

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİZMUT SÜLFÜR VE BARYUM OKSİT
NANOMALZEMELERİ YARDIMI İLE BAKIRIN VE
KADMİYUMUN ATIKSU MATRİKSLERİNDEN
GİDERİLMESİNE YÖNELİK YENİLİKÇİ ANALİTİK
STRATEJİLER

Emine TEZGİN ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

Danışman

Doç. Dr. Fatma TURAK

Eş Danışman

Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Temmuz, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİZMUT SÜLFÜR VE BARYUM OKSİT
NANOMALZEMELERİ YARDIMI İLE BAKIRIN VE
KADMİYUMUN ATIKSU MATRİKSLERİNDEN
GİDERİLMESİNE YÖNELİK YENİLİKÇİ ANALİTİK
STRATEJİLER

Emine TEZGİN ÖZDEMİR tarafından hazırlanan tez çalışması 08/07/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Fatma TURAK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Fatma TURAK, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gülten ÇETİN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hasan ÇABUK, Üye
Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Danışmanlarım Doç. Dr. Fatma TURAK ve Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Bizmut Sülfür ve Baryum Oksit Nanomalzemeleri Yardımı ile Bakırın ve Kadmiyumun Atıksu Matrislerinden Giderilmesine Yönelik Yenilikçi Analitik Stratejiler” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Emine TEZGİN ÖZDEMİR

İmza

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerini benimle paylaştığı ve yol gösterdiği için danışmanım Doç. Dr. Fatma TURAK'e çok teşekkür ederim.

Lisans eğitimi yıllarımdan bu yana, bilim sevgisini ve kültürünü aşıl原因, bilimsel çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübesi ile yol gösteren çok değerli eş danışmanım Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecim boyunca destekleri ve yardımları ile yol gösteren Dr. Hakan SERBEST'e çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olup, desteklerini hiç esirgemeyen, akademik olarak yalnız hissettirmeyen Dr. Buse Tuğba ZAMAN, Esra Sultan DORU, Selim GÜRSOY, Meltem ŞAYLAN, Süleyman BODUR ve Dr. Gamze DALGIÇ BOZYİĞİT'e teşekkür ederim. Ayrıca, Bakırdere Araştırma Grubu'nun tüm üyelerine yardımları ve katkıları için teşekkür ederim.

İnancı ve desteği ile beni yalnız bırakmayan, sabrı ve sevgisi için eşim Ali Alper ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her adımında yanımda olan, karşılaştığım tüm zorluklar sırasında beni yalnız bırakmayıp hiçbir desteğini esirgemeyen, bugünlere gelmemi sağlayan başarımın sessiz kahramanları annem Keziban TEZGİN, babam Abdullah TEZGİN, biricik kardeşim Ayşegül TEZGİN ve motivasyonu kaybettiğim zamanlarda motivasyon kaynağım olan, inancımı kaybettiğimde inancımın yeşermesini sağlayan sevgili dostum Tuana Ayla DEMİRCİOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Emine TEZGİN ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
2 GENEL BİLGİLER	5
2.1 Ağır Metaller	5
2.1.1 Bakır	5
2.1.2 Kadmiyum	6
2.2 Ağır Metallerin Tayin Yöntemleri	8
2.2.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)	9
2.2.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)	9
2.2.3 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAAS)	10
2.3 Numune Hazırlama	15
2.3.1 Mikroekstraksiyon Yöntemleri	16
2.3.2 Nanomalzemeler	19
2.4 Ağır Metallerin Su Kaynaklarından Arıtımı	22
2.4.1 Ağır Metal Arıtımı İçin Kullanılan Yöntemler Giderim Yöntemleri	23
2.4.2 Adsorpsiyon	23
2.4.3 Langmuir İzotermi	25
2.5 Literatür Taraması	26
3 MALZEME VE YÖNTEMLER	28
3.1 Kimyasal Malzemeler	28
3.2 Laboratuvar Cihazları	29

3.3	Bakır İyonlarının Musluk Suyu Matrislerinden Bi ₂ S ₃ Nanoçiçekler Destekli Arıtımı.....	30
3.3.1	Bi ₂ S ₃ Nanoçiçeklerin Mikrodalga Sistemi Destekli Sentezi	30
3.3.2	Adsorpsiyon Prosedürü.....	32
3.3.3	Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DSSME) Prosedürü	33
3.3.4	Musluk Suyu Örneklerinin Hazırlanması.....	34
3.4	BaO NP Destekli Kadmiyum İyonlarının Arıtımı.....	34
3.4.1	BaO Nanoçubukların Sentezi.....	34
3.4.2	Adsorpsiyon Prosedürü.....	34
4	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
4.1	Bi ₂ S ₃ NÇÇ-AAAS Destekli Bakır Arıtım Yöntemi Optimizasyon Çalışmaları ve Adsorpsiyon Dengesi Deneyleri	36
4.1.1	Bi ₂ S ₃ NÇÇ için Karakterizasyon Çalışmaları.....	36
4.1.2	Bi ₂ S ₃ NÇÇ -AAAS Yönteminin Optimizasyon Çalışmaları	37
4.1.3	Adsorpsiyon Denge Deneyleri.....	43
4.2	BaO NÇb-AAAS Destekli Kadmiyum Arıtım Yöntemi Optimizasyon Çalışmaları	46
4.2.1	Sentezlenen BaO NÇb için Karakterizasyon Çalışmaları.....	46
4.2.2	Kadmiyum Arıtım Yöntemi Optimizasyon Çalışmaları.....	47
4.2.3	Adsorpsiyon Denge Deneyleri.....	52
5	SONUÇ	54
	KAYNAKÇA	56
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	72

SİMGE LİSTESİ

m	Adsorban miktarı
Ar	Argon
Cgiriş	Arıtım öncesi musluk suyu örneğine eklenen analit derişimi
Ççıkış	Arıtım sonrası musluk suyu örneğine eklenen analit derişimi
As	Arsenik
R _L	Ayrırma Faktörü
Cu	Bakır
Ba	Baryum
C ₀	Başlangıç Konsantrasyonu
Bi	Bizmut
≥	Büyük Eşittir
>	Büyüktür
mA	Çalışma akımı (mili amper)
Zn	Çinko
Hg	Cıva
V	Çözelti Hacmi
dk	Dakika
λ	Dalga Boyu
Fe	Demir
q _e	Dengedeki adsorpsiyon kapasite
=	Eşittir
GHz	Gigahertz
g	Gram
Cd	Kadmiyum
m	Kalibrasyon grafiğinin eğimi
Ce	Kalıntı/Denge adsorbat konsantrasyonu
K	Kelvin
kg	Kilogram
Cr	Krom

<	Küçüktür
Pb	Kurşun
m/z	Kütle/yük
K _L	Langmuir Sabiti
L	Litre
MHz	Megahertz
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
mg	miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
M	Molar
nm	Nanometre
Ne	Neon
Ni	Nikel
Ω	Ohm
R ²	Regresyon Katsayısı
rpm	Round per Minute, dakika devir sayısı
s	Saniye
°C	Santigrat Derece
cm	Santimetre
S/N	Sinyal/Gürültü
NaOH	Sodyum Hidroksit
StdSap	Standart Sapma
q _m	Tek tabakanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi
%	Yüzde
%BSS	Yüzde Bağlı Standart Sapma
%GV	Yüzde Giderim Verimi

KISALTMA LİSTESİ

AAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AFS	Atomik Floresan Spektrometresi
DKFME	Dağıtıcı Katı Faz Mikroekstraksiyonu
DKFE	Dağıtıcı Katı Faz Ekstraksiyonu
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
DSSME	Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
GL	Gözlenebilme Limiti
İBF-SFME	İçi Boş Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
ISO	Uluslararası Standart Organizasyonu
KBO-AAS	Kimyasal Buhar Oluşturma Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
KFE	Katı Faz Ekstraksiyonu
KFME	Katı Faz Mikroekstraksiyonu
MD	Mikrodalga
MS	Kütle Spektrometresi
NP	Nanopartikül

