı düşük desorpsiyon çözeltisi hacimlerinin tercih edilmesi, yüksek zenginleştirme faktörü sağlamaktadır. Bu amaçla, 2.5 mL 0.1 M HCl çözeltisi Pb(II) iyonlarının geri kazanımında, 5.0 mL 0.01 M HCl içerisinde çözünmüş %0.125 tiyoüre Pd(II) iyonlarının geri kazanılmasında ve 5.0 mL 0.058 M HCl Cd(II) iyonlarının geri kazanılmasında seçilmiştir.

3.5. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Numune Hacminin Etkisi

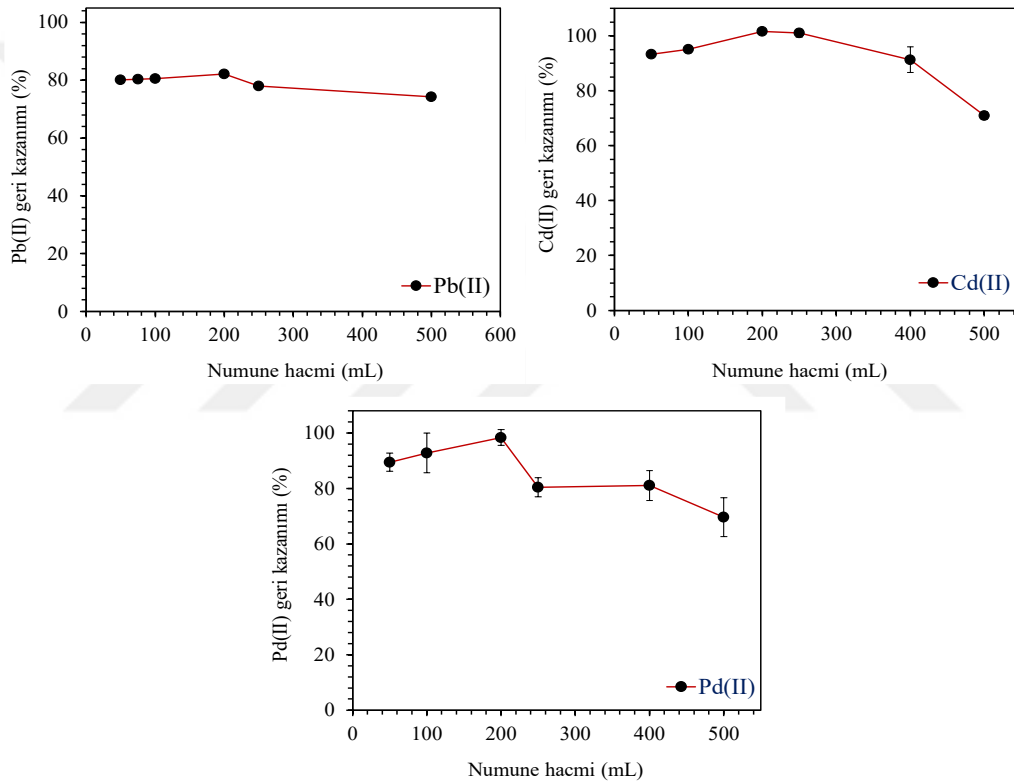
Gerçek örneklerde çok düşük derişimlerde bulunan Pb(II), Pd(II) ve Cd(II) iyonlarının güvenilir ve hassas şekilde tayini için, uygulanacak yöntemin optimum numune hacminin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Daha yüksek numune hacmi, yüksek zenginleştirme faktörlerinin elde edilmesine katkı sağlayarak çevresel numunelerde çok düşük seviyelerde bulunan analit iyonlarının yüksek doğruluk ve kesinlikle analiz edilmesine imkân sunmaktadır. Pb(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; pH değeri 5.5' e ayarlanmış 50 µg Pb(II) ve 1.25 g/L PA-Fe₃O₄ süspansiyonu içeren çözeltiler, Pd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacmi etkisi; pH'ı 5.6'ya ayarlanmış 25.0 µg Pd(II) ve 1.10 g/L ST-Fe₃O₄ süspansiyonu içeren çözeltiler ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacmi etkisi; pH'ı 6.5'a ayarlanmış 5.0 µg Cd(II) ve 12.5 g/L EF-NiFe₂O₄ süspansiyonu içeren çözeltiler ile 50–500 mL numune hacmi aralığında test edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri uygun hacimli beherler kullanılarak, manyetik karıştırıcıda optimum denge süresince karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında nüçe erleni kullanılarak 0.45 µm gözenek çaplı selüloz nitrat membrandan metal iyonlarını adsorplamış adsorbanlar süzülerek çözeltiden ayrılmış ve süzgeç kâğıdı alınarak desorpsiyon işlemi için polietilen santrifüj tüplerinde optimum desorpsiyon çözeltisi hacminde ve derişiminde muamele edilmiştir. Desorpsiyon işlemi ardından sulu fazdan adsorbanın ayrılması için santrifüjleme ve dekantasyon işlemi uygulanmıştır. Şekil 43 (a-c)'te Pb(II), Pd(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisini gösteren grafikler verilmiştir.

Şekil 43 (a)'daki grafiğe bakıldığında, 50-500 mL numune hacmi aralığında; Pb(II) iyonları için 200 mL numune hacminde %80 seviyelerinde geri kazanım verimi elde edilirken, 200 mL ve sonrasında geri kazanım değerleri düşmektedir. Bu sonuçlara göre geliştirilen KFE yönteminde Pb(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için optimum numune hacmi 200 mL olarak belirlenmiş olup, 2.5 mL eluent kullanıldığında zenginleştirme faktörü 80 olarak belirlenmiştir.

Şekil 43 (b)'deki veriler incelendiğinde, 50 ile 200 mL numune hacimleri aralığında Pd(II) iyonlarının geri kazanımının kantitatif olduğu görülmektedir. Ancak numune hacmi 200 mL'den 500 mL'ye çıkarıldığında geri kazanım oranı %98.0'dan %69.6'ya düşüş göstermiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, geliştirilen KFE yönteminde Pd(II) iyonlarının etkili bir şekilde ayrılması ve zenginleştirilmesi için optimum numune hacmi 200 mL olarak

belirlenmiş olup, 5.0 mL eluent kullanıldığında zenginleştirme faktörü 40 olarak belirlenmiştir.

Şekil 43(c)'deki veriler dikkate alındığında, 50-250 mL numune hacimleri aralığında Cd(II) iyonları için kantitatif geri kazanım elde edilirken, daha sonraki numune hacimlerinde geri kazanım verimi %75'e düşmektedir. Böylece Cd(II) iyonlarının geliştirilen KFE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesi için optimum numune hacmi 200 mL olarak belirlenmiş ve 5.0 mL eluent hacmi kullanıldığında zenginleştirme faktörü 40 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 43. a) Pb(II) b) Pd(II) c) Cd(II) iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi

3.6. Analit İyonlarının Geri Kazanımına Yabancı İyonların Etkisi

Gerçek numune matrisinin karmaşık olmasından ötürü eser element tayinlerinde rastlanılan en önemli sorunlardan biri de matriksten kaynaklanan pozitif veya negatif girişimlerdir. Söz konusu KFE yöntemlerinin analitik performansını değerlendirmek ve karmaşık matrislerden gelen sinyal bozucu türlerden etkilenmediği ortaya koyabilmek için çevresel numunelerin temel bileşenlerini oluşturan bazı yaygın yabancı iyonlar, bilinen

derişimlerde analit iyonlarını içeren çözeltiye ilave edilerek optimum şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu iyonların söz konusu metal iyonlarının geri kazanımı üzerine etkileri incelenmiştir. Tüm sonuçlar Tablo 11-13'te sunulmuştur. Tablolarda verilen iyon derişimleri tolerans limitlerini göstermekte olup, bu değerlerin aşılması durumunda ilgili metal iyonları üzerinde diğer iyonların girişim etkileri ortaya çıkmakta ve geri kazanım verimlerinde azalmaya neden olmaktadır.

Elde edilen bulgular, yabancı iyonların varlığında her üç metal iyonu için de yüksek geri kazanım oranlarının elde edildiğini göstermektedir. Özellikle Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi yaygın pozitif iyonların yüksek derişimlerinde, Pd(II) iyonu için geri kazanım değerleri %98 ve üzerinde iken, Pb(II) ve Cd(II) iyonları için %80'in üzerinde olması, yöntemin bu iyonlara karşı yüksek seçicilik sergilediğini ortaya koymaktadır. Negatif iyonlardan NO_3^- , SO_4^{2-} ve NH_4^+ varlığı da geri kazanım verimini anlamlı düzeyde etkilememiştir. Bu koşullarda, Pb(II) iyonu için geri kazanım oranı %80 civarında kalırken, Pd(II) ve Cd(II) iyonları için kantitatif düzeyde geri kazanım sağlanmıştır. Tüm bu sonuçlar, yöntemin yüksek seçicilik özelliğine sahip olduğunu ve karmaşık matrislerde etkin biçimde uygulanabileceğini göstermektedir.

Tablo 11. Pb(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi (pH: 5.5, Pb(II) iyonu miktarı: 50.0 μg , adsorban miktarı: 12.5 mg, örnek hacmi: 10 mL, adsorpsiyon denge süresi 60 saniye, desorpsiyon denge süresi 150 saniye)

İyonlar	Eklendiği tuzu	Derişim (mg/L)	Geri Kazanım (%)
Na^+	NaNO_3	5000	77.0 ± 0.8
K^+	KNO_3	250	78.8 ± 3.8
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	250	80.7 ± 1.9
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	250	81.6 ± 2.5
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	250	83.0 ± 2.4
NO_3^-	NaNO_3	250	78.4 ± 3.4
NH_4^+	NH_4NO_3	250	83.4 ± 1.1
Fe(III), Cd(II), Co(II), Mn(II), Cu(II)	*	20	91.4 ± 0.7

*Nitrat tuzları halinde eklenmiştir.

Tablo 12. Pd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi (pH: 5.6, Pd(II) iyonu miktarı: 25.0 µg, adsorban miktarı: 10.0 mg, örnek hacmi: 10 mL, adsorpsiyon denge süresi 70 dakika, desorpsiyon denge süresi 2 dakika)

İyonlar	Eklendiği tuzu	Derişim (mg/L)	Geri Kazanım (%)
Na ⁺	NaNO ₃	5000	103.0 ± 1.5
K ⁺	KNO ₃	250	98.8 ± 3.4
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	250	103.2 ± 1.9
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	250	101.8 ± 0.9
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	250	101.9 ± 2.1
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	250	99.8 ± 0.2
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	98.6 ± 1.7
Fe(III), Cd(II), Co(II), Mn(II), Cu(II)	*	20	97.1 ± 3.3

*Nitrat tuzları halinde eklenmiştir.

Tablo 13. Cd(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi (pH: 6.46, Cd(II) iyonu miktarı: 5.0 µg, adsorban miktarı: 12.5 mg, örnek hacmi: 10 mL, adsorpsiyon denge süresi 32 dakika, desorpsiyon denge süresi 1 dakika)

İyonlar	Eklendiği tuzu	Derişim (mg/L)	Geri Kazanım (%)
Na ⁺	NaNO ₃	1000	93.1 ± 1.6
K ⁺	KNO ₃	250	97.0 ± 1.7
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	75	88.1 ± 1.6
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	75	88.7 ± 1.9
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	250	94.9 ± 2.6
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	250	99.3 ± 0.4
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	95.5 ± 0.6
Co(II), Mn(II), Pb(II)	*	5	83.3 ± 1.2

*Nitrat tuzları halinde eklenmiştir.

3.7. Validasyon, Kinetik ve İzoterm Model Analizlerinin Sonuçları

3.7.1. Geliştirilen KFE Yöntemlerinin Analitik Performans Kriterleri

Pb(II) iyonlarının PA-Fe₃O₄ adsorbanı, Pd(II) iyonlarının ST-Fe₃O₄ adsorbanı ve Cd(II) iyonlarının EF-NiFe₂O₄ adsorbanı kullanılarak çevresel numunelerden ayrılması ve geri kazanılması amacıyla geliştirilen yöntemlerin optimizasyonu sonrasında analitik performans kriterlerin değerlendirilmesi yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini ortaya koymaktadır. Bu amaçla, yöntemin performansını değerlendirmek için geliştirilen yöntemlerin kesinliği, deneylerin optimum koşullarda on kez tekrarlanmasıyla elde edilen

bağıl standart sapma (BSS) değerleriyle; doğruluğu ise gerçek numune ortamına analit ekleme/geri kazanma yapılarak gerçekleştirilen deneylerle belirlenmiştir. GS, 10 adet tanık çözelti ölçümünden elde edilen standart sapmanın üç katının zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle hesaplanırken, TS ise standart sapmanın dokuz katının zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle belirlenmiştir. ZF ise kullanılan optimum numune hacminin, elde edilen desorpsiyon çözeltisi hacmine oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemlere ait BSS, TS, GS ve ZF değerleri Tablo 14-16'da sunulmuştur.

Tablo 14. Pb(II) iyonu tayini için PA-Fe₃O₄ ile geliştirilen KFE yönteminin analitik ölçütleri

Ölçütler	Pb(II)
GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.45
TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4.34
BSS (%)	4.34
ZF	80
Cihazın doğrusal aralığı (mg/L)	0.05–10.0
Yöntemin doğrusal aralığı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.62–125
Korelasyon Katsayısı	0.9999

Tablo 15. Pd(II) iyonu tayini için ST-Fe₃O₄ ile geliştirilen KFE yönteminin analitik ölçütleri

Ölçütler	Pd(II)
GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4.41
TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	13.23
BSS (%)	2.09
ZF	40
Cihazın doğrusal aralığı (mg L ⁻¹)	0.30–5.0
Yöntemin doğrusal aralığı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	7.5–125
Korelasyon Katsayısı	0.9999

Tablo 16. Cd(II) iyonu tayini için EF-NiFe₂O₄ ile geliştirilen KFE yönteminin analitik ölçütleri

Ölçütler	Cd(II)
GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.68
TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2.05
BSS (%)	1.59
ZF	40
Cihazın doğrusal aralığı (mg/L)	0.05–2.0
Yöntemin doğrusal aralığı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.25-50
Korelasyon Katsayısı	0.9998

Önerilen yöntemlerin analitik performans kriterlerini diğer KFE prosedürleri ile kıyaslayabilmek adına Tablo 17’de literatür özeti sunulmuştur. Bakteriyel kökenli manyetik nanopartiküller kullanılarak geliştirilen KFE yöntemlerinin, diğer pek çok yönetime kıyasla daha düşük BSS ve GS’ye, ayrıca daha yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 17. Geliştirilen yöntemlerin diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Adsorbent	Metal iyonu	Analiz Metodu	ZF	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BSS (%)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
<i>Bacillus thuringiensis israelensis</i> yüklenmiş Chromosorb 101	Pb(II) Cd(II)	FAAS	31 31	2.85 0.37	2.7 2.5	7.50 8.90	Mendil vd., 2008
<i>Coliform Bacteria</i> yüklenmiş TiO ₂	Pb(II)	FAAS	1300	0.90	3.6	-	Bakircioglu vd., 2011
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i> yüklenmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüp	Pb(II) Cd(II)	FAAS	50	2.60 0.24	1.0-9.0	6.07 6.18	Tuzen vd., 2008
<i>Geobacillus stearothermophilus DSMZ 22</i> yüklenmiş Silika Jel	Pb(II)	ICP-OES	10	4.48	-	-	Güven vd., 2011
<i>Escherichia coli</i> yüklenmiş manyetik iletken karbon siyahı (Vulcan XC-72)	Cd(II)	ICP-OES	100	0.6	1.88	90.3	Majid vd., 2025
<i>Bacillus subtilis</i> yüklenmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüp	Pb(II)	ICP-OES	80	0.029	2.96	51.34	Ozdemir vd., 2023
<i>Anoxybacillus gonensis</i> yüklenmiş Diaion HP-2MG	Pb(II) Cd(II)	FAAS	50	2.0 0.2	8.7 2.6	8.43 7.26	Duran vd., 2009
Kimyasal olarak modifiye edilmiş pirinç kabuğu	Pd(II)	FAAS	200	0.13	2.6	198.2	Nabieh vd., 2021
Ceviz kabuğu emdirilmiş Fe ₃ O ₄	Cd(II)	FASS	40	0.69	40	1.43	Khan vd., 2021
<i>Aspergillus sp.</i> yüklenmiş Selüloz reçinesi Cellex-T	Pd(II)	ETAAS	-	0.012	<5	1.24	Woińska & Godlewska- Zylkiewicz, 2011
<i>C.vulgaris</i> yüklenmiş Silika Jel	Pd(II)	ETAAS	2.6	0.8	<3	6.7	Godlewska- Zylkiewicz , 2003
Manyetik grafen oksit@SiO ₂ @PPy-PTh	Pd(II)	FAAS	112	0.5	4.7	45	Jalilian vd., 2017
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i> yüklenmiş Fe ₃ O ₄	Pb(II)	FAAS	80	1.45	4.34	21.4	Bu çalışma
<i>Salmonella Typhimurium</i> yüklenmiş Fe ₃ O ₄	Pd(II)	FAAS	40	4.41	2.1	44.5	
<i>Enterococcus faecalis</i> yüklenmiş NiFe ₂ O ₄	Cd(II)	FAAS	40	0.68	1.6	19.0	

Geliştirilen KFE yönteminin doğruluğunu test etmek için su numunelerine (Tablo 18-20), çeşitli gıda numunelerine, maden bölgesinden alınan toprak numunesi ve asit maden drenaj numunesine (AMD) (Tablo 21) analit ekleme/geri kazanma çalışmaları

gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde, farklı derişimlerdeki metal iyonları 50 mL hacmindeki sıvı numunelere ve 0.750 g katı numunelerin çözünürleştirilmesiyle elde edilen çözeltilere eklenmiş ve deneyler optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir (Tablo 21).

Tablo 18. PA-Fe₃O₄ ile Pb(II) iyonlarının KFE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları (pH:5.5, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 2.5 mL)

	Eklenen (µg)	Deniz suyu (Karadeniz)		Dere suyu (Değirmendere)	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
	0	TSA*	–	TSA*	–
Pb(II)	25	21.1 ± 0.5	84.4	22.0 ± 1.15	88.0
	50	40.1 ± 0.3	80.2	41.3 ± 0.94	82.6

*TSA: Tayin sınırının altında

Tablo 19. ST-Fe₃O₄ ile Pd(II) iyonlarının KFE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları (pH:5.6, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 10 mL)

	Eklenen (µg)	Deniz suyu (Karadeniz)		Dere suyu (Harşit Deresi)	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
	0	TSA*	–	TSA*	–
Pd(II)	24	24.3 ± 0.5	101.2	23.3 ± 0.3	97.1
	48	43.4 ± 0.6	90.4	43.7 ± 0.2	91.0

*TSA: Tayin sınırının altında

Tablo 20. EF-NiFe₂O₄ ile Cd(II) iyonlarının KFE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları (pH:5.6, numune hacmi: 50 mL, son hacim: 10 mL)

	Eklenen (µg)	OSB** (Gümüşhane)		Dere suyu (Harşit Deresi)	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
	0	TSA*	–	TSA*	–
Cd(II)	10	9.42 ± 0.13	94.2	9.52 ± 0.12	95.2
	20	18.2 ± 0.4	91.0	17.9 ± 0.8	89.5

*TSA: Tayin sınırının altında

**OSB: Organize Sanayi Bölgesi

Tablo 21. Geliştirilen KFE yöntemlerinin doğruluk testi için katı numune matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları (Katı numune miktarı: 0.750 g, son hacim: Pb(II) için 2.5 mL, Pd(II) ve Cd(II) için 5.0 mL)

	Eklenen (μg)	Pul Biber		Nane	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Pb(II)	0	TSA*	—	TSA*	—
	6	5.07 ± 0.30	84.5	5.11 ± 0.28	85.2
	12	10.4 ± 0.2	86.7	10.5 ± 0.3	87.5
	Eklenen (μg)	Toprak		Asit Maden Drenajı	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Pd(II)	0	1.80 ± 0.02	—	0.51 ± 0.01	—
	25	25.2 ± 0.6	93.6	23.2 ± 0.8	90.8
	50	50.6 ± 0.9	97.6	45.8 ± 1.1	90.6
	Eklenen (μg)	Maydanoz		Lahana	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Cd(II)	0	TSA*	—	TSA*	—
	10	10.2 ± 0.2	102.0	9.14 ± 0.17	90.8
	20	18.7 ± 0.3	93.5	17.5 ± 0.2	87.5

*TSA: Tayin Sınırının Altında

Hem katı hem de sıvı numuneler için sonuçlar değerlendirildiğinde, eklenen ve geri kazanılan analit miktarlarının kabul edilebilir seviyelerde uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, geliştirilen KFE yöntemlerinde Pb(II) ve Cd(II) iyonları için su ve gıda numunelerinde, Pd(II) iyonları için su, toprak ve AMD için analit iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabileceğini göstermiştir.

Yöntemin doğruluğu test edildikten sonra geliştirilen KFE yöntemleri gerçek örneklere uygulanmıştır ve sonuçlar Tablo 22 ve 23'te verilmiştir.

Tablo 22. Gerçek numune matriksinde PA-Fe₃O₄ ile Pb(II), ST-Fe₃O₄ ile Pd(II) ve EF-NiFe₂O₄ ile Cd(II) tayini (N:3, Su numuneleri hacmi: 200 mL, son hacim: Pb(II) için 2.5 mL, Pd(II) ve Cd(II) için 5.0 mL)

	Pb(II) Derişimi ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pd(II) Derişimi ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd(II) Derişimi ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Dere suyu	5.30 $\pm$ 0.02	TSA*	TSA
Deniz suyu	5.29 $\pm$ 0.02	TSA	–
OSB	–	–	TSA

*TSA: Tayin Sınırının Altında

Tablo 23. Gerçek numune matriksinde PA-Fe₃O₄ ile Pb(II), ST-Fe₃O₄ ile Pd(II) ve EF-NiFe₂O₄ ile Cd(II) tayini (N:3, Katı numune miktarı: 0.750 g, Pb(II) için son hacim: 2.5 mL, Pd(II) ve Cd(II) için 5 mL)

	Pb(II) Derişimi ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pd(II) Derişimi ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd(II) Derişimi ($\mu\text{g g}^{-1}$)
AMD	–	0.68	–
Toprak	–	2.40	–
Maydanoz	–	–	TSA
Lahana	–	–	TSA
Pul Biber	TSA	–	–
Nane	TSA	–	–

– : Deneme yapılmadı

3.7.2. Yalın MNp'lerin ve Bakteriyel Esaslı Adsorbanların Adsorpsiyon Kapasite Tayinleri

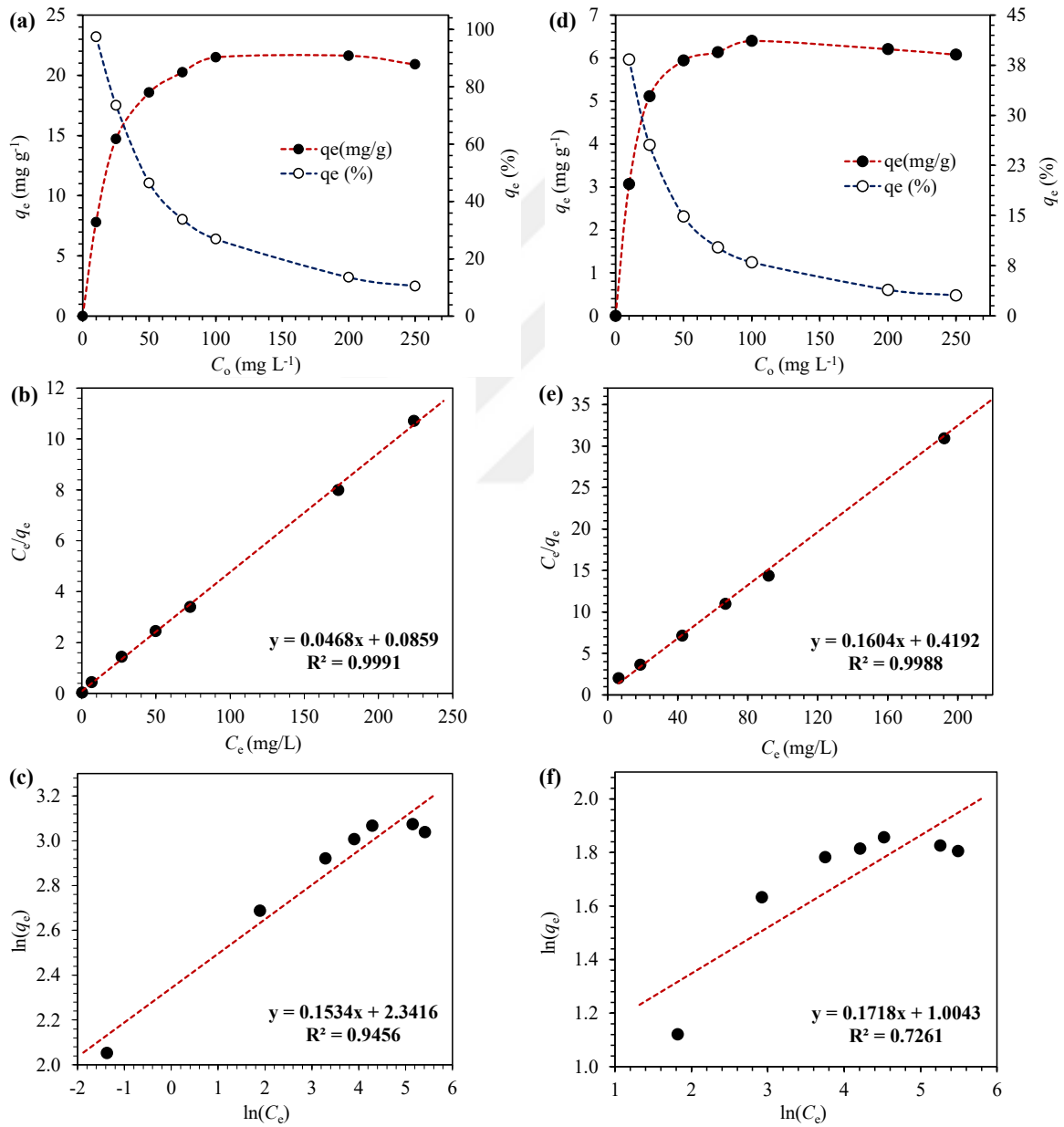
Yalın manyetik nanopartiküllerin ve bakteri yüklenmiş manyetik nanopartiküllerin adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) hesaplanması için çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonları derişimleri (C_e) ile adsorbanların üzerinde adsorplanan metal iyonları miktarları (q_e) arasındaki ilişkiden faydalanarak Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmıştır.

Pb(II) iyonlarının hem Fe₃O₄ hem de PA-Fe₃O₄ adsorbanı üzerine adsorpsiyonu için 10–250 mg/L başlangıç derişim aralığında pH değerleri 5.47'ye ayarlanan 10 mL hacimli bir seri Pb(II) çözeltisi 1.25 g/L Fe₃O₄ ve PA-Fe₃O₄ içeren santrifüj tüplerine ayrı ayrı ilave edilmiştir ve sistem dengeye ulaşınca kadar çalkalama işlemi yapılmıştır. Daha sonra adsorbanlar santrifüj yardımı ile ayrılarak çözeltide adsorplanmadan kalan Pb(II) derişimleri FAAS ile tayin edilmiştir.

Cd(II) iyonlarının hem NiFe₂O₄ hem de EF-NiFe₂O₄ adsorbanı üzerine adsorpsiyonu için 5–100 mg/L başlangıç derişim aralığında pH değerleri 6.46'ya ayarlanan 10 mL hacimli

bir seri Cd(II) çözeltisi 1.25 g/L NiFe₂O₄ ve EF-NiFe₂O₄ içeren santrifüj tüplerine ayrı ayrı ilave edilmiştir ve sistem dengeye ulaşınca kadar tüm tüplere çalkalama işlemi uygulanmıştır. Daha sonra adsorbanlar santrifüj yardımı ile ayrılarak çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) derişimleri FAAS ile tayin edilmiştir.