NÇç	Nanoçiçek
NÇb	Nanoçubuk
NM	Nanomalzeme
NP	Nanopartikül
OKL	Oyut Katot Lambası
PMT	Fotoçaoğaltıcı Tüp
RF	Radyofrekansı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SFME	Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
SSE	Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon
TDME	Tek Damla Mikroekstraksiyonu
TL	Tayin Limiti
TÜ	Tiyoüre
UV	Ultraviyole
XRD	X-Işını Kırınım Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	AAAS sisteminin şematik gösterimi	10
Şekil 2.2	Oyut katot lambası şematik gösterimi	12
Şekil 2.3	Sisleştirici ünitesi şematik gösterimi	13
Şekil 2.4	Alev yanma bölgelerinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.5	Fotoçoğaltıcı tüp şematik gösterimi	15
Şekil 3.1	Bi ₂ S ₃ Nanoçiçek Sentez Prosedürü	31
Şekil 4.1	Sentezlenen Bi ₂ S ₃ NÇÇ'lere ait SEM görüntüleri.....	36
Şekil 4.2	Bi ₂ S ₃ NÇÇ'lere ait XRD karakterizasyonu [164]	37
Şekil 4.3	pH etkisi (Deneyisel Koşullar: 2,0 mg/L standart, 8,0 mL örnek hacmi, 10 mg Bi ₂ S ₃ NÇÇ, 1,0 mL tampon çözelti, 15 s vorteks + 120 s ultrasonikasyon).	38
Şekil 4.4	Analit gideriminde çözelti pH etkisinin incelenmesi, (a) 2,0 mg/L giriş çözeltisi ve Bi ₂ S ₃ NÇÇ ile arıtım uygulanmış çıkış çözeltisi sinyali, (b) 5,0 mg/L giriş çözeltisi ve Bi ₂ S ₃ NÇÇ kullanılmayan çıkış örneğinin sinyalleri.	39
Şekil 4.5	Adsorban miktarının etkisi (Deneyisel Koşullar: 5,0 mg/L standart, 40 mL örnek hacmi, 1,0 mL pH 7.0 tampon çözelti, 15 s vorteks + 120 s ultrasonikasyon).	40
Şekil 4.6	Karıştırma türünün ve süresinin etkisi (a) vorteks karıştırma süresinin (b) ultrasonikasyon karıştırma süresi etkisi (c) (Deneyisel Koşullar (a): 5,0 mg/L standart, 40 mL örnek hacmi, 30 mg Bi ₂ S ₃ NÇÇ, 1,0 mL pH 7,0 tampon çözelti, 60 s/ Deneyisel Koşullar (b): 5,0 mg/L standart, 40 mL örnek hacmi, 30 mg Bi ₂ S ₃ NÇÇ, 1,0 mL pH 7.0 tampon çözelti, vorteks/ Deneyisel koşullar (c): 5,0 mg/L standart, 40 mL örnek hacmi, 30 mg Bi ₂ S ₃ NÇÇ, 1,0 mL pH 7,0 tampon çözelti, ultrasonikasyon + 30 s vorteks).	41
Şekil 4.7	Tampon hacminin etkisi (Deneyisel Koşullar: 5,0 mg/L standart, 40 mL örnek hacmi, 30 mg Bi ₂ S ₃ NÇÇ, pH 7.0 tampon çözelti, 15 s vorteks + 120 s ultrasonikasyon).	42
Şekil 4.8	Musluk suyu numuneleri ile hazırlanan giriş çözeltilerine ait kalibrasyon doğrusu.....	43
Şekil 4.9	Tip1, Tip 2, Tip 3 ve Tip 4 doğrusallaşma yöntemi için denge adsorpsiyon grafikleri	45
Şekil 4.10	BaO NÇb'lerine ait SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.11	BaO NÇb'lerine ait XRD sonuçları.....	47
Şekil 4.12	pH etkisi (Deneyisel Koşullar: 5,0 mg/L standart, 30 mL örnek hacmi, 25 mg BaO NÇb, 2,0 mL tampon çözelti, 5 dk mekanik karıştırıcı).	48

Şekil 4.13 Analit gideriminde çözelti pH etkisinin incelenmesi, 5,0 mg/L giriş çözeltisi ve BaO NÇb kullanılmayan çıkış örneğinin sinyalleri.....	49
Şekil 4.14 Tampon çözelti miktarının etkisi (Deneysel Koşullar: 5,0 mg/L standart, 30 mL örnek hacmi, 25 mg BaO NÇb, pH 9,0 tampon çözelti, 5 dk mekanik karıştırıcı).	49
Şekil 4.15 Karıştırma süresinin etkisi (Deneysel Koşullar: 5,0 mg/L standart, 30 mL örnek hacmi, 25 mg BaO NÇb, 1,0 mL pH 9,0 tampon çözelti, mekanik karıştırıcı).	50
Şekil 4.16 Adsorban miktarının etkisi (Deneysel Koşullar: 5,0 mg/L Cd standart, 30 mL örnek hacmi, 1,0 mL pH 9,0 tampon çözelti, 10 dk mekanik karıştırıcı).	51
Şekil 4.17 Evsel atıksu numuneleri ile hazırlanan giriş çözeltilerine ait kalibrasyon doğrusu.....	52



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Doğrusal Langmuir izotermi tipleri [154].	25
Tablo 3.1	Deneyisel çalışmalarda kullanılan reaktifler	28
Tablo 3.2	Deneyisel çalışmalarda kullanılan tampon çözeltiler	29
Tablo 3.3	Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazlar	30
Tablo 3.4	Bi ₂ S ₃ NÇÇ sentezi için uygulanan mikrodalga sıcaklık programı	31
Tablo 4.1	Bi ₂ S ₃ NÇÇ-AAAS yönteminin optimum deneyisel koşulları.	42
Tablo 4.2	Hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim verimleri	44
Tablo 4.3	Langmuir Tip 1 modeli için hesaplanan parametreler.....	45
Tablo 4.4	BaO NÇb-AAAS yönteminin optimum deneyisel koşulları.	51
Tablo 4.5	Hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim verimleri	53

Bizmut Sülfür ve Baryum Oksit Nanomalzemeleri Yardımları ile Bakırın ve Kadmiyumun Atıksu Matrislerinden Giderilmesine Yönelik Yenilikçi Analitik Stratejiler

Emine TEZGİN ÖZDEMİR

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Fatma TURAK

Eş-Danışman: Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Ağır metaller, doğada farklı konsantrasyonlarda doğal olarak bulunabilen, çok düşük seviyelerde bile çevre ve canlılara toksik ve zararlı elementlerdir. Doğal döngülerin yanı sıra endüstriyel uygulamalardan kaynaklanan kirlilikle birlikte bu metaller toprakta, havada, yer altı sularında, denizlerde, okyanuslarda ve birçok farklı su kaynağında birikmektedir. Çevreye salınan ve doğal kaynaklarda biriken ağır metaller, yüksek toksisitesi ve biyolojik olarak parçalanamayan özellikleri nedeniyle canlılar için tehlike arz etmektedir. Bu nedenle, su kaynaklarından ağır metal iyonlarının yüksek giderim verimi ile arıtımı insan ve çevre sağlığı için önem taşımaktadır. Bu tez kapsamında, bakır ve kadmiyum iyonlarının farklı su matrislerinden giderimi için yenilikçi arıtım stratejilerinin geliştirilmesine odaklanılmıştır.