Hem Fe₃O₄ hem de ST-Fe₃O₄ adsorbanının maksimum Pd(II) adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için yüksek derişimde Pd(II) iyonları (2000 µg) ile adsorbanların optimum sürede teması sağlanmış ve kapasite Eşitlik 8'e göre hesaplanmıştır.

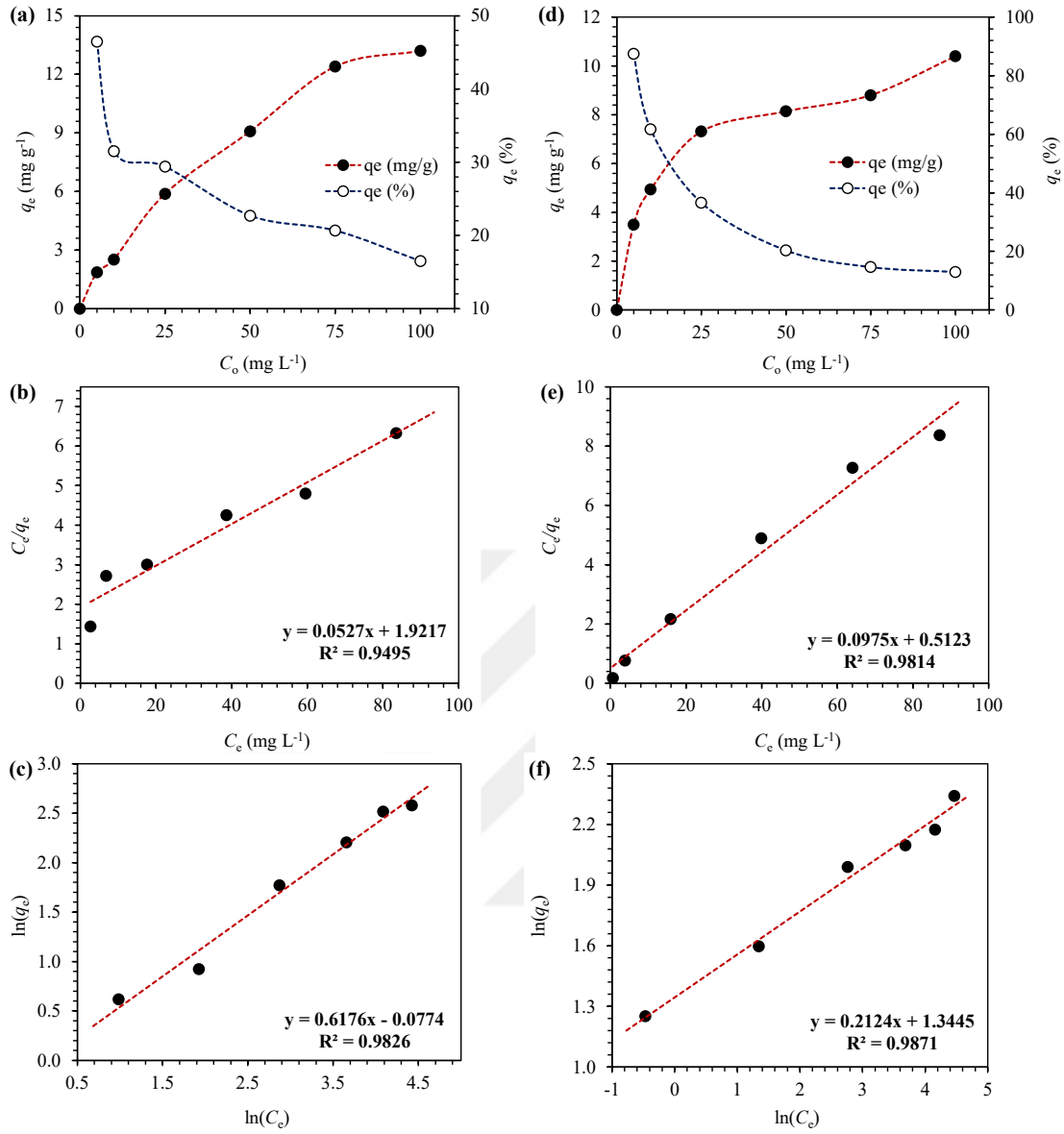


Şekil 44. Pb(II) adsorpsiyonuna ait izoterm modelleri için çizilen grafikler: PA-Fe₃O₄'e ait a) C_0 - q_e grafiği, b) doğrusal Langmuir izotermi, c) doğrusal Freundlich izotermi; Fe₃O₄'e ait d) C_0 - q_e grafiği, e) doğrusal Langmuir izotermi, f) doğrusal Freundlich izotermi

Langmuir izoterm modeline göre adsorban yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgeleri eş enerjili olup homojen bir yapıya sahiptir. Adsorplanan kirletici türler kendi aralarında etkileşime girmeden tek tabaka oluşturacak şekilde yüzeye tutunurlar (Langmuir, 1918). Langmuir izoterminin doğrusal şekli Eşitlik 10 ile verilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\text{maks}}} + \frac{1}{bq_{\text{maks}}} \quad (10)$$

Eşitlikte 10'da q_e ; gram adsorban başına adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g), q_{maks} ; adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_e ; denge durumunda çözeltide kalan metal iyonu miktarı (mg/L), b ; adsorpsiyon entalpisini ifade eden sabittir (L/mg). C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği çizilerek grafiğin eğim ve kesim noktasından da sırasıyla q_{maks} ve b değerleri hesaplanabilmektedir.



Şekil 45. Cd(II) adsorpsiyonuna ait izoterm modelleri için çizilen grafikler: EF-NiFe₂O₄'a ait a) C_e - q_e grafiği, b) doğrusal Langmuir izotermi, c) doğrusal Freundlich izotermi ; NiFe₂O₄'e ait d) C_e - q_e grafiği, e) doğrusal Langmuir izotermi, f) doğrusal Freundlich izotermi

Freundlich izoterm modeline göre, farklı enerji bölgelerine sahip olan adsorban yüzeyi heterojen bir yapıdadır (Freundlich, 1906). Freundlich izoterm modelinin doğrusal şekli Eşitlik 11 ile ifade edilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} C_e \quad (11)$$

Eşitlikte 11' da K_f (mg/g); adsorpsiyon kapasitesini ve n ; adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden sabitlerdir. $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiği çizilerek K_f ve n 'in sayısal değerleri elde edilmektedir. Bu grafiğin eğiminden ve ordinatı kesim noktasından sırasıyla n ve K_f sabitleri bulunur. Freundlich izoterm modelinden elde edilen n sabitinin 1–10 aralığında olması, çalışılan şartlarda adsorpsiyon işleminin uygunluğunu ifade eder.

Langmuir ve Freundlich sabitleri ilgili eşitlikler kullanılarak sırasıyla $C_e/q_e - C_e$ ve $\ln q_e - \ln C_e$ grafikleri (Şekil 44 ve 45) çizilerek elde edilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu, grafiklerden elde edilen korelasyon katsayıları üzerinden karşılaştırılarak belirlenmiştir.

Pb(II) iyonlarının hem PA-Fe₃O₄ hem de Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonu için izoterm verileri incelendiğinde (Tablo 24), her iki adsorban için Langmuir izoterm modelinden elde edilen korelasyon katsayılarının (R^2) daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle Pb(II) adsorpsiyonunun homojen yapıya sahip Fe₃O₄ ve PA-Fe₃O₄ yüzeyinde tek tabakalı olarak gerçekleştiği söylenebilir. Langmuir izoterm modeli kullanılarak Fe₃O₄ ve PA-Fe₃O₄'ün maksimum Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 5.96 mg/g ve 21.41 mg/g olarak hesaplanmıştır. Buna göre *Pseudomonas aeruginosa* yüklenmiş Fe₃O₄'ün kapasitesinin bakteri ile 3.5 kat artırılmış olduğu görülmektedir. *Pseudomonas aeruginosa*'nın hücre duvarındaki fonksiyonel gruplar, Fe₃O₄ yüzeyine entegre edildiğinden Pb(II) iyonlarına karşı hem seçicilik hem kapasite artışı sağlamaktadır. Bu sayede yalın Fe₃O₄ MNp'lere kıyasla çok daha etkili bir adsorban elde edilmiştir. Rajput vd. (2016) yapmış oldukları yalın Fe₃O₄ ile sulu ortamdan Pb(II) giderimi çalışmasından elde edilen veriler Langmuir izoterm modeline uyum sağlamış olup, 45°C'de Langmuir adsorpsiyon kapasitesini 53 mg/g olarak bulmuşlardır. Lin & Lai (2006), inaktif *Pseudomonas aeruginosa* PU21 bakterisini çapraz bağlı kitosan üzerine yükleyerek elde ettikleri adsorban ile Pb(II) adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir ve 313 K (40 °C)'de adsorpsiyon kapasitesini 0.503 mg/g olduğunu rapor etmişlerdir. Stoian vd. (2021), atıksudan Pb(II) iyonlarının yalın Fe₃O₄ ile giderimine yönelik çalışmalarında elde ettikleri verileri Langmuir izoterm modeline uygulamış ve sonuçların bu modele uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Chang vd. (1997) pH 5.5'te inaktif *Pseudomonas aeruginosa* PU21 bakterisi ile yürüttükleri Pb(II) adsorpsiyon çalışmalarında maksimum adsorpsiyon kapasitesini 70 mg/g olarak rapor etmişlerdir. Li vd. (2017), *Pseudomonas aeruginosa* I3 suşundan elde edilen biyoadsorban ile Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemiş ve 15 °C'de, pH 5.0 koşullarında, 0.5 g/L adsorban miktarı ile 120 dakikalık denge süresinde adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğunu,

maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ise 42.37 mg/g olduğunu rapor etmişlerdir. Çalışmalar arasındaki farklılıklar; adsorpsiyon koşullarının değişmesi, bakterilerin farklı besi ortamlarında yetiştirilmesi, otoklavlama sırasında metal bağlama bölgelerinin kaybedilebilmesi ve Fe_3O_4 sentez yöntemlerindeki küçük farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak, mevcut çalışmada *Pseudomonas aeruginosa* ile yüklenmiş Fe_3O_4 kullanılarak elde edilen adsorbanın, pH 5.5 koşullarında Pb(II) iyonları için yüksek adsorpsiyon performansı sergilediği ortaya konulmuştur.

Cd(II) iyonlarının hem NiFe_2O_4 hem de EF- NiFe_2O_4 üzerine adsorpsiyonu için izoterm verileri incelendiğinde (Tablo 24), EF- NiFe_2O_4 için Freundlich izoterm modelinden elde edilen R^2 değerinin Langmuir izoterm modelinden elde edilen R^2 değerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, EF- NiFe_2O_4 yüzeyinin heterojen yapılı olması ile ilişkilendirilebilir. Buna rağmen NiFe_2O_4 için hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelinden elde edilen R^2 değerlerinin yeterince yüksek olması NiFe_2O_4 yüzeyinin hem homojen hem de heterojen bölgelere sahip olduğuna işaret etmektedir. *Enterococcus faecalis* ile modifikasyon, NiFe_2O_4 'ün yüzey özelliklerini değiştirerek yüzey heterojenliğini artırmış ve bu nedenle Freundlich modeline uyum güçlenmiştir. Langmuir izoterm modeli kullanılarak NiFe_2O_4 ve EF- NiFe_2O_4 'ün maksimum Cd(II) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 10.2 mg/g ve 19.0 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bakteri ile yükleme sonucunda NiFe_2O_4 'ün adsorpsiyon kapasitesindeki belirgin artış, EF modifikasyonunun adsorbanın aktif bölge sayısını ve yüzey fonksiyonel gruplarını artırarak Cd(II) iyonlarının yüzeye bağlanmasını kolaylaştırdığı şeklinde açıklanabilir.

Geliştirilen adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri literatürde rapor edilen adsorbanlarla karşılaştırılmış olup, elde edilen kapasite değerlerinin Tablo 17'de verilen birçok adsorbana kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Tablo 24. Adsorpsiyon izoterm parametreleri

Pb(II)		
Langmuir izoterm modeli	PA-Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
q_{maks} (mg/g)	21.37	6.24
b (L/mg)	0.545	0.383
R^2	0.9991	0.9988
Freundlich izoterm modeli	PA-Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
K_f (mg/g)	10.40	2.73
n	6.52	5.82
R^2	0.9456	0.7261
Cd(II)		
Langmuir izoterm modeli	EF-NiFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄
q_{maks} (mg/g)	19.0	10.26
b (L/mg)	0.027	0.190
R^2	0.9495	0.9814
Freundlich izoterm modeli	EF-NiFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄
K_f (mg/g)	0.93	3.84
n	1.62	4.71
R^2	0.9826	0.9871
Pd(II)		
Deneyisel Kapasite (mg/g)	ST-Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
	44.48	31.68

ST-Fe₃O₄ ve Fe₃O₄'ün Pd(II) adsorpsiyon kapasitesi ise metalin yüksek derişiminin adsorbanlara yüklenmesi ile elde edilmiş olup, sırasıyla 44.48 mg/g ve 31.68 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, *Salmonella Typhimurium* modifikasyonunun Fe₃O₄ adsorbanının yüzey özelliklerini iyileştirerek Pd(II) iyonlarının yüzeye bağlanma kapasitesini artırdığını göstermektedir.

3.7.3. Kinetik Model Uygulamaları

Pb(II) iyonlarının PA-Fe₃O₄ adsorbanı üzerine adsorpsiyonu çok hızlı gerçekleştiğinden denge süresi çalışmasından elde edilen verilere kinetik model uygulanamamıştır. Mevcut çalışmada kinetik model uygulaması için Pd(II) iyonlarının ST-Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonu tercih edilmiştir.

Pd(II) iyonlarının ST-Fe₃O₄ üzerindeki adsorpsiyon kinetiğini değerlendirmek amacıyla, denge deneylerinden elde edilen veriler yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellere uygulanmıştır.

Adsorpsiyon sürecinin dengeye ulaşmadan önceki aşamalarını tanımlamak amacıyla kullanılan yalancı birinci dereceden kinetik modele ait doğrusal hız denklemi Eşitlik 12’de verilmiştir (Lagergren, 1898).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (12)$$

Eşitlikte q_e (mg/g), denge durumunda adsorplanan Pd(II) miktarını; q_t (mg/g) ise herhangi bir t anında ST-Fe₃O₄ üzerinde adsorplanan Pd(II) miktarını ifade eder. k_1 (min⁻¹), birinci dereceden kinetik modele ait hız sabitidir. Eşitlik 12 kullanılarak $\ln(q_e - q_t)$ ’ye karşı t grafiği çizilir ve bu grafiğin eğiminden k_1 ve kesim noktasından q_e değerleri belirlenebilir.

Bu modelde temel varsayım adsorpsiyon hızının boş yüzeylerin sayısı ile orantılı olmasıdır. Boş yüzeyler, adsorban yüzeyinde henüz herhangi bir iyon veya molekül tarafından işgal edilmemiş, yani adsorpsiyona açık bölgelerdir. Başlangıçta yüzeyin çoğu boş olduğu için adsorpsiyon hızı yüksektir. Zamanla bu bölgeler doldukça boş yüzey sayısı azalır, dolayısıyla adsorpsiyon hızı düşer (Formül 12’de $q_e - q_t$ farkı). Adsorban üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif noktalar bulunmaktadır ve bu noktalar, metal iyonlarının tutunabileceği yüzey bölgeleridir. Bu bölgeler kimyasal olarak aktif olabildiği gibi (örneğin -OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplar) fiziksel de olabilmektedir (örneğin gözenek içindeki bir yüzey, Van der Waals kuvvetleriyle çekim sağlayan bir bölge) (Plazinski vd., 2009). Ancak bu model fiziksel adsorpsiyon (Van der Waals etkileşimleri gibi) süreçlerini daha iyi tanımlamaktadır. Genellikle başlangıçtaki hızlı adsorpsiyon evresine uygundur ve tahmin edilen q_e değeri deneysel q_e ’ye uymazsa model geçerli sayılmaz.

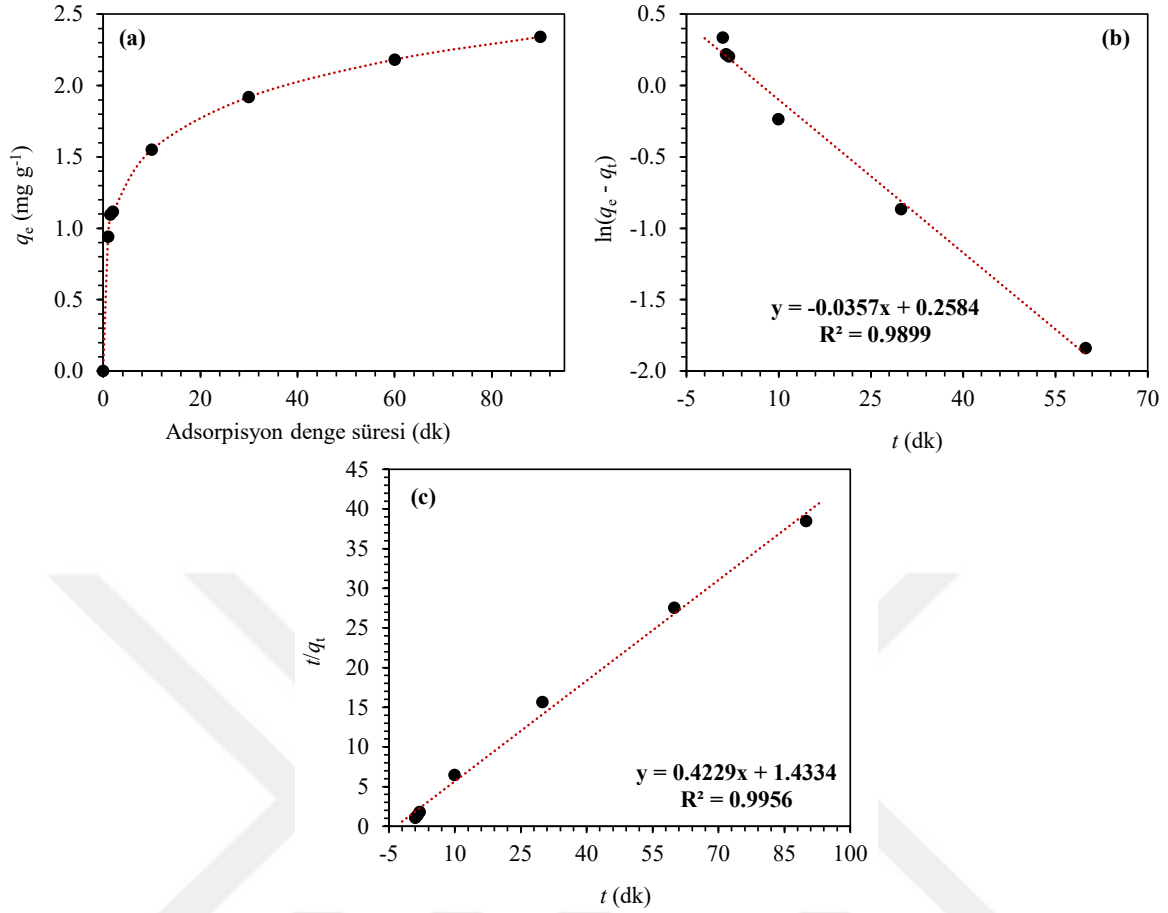
Adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesinde kimyasal etkileşimlerin baskın olduğunu varsayan ikinci dereceden kinetik modelin doğrusal formu, Eşitlik 13 ile verilmektedir (Ho ve McKay, 1998).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

Bu modelde k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) ikinci dereceden kinetik modele ait hız sabitidir. t/q_t ’nin t ’ye karşı çizilen grafiğin eğimi $1/q_e$, ordinatı kestiği nokta ise $1/(k_2 \cdot q_e^2)$ olarak ifade edilir.

Yalancı birinci mertebeden kinetik modelin aksine ikinci mertebeden kinetik modelde adsorpsiyon hızı, aktif bölgelerdeki doluluk oranının karesiyle orantılıdır (Formül 13). Bu da gösteriyorki bu model dolu yüzeylerle ilgilenmektedir. Adsorpsiyon hızı, adsorplanmış miktarın karesiyle (q_e^2) ilişkili olduğundan birinci mertebeden kinetik modelin aksine adsorpsiyon artık sadece “boş yer” bulmakla ilgili değildir, aynı zamanda yüzeye zaten tutunmuş moleküllerle de ilgilidir. Başka bir ifade ile, adsorplanmış türler (iyonlar veya moleküller), yüzeyde kimyasal bağlar oluştururken yüzeydeki mevcut türlerle etkileşir, yeniden düzenlenir veya kompleksleşir. Formüldeki kare terimi, yüzeydeki doluluk derecesinin önemli olduğunu gösterir. Bu model, kimyasal adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi açıklar.

Birinci ve ikinci dereceden kinetik modellere ait parametreler, sırasıyla $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizildiği grafik (Şekil 48(a)) ve t/q_t 'nin t 'ye karşı çizildiği grafik (Şekil 48(b)) üzerinden hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 25'te sunulmuştur. Birinci dereceden kinetik modelden elde edilen korelasyon katsayısının 0.9899 gibi yüksek bir değere sahip olmasına rağmen, hesaplanan q_e değerinin (1.29 mg/g) deneysel değerle (2.34 mg/g) uyuşmadığı görülmüştür. Buna karşın, ikinci dereceden kinetik model için oldukça yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 = 0.9956$) elde edilmiş ve teorik q_e değeri (2.36 mg/g), deneysel değere önemli oranda yakın hesaplanmıştır. Bu bulgular doğrultusunda, Pd(II) iyonlarının ST-Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyon kinetiğinin açıklanmasında ikinci dereceden kinetik modelin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.



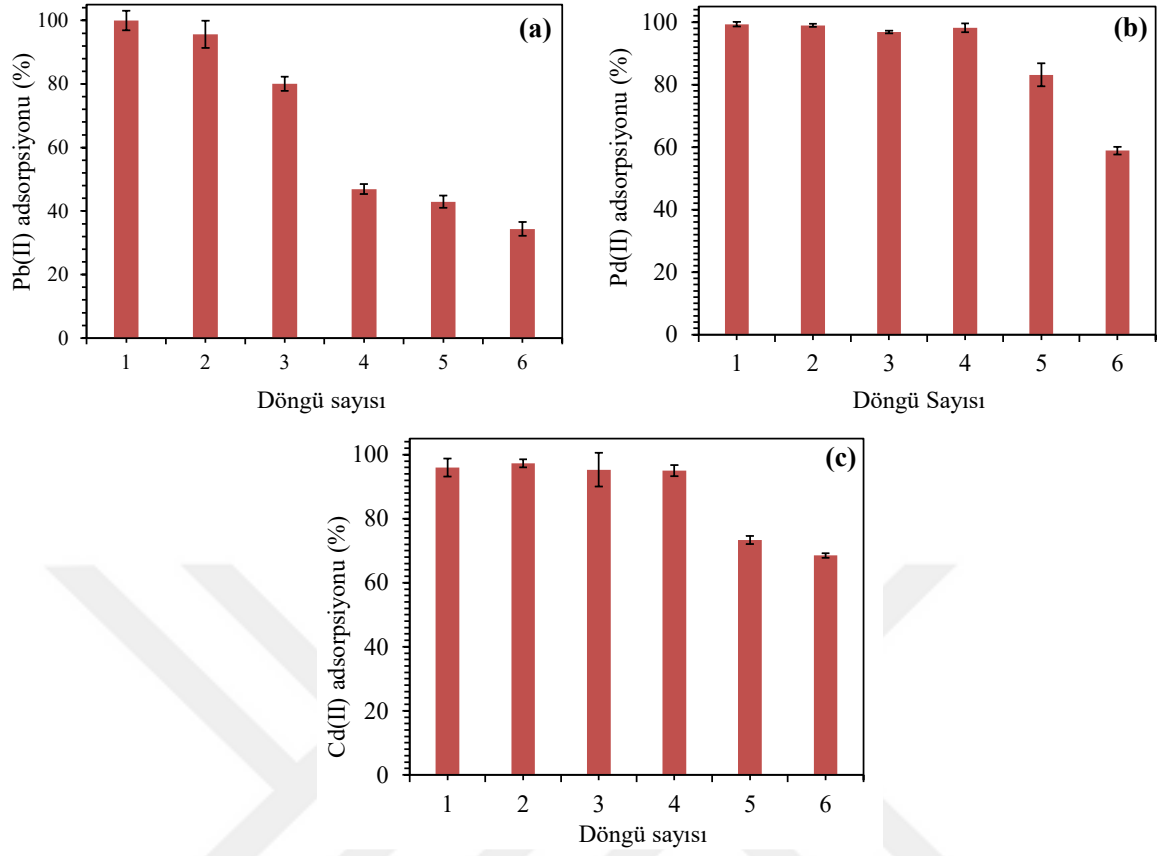
Şekil 46. ST-Fe₃O₄ üzerine Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği: a) Adsorpsiyonun zamana bağımlı olarak değişimi; $q_e - t$ grafiği, b) Yalancı birinci mertebeden kinetik model için doğrusal grafik, c) Yalancı ikinci mertebeden kinetik model için doğrusal grafik

Tablo 25. Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için parametre değerleri

q_e den (mg/g)	2.34
Birinci mertebeden kinetik model	
k_1 (min ⁻¹)	-0.036
q_e hes (mg/g)	1.29
R^2	0.9899
İkinci mertebeden kinetik model	
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.125
q_e hes (mg/g)	2.36
R^2	0.9956

3.8. Rejenerasyonsuz Tekrar Kullanılabilirlik

Rejenerasyonsuz tekrar kullanılabilirlik, adsorbana kimyasal ya da termal bir işlem yapılmadan üst üste metal yükleme yapılarak adsorbanın verimliliğini ortaya koymak için önemli bir parametredir. Adsorbanın birden fazla kullanım döngüsünde belirgin bir kapasite kaybı göstermeksizin metal iyonlarını uzaklaştırabildiğinin göstergesidir. Tez kapsamında ortaya konulan bakteriyel esaslı manyetik biyoadsorbanların ağır metalleri tutma kapasiteleri çalışılmış olup adsorbanların yüzeylerine tutunan metal iyonlarının uzaklaştırılmadan tekrar tekrar kullanılabilirlikleri de araştırılmıştır. Bu amaçla, optimum pH'a ayarlanmış 50µg Pb(II) iyonu, 2.5 µg Pd(II) iyonu ve 0.5 µg Cd(II) iyonu, optimum miktarda tartılan söz konusu adsorbanlara, ilave edilerek çalkalama süresi sonunda adsorban adsorbattan ayrılmış ve ardından tekrar adsorban üzerine aynı miktardaki metal iyonları yükleme yapılmıştır. Şekil 47'de görüldüğü üzere PA-Fe₃O₄ 6. döngüde %40 seviyelerinde, ST-Fe₃O₄ 6. döngüde %60 seviyelerinde ve EF-NiFe₂O₄ 6. döngüde %70 seviyelerinde metal iyonlarını adsorplayabilmiştir. Yapılan çalışma sonuçlarına göre farklı bakteriyel kökenli adsorbanların çoklu kullanım döngülerinde birlikte her kullanım döngüsünde aktif bağlanma bölgelerinin kısmen doygunluğa ulaşması ve yüzeyde kalıcı iyonların birikmesi nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde kademeli bir azalma gözlenirse bile metal iyonlarını belirli oranlarda tutmaya devam ettikleri ortaya koyulmuştur. Özellikle EF-NiFe₂O₄'ün, altıncı döngü sonunda dahi diğer adsorbanlara kıyasla daha yüksek adsorpsiyon etkinliği sergilemesi, bu adsorbanın tekrar kullanılabilirlik açısından daha avantajlı olduğunu ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, sentezlenen bakteriyel kökenli manyetik nanopartiküllerin çerçevesinde metal iyonlarını rejenerasyon gerektirmeden adsorplayabilme kapasitesi olduğu ortaya koyulmuştur.