Tezin ilk kısmında, musluk sularından bakır iyonlarının yüksek giderim verimi ile arıtımında kullanılmak üzere Bi_2S_3 nanoçiçekler (NÇÇ) sentezlenmiş ve nanoçiçek destekli arıtım stratejisi, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAAS) sistemi ile birleştirilerek geliştirilmiştir. Bi_2S_3 NÇÇ sentezlenmesi için, basit ve zamandan tasarruf sağlayan yenilikçi bir sentez prosedürü ortaya konulmuştur. Sentezlenen Bi_2S_3 NÇÇ için taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD) ve Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FT-IR) ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Geliştirilen Bi_2S_3 NÇÇ-AAAS yönteminin tüm deneysel parametreleri tek değişkenli optimizasyon yaklaşımı ile optimize edilmiştir. Yöntemin uygulanabilirliği ve etkinliğinin değerlendirilmesi amacıyla musluk suyu örnekleri kullanılmıştır. Sistemin analitik performansını arttırmak amacıyla çıkış numunelerine dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DSSME) yöntemi uygulanmış ve yüzde giderim verimi hesaplanmıştır. Bakır iyonlarının arıtımı için Bi_2S_3 NÇÇ'lerin adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmış ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modelleri (Tip 1, Tip 2, Tip 3 ve Tip 4) kullanılarak elde edilen denge değerleri matematiksel olarak modellenmiştir. Tip 1 izoterm modeli temel alınarak hesaplanan değerlerin uygunluğu Bi_2S_3 NÇÇ'lerin bakır gideriminde adsorban olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Tezin ikinci bölümünde, kadmiyumun evsel atık sulardan yüksek giderim verimi ile arıtımı için BaO nanoçubuklar (NÇb) kullanılarak nanomalzeme esaslı bir arıtım stratejisi geliştirilmiştir. BaO NÇb'ler SEM ve XRD yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Deneysel parametreleri tek değişkenli optimizasyon yaklaşımı ile optimize edilen yöntemin uygulanabilirliğini ve doğruluğunu araştırmak amacıyla evsel atıksu numuneleri kullanılmıştır. %98.18 ile %99.57 arasında hesaplanan yüzde giderim verimleri BaO NÇb-AAAS esaslı yöntemin evsel atık sulardan kadmiyum gideriminde kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Bi_2S_3 nanoçiçekler, BaO nanoçubuklar, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, arıtım, Langmuir izotermi.

Novel Analytical Strategies for the Removal of Copper and Cadmium From Waste Water Matrix by Using Bismuth Sulfide and Barium Oxide Nanomaterial

Emine TEZGİN ÖZDEMİR

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatma TURAK

Co-supervisor: Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE

Heavy metals can be found in nature with different concentrations, even with low levels they are harmful to the environment and creatures. Besides the natural cycles, with the pollution due to industrial applications, these metals accumulate in soil, air, groundwater, seas, oceans, and many different water sources. Heavy metals released into the environment and accumulated in natural resources pose a danger to living organisms due to their high toxicity and non-biodegradable properties. Hence, the treatment of heavy metal ions from water resources with high removal efficiency is important for human and environmental health. This thesis focuses on the development of innovative treatment strategies for the removal of copper and cadmium ions from different water matrices.

In the first part of the thesis, Bi_2S_3 nanoflowers (NFs) were synthesized for the treatment of copper ions from tap water with high removal efficiency and the nanoflower-assisted treatment strategy was developed in combination with a flame atomic absorption spectrometry (AAAS) system. A simple and time-saving innovative synthesis procedure has been developed for the synthesis of Bi_2S_3 NFs.

The characterization studies for the synthesized Bi_2S_3 NFs were performed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction spectroscopy (XRD) and Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR). All experimental parameters of the developed Bi_2S_3 NFs-AAAS method were optimized by univariate optimization approach. The tap water samples were used to evaluate the applicability and efficiency of the method. In order to improve the analytical performance of the system, dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) method was applied to the effluent samples and percent removal efficiency was calculated. The adsorption capacity of Bi_2S_3 NFs for the treatment of copper ions was calculated and the equilibrium values obtained were mathematically modelled using Langmuir adsorption isotherm models (Type 1, Type 2, Type 3, and Type 4). The suitability of the values calculated based on the Type 1 isotherm model showed that Bi_2S_3 NFs can be used as adsorbent for copper removal.

In the second part of the thesis, a nanomaterial-based treatment strategy was developed for the removal of cadmium from domestic wastewater with high treatment efficiency using BaO nanorods (NRs). BaO NRs were characterized by SEM and XRD methods. The domestic wastewater samples were utilized to investigate the applicability and accuracy of the method whose experimental parameters were optimized by univariate optimization approach. Percent removal efficiencies calculated between 98.18% and 99.57% showed that the BaO NRs-AAAS based method can be employed for cadmium removal from domestic wastewaters.

Keywords: Bi_2S_3 nanoflowers, BaO nanorods, flame atomic absorption spectrometry, treatment, Langmuir isotherm.

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde çevre kirliliği sorunu sanayileşmenin hızla yayılması ve aynı zamanda doğal kaynakların bilinçsizce kullanılması sonucu hızla artmaktadır [1]. Metaller, birçok uygulamada kaynak olarak tüketimi ve buna bağlı olarak artan zehirlenme vakaları nedeniyle çevre yönetiminde çalışılan ana konulardan biri haline gelmiştir [2]. Ağır metal iyonları ile kirlenen su kaynaklarının miktarlarının artması sonucu hem insan sağlığını hem de doğal ekosistemi tehdit edebilecek ölçüde ciddi çevre sorunları ortaya çıkmaktadır [3]. Organik atıklardan farklı olarak, ağır metaller biyolojik olarak parçalanmayan doğaları nedeniyle toprakta, yeraltı sularında ve canlı organizmalarda birikerek çeşitli hastalıklara neden olan kirleticilerdir [4], [5]. Genel olarak Cu, Cd, Pb, Fe ve Zn gibi başlıca ağır metaller madencilik, elektrokaplama, boya imalatları, enerji santralleri, farmasötik ilaçların sentezi, deri, tekstil ve metal çatal-bıçak gibi alanlar başta olmak üzere çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan endüstriyel atık sularda ihtiva etmektedir [2], [4], [6]. Ağır metaller düşük konsantrasyonlarda dahi toksik etkiler gösterebilen kirleticiler olup, insan vücuduna girişi kontamine ettiği hava, su ve yiyecekler yoluyla gerçekleşmektedir [7].

Ağır metallerin çevresel örneklerden uzaklaştırılması insan sağlığı ve çevre için oldukça önemli olduğundan günümüze kadar birçok arıtma stratejisi geliştirilmiştir [8]. Bu yöntemler arasında membran filtrasyonu, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, biyolojik bozunma, elektroliz ve membran filtrasyonu sıklıkla rapor edilmiştir [5], [8], [9], [10]. Bu yöntemlerden iyon değiştirici reçineler, yüksek rejenerasyon hızına ve etkili uygulama süresine sahip olmasına rağmen, yüksek bakım maliyetleri, büyük hacimler için büyük kolonların kullanılması, partikül kontaminasyonu nedeniyle fizikokimyasal ön arıtma adımına ihtiyaç duyulması yöntemin işletim zorlukları arasında yer almaktadır [11], [12]. Bir diğer arıtım yöntemi olan kimyasal çöktürme düşük maliyeti ve uygulama

kolaylığına rağmen, çamur giderme sorunu, düşük konsantrasyondaki metal iyonlarının uzaklaştırılmasında düşük verimlilik, karmaşık metaller için çoklu arıtım adımları ve yüksek bakım maliyetleri gibi dezavantajlara sahiptir [11], [12]. Membran filtrasyon yönteminde çamur oluşumunun azalması, kolay işletim ve suyun tamamen geri dönüştürülebilmesi gibi çeşitli avantajların yanında, küçük ve orta ölçekli endüstriler için yüksek yatırım maliyeti ve membran performansını ve ömrünü azaltan kirlenme ve tıkanma sorunu gibi dezavantajlarla karşılaşmaktadır [13]. Bu prosedürler ağır metallerin uzaklaştırılmasında her ne kadar etkili olsa da daha önce tartışılan dezavantajlara ek olarak, yüksek enerji maliyetleri, sınırlı etkinlik ve yüksek organik yük, yavaş reaksiyon ve hassasiyet gibi birtakım dezavantajlara sahiptir [3], [9], [14]. Literatürde sıkça rapor edilen adsorpsiyon yöntemi ise iyi ayırma performansları, düşük maliyetleri, işletme ve tasarım açısından uygulanabilirlikleri ve geri dönüştürülebilir çevresel özellikleri ile ağır metallerin verimli bir şekilde uzaklaştırılması için birçok araştırmacı tarafından diğer ayırma yöntemlerine göre sıklıkla tercih edilmektedir [3], [11], [15], [16]. Adsorpsiyon yönteminin hedeflerine bağlı olarak geliştirilen ve son yılların popüler adsorban malzemelerinden biri olan nanopartiküller (NP) yüksek yüzey alanları, kolay ve ucuz sentezi, iyi dağılım, termal ve kimyasal kararlılık özellikleri ile kısa sürede yüksek giderim verimleri sunmaktadır [17].