Şekil 47. a) PA-Fe₃O₄ üzerinde Pb(II) adsorpsiyonu için rejenerasyonsuz tekrar kullanım çalışması, b) ST-Fe₃O₄ üzerinde Pd(II) adsorpsiyonu için rejenerasyonsuz tekrar kullanım çalışması, c) EF-NiFe₂O₄ üzerinde Cd(II) adsorpsiyonu için rejenerasyonuz tekrar kullanım çalışması

4. SONUÇLAR

Ağır metallerin toksik özellik göstermeleri ve değerli metallerin sınırlı doğal rezervleri olmasından ötürü çevresel örneklerde derişimlerinin izlenmeleri açısından tayin edilmeleri gerekli kılınmaktadır. Ancak, karmaşık matrislerde eser düzeyde bulunmaları ve enstrümantal cihazların tayin sınırlarının yüksek olması ve girişimci türlerin sinyal bozucu etkileri nedeniyle bu metallerin yüksek doğruluk ve kesinlikle tespit edilebilmesi için ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin kullanılması önemli hale gelmiştir. Bu yöntemler arasında katı faz ekstraksiyonu (KFE), uygulama kolaylığı ve ikincil kirletici oluşumunu en aza indirmesi nedeniyle tercih edilmiştir. Bu çalışmada, KFE yöntemi kullanılarak Pb(II), Cd(II) iyonlarının su ve gıda örneklerinden ve Pd(II) iyonlarının toprak, asit maden drenajından ayrılması ve zenginleştirilmesine yönelik yeni bir yöntem geliştirilmiştir.

KFE uygulamalarında en kritik adım, analit ile etkin biçimde etkileşime girebilecek adsorbanın seçimidir. Ticari adsorbanların yüksek maliyetleri, yeşil kimya yaklaşımı doğrultusunda çevre dostu çözümler arayışı, alternatif adsorbanların araştırılmasını gerekli kılmıştır. Bu kapsamda, hücre duvarlarında ağır metallerle bağ yapabilen çeşitli fonksiyonel gruplar içermeleri nedeniyle inaktif ya da ölü bakterilerin potansiyel biyoadsorban olarak kullanılabilirliği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bununla birlikte, bakterilerin düşük mekanik dayanımı ve sulu ortamdan ayrılmalarındaki güçlükler nedeniyle bu biyoadsorbanların katı destekler üzerine immobilize edilmesi önerilmiştir.

Bu tez çalışmada *Pseudomonas aeruginosa* (PA), *Salmonella Typhimurium* (ST) ve *Enterococcus faecalis* (EF) bakterileri, birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen Fe₃O₄ ve NiFe₂O₄ manyetik nanopartikülleri yüzeyine yüklenerek adsorbanlar elde edilmiştir. Pb(II) iyonun PA-Fe₃O₄ ile, Pd(II) iyonun ST-Fe₃O₄ ile, Cd(II) iyonun EF-NiFe₂O₄ ile çevresel numunelerden ayrılması ve zenginleştirilmesinde literatürde adsorban olarak ilk defa kullanılmışlardır. Elde edilen adsorbanlar farklı karakterizasyon teknikleri ile incelenmiş ve KFE yönteminde kullanılabilirlikleri değerlendirilmiştir.

Sentezlenen manyetik nanopartiküllerin BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri bakteri yüklenmiş manyetik nanopartiküllere kıyaslandığında, yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin düştüğü görülmektedir. Burada da bakteri hücre duvarındaki fonksiyonel grupların MNp'lerin gözeneklerine yerleştiği sonucuna varılmıştır. Yalın bakteri, yalın MNp

ve bakteri yüklenmiş MNp'lerin FTIR spektrumlarındaki fonksiyonel grupların ve metal oksijen bağına ait bantların karşılaştırılmasıyla bu sonuç desteklenmiştir.

Çalışma kapsamında metal iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyon verimini etkileyen çeşitli deneysel faktörler ile yüzde geri kazanım sonuçları arasında kemometrik yöntemlerden dört faktörlü beş seviyeli MKT yardımı ile matematiksel modeller ortaya konulmuştur. MKT kullanılarak elde edilen matematiksel modelin istatistiksel analizleri ANOVA ile gerçekleştirilmiştir. Uygun modele karar verildikten sonra ilgili adsorbanlar ile metallerin geri kazanımına yönelik optimizasyon aşamasına geçilmiştir. MKT ile toplam 30 adet deneme gerçekleştirilerek faktörlerin eş zamanlı optimum noktalarına ulaşılmış olması hem zaman hem de kimyasal tüketimi açısından bu çalışmayı son derece avantajlı hale getirmiştir. Özellikle çözelti pH değeri, adsorban miktarı, adsorpsiyon/desorpsiyon denge süreleri, desorpsiyon çözeltisi derişimi gibi değişkenlerin hem tek başına hem ikili hem de karesel etkileri; ANOVA analizi, regresyon modeli katsayıları, yüzey yanıt grafikleri ile ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Tek değişkenli klasik optimizasyon yaklaşımlarının aksine, MKT yöntemi kullanılarak adsorban ile metal iyonlarının geri kazanımı arasındaki matematiksel ilişki daha kapsamlı bir şekilde ortaya konulmuştur. Bu sayede, yalnızca parametrelerin tek tek etkileri değil, aynı zamanda faktörler arasındaki etkileşimler de değerlendirilmiş ve optimum koşullara eş zamanlı olarak ulaşılmıştır. Böylelikle MKT, süreç optimizasyonunda daha güvenilir, sistematik ve verimli sonuçlar elde edilmesine olanak sağlamıştır. Kemometrik yöntemlerden YSA ile de matematiksel modellemeler yapılmış olup ağın öğrenmesi sonucu hiç görmediği deneysel koşulları yüksek tahminleme yeteneğine sahip olduğu gösterilmiştir.

Tez kapsamındaki adsorbanların ile Pb(II), Pd(II) ve Cd(II) iyonlarının tayinine yönelik geliştirilen yöntemlerin seçiciliği, yabancı iyonların varlığında yapılan deneyler ile değerlendirilmiş ve Pb(II) iyonu için %80 ve üzerinde, Pd(II) iyonu için kantitatif geri kazanımlar ve Cd(II) iyonlarının tayini için %90 ve üzeri geri kazanımlar elde edilmiştir. Optimum koşullarda belirlenen BSS, GS, TS ve ZF değerleri, literatürdeki benzer çalışmalar ile kıyaslandığında bu çalışmadaki bakteriyel kökenli MNp'lerin de benzer performans sergilediğini ortaya koyulmuştur. Yöntemin doğruluğu gerçek örnek ortamına ekleme/geri kazanım deneyleriyle teyit edilmiştir. Ayrıca gerçek örnek uygulamalarında; ST-Fe₃O₄ ile asit maden drenajından ve maden bölgesinden alınan toprak örneklerindeki Pd(II) iyonu tespit edilmiştir.

Bu tez kapsamında ölü bakterilerin manyetik nanopartiküller üzerine yüklenmesiyle hazırlanan adsorbanlar, KFE yöntemi aracılığıyla çevresel numunelerdeki eser düzeydeki ağır metallerin AAS ile tayininde başarıyla uygulandığı gösterilmiştir. Ayrıca, her üç adsorbandan da metal iyonlarının düşük derişimli HCl çözeltileri ile oldukça hızlı bir şekilde desorbe edilebilmesi dikkat çekici bir bulgudur.

Bunların yanı sıra, bakteri ile yüklenmiş MNp'lerin adsorpsiyon kapasiteleri yalnız manyetik adsorbanlarla karşılaştırıldığında, bakteri yüklenmesi sonucu kapasitenin artış göstermesi önemli bir avantaj olarak değerlendirilmektedir. Bakteriyel kökenli biyosorbentler temelde düşük yoğunluğa, zayıf mekanik dayanıklılığa ve sınırlı rijitliğe sahip küçük partiküllerden oluşmaktadır ve bu durumlar katı-sıvı faz ayrımı sorunları, olası biyokütle şişmesi, rejenerasyon/yeniden kullanım yetersizliği ve kolon modunda yüksek basınç düşüşü oluşumu gibi dezavantajlara neden olmaktadır. Fakat yüksek biyosorpsiyon kapasitesi, hızlı dengeye ulaşma, düşük işlem maliyeti gibi avantajlara sahip olmaları da adsorban olarak kullanımlarını düşündürmektedir. Literatürde bu dezavantajların önüne geçmek için bakterileri katı destek üzerine çeşitli kimyasal ya da fiziksel yolla immobilize edilmesi yönünde çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmanın diğer bir avantajı da kimyasal reaktif gerektirmeden katı destek üzerine bakterilerin distile su kullanılarak yüklenmesidir. Ayrıca immobilizasyon matriksi olarak katı destek seçimi son derece önemli bir durumdur. Daha önceki yapılan çalışmalarda silika jel, amberlit türü reçineler, çok duvarlı karbon materyaller kullanılmış ve adsorpsiyon kapasiteleri bu tezde hazırlanan bakteri yüklenmiş manyetik nanopartiküllere göre daha düşük kalmıştır. Katı destek madde olarak MNp seçilmesi ile adsorpsiyon kapasitesi açısından daha avantajlı bir durum elde edilmiştir. Literatürde canlı bakteri türleri ile inaktif ya da ölü bakteri türleri ile metal iyonları giderim çalışmaları kıyaslandığında kolay uygulanabilirliği, ek besin ihtiyacının bulunmaması, tersinir mekanizmaya dayalı olarak düşük işletim maliyeti sağlaması, kimyasal oksijen ihtiyacında artışa yol açmaması, desorpsiyon kolaylığı ve yüksek adsorpsiyon hızı gibi avantajlarıyla öne çıkan bir yöntemdir. Ayrıca canlı bakteri türlerinin toksik etkilerinden de kaçınılmış olunur.

Sonuç olarak, bu çalışma ile Pb(II), Pd(II) ve Cd(II) iyonlarının çevresel numunelerde FAAS ile analizlerinden önce KFE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için mevcut adsorbanlara alternatif olabilecek çevre dostu adsorban türleri literatüre kazandırılmıştır.

5. ÖNERİLER

Bu tez kapsamında geliştirilen yöntemler çeşitli gıda, su ve toprak numuneleri varlığında ağır metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde analitik açıdan kabul edilebilir sonuçlar ortaya koymuştur. Bununla birlikte, çalışmada kullanılan adsorbanların performansı, uygulama koşulları ve deneysel tasarım bazı yönleriyle daha da geliştirilmeye açıktır. Bu nedenle, elde edilen bulgular ışığında gelecekte yapılacak araştırmalara yol gösterecek öneriler aşağıda sunulmaya çalışılmıştır.

MNp üzerine bakteri yüklenmesi ile elde edilen adsorbanların çeşitlendirilmesi açısından doğada hali hazırda var olan bakterilerin taranması ve çeşitli MNp'lerin üzerine yüklenmesi ile farklı varyasyonlarda biyoadsorbanların elde edilerek metal tayinlerinde kullanımları değerlendirilerek literatüre katkı verilebilir.

Tez kapsamında bakterilerin manyetik nanopartiküller üzerine bakteri yükleme yapılması aşamasında bakteri:MNp oranları optimize edilerek adsorbanların kapasitesinin daha da artırılacağı ve buna bağlı olarak da tekrar kullanılabilme döngüsü sayısının da artırılacağı yönünde çalışma geliştirilebilir.

MKT öncesi, deneye katkı verdiği düşünülen çok sayıda faktörlerin (4, 8, 12, 16 gibi sayılı faktörlerin) önem ve etki derecesi hakkında hızlıca fikir sahibi olunup değerlendirildiği Plackett-Burman Tasarımı gibi tarama tasarımları kullanılabilir. Bununla birlikte, veri setinin küçük olması nedeniyle model belirsizlikleri ve genelleme sınırlamaları vardır. İleri çalışmalarda veri sayısının artırılması, çapraz doğrulama (k-fold CV) uygulanması ve farklı YSA mimarilerinin karşılaştırılması önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abdi, O., & Kazemi, M. (2015). A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(5), 1386-1399.
- Ahmad, A., Bhat, A. H., & Buang, A. (2018). Biosorption of transition metals by freely suspended and Ca-alginate immobilised with *Chlorella vulgaris*: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Cleaner Production*, 171, 1361-1375. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.252>
- Ahmad, A., Siddique, J. A., Laskar, M. A., Kumar, R., Mohd-Setapar, S. H., Khatoon, A., & Shiekh, R. A. (2015). New generation Amberlite XAD resin for the removal of metal ions: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 31, 104-123. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2014.12.008>
- Ahmad, M. F., Haydar, S., Bhatti, A. A., & Bari, A. J. (2014). Application of artificial neural network for the prediction of biosorption capacity of immobilized *Bacillus subtilis* for the removal of cadmium ions from aqueous solution. *Biochemical Engineering Journal*, 84, 83-90. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.01.004>
- Ali, N., Hassan Riead, M. M., Bilal, M., Yang, Y., Khan, A., Ali, F., Karim, S., Zhou, C., Wenjie, Y., Sher, F., & Iqbal, H. M. N. (2021). Adsorptive remediation of environmental pollutants using magnetic hybrid materials as platform adsorbents. *Chemosphere*, 284, 131279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131279>
- Al-Madhagi, H., Yazbik, V., Abdelwahed, W., & Alchab, L. (2023). Magnetite nanoparticle co-precipitation synthesis, characterization, and applications: Mini review. *BioNanoScience*, 13, 853-859. <https://doi.org/10.1007/s12668-023-01113-1>
- Anthemidis, A. N., Giakisikli, G., Xidia, S., & Miró, M. (2011). On-line sorptive preconcentration platform incorporating a readily exchangeable Oasis HLB extraction micro-cartridge for trace cadmium and lead determination by flow injection-flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 98(1), 66-71. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2010.11.007>
- Ardestani, F., Ghaemi, A., Safdari, J., & Hemmati, A. (2022). Mean drop behavior in the standard liquid-liquid extraction systems on an L-shaped pulsed sieve-plate column: Experiment and modeling. *RSC Advances*, 12(7), 4120-4134. <https://doi.org/10.1039/d1ra08723a>
- AOAC INTERNATIONAL. (2016). *Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements*. AOAC INTERNATIONAL. https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app_f.pdf (Son Erişim Tarihi: 5. 11. 2025)
- Arıca, M. Y., Arpa, C., Ergene, A., Bayramoğlu, G., & Genç, Ö. (2003). Ca-alginate as a support for Pb (II) and Zn (II) biosorption with immobilized *Phanerochaete*

chrysosporium. *Carbohydrate Polymers*, 52(2), 167-174.
[https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00307-7](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00307-7)