Ağır metallerin tayini için kullanılan tayin yöntemleri arasında başlıca indüktif olarak eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) [18], indüktif olarak eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) [19], ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-GB) [20], grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) [21], atomik floresans spektrometrisi (AFS) [22], [23] ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAAS) [24], [25] literatürde yerini almıştır. Bu tekniklerden AAAS kolay kullanımı, düşük işletim maliyeti, hızlı analize olanak sağlaması, karmaşık sisteme sahip olmaması gibi öne çıkan birçok avantajlarla araştırma laboratuvarlarında analizci dostu bir teknik olarak bilinmektedir [26]. Bunun yanında, düşük sistleştirme verimliliği ve karmaşık matrislerdeki türlerin meydana getirdiği girişim etkileri eser seviyelerdeki analitlerin tayini için sistemin işletim zorlukları olarak bilinmektedir [17].

1.2 Tezin Amacı

Sunulan bu tezin amacı, ağır metal sınıfına ait olan bakır ve kadmiyumun farklı su matrikslerinden uzaklaştırılması için nanopartiküllerin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon esaslı arıtma stratejilerinin geliştirilmesidir. Bu hedef doğrultusunda, farklı yapı ve morfolojilere sahip bizmut sülfür nanoçiçekler (Bi_2S_3 NÇÇ) ve baryum oksit nanoçubuklar (BaO NÇb) sentezlenerek, sırasıyla bakır ve kadmiyumun hedef matrikslerden yüksek verimde uzaklaştırılmaları için tüm deneysel parametreler tek değişkenli optimizasyon yaklaşımı ile optimize edilmiştir.

Tezin bir diğer amacı olarak, insan sağlığı ve çevre üzerinde bozucu etkilere sahip kirleticiler olan ağır metallerin çevresel örneklerde eser seviyelerde bulunmaları nedeniyle, bakırın ve kadmiyumun AAAS tekniği kullanılarak düşük seviyelerde tayinleri için sırasıyla Bi_2S_3 NÇÇ ve BaO NÇb esaslı arıtım yönteminin uygulama prosedürlerine öncü çalışmalar sunmaktır.

1.3 Hipotez

Ağır metallerin doğrudan veya dolaylı olarak çevreye salınması küresel düzeyde bir endişe yaratmaktadır. Ağır metaller biyolojik olarak parçalanamadıkları için insan sağlığı ve ekosistem için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Kadmiyum ve bakır başta olmak üzere birçok metal çeşitli yollarla doğal kaynaklarımızı kirletmekte olup ve düşük konsantrasyonlarda dahi insan ve diğer canlı türleri üzerinde toksik etki gösterebilmektedir. Bu nedenle, çevresel kaynaklardan ağır metallerin arıtılması için yenilikçi yöntemlerin geliştirilmesi birçok araştırmanın odak noktası haline gelmiştir. Nanoteknolojinin en popüler uygulamalarından biri olan nanopartiküller son yıllarda arıtma yöntemlerinin hedeflerine ulaşmasında aktif rol oynayan ve tür olarak geniş bir yelpazeye sahip olan malzemelerdir. Literatürde yer alan çevre dostu farklı sentez yöntemleri kullanılarak yüksek etkinliğe sahip nanopartiküllerin sentezlenmesi ile arıtım çalışmalarında önemli ilerleme kaydedilmiştir. Tez kapsamında rapor edilen adsorpsiyon esaslı arıtma stratejisi ile farklı atık su örneklerinde bulunan bakır ve kadmiyumun yeşil sentezli Bi_2S_3 nanoçiçekler ve BaO nanoçubuklar kullanılarak yüksek verimde uzaklaştırılmasının bu tür matrikslerde bulunan diğer organik/inorganik türlerin arıtımının üzerinde de farklı araştırmalara fikir oluşturacağı düşünülmektedir.

AAAS özellikle bakır ve kadmiyum gibi ağır metallerin göl, deniz, musluk suyu ve toprak gibi çevresel örneklerde kalitatif ve kantitatif tayini için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Eser seviyelerde analit tayininde dezavantaj olarak rapor edilen sistematik numune kayıpları ve numune matriksinden kaynaklı girişim etkilerini en aza indirmek amacıyla analiz öncesi bir önderiştirme yönteminin uygulanması daha düşük tayin limitleri elde edilmesine de olanak vermektedir. Tez kapsamında geliştirilen stratejilerin mikroekstraksiyon prensibine uyumlu olması ağır metallerin arıtım süreçlerinde düşük konsantrasyonların dahi kontrollü olarak izlenmesini mümkün kılacağı gibi, AAAS sistemini de karmaşık ve maliyeti yüksek cihazlara iyi bir alternatif olarak sunması beklenmektedir.



2

GENEL BİLGİLER

2.1 Ağır Metaller

Ağır metaller yoğunlukları 5 g cm^{-3} ün üzerinde olan metaller ve metaloidler grubunu ifade eden ve yer kabuğunda farklı konsantrasyonlarda doğal olarak bulunabilen elementlerdir [1], [27]. Ekosistem ve insan sağlığı için toksik etkilere sahip olan ağır metallerin madencilik, tarım ve endüstriyel süreçler gibi antropojenik faaliyetler nedeniyle doğadaki emisyonunun arttığı bilinmektedir [28]. Çeşitli kaynaklardan çevreye salınan ağır metaller toksisitesi, biyolojik olarak parçalanamaması ve biyobirikime sahip olması gibi özellikleriyle bütün yaşam formları için tehlike arz etmektedir [29].

Doğada hem esansiyel hem de esansiyel olmayan ağır metaller bulunmaktadır [30]. Bunlardan esansiyel metaller bitki ve hayvanlarda biyokimyasal ve fizyolojik fonksiyonlara yardımcı olan elementlerdir. Ancak, canlı organizmalar için bu elementler her ne kadar gerekli olsa da ihtiyaç duyulan konsantrasyonun üzerindeki seviyelerde hem esansiyel hem de esansiyel olmayan ağır metaller toksik özellik göstermektedir [7], [30]. Ağır metal maruziyeti genel olarak kontamine gıdaların ve içeceklerin sindirimi, deri ve solunum yolu ile gerçekleşmektedir [28]. Cıva (Hg), arsenik (As), bakır (Cu), çinko (Zn), krom (Cr), kurşun (Pb), nikel (Ni) ve kadmiyum (Cd) yaygın olarak bilinen başlıca ağır metallere uzun süreli maruziyetler hem insanlarda hem de hayvanlarda kronik ve akut toksisite ile sonuçlanmakta olup, rapor edilen kronik hasarlar beyin, merkezi sinir sistemi, sindirim sistemi, üreme sistemi ve kemik hastalıkları, akut hasarlar ise ağır metal zehirlenmesi, kusma, ishal, mide bulantısı, motor nöronlarda işlev bozukluğu, görme ve işitme bozukluğu, kalp ve beyin hasarı, hipertansiyon ve benzeri semptomlardır [31], [32], [33].

2.1.1 Bakır

Bakır, periyodik tablonun 4. periyodunun 1B grubuna ait 29 atom numarasına ve 63.546 g/mol atom ağırlığına sahip bir geçiş metalidir. Bakırın ilk olarak Romalılar tarafından Kıbrıs'ta çıkarıldığı ve adının kökeninin "aes cyprium" (Kıbrıs metalı) olduğu, daha sonra cuprum olarak değişikliğe uğradığı bilinmektedir [34]. Bakır,

yüksek termal ve elektriksel iletkenliği, korozyona karşı direnç gibi çok sayıda öne çıkan özelliğe sahiptir [35]. Bu özellikleri nedeniyle elektrik kabloları, bağlantı parçaları, vanalar, borular, mutfak aletleri, madeni paralar ve inşaat malzemeleri yapımında yaygın olarak bakır kullanılmaktadır [36].

Bakır, hemoglobin sentezi, sinir sistemi, oksidatif fosforilasyon ve bağ dokusu oluşumundaki etkin rolleri nedeniyle insan vücudu için gerekli metallerden biridir [37]. Enzim sentezi, doku ve kemiklerin gelişimi, büyüme ve gelişme süreçlerinde beyin gelişimi, demir metabolizması, antioksidan savunma ve bağışıklık fonksiyonu dahil olmak üzere sayısız biyolojik süreçlerde bakıra ihtiyaç duyulmaktadır [38], [39], [40]. Öte yandan, kısa süreli bakır maruziyetlerinde baş ağrısı, bulantı, kusma, ishal, karın ağrısı, döküntü, yüksek konsantrasyonlarına sürekli maruziyetlerde ise karaciğer ve böbrek hastalıkları, nörolojik işlev bozuklukları, hemolitik kriz, bronşit, Wilson hastalığı ve sarılık gibi rahatsızlıkların ortaya çıktığı görülmektedir [9], [37], [40], [41], [42]. Özellikle gıda ve su, insan vücuduna bakır alımından potansiyel olarak sorumludur. Bu nedenle içme suyundaki bakır, Dünya Sağlık Örgütü'nün (DSÖ) insani tüketim amaçlı suların kalitesine ilişkin "İçme Suyu Kalitesi Rehberi" esas alınarak 2,0 mg/L olarak sınırlandırılmıştır [43].

Bakır madencilik, eritme, metal işleme, bakır kaplama, metalurji, pil üretimi, kimya endüstrisi, elektroliz, baskı ve elektrokaplama gibi endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan proses atıklarıyla birlikte ekosisteme karışmaktadır [43], [44], [45]. Diğer yandan ahşap koruyucularda, azo boyar madde sentezinde ve algisit ve fungusit olarak tarımsal faaliyetlerde bakırın kullanımı oldukça yaygındır [36]. Dolayısıyla birçok kullanım alanına sahip olan bakırın bu faaliyetler sonucu farklı su kaynaklarına ulaşması sonucu çevre kirliliği ortaya çıkmakta ve insan sağlığı ve diğer canlıları korumak adına bakır arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi ve uygulanmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

2.1.2 Kadmiyum

İlk olarak Friedrich Stromeyer tarafından 1817 yılında keşfedilen kadmiyum (Cd) çinko cevheri örneğinden ayrılarak eski Antik Yunan'da çinko cevheri anlamına gelen "cadmeia" olarak adlandırılmıştır [46]. Kadmiyum, yumuşak ve gümüşümsü-mavi-beyaz renkli bir metal olup, 48 atom numarasına ve 112.41 g/mol atom

ağırlığına sahiptir. Kadmiyum genellikle Cd^{2+} formunda nitrat, klorür ve sülfat bileşikleri halinde bulunur. Çinko gibi yumuşak, dövülebilir ve esnek bir yapıya sahip olan kadmiyum aynı zamanda korozyona karşı dayanım, suda çözünmeme ve yanıcı olmama gibi başlıca özellikleri ile bilinmektedir [47], [48]. Kadmiyum doğada yaklaşık 0.10 mg/kg konsantrasyonlarında kurşun ve çinko yataklarında yan ürün olarak bulunmaktadır [46].

Kullanım alanları incelendiğinde kadmiyumun alaşımlarda, korozyon önleyici kaplamalarda, radyasyon kalkanı üretiminde, yarı iletken olarak güneş pillerinde, renkli borosilikat camların üretiminde, stabilizatör olarak polimer sentezinde geniş bir yelpazeye sahip olduğu bildirilmiştir [46], [47].

Yeryüzündeki doğal varlığına rağmen canlı organizmalarda biyolojik bir fonksiyona sahip olmayan kadmiyum biyolojik olarak parçalanamayan ve kanserojen özellik taşıyan elementlerden biridir [48], [49]. Kadmiyum uzun bir biyolojik yarılanma ömrüne sahip olması nedeniyle, zaman içerisinde insan vücudunda biyobirikim yapmaktadır. Literatür bulguları incelendiğinde, insan böbreğinde kadmiyumun 10-30 yıl arasında etkili bir şekilde tutunduğu bildirilmiştir [49]. Kadmiyumun yüksek hareketliliği ve düşük konsantrasyonlarının dahi sahip olduğu şiddetli toksisitesi nedeniyle Toksik Maddeler ve Hastalık Kaydı Ajansı tarafından Öncelikli Tehlikeli Maddeler Listesi'nde en toksik yedinci madde olarak deklare edilmiştir [49], [50]. Kadmiyuma farklı dozlarda ve sürelerde maruziyet sonucu böbrekler, karaciğer, akciğer, pankreas, testis, plasenta ve kemik dahil olmak üzere çeşitli organların fizyolojik ve biyokimyasal fonksiyonlarındaki değişikliklerin ortaya çıktığı birçok araştırmada akciğer, meme, prostat, pankreas, mesane ve nazofarenks (üst yutak) kanserleri ile rapor edilmiştir [51], [52]. Bir başka araştırmada maya hücrelerindeki kadmiyum arsenitinin yeni oluşan proteinlerin katlanmasına müdahale edebildiği, bunun sonucunda hücresel canlılığın azaldığı ve Alzheimer ve Parkinson gibi nörodejeneratif hastalıklara sebep olduğu literatüre sunulmuştur [53]. Bunların dışında, hastalık özelinde kritik maruz kalma seviyeleri ve mekanizmaları tam olarak bilinmemekle birlikte, kadmiyumun osteoporoz hastalığı için risk oluşturduğu bilinmektedir [54]. Kadın doğum araştırmalarında elde edilen deneysel sonuçlarda ise doğum öncesi kadmiyum maruziyetinin, fetüslerde bilişsel gelişim ve böbrek gelişimindeki bozulmayla ilişkili olduğunu gözlemlenmiştir [55], [56].

Kadmiyum insan vücuduna beslenme başta olmak üzere, sigara dumanı ve havanın solunması dahil olmak üzere birçok yolla transfer olmaktadır. İnsanlarda kadmiyum biyobirikiminin esas olarak besin zinciri döngüsü yoluyla gerçekleştiği ve Itai-Itai hastalığına ve farklı kanser türlerine sebep olduğu bildirilmektedir [50], [57]. Kadmiyumun kirletici olarak kaynakları incelendiğinde, dünya nüfusunun artması ile çeşitlilik gösteren endüstriyel faaliyetlerin ve tarımsal aktivitelerin hız kazanması atık sahalarının büyümesi ile sonuçlanmakta, temel besin gıdaları ve su kaynakları üzerinden canlı metabolizmasına ulaştığı görülmektedir [49]. Bunların dışında fosil yakıtların yakılması gibi insan faaliyetleri ile çöp depolama alanları (sigara ve tütün ürünleri) çevredeki kadmiyum kirliliğinin artmasına neden olmaktadır [47]. DSÖ, insanlar için tolere edilebilir haftalık kadmiyum miktarını vücut ağırlığını baz alarak kg başına 0,007 mg kadmiyum olarak bildirmektedir. Diğer yandan dünya genelinde birçok otorite su kalitesini korumak için kadmiyum seviyeleri için sınırlamalar getirmiştir. DSÖ ve Avrupa Birliği ve Çevre Koruma Ajansı tarafından su kalitesine ilişkin uluslararası düzenlemeler ile doğal sulardaki kadmiyum miktarını sırasıyla 5,0 ve 20 µg/L ile sınırlandırılmış, doğal su numunelerindeki kadmiyum konsantrasyonları ise musluk suyu için 0.06 – 4.3 µg/L, nehir için 0.12 – 4.7 µg/L ve deniz suyu için 0.02 – 58.6 µg/L aralığında bildirilmiştir [58].