- Assi, N., Aberoomand Azar, P., Saber Tehrani, M., Husain, S. W., Darwish, M., & Pourmand, S. (2019). Selective solid-phase extraction using 1,5-diphenylcarbazide-modified magnetic nanoparticles for speciation of Cr(VI) and Cr(III) in aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(8), 4739-4748. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1868-7>
- Badawy, M. E. I., El-Nouby, M. A. M., Kimani, P. K., Lim, L. W., & Rabea, E. I. (2022). A review of the modern principles and applications of solid-phase extraction techniques in chromatographic analysis. *Analytical Sciences*, 38(12), 1457-1487. <https://doi.org/10.1007/s44211-022-00190-8>
- Bakircioglu, D., Ucar, G., & Kurtulus, Y. B. (2011). Coliform bacteria immobilized on titanium dioxide nanoparticles as a biosorbent for trace lead preconcentration followed by atomic absorption spectrometric determination. *Microchimica Acta*, 174(3), 367-374. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0630-3>
- Başoğlu, A., Ocak, Ü., Fandakli, S., & Yayli, N. (2018). A rapid and sensitive spectrofluorometric method for the determination of Au(III) based on fluorescence quenching of a 1,3,5-triphenyl-2-pyrazoline. *Turkish Journal of Chemistry*, 42(4), 1045-1055. <https://doi.org/10.3906/kim-1712-40>
- Baytak, S., & Türker, A. R. (2005). The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III). *Talanta*, 65(4), 938-945. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2004.08.021>
- Baytak, S., & Türker, A. R. (2009). Determination of chromium, cadmium and manganese in water and fish samples after preconcentration using *Penicillium digitatum* immobilized on pumice stone. *Clean - Soil, Air, Water*, 37(4-5), 314-318. <https://doi.org/10.1002/CLEN.200900037>
- Behbahani, M., Zarezade, V., Veisi, A., Omidi, F., & Bagheri, S. (2019). Modification of magnetized MCM-41 by pyridine groups for ultrasonic-assisted dispersive micro-solid-phase extraction of nickel ions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(10), 6431-6440. <https://doi.org/10.1007/S13762-018-2052-9>
- Bhuvaneshwari, N., Arulmathi, M., Venkatesh, R., BoopathiRaja, R., Al-lohedan, H., Balu, R., & Parthibavarman, M. (2024). Green synthesis of Zn-doped NiFe₂O₄ nanoparticles using Hibiscus rosa-sinensis leaf extract: optical, photocatalytic, and antioxidant properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(11), 1-16. <https://doi.org/10.1007/S10854-024-12498-4>
- BoopathiRaja, R., Parthibavarman, M., & Nishara Begum, A. (2019). Hydrothermal induced novel CuCo₂O₄ electrode for high performance supercapacitor applications. *Vacuum*, 165, 96-104. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2019.04.013>

- Braus, H., Middleton, F. M., & Walton, G. (2002). Oranic chemical compounds in raw and filtered surface waters. *Analytical Chemistry*, 23(8), 1160-1164. <https://doi.org/10.1021/AC60056A031>
- Brereton, R. G. (2003). *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. England: John Wiley & Sons
- Brereton, R. G. (2017). Formulating an experimental design mathematically. *Journal of Chemometrics*, 31(9), e2903. <https://doi.org/10.1002/cem.2903>
- Brereton, R. G., Jansen, J., Lopes, J., Marini, F., Pomerantsev, A., Rodionova, O., Roger, J. M., Walczak, B., & Tauler, R. (2017). Chemometrics in analytical chemistry-part I: history, experimental design and data analysis tools. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(25), 5891-5899. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0517-1>
- Bulgariu, L., & Bulgariu, D. (2008). Cd(II) extraction in PEG(1550)-(NH₄)₂SO₄ aqueous two-phase systems using halide extractants. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 73(3), 341-350. <https://doi.org/10.2298/JSC0803341B>
- Buszewski, B., & Szultka, M. (2012). Past, present, and future of solid phase extraction: A review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 42(3), 198-213. <https://doi.org/10.1080/07373937.2011.645413>
- Camel, V. (2003). Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(7), 1177-1233. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00072-7)
- Camoglu, A. Y., Duran, C., Ozdes, D., Nalcaoglu, A., Bektas, K. I., & 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: advancing methods and applications*, 17(3), 539-551. <https://doi.org/10.1039/D4AY01950D>
- Cannas, C., Ardu, A., Peddis, D., Sangregorio, C., Piccaluga, G., & Musinu, A. (2010). Surfactant-assisted route to fabricate CoFe₂O₄ individual nanoparticles and spherical assemblies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(2), 415-422. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.12.007>
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782-2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
- Chang, J. S., Law, R., & Chang, C. C. (1997). Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21. *Water Research*, 31(7), 1651-1658. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00008-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00008-0)
- Cheera, P., Karlapudi, S., Sellola, G., & Ponneri, V. (2016). A facile green synthesis of spherical Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and their effect on degradation of methylene blue in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 993-998. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.006>

- Cheng, X., Duan, C., Yang, P., Pi, Y., Qi, H., Sun, Z., & Chen, S. (2023). Effective adsorption of crystal violet onto magnetic nanoparticles decorated bacteria: Kinetic and site energy distribution analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 173, 837-846. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.03.035>
- Chormey, D. S., Er, E. Ö., Bodur, S. E., Zaman, B. T., Bodur, S., Kustanto, T. B., Kayın, İ., & Bakırdere, S. (2025). Trace element determination using mass spectrometry coupled detection methods. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 45, e00257. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2024.e00257>
- Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56(2), 91-106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>
- Dadfarnia, S., Haji Shabani, A. M., & Amirkavei, M. (2013). Ultrasound-assisted emulsification-solidified floating organic drop microextraction combined with flow injection-flame atomic absorption spectrometry for the determination of palladium in water samples. *Turkish Journal of Chemistry*, 37(5), 746-755. <https://doi.org/10.3906/kim-1212-23>
- de Mendonça, E. S. D. T., de Faria, A. C. B., Dias, S. C. L., Aragón, F. F. H., Mantilla, J. C., Coaquira, J. A. H., & Dias, J. A. (2019). Effects of silica coating on the magnetic properties of magnetite nanoparticles. *Surfaces and Interfaces*, 14, 34-43. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2018.11.005>
- Dias, F. de S., Meira, L. A., Carneiro, C. N., dos Santos, L. F. M., Guimarães, L. B., Coelho, N. M. M., Coelho, L. M., & Alves, V. N. (2023). Lignocellulosic materials as adsorbents in solid phase extraction for trace elements preconcentration. *Trends in Analytical Chemistry*, 158, 116891. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116891>
- Dmitrienko, S. G., Apyari, V. V., Tolmacheva, V. V., Gorbunova, M. V., & Furletov, A. A. (2024). Dispersive and magnetic solid-phase extraction of organic compounds: Review of reviews. *Journal of Analytical Chemistry*, 79(2), 105-118. <https://doi.org/10.1134/S1061934824020060>
- Dogru, M., Gul-Guven, R., & Erdogan, S. (2007). The use of *Bacillus subtilis* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent in trace metal determination. *Journal of Hazardous Materials*, 149(1), 166-173. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.066>
- Du, X., Li, Y., & Yuan, Q. (2009). Chemometric approach for simultaneous optimization of resolution and analysis time in CCC. *Chromatographia*, 70(11-12), 1547-1552. <https://doi.org/10.1365/S10337-009-1343-1>
- Duran, C. (2000). *Bazı eser elementlerin XAD-2000 reçinesinde zenginleştirildikten sonra AAS ile analizleri*. K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.
- Duran, C., Bulut, V. N., Gundogdu, A., Ozdes, D., Yildirim, N., Soylak, M., Senturk, H. B., & Elci, L. (2009). Carrier element-free coprecipitation with 3-phenyl-4-o-hydroxybenzylidenamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-one for separation/preconcentration of Cr(III), Fe(III), Pb(II) and Zn(II) from aqueous

- solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 294-299. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.12.112>
- Duran, C., Bulut, V. N., Gundogdu, A., Soylak, M., Belduz, A. O., & Beris, F. S. (2009). Biosorption of heavy metals by *Anoxybacillus gonensis* immobilized on diaion HP-2MG. *Separation Science and Technology*, 44(2), 335-358. <https://doi.org/10.1080/01496390802437131>
- El-Desouky, M. G., Hassan, N., Shahat, A., El-Didamony, A., & El-Bindary, A. A. (2021). Synthesis and characterization of porous magnetite nanosphere iron oxide as a novel adsorbent of anionic dyes removal from aqueous solution. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(5), 13377-13401. <https://doi.org/10.33263/BRIAC115.1337713401>
- Erdemir, S., Aydin, D., Oguz, M., Kocyigit, O., & Malkondu, S. (2025). Building an eco-friendly, biocompatible, and ratiometric NIR fluorescent sensor for the rapid detection of trace Pd²⁺ in real samples and living cells. *Journal of Hazardous Materials*, 488, 137463. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2025.137463>
- Erger, C., & Schmidt, T. C. (2014). Disk-based solid-phase extraction analysis of organic substances in water. *Trends in Analytical Chemistry*, 61, 74-82. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2014.05.006>
- Faraji, M., Yamini, Y., & Rezaee, M. (2010). Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7(1), 1-37.
- Fomina, M., & Gadd, G. M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3-14. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.12.102>
- Freundlich, H.M.F. (1906). Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470
- Gandomkar, F., Khajeh, M., Oveisi, A. R., Karimi, P., & García, H. (2025). Preparation of a novel porous organic polymer for selective extraction/determination of palladium ions from water samples. *Polymer*, 316, 127858. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2024.127858>
- Geladi, P., & Esbensen, K. (1990). The start and early history of chemometrics: Selected interviews. Part 1. *Journal of Chemometrics*, 4(5), 337-354. <https://doi.org/10.1002/CEM.1180040503>
- Ghorbani, M., Aghamohammadhassan, M., Ghorbani, H., & Zabihi, A. (2020a). Trends in sorbent development for dispersive micro-solid phase extraction. *Microchemical Journal*, 158, 105250. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2020.105250>
- Ghorbani, M., Seyedin, O., & Aghamohammadhassan, M. (2020b). Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, 254, 109814. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109814>

- Godlewska-Zylkiewicz, B. (2003). Biosorption of platinum and palladium for their separation and preconcentration prior to graphite furnace atomic absorption spectrometric determination. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1531-1540. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00076-4](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00076-4)
- Godlewska-Zylkiewicz, B. (2004). Preconcentration and separation procedures for the spectrochemical determination of platinum and palladium. *Microchimica Acta*, 147(4), 189-210. <https://doi.org/10.1007/S00604-004-0234-2/METRICS>
- Gómez-Pastora, J., Bringas, E., & Ortiz, I. (2014). Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 256, 187-204. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.119>
- Güçoğlu, M., & Şatıroğlu, N. (2022). Adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II), and Co(II) ions by newly synthesized 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzothiazole-functionalized silica. *Journal of Molecular Liquids*, 348, 118388. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.118388>
- Güven, G., Demir, M., Büşbülül, G. (2011). Preconcentration and separation of copper, zinc and lead ions on *Geobacillus stearothermophilus* DSMZ22 loaded on silica gel. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 9, 607-611.
- Han, R., Gao, Y., Jia, Y., & Wang, S. (2024). Heterogeneous precipitation behavior and mechanism during the adsorption of cationic heavy metals by biochar: Roles of inorganic components. *Journal of Hazardous Materials*, 480, 136322. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2024.136322>
- Haneef, M., Gul, I. H., Hussain, M., & Hassan, I. (2021). Investigation of magnetic and dielectric properties of cobalt cubic spinel ferrite nanoparticles synthesized by citric acid-assisted co-precipitation method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 34, 1467-1476. <https://doi.org/10.1007/s10948-021-05869-z>
- Hasan, S. H., Srivastava, P., & Talat, M. (2010). Biosorption of lead using immobilized *Aeromonas hydrophila* biomass in up flow column system: Factorial design for process optimization. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 312-322. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.12.034>
- He, X., Yan, Q., Zhao, W., Yi, D., Yang, Y., He, B., Lv, M., Hu, X., Liang, S., & Zhong, X. (2024). A dicyanophosphorone based fluorescent probe for naked-eye recognition and near-infrared fluorescence detection of palladium. *Dyes and Pigments*, 225, 112078. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2024.112078>
- Heidari, A., Mir, N., & Nikkaran, A. R. (2016). Phenylalanine removal from water by Fe₃O₄ nanoparticles functionalized with two different surfactants. *Journal of Nanostructures*, 6(3), 199-206. <https://doi.org/10.7508/JNS.2016.03.004>
- Hizal, J. Ü., & Ustaer, C. (1999). Correlation between the limiting pH of metal ion solubility and total metal concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 211(2), 185-192. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5906>

- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(2), 183-191. <https://doi.org/10.1205/095758298529326>
- Hu, J., Lo, I. M. C., & Chen, G. (2007). Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. *Separation and Purification Technology*, 56(3), 249-256. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.02.009>
- Huang, W., & Liu, Z. M. (2013). Biosorption of Cd(II)/Pb(II) from aqueous solution by biosurfactant-producing bacteria: Isotherm kinetic characteristic and mechanism studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 113-119. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2012.12.040>
- Huck, C. W., & Bonn, G. K. (2000). Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 885(1-2), 51-72. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00333-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00333-2)
- Ingrassia, E. B., Fiorentini, E. F., & Escudero, L. B. (2023). Hybrid biomaterials to preconcentrate and determine toxic metals and metalloids: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 415(16), 3073-3091. <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04683-x>
- Izadkhah, H. (2022). Basic structure of neural networks. *Deep Learning in Bioinformatics*, 67-93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823822-6.00011-1>
- Jacob, B. P., Kumar, A., Pant, R. P., Singh, S., & Mohammed, E. M. (2011). Influence of preparation method on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, 34(7), 1345-1350. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0326-7>
- Jalbani, N., Yilmaz, E., Alosmanov, R. M., & Soylak, M. (2016). Solid-phase extraction of copper and zinc in water samples using diethylamine-modified phosphorus-containing polymer. *Desalination and Water Treatment*, 57(6), 2834-2842. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.989919>
- Jalilian, N., Ebrahimzadeh, H., Asgharinezhad, A. A., & Molaei, K. (2017). Extraction and determination of trace amounts of gold(III), palladium(II), platinum(II) and silver(I) with the aid of a magnetic nanosorbent made from Fe₃O₄-decorated and silica-coated graphene oxide modified with a polypyrrole-polythiophene copolymer. *Microchimica Acta*, 184(7), 2191-2200. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2170-y>
- Janot, R., & Guerard, D. (2002). One-step synthesis of maghemite nanometric powders by ball-milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 333(1-2), 302-307. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01737-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01737-6)
- Jayasinghe, G. D. T. M., & Moreda-Piñeiro, A. (2021). Molecularly imprinted polymers for dispersive (micro) solid phase extraction: A review. *Separations*, 8(7), 99. <https://doi.org/10.3390/SEPARATIONS8070099>
- Ji, G. B., Tang, S. L., Ren, S. K., Zhang, F. M., Gu, B. X., & Du, Y. W. (2004). Simplified synthesis of single-crystalline magnetic CoFe₂O₄ nanorods by a surfactant-assisted