2.2 Ağır Metallerin Tayin Yöntemleri

Günlük yaşantıda elementlerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkilerinin belirlenmesinde farklı tayin yöntemlerinin uygulanması hem bilimsel araştırmalarda hem de endüstriyel faaliyetlerde araştırmaların temelini oluşturmaktadır. Ağır metal tayininde kullanılan spektroskopi, elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşiminden kaynaklanan spektrumların oluşturulması, ölçülmesi ve yorumlanması ile ilgilenen bir bilim dalıdır [59]. Spektroskopik yöntemler maddenin yapısı, bileşimi ve özellikleri hakkında bilgi edinmek için kullanılan çeşitli analitik teknikleri ifade etmekte olup, günümüzde ağır metal tayini için indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAAS) gibi yöntemler ağır metallerin kalitatif ve kantitatif tayinlerinde yaygın olarak kullanılan spektroskopik yöntemlerdir.

2.2.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

1980’li yıllardan bu yana metal tayini için etkili bir yöntem olan indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi, çevre, nükleer, kimya, klinik araştırma laboratuvarları, jeoloji araştırmaları gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmakta olan ve bir numune besleme sistemi, yüksek sıcaklıkta (8000 K) iyonizasyon kaynağı olarak bir plazma, tarama dedektörü olarak dört kutuplu bir kütle spektrometresi (MS) ve kendine özgü bir arayüzden oluşan bir tekniktir [60], [61]. Eser element miktarının tayinlerine yönelik en sağlam yöntemlerden biri olan ICP-MS hassas ve hızlı analiz, düşük tespit limitleri ve geniş lineer çalışma aralığı gibi önemli avantajlara sahiptir [61]. ICP-MS aynı zamanda birçok elementin birlikte tayin edilmesine imkân sağlamakta olup, bu çoklu element tayini ICP-MS’in çok geniş çalışma aralığı sunmasından kaynaklanmaktadır [60], [62]. Çalışma prensibi olarak, başlangıçta ICP-MS sistemi sıvı numuneler için tasarlanmış olması nedeniyle numuneler öncelikle numune peristaltik pompa vasıtasıyla püskürtme sistemine beslenir ve daha sonra aerosol formunda plazmaya iletilir. Ardından buharlaştırılıp atomlaştırılır ve iyonize edilir. Vakumlu ortama çekilen iyonlar, lensler yardımı ile kütle spektrometresine doğru yönlendirilir. Kütle spektrometresinde iyonları kütle-yük (m/z) oranlarına göre ayrılır ve bu iyonlar dedektörde tespit edilir [61], [63].

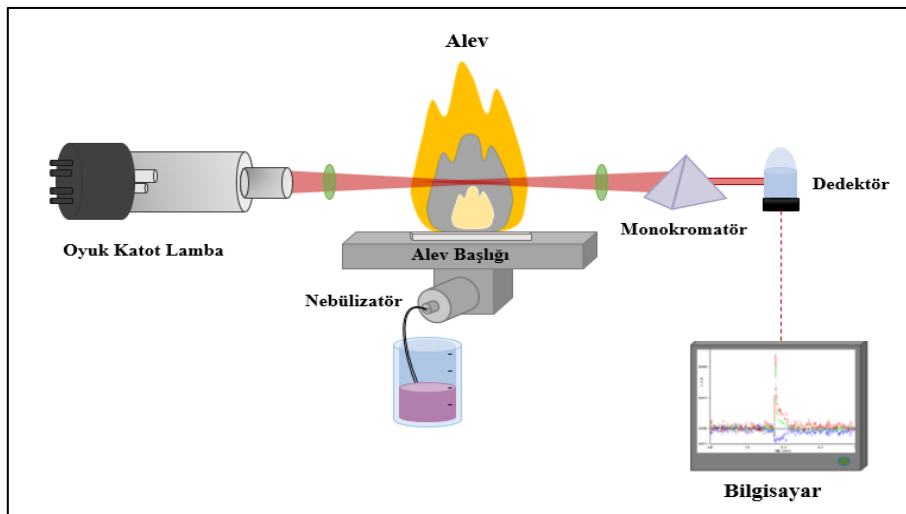
2.2.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

Aynı anda birden fazla elementi tayin edebilme kabiliyetiyle eser element tayini için tercih edilen yöntemlerden biri olan indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi sisteminin esası iyonlardan veya atomlardan üretilen fotonların kendiliğinden emisyonuna, bu iyonların ve atomların bir radyo frekansı deşarjı tarafından uyarılmasına dayanmaktadır [64], [65]. ICP-OES sisteminde genellikle sıvı ve gaz numuneler doğrudan cihaza enjekte edilebilirken, katı numuneler için ön işlem gerekmektedir. ICP-MS sistemine benzer bir şekilde sisteme beslenen çözelti nebülize edilerek aerosol formuna getirilmektedir. Bu aerosol daha sonra radyofrekans (RF) kaynaklı argon plazmasına doğru taşınmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki plazma aerosolu hızla buharlaştırarak gaz halinde serbest atomlar ve iyonlar oluşmaktadır. Plazma içindeki çarpışan atomlar ve iyonlar ek enerji kazanarak uyarılmaktadır. Hem atomik hem de iyonik uyarılmış türler daha sonra bir foton emisyonu yoluyla temel duruma geçmektedir. Plazmadan gelen ışın

monokromatörden geçirilerek analit(ler)e özgü dalga boylarında ayrılarak bu ışınlar fotoçoğaltıcı tüp (PMT) kullanılarak toplanmakta ve ölçülen emisyon sinyalleri bir veri sisteminde işlenerek analit(ler)in tayini gerçekleştirilmektedir [66].

2.2.3 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAAS)

Atomik absorpsiyon spektrometresi, çoğu metalin ve metaloidin belirlenmesinde yeterli hassasiyet sunması ile özellikle çevre, gıda, ilaç ve petrol gibi sektörlerin araştırma ve uygulama laboratuvarında metal tayinleri için sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir [67], [68]. Atomik absorpsiyon spektrometresi, serbest gaz atomlarının ölçülebilir bir sinyal üretmek için belirli bir dalga boyundaki elektromanyetik radyasyonun soğurulmasını inceleyen bir teknik olup, genellikle kimyasal buhar oluşturma atomik absorpsiyon spektrometresi, (KBO-AAS) [69], elektrotermal atomizasyon atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) [70], [71] ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAAS) [71] şeklinde üç farklı atomlaştırma prensibine sahiptir [68]. Bunlardan alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAAS), basitliği, ulaşılabilirliği, sağlamlığı, doğruluğu, kesinliği ve düşük analiz maliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir [71], [72]. Temel olarak, AAAS sistemi analite özgü ışık kaynağı, sisletirici (nebülizatör), mercekler, atomlaştırıcı ünitesi, monokromatör, dedektör ve veri işleme sistemi (bilgisayar) bölümlerinden oluşmakta olup Şekil 2.1'deki gibi şematik olarak verilmiştir.

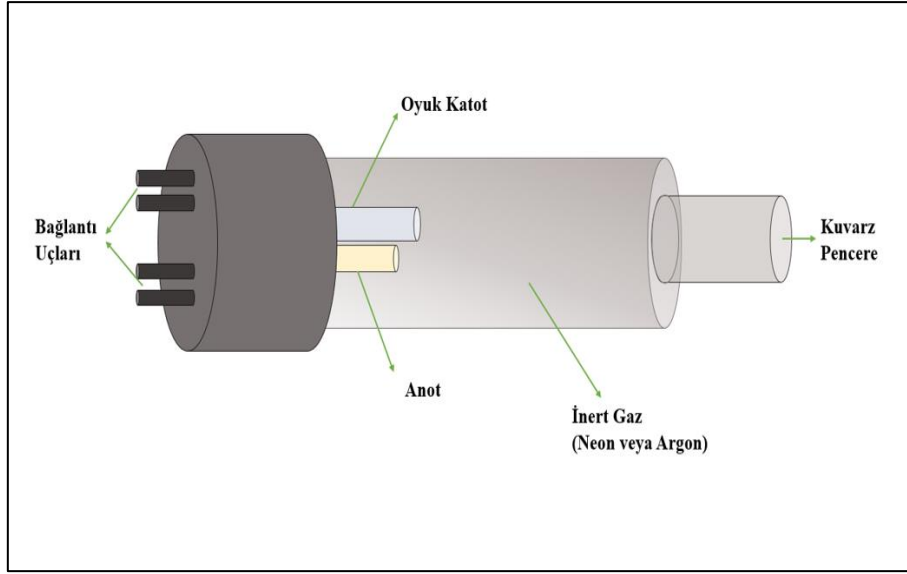


Şekil 2.1 AAAS sisteminin şematik gösterimi

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, AAAS sisteminde numune ilk olarak nebulizatör ile atomlaştırma hücresine gönderilmektedir. Hava-asetilen alevi veya nitröz oksit-asetilen alevi içine püskürtülmesi ile gerçekleşen atomlaşma sonrasında, ışık kaynağından analite özgü dalgaboyunda yayılan ışın analit atomları tarafından absorbe edilmekte ve atomlaştırıcıdan ayrılan ışın şiddetinde azalmalar meydana gelmektedir. Çıkan ışın monokromatör yardımı ile dedektöre ulaşmaktadır. Burada absorbe edilen ışın şiddeti bir arayüz programda işlenerek absorpsiyon sinyali olarak kaydedilmektedir.

2.2.3.1 Işık Kaynağı

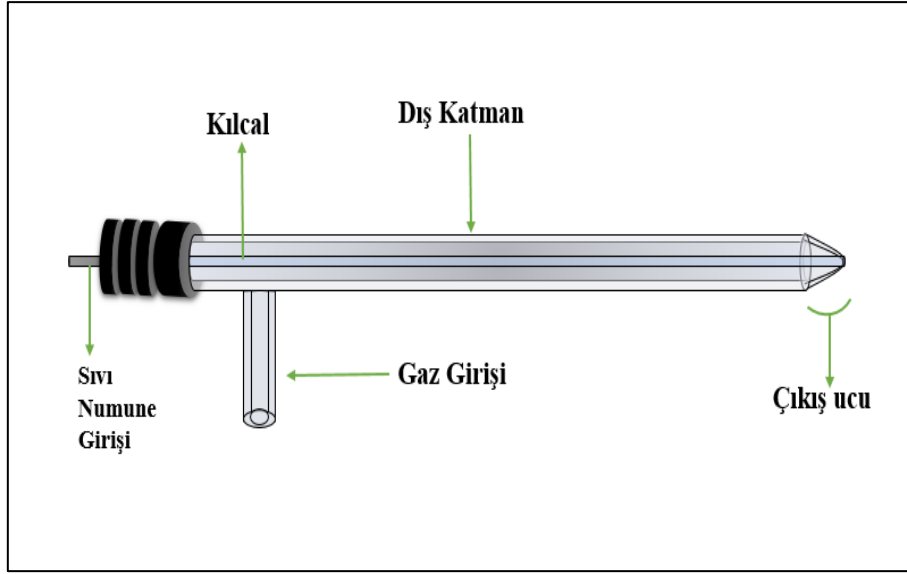
Işık kaynağının temel gereksinimi, numunedeki analit atomlarının absorplayacağı spesifik dalga boyundaki ışınları arka planı az olan dar bir çizgi profili şeklinde yaymaktır. Aynı zamanda yüksek sinyal/gürültü oranının elde etmek için yeterli yoğunluğa sahip, kararlı ve tekrarlanabilir bir çıktıya ihtiyaç duyulmakta olup, bu amaçla sürekli ışın kaynakları ve çizgi ışın (hat spektrumlu/sürekli) kaynakları olarak iki tür ışın kaynağı analitik ölçümlerde sıklıkla kullanılmaktadır. Çizgi ışın kaynaklarının kullanılmasıyla ışığın ayrı dalga boylarında emisyonu elde edilebilmekte ve analite özgü dalgaboyundaki ışık monokromatör tarafından kolaylıkla ayırt edilebilmektedir. Çizgi ışın kaynaklarının en çok tercih edilenleri oyuk katot lambasıdır (OKL) [73]. Tipik bir OKL, düşük basınçta inert bir gazla (Ne veya Ar) doldurulmuş kapalı bir cam silindir içinde içi boş bir katot ve bir tungsten veya nikel esaslı bir anot içermektedir (Şekil 2.2). Lambanın ucu kuvars veya cam (pyrex) pencerelerle kapatılmıştır. OKL’den kaynaklanan emisyon spektrumları ultraviyole (UV) bölgede ise UV ışık kuvars pencere tarafından absorbe edilemediği için kuvars pencere, görünür bölgede absorpsiyon çizgileri bulunan elementler için ise cam pencereler kullanılmaktadır. Katot materyali tayini yapılacak metalden üretilmiş ya da ilgili metal ile kaplanmıştır. Lambanın çalışma prensibi temek olarak lamba içindeki inert gazın bir elektrik akımıyla iyonize edilmesi, bu iyonların katodu uyarması ile katodun yüzeyinden metal iyonlarını harekete geçirerek analitin karakteristik dalga boylarına sahip ışık emisyonunu üretmesi şeklindedir [74], [75].



Şekil 2.2 Oyut katot lambası şematik gösterimi

2.2.3.2 Numune besleme ünitesi

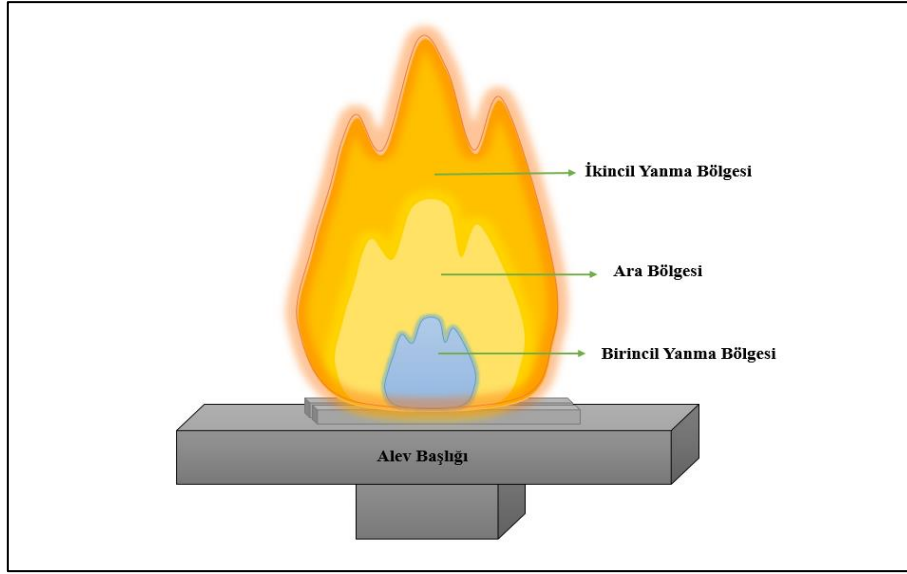
AAAS'de etkili atomlaştırma için numune çözeltisinin alev başlığına aerosol formunda beslenmesi için bir püskürtme odası (nebülizatör) sistemi kullanılmaktadır. Şekil 2.3'te şematik olarak verilen bir nebülizatörün kullanılmasıyla numune çözeltisi bir kılcal tüpten çekilmekte ve buradan hızlı hareket eden yakıt ve oksidan gazlar tarafından küçük sıvı damlacıklarına bölünerek bir aerosol oluşturulmaktadır. Oluşan aerosol büyük ve küçük farklı boyutlarda sıvı damlacıkları şeklinde nebülizatörden spreya odasına geçmektedir. Sprey odası damlacık boyutu filtresi vazifesi görmekte ve daha büyük damlacıkların (damlacıkların %85-90'ı) atığa ve daha küçük damlacıkların da (damlacıkların yaklaşık %10'u) aleve taşınmasına izin vermektedir. Ancak buradaki numune kaybı, sistemin düşük tayin limitleri eldesinde dezavantaj olarak rapor edilmiştir [67], [76].