- hydrothermal process. *Journal of Crystal Growth*, 270(1-2), 156-161. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.06.025>
- Jiang, W., Saxena, A., Song, B., Ward, B. B., Beveridge, T. J., & Myneni, S. C. (2004). Elucidation of functional groups on gram-positive and gram-negative bacterial surfaces using infrared spectroscopy. *Langmuir*, 20(26), 11433-11442. <https://doi.org/10.1021/la049043>
- Joo, J. H., Hassan, S. H. A., & Oh, S. E. (2010). Comparative study of biosorption of Zn^{2+} by *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 64(8), 734-741. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.08.007>
- Kakavandi, B., Jafari, A. J., Kalantary, R. R., Nasserli, S., Ameri, A., & Esrafiy, A. (2013). Synthesis and properties of Fe_3O_4 -activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 10(1), 19. <https://doi.org/10.1186/1735-2746-10-19>
- Kandpal, N. D., Sah, N., Loshali, R., Joshi, R., & Prasad, J. (2014). Co-precipitation method of synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 73(2), 87-90.
- Karadaş, C., & Kara, D. (2017). Dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for preconcentration and determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 220, 242-248. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.005>
- Khalid, Z., Hussain, S., Bibi, F., Iqbal, N., Haq, S., Shah, K. H., & Waseem, M. (2023). Novel approach to grow nanosized $BiFeO_3$, $CoFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4$ on Amberlyst-15 for efficient sorption of Cd^{2+} ions. *Separation and Purification Technology*, 325, 124666. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124666>
- Keskenler, M.F., & Keskenler, EF. (2017). *Geçmişten Günümüze Yapay Sinir Ağları ve Tarihçesi*. 5, 8-18.
- Khan, M., Naseer, S., Khan, M., Nazir, R., Badshah, A., Adnan, Shujah, S., & Parveen, A. (2021). Magnetic solid-phase extraction of Cd(II) from water samples using magnetic nanoparticles impregnated walnut shells powder (MNPS-WSP). *Desalination and Water Treatment*, 228, 286-296. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27352>
- Khurana, L., & Balasubramanian, K. (2016). Adsorption potency of imprinted Starch/PVA polymers confined ionic liquid with molecular simulation framework. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 2147-2154. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.032>
- Kılınç, E., Ozdemir, S., Serkan Yalçın, & M., & Soylak, M. (2021). A new method for the preconcentrations of U(VI) and Th(IV) by magnetized thermophilic bacteria as a novel biosorbent. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 413, 1107-1116. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03074-w>

- Kilinc, E., Cetin, A., Togrul, M., & Hosgoren, H. (2008). Synthesis of bis(amino alcohol)oxalamides and their usage for the preconcentration of trace metals by cloud point extraction. *Analytical Sciences*, 24(6), 763-768. doi:10.2116/analsci.24.763.
- Kilinc, E., Lepane, V., Viitak, A., & Gumgum, B. (2009). Off-line determination of trace silver in water samples and standard reference materials by cloud point extraction-atomic absorption spectrometry. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 58(3), 190-196. <https://doi.org/10.3176/proc.2009.3.06>
- Kiralj, R., & Ferreira, M. M. C. (2006). The past, present, and future of chemometrics worldwide: Some etymological, linguistic, and bibliometric investigations. *Journal of Chemometrics*, 20(6-7), 247-272. <https://doi.org/10.1002/cem.1001>
- Kocaoba, S. (2022). Determination of some heavy metals from aqueous solutions using modified Amberlite XAD-4 resin by selective solid-phase extraction. *Journal of Analytical Science and Technology*, 13(1), 1-10. <https://doi.org/10.1186/S40543-022-00324-7>
- Kochar, C., Taneja, L., Yadav, P. K., & Tripathy, S. S. (2024). RSM-CCD approach for optimization study on effective remediation of lead and cadmium from water using surface-modified water caltrop peel biochar. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(15), 17985-18003. <https://doi.org/10.1007/S13399-023-04013-2>
- Kvitek, R. J., Evans, J. F., & Carr, P. W. (1982). Diamine/Silane-Modified controlled pore glass. The covalent attachment reaction from aqueous solution and the mechanism of reaction of bound diamine with copper(II). *Analytica Chimica Acta*, 144(C), 93-106. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)95522-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)95522-9)
- Laitinen, H. A. (1988). History of trace analysis. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 93(3), 175-185. <https://doi.org/10.6028/JRES.093.013>
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39
- Leardi, R. (2009). Experimental design in chemistry: A tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 652(1-2), 161-172. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.015>
- Leung, W. C., Wong, M. F., Chua, H., Lo, W., Yu, P. H., & Leung, C. K. (2000). Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater. *Water Science and Technology*, 41(12), 233-240. <https://doi.org/10.2166/WST.2000.0277>
- Li, D., Xu, X., Yu, H., & Han, X. (2017). Characterization of Pb²⁺ biosorption by psychrotrophic strain *Pseudomonas* sp. I3 isolated from permafrost soil of Mohe wetland in Northeast China. *Journal of Environmental Management*, 196, 8-15. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.02.076>

- Li, Y., He, J., Zhang, K., Liu, T., Hu, Y., Chen, X., Wang, C., Huang, X., Kong, L., & Liu, J. (2019). Super rapid removal of copper, cadmium and lead ions from water by NTA-silica gel. *RSC Advances*, 9(1), 397-407. <https://doi.org/10.1039/C8RA08638A>
- Lin, C. C., & Lai, Y. T. (2006). Adsorption and recovery of lead(II) from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa* PU21 beads. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 99-105. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.02.071>
- Liška, I. (2000). Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview. *Journal of Chromatography A*, 885(1-2), 3-16. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)01144-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01144-9)
- Liu, Y., Liu, Y., Liu, Z., Du, F., Qin, G., Li, G., Hu, X., Xu, Z., & Cai, Z. (2019). Supramolecularly imprinted polymeric solid phase microextraction coatings for synergetic recognition nitrophenols and bisphenol A. *Journal of Hazardous Materials*, 368, 358-364. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.01.039>
- Londonio, A., Morzan, E., & Smichowski, P. (2022). Simultaneous on-line preconcentration and determination of toxic elements in rice and rice-based products by SPE-ICP-MS: Multiple response optimization. *Journal of Food Composition and Analysis*, 107. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104388>
- López, O. A. M., López, A. M., & Crossa, Dr. J. (2022). Fundamentals of artificial neural networks and deep learning. *Multivariate Statistical Machine Learning Methods for Genomic Prediction*, 379-425. https://doi.org/10.1007/978-3-030-89010-0_10
- Lu, A. H., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222-1244. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200602866>
- Ma, M., Zhang, Y., Yu, W., Shen, H. Y., Zhang, H. Q., & Gu, N. (2003). Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 212(2-3), 219-226. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00305-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00305-9)
- Ma, Y., Han, D., Lei, Y., & Zhu, T. (2018). Dispersion solid-phase extraction of flavonoid with amphiphilic monomers N-vinyl pyrrolidone and 1H,1H,7H-dodecafluoroheptyl methacrylate based poly(styrene-divinylbenzene) and silica. *Analytical Methods*, 10(38), 4680-4688. <https://doi.org/10.1039/C8AY01118D>
- Mabrouk, M., Moustafa, A. H., Gouda, A. A., Mohamed, H. E., Alshehri, A. M., Garoub, M. M., Al-Bagawi, A. H., & El-Attar, M. A. (2023). Utilizing a newly developed carrier element free coprecipitation method for preconcentration and quantification of Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) in environmental samples. *Talanta Open*, 8, 100275. <https://doi.org/10.1016/J.TALO.2023.100275>
- Madhura, L., Singh, S., Kanchi, S., Sabela, M., Bisetty, K., & Inamuddin. (2019). Nanotechnology-based water quality management for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 65-121. <https://doi.org/10.1007/S10311-018-0778-8/TABLES/5>

- Madikizela, L. M., Ncube, S., & Chimuka, L. (2019). Recent developments in selective materials for solid phase extraction. *Chromatographia*, 82(8), 1171-1189. <https://doi.org/10.1007/s10337-018-3644-8>
- Mahmoud, M. E., Abdou, A. E. H., Mohamed, S. M. S., & Osman, M. M. (2016). Engineered staphylococcus aureus via immobilization on magnetic Fe₃O₄-phthalate nanoparticles for biosorption of divalent ions from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 3810-3824. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.022>
- Majid, M., Citak, D., & Tuzen, M. (2025). Magnetic solid phase microextraction of cadmium in water and food samples on Escherichia coli immobilized to magnetic conductive carbon black (Vulcan XC-72) prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 492. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.145267>
- Maqsood, Q., Hussain, N., Mumtaz, M., Bilal, M., & Iqbal, H. M. N. (2022). Novel strategies and advancement in reducing heavy metals from the contaminated environment. *Archives of Microbiology*, 204(8), 478. <https://doi.org/10.1007/s00203-022-03087-2>
- Marini, F. (2013). *Chemometrics in Food Chemistry*. Oxford: Elsevier.
- Martínez-Mera, I., Espinosa-Pesqueira, M. E., Pérez-Hernández, R., & Arenas-Alatorre, J. (2007). Synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles without surfactants at room temperature. *Materials Letters*, 61(23-24), 4447-4451. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.02.018>
- McCulloch, W. S., & Pitts, W. (1943). A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *The Bulletin of Mathematical Biophysics*, 5(4), 115-133. <https://doi.org/10.1007/BF02478259/METRICS>
- Montgomery, D. C. (2013.). *Design and Analysis of Experiments*. Hoboken: John Wiley & Sons
- Nabavi, S. N., Sajjadi, S. M., & Lotfi, Z. (2020). Novel magnetic nanoparticles as adsorbent in ultrasound-assisted micro-solid-phase extraction for rapid pre-concentration of some trace heavy metal ions in environmental water samples: desirability function. *Chemical Papers*, 74(4), 1143-1159. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00954-z>
- Nabieh, K. A., Mortada, W. I., Helmy, T. E., Kenawy, I. M. M., & Abou El-Reash, Y. G. (2021). Chemically modified rice husk as an effective adsorbent for removal of palladium ions. *Heliyon*, 7(1), e06062. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06062>
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K., & Das, S. K. (2008). Adsorption of Pb(II) by sawdust and neem bark from aqueous solutions. *Environmental Progress*, 27(3), 313-328. <https://doi.org/10.1002/EP.10280>
- Noh, J. S., & Schwarz, J. A. (1989). Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid And Interface Science*, 130(1), 157-164. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90086-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90086-6)
- Noor, N. M., Othman, R., Mubarak, N. M., & Abdullah, E. C. (2017). Agricultural biomass-derived magnetic adsorbents: Preparation and application for heavy metals removal.

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 78, 168-177.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.023>

- Ozdemir, S., Dündar, A., Dizge, N., Kılınç, E., Balakrishnan, D., Prasad, K. S., & Senthilkumar, N. (2023). Preconcentrations of Pb(II), Ni(II) and Zn(II) by solid phase bio-extractor using thermophilic *Bacillus subtilis* loaded multiwalled carbon nanotube biosorbent. *Chemosphere*, 317. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137840>
- Ozdemir, S., Turkan, Z., Kilinc, E., Bayat, R., Soylak, M., & Sen, F. (2022). Preconcentrations of Cu (II) and Mn (II) by magnetic solid-phase extraction on *Bacillus cereus* loaded γ -Fe₂O₃ nanomaterials. *Environmental Research*, 209. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112766>
- Özdemir, S., Okumuş, V., Dündar, A., & Kılınç, E. (2013). Preconcentration of metal ions using microbacteria. *Microchimica Acta*, 180(9), 719-739. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-0991-x>
- Öztemel, E. (2012). *Yapay Sinir Ağları*. İstanbul: Papatya Yayıncılık Eğitim
- Öztürk Er, E., Dalgıç Bozyiğit, G., Büyükpınar, Ç., & Bakırdere, S. (2022). Magnetic nanoparticles based solid phase extraction methods for the determination of trace elements. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 52(2), 231-249. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1797465>
- Pacheco, P. H., Gil, R. A., Cerutti, S. E., Smichowski, P., & Martinez, L. D. (2011). Biosorption: A new rise for elemental solid phase extraction methods. *Talanta*, 85(5), 2290-2300. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2011.08.043>
- Pandey, P., Khan, F., Agarwal, S., & Singh, M. (2022). Nano adsorbents in wastewater treatment: a new paradigm in wastewater management. *Letters in Applied NanoBioScience*, 12, 125. <https://doi.org/10.33263/LIANBS124.125>
- Pasupuleti, R. R., & Huang, Y. L. (2023). Recent applications of atomic spectroscopy coupled with magnetic solid-phase extraction techniques for heavy metal determination in environmental samples: A review. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 70(6), 1326-1337. <https://doi.org/10.1002/jccs.202300029>
- Pellenz, L., de Oliveira, C. R. S., da Silva Júnior, A. H., da Silva, L. J. S., da Silva, L., Ulson de Souza, A. A., de Souza, S. M. de A. G. U., Borba, F. H., & da Silva, A. (2023). A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. *Separation and Purification Technology*, 305, 122435. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122435>
- Peng, Q., Liu, Y., Zeng, G., Xu, W., Yang, C., & Zhang, J. (2010). Biosorption of copper(II) by immobilizing *Saccharomyces cerevisiae* on the surface of chitosan-coated magnetic nanoparticles from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 676-682. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.12.084>
- Pereira, M. de G., & Arruda, M. A. Z. (2003). Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. *Mikrochimica Acta*, 141(3-4), 115-131. <https://doi.org/10.1007/S00604-002-0941-5/METRICS>

- Pesavento, M., Biesuz, R., & Cortina, J. L. (1994). Sorption of metal ions on a weak acid cation-exchange resin containing carboxylic groups. *Analytica Chimica Acta*, 298(2), 225-232. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00271-1](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00271-1)
- Phouthavong, V., Yan, R., Nijpanich, S., Hagio, T., Ichino, R., Kong, L., & Li, L. (2022). Magnetic adsorbents for wastewater treatment: advancements in their synthesis methods. *Materials*, 15(3), 1053. <https://doi.org/10.3390/ma15031053>
- Pi, Y., Duan, C., Zhou, Y., Sun, S., Yin, Z., Zhang, H., Liu, C., & Zhao, Y. (2022). The effective removal of Congo Red using a bio-nanocluster: Fe₃O₄ nanoclusters modified bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 424. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127577>
- Plazinski, W., Rudzinski, W., & Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1-2), 2-13. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2009.07.009>
- Plotka-Wasyłka, J., Szczepańska, N., de la Guardia, M., & Namieśnik, J. (2016). Modern trends in solid phase extraction: new sorbent media. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77, 23-43. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.010>
- Poddar, M. K., Arjmand, M., Sundararaj, U., & Moholkar, V. S. (2018). Ultrasound-assisted synthesis and characterization of magnetite nanoparticles and poly(methyl methacrylate)/magnetite nanocomposites. *Ultrasonics Sonochemistry*, 43, 38-51. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.035>
- Poole, C. F. (2003). New trends in solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(6), 362-373. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00605-8](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00605-8)
- Pourjavid, M. R., Arabieh, M., Yousefi, S. R., Jamali, M. R., Rezaee, M., Hosseini, M. H., & Sehat, A. A. (2015). Study on column SPE with synthesized graphene oxide and FAAS for determination of trace amount of Co(II) and Ni(II) ions in real samples. *Materials Science and Engineering: C*, 47, 114-122. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2014.11.028>
- Poznyak, A., Chairez, I., & Poznyak, T. (2019). A survey on artificial neural networks application for identification and control in environmental engineering: Biological and chemical systems with uncertain models. *Annual Reviews in Control*, 48, 250-272. <https://doi.org/10.1016/J.ARCONTROL.2019.07.003>
- Priyadarshane, M., & Das, S. (2021). Biosorption and removal of toxic heavy metals by metal tolerating bacteria for bioremediation of metal contamination: A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104686. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104686>
- Quintelas, C., Rocha, Z., Silva, B., Fonseca, B., Figueiredo, H., & Tavares, T. (2009). Biosorptive performance of an *Escherichia coli* biofilm supported on zeolite NaY for the removal of Cr(VI), Cd(II), Fe(III) and Ni(II). *Chemical Engineering Journal*, 152(1), 110-115. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.03.039>

- Rahil Abbasi Hormozi, Tavakkoli, H., Shabari, A. R., & Nikpour, M. (2020). Facile synthesis and characterization of nanospinel ferrites: Structural, magnetic, and optical studies. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 65(7), 1093-1101. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070104>
- Rajani, M. R., Ravishankar, R., Raghavan. M, S., Asha, K., Vidya, C., Suma, G. R., & Prashantha, K. (2024). Effective removal of Cr (VI) from an aqueous solution using a carbon coated NiFe₂O₄ nano-adsorbent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 693. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134012>
- Rao, T. P., Metilda, P., & Gladis, J. M. (2006). Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination-An overview. *Talanta*, 68(4), 1047-1064. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2005.07.021>
- Ravindra, K., Bencs, L., & Van Grieken, R. (2004). Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of The Total Environment*, 318(1-3), 1-43. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00372-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00372-3)
- Rocío-Bautista, P., Pacheco-Fernández, I., Pasán, J., & Pino, V. (2016). Are metal-organic frameworks able to provide a new generation of solid-phase microextraction coatings? -A review. *Analytica Chimica Acta*, 939, 26-41. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.07.047>
- Rohani Moghadam, M., Poorakbarian Jahromi, S. M., & Darehkordi, A. (2016). Simultaneous spectrophotometric determination of copper, cobalt, nickel and iron in foodstuffs and vegetables with a new bis thiosemicarbazone ligand using chemometric approaches. *Food Chemistry*, 192, 424-431. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2015.07.029>
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., & Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1739-1758. <https://doi.org/10.1351/PAC199466081739>
- Sajid, M., Nazal, M. K., & Ihsanullah, I. (2021). Novel materials for dispersive (micro) solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1141, 246-262. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2020.07.064>
- Salamat, Q., Tatardar, F., Moradi, R., & Soylak, M. (2025). Recent advancement and prospects of novel nanomaterial-based solid-phase extraction (SPE) techniques. *Analytical Letters*, 58(6), 943-983. <https://doi.org/10.1080/00032719.2024.2347454>
- Sarkar, A. R., Datta, P. K., & Sarkar, M. (1996). Sorption recovery of metal ions using silica gel modified with salicylaldoxime. *Talanta*, 43(11), 1857-1862. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01953-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(96)01953-4)
- Ścigalski, P., & Kosobucki, P. (2020). Recent materials developed for dispersive solid phase extraction. *Molecules*, 25(21), 4869. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25214869>

- Shen, Y., Jiang, B., & Xing, Y. (2021). Recent advances in the application of magnetic Fe₃O₄ nanomaterials for the removal of emerging contaminants. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 7599-7620. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11877-8>/Published
- Soares, S. F., Fernandes, T., Trindade, T., & Daniel-da-Silva, A. L. (2020). Recent advances on magnetic biosorbents and their applications for water treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 18(1), 151-164. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00931-8>
- Soylak, M., & Murat, I. (2012). Determination of copper, cobalt, lead, and iron in table salt by FAAS after separation using violuric acid and multiwalled carbon nanotubes. *Food Analytical Methods*, 5(5), 1003-1009. <https://doi.org/10.1007/S12161-011-9332-Z/TABLES/6>
- Soylak, M., Tuzen, M., Mendil, D., & Turkekul, I. (2006). Biosorption of heavy metals on *Aspergillus fumigatus* immobilized Diaion HP-2MG resin for their atomic absorption spectrometric determinations. *Talanta*, 70(5), 1129-1135. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.02.027>
- Su, Y., Li, M., Yan, C., Zhang, T., Tang, H., & Li, H. (2023). Quantitative analysis of biodiesel adulterants using Raman spectroscopy combined with synergy interval partial least squares (siPLS) algorithms. *Applied Sciences*, 13(20), 11306. <https://doi.org/10.3390/app132011306>
- Sürme, Y., Kahve Yıldırım, G., Uçan, M., & Narin, İ. (2024). Ultrasound-enhanced dispersive solid phase extraction of Cd (II), Co (II), and Ni (II) using magnetic *Pinus pinea*. *Microchemical Journal*, 196, 109648. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2023.109648>
- Taghizadeh, M., Asgharinezhad, A. A., Samkhaniany, N., Tadjarodi, A., Abbaszadeh, A., & Pooladi, M. (2014). Solid phase extraction of heavy metal ions based on a novel functionalized magnetic multi-walled carbon nanotube composite with the aid of experimental design methodology. *Microchimica Acta*, 181(5-6), 597-605. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1154-9>
- Tang, S. C. N., & Lo, I. M. C. (2013). Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research*, 47(8), 2613-2632. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.039>
- Thurman, E. M., & Snavelly, K. (2000). Advances in solid-phase extraction disks for environmental chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19(1), 18-26. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(99\)00175-2](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(99)00175-2)
- Tiwari, S., Hasan, A., & Pandey, L. M. (2017). A novel bio-sorbent comprising encapsulated *Agrobacterium fabrum* (SLAJ731) and iron oxide nanoparticles for removal of crude oil co-contaminant, lead Pb(II). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 442-452. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2016.12.017>
- Tuzen, M., Melek, E., & Soy lak, M. (2008). Solid-phase extraction of copper, iron and zinc ions on *Bacillus thuringiensis israelensis* loaded on Dowex optipore V-493. *Journal*

- of *Hazardous Materials*, 159(2-3), 335-341.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.021>
- Tuzen, M., Saygi, K. O., Usta, C., & Soylak, M. (2008). *Pseudomonas aeruginosa* immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions. *Bioresource Technology*, 99(6), 1563-1570.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2007.04.013>
- Tuzen, M., Uluozlu, O. D., Usta, C., & Soylak, M. (2007). Biosorption of copper(II), lead(II), iron(III) and cobalt(II) on *Bacillus sphaericus*-loaded Diaion SP-850 resin. *Analytica Chimica Acta*, 581(2), 241-246. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2006.08.040>
- Türker, A. R. (2007). New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment. *Clean-Soil, Air, Water*, 35(6), 548-557. <https://doi.org/10.1002/clen.200700130>
- Veglio', F., & Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44(3), 301-316. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00059-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00059-X)
- Velkova, Z., Kirova, G., Stoytcheva, M., Kostadinova, S., Todorova, K., & Gochev, V. (2018). Immobilized microbial biosorbents for heavy metals removal. *Engineering in Life Sciences*, 18(12), 871-881. <https://doi.org/10.1002/elsc.201800017>
- Vijayaraghavan, K., Lee, M. W., & Yun, Y. S. (2008). A new approach to study the decolorization of complex reactive dye bath effluent by biosorption technique. *Bioresource Technology*, 99(13), 5778-5785.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.012>
- Wen, X., Du, C., Zeng, G., Huang, D., Zhang, J., Yin, L., Tan, S., Huang, L., Chen, H., Yu, G., Hu, X., Lai, C., Xu, P., & Wan, J. (2018). A novel biosorbent prepared by immobilized *Bacillus licheniformis* for lead removal from wastewater. *Chemosphere*, 200, 173-179. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.078>
- WHO. (1996). *Trace elements in human nutrition and health*. Genova, World Health Organization. <https://www.who.int/publications/i/item/9241561734> (Son Erişim Tarihi : 10.10.2025)
- Woińska, S., & Godlewska-Zylkiewicz, B. (2011). Determination of platinum and palladium in road dust after their separation on immobilized fungus by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66(7), 522-528. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2011.03.009>
- Xu, P., Zeng, G., Huang, D., Hu, S., Feng, C., Lai, C., Zhao, M., Huang, C., Li, N., Wei, Z., & Xie, G. (2013). Synthesis of iron oxide nanoparticles and their application in *Phanerochaete chrysosporium* immobilization for Pb(II) removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 419, 147-155.
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2012.10.061>
- Yang, T., Chen, M. L., & Wang, J. H. (2015). Genetic and chemical modification of cells for selective separation and analysis of heavy metals of biological or environmental significance. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 66, 90-102.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.11.016>

- Yener, I., Varhan Oral, E., Dolak, I., Ozdemir, S., & Ziyadanogullari, R. (2017). A new method for preconcentration of Th(IV) and Ce(III) by thermophilic *Anoxybacillus flavithermus* immobilized on Amberlite XAD-16 resin as a novel biosorbent. *Ecological Engineering*, 103, 43-49. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.02.056>
- Yew, Y. P., Shameli, K., Miyake, M., Khairudin, N. B. B. A., Mohamad, S. E. B., Naiki, T., & Lee, K. X. (2020). Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 2287-2308. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.013>
- Yılmaz, E., Boztuğ, A., Ul Haq, H., Boczkaj, G., & Altunay, N. (2024). Synthesis, characterization and application of cross-linked functional terpolymer through epoxy group as sorbent for extraction of cadmium from waters and foods: Multivariate optimization. *Food Chemistry*, 435. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137590>
- Zhang, C., Xing, H., Yang, L., Fei, P., & Liu, H. (2022). Development trend and prospect of solid phase extraction technology. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 42, 245-255. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.05.031>
- Zhang, J., Lin, S., Han, M., Su, Q., Xia, L., & Hui, Z. (2020). Adsorption properties of magnetic magnetite nanoparticle for coexistent Cr (VI) and Cu (II) in mixed solution. *Water*, 12(2), 446. <https://doi.org/10.3390/W12020446>
- Zhao, S., Guo, J., Tang, Y., & Zhou, Y. (2025). Applications of machine learning in heavy metal adsorption modeling: A review. *Separation and Purification Technology*, 377, 134168. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2025.134168>
- Zygler, A., Wasik, A., & Namieśnik, J. (2010). Retention behaviour of some high-intensity sweeteners on different SPE sorbents. *Talanta*, 82(5), 1742-1748. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2010.07.07>

ÖZGEÇMİŞ

İlköğrenimini Fatih İlköğretim Okulu'nda bitirdikten sonra lise eğitimini 2007 yılında Trabzon Lisesi'nde tamamladı. 2008-2009 öğretim yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2013 yılında bu bölümden mezun oldu. 2016 yılında Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda tezli yüksek lisans programına başladı. Yüksek lisans eğitimine devam ederken 2018 yılının Şubat ayında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne araştırma görevlisi olarak atanmıştır. 2019 yılında “*Quantitative Determination of Binary and Ternary of Biodiesel/Diesel, Mineral Oil And Solvent Mixture With Chemometric Approach*” başlıklı yüksek lisans tezini sunmasının ardından doktora eğitime başladı. Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak halen görev yapmaktadır. Doktora çalışmaları kapsamında yürütücülüğünü üstlendiği TÜBİTAK 1002-A Hızlı Destek Programı projesi olan “Bakteriyel Esaslı Manyetik Biyoadsorbanlar Kullanarak Ağır Metallerin Tayini için Yöntem Geliştirilmesi ve Kemometrik Uygulamalar” başlıklı çalışmayı başarıyla sonuçlandırmıştır. Ayrıca, doktora tez çalışmaları sırasında TÜBİTAK 2211-A Genel Yurt içi Doktora Burs Programından faydalanmaya hak kazanmış olup araştırmacı olarak yer aldığı iki adet BAP projesindeki çalışmalarını da başarıyla tamamlamıştır.