Şekil 2.3 Sisleştirici ünitesi şematik gösterimi

2.2.3.3 Atomlaştırıcı

AAAS sisteminde numune çözeltisi içerisindeki analit iyonlarının atomlaştırılması için yaygın olarak hava-asetilen (2100–2400 °C) ve nitröz oksit-asetilen (2600–2900 °C) karışımlarından oluşan alev kullanılmaktadır [74]. Söz konusu alev, Şekil 2.4’te görüldüğü gibi üç yanma bölgesine ayrılır; birincil yanma bölgesi, ara bölge ve ikincil yanma bölgesi. Bu bölgelerin görünümü ve bağlı büyüklüğü yakıt/oksidan oranına bağlı olduğu kadar yakıt/oksidan tipine de bağlıdır. Yakıt/oksidan oranı atomlaştırma verimi üzerinde önemli rol oynamaktadır [67]. Yanma reaksiyonlarının çoğu birincil yanma bölgesinde gerçekleşmekte olup, bu bölgeler $\text{CH}_2\cdot$, $\text{CH}\cdot$ ve $\text{CHO}\cdot$ gibi radikaller açısından zengindir. Analitler yüksek enerjiye sahip gaz molekülleri ile çarpışmalar sonucu bu bölgede atomlaşmaktadır. Ara bölge, sabit bir sıcaklığa ve homojen bir bileşime sahiptir. Bu sebeple ara bölge analit atomları bakımından en zengin bölgedir ve radikallerin düşük varlığı nedeniyle girişim etkisi olasılığı düşüktür. İkincil yanma bölgesinde, karbondioksit gibi yanma ürünlerinin yanı sıra atomların kararlı metal oksitlere dönüşümü de gerçekleşmektedir. Absorpsiyon ölçümleri için genellikle alevin ara bölgesi tercih edilmektedir [75].



Şekil 2.4 Alev yanma bölgelerinin şematik gösterimi

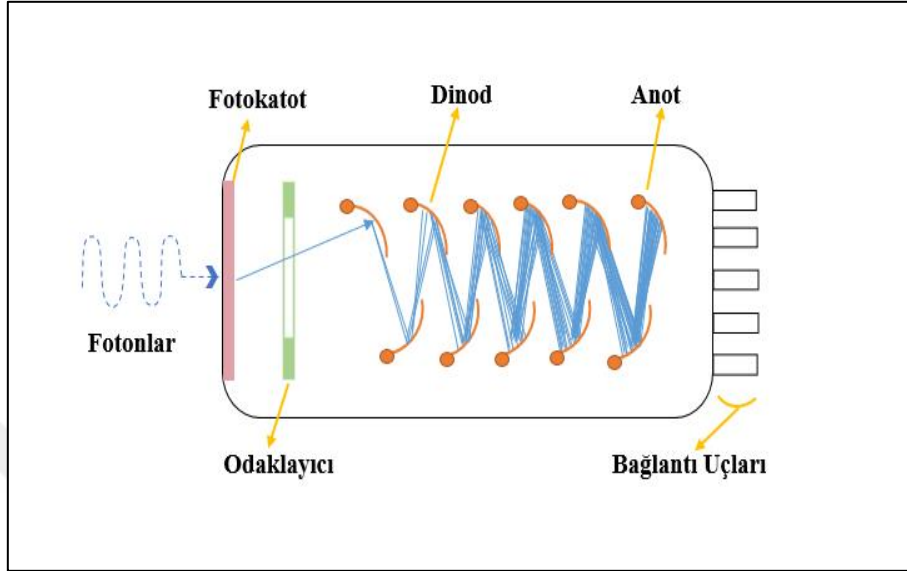
2.2.3.4 Monokromatör

Hedef analite özgü dalga boyunda izolasyon sağlayarak ışığın dedektöre ulaşması için monokromatörler (dalga boyu seçiciler) kullanılmaktadır. AAAS sisteminde tüm dalga boylarını kapsayan ışık, monokromatöre bir giriş yarığından girmekte ve ardından bir dağıtıcı eleman (prizma veya kırınım ızgarası) ile belirli dalga boylarına ayrılmaktadır. Burada dağıtıcı elemanın konumu dedektöre yalnızca incelenen elementin rezonans hattını iletecek şekilde ayarlanmaktadır. Analitik ölçümlerde çok sayıda monokromatör türü bulunmakta olup, Ebert, Czerny-Turner veya Littrow konfigürasyonu gibi tasarımlar sıklıkla kullanılmaktadır [67].

2.2.3.5 Dedektör

Monokromatörün çıkış yarığından geçen ışığın yoğunluğu, bir dönüştürücü tarafından elektrik sinyaline dönüştürülmektedir. AAAS sisteminde genellikle Şekil 2.5'te şematik hali gösterilen fotoçoğaltıcı tüp kullanılmaktadır. Fotoçoğaltıcı tüp ışığa duyarlı bir katot, her biri bir öncekinden daha pozitif potansiyele sahip bir dizi dinot ve bir anottan oluşmaktadır. Bir monokromatörün çıkış yarığından geçen ışık fotokatoda çarpmaktadır. Ardından bu elektronlar her biri bir öncekinden daha pozitif bir olan bir dizi dinoddan aşağı doğru hızlandırılmaktadır. Elektronların birbirini takip eden dinodlarla çarpışmasıyla daha fazla elektron dışarı atılmakta ve kademeli bir etki meydana gelmektedir. Burada dinodlar temel olarak elektron çoğalmasıyla sinyaldeki

artıştan sorumludur. Fotoçoğaltıcı tüpe ulaşan radyasyon anotta toplam elektron sayısı ile orantılıdır [67], [77].



Şekil 2.5 Fotoçoğaltıcı tüp şematik gösterimi

2.3 Numune Hazırlama

Bir numunenin analizi, numune alma sürecinden ölçümlerin yapılmasına kadar bir dizi işlemi kapsamaktadır. Numune hazırlama işlemi analitin formunda herhangi bir değişiklik veya miktar kaybının önlenmesi, analiz sonuçlarının doğruluğunun ve kesinliğinin artması bakımından oldukça kritiktir. Burada numune alma işlemi, numunenin temsil ettiği alanın tamamını yansıtmalı ve alınan numune prosesin tamamlanmasına kadar orijinalliğini korumalıdır. Analitik kimyada karşılaşılan en büyük zorluklardan biri, farklı karmaşıklıklar gösteren matrislerde bulunan analitlerin miktarını doğru bir şekilde ölçebilecek metotların geliştirilmesidir [78]. Karmaşık matrislerin örnekleri arasında biyolojik örnekler, çevresel örnekler, yiyecek ve içecekler, kokular ve petrol türevleri yer almaktadır [79]. Analitik proseslerin ana parçalarından biri olan numune hazırlama, ilgili bileşenleri numunelerin karmaşık matrislerinden izole etmek ve aynı zamanda hedef analitleri saflaştırmak ve konsantre etmeyi amaçlamaktadır [80], [81], [82]. Bu amaçla katı faz ekstraksiyonu (KFE) ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu (SSE) çeşitli önderiştirme ve arıtma çalışmalarında sıklıkla başvurulmuş iki geleneksel ekstraksiyon yöntemi olarak farklı alanlarda uygulamaya sahiptir [83]. Bunlardan SSE analit(ler)in sulu

çözültiden suyla karışmayan bir çözücüye transferini esas alan bir yöntemdir [84]. Bununla birlikte SSE yüksek numune hacimlerinin ve toksik organik çözücülerin kullanımı, işletim maliyeti, işçilik ve dolayısıyla büyük ölçekte atık oluşumu gibi bazı dezavantajlara sahiptir [84], [85], [86]. Geleneksel KFE’de ise numune çözültisi, hedef analitlerin sulu fazdan ayrılması için sorbent içeren bir kolandan geçirilmektedir. Ardından sorbent yüzeyine tutunan analitlerin organik çözücü ile desorpsiyonu gerçekleştirilerek proses tamamlanmaktadır. KFE’de sorbent olarak, sıvı numune çözültisiyle etkileşime girebilecek geniş bir yüzey alanına sahip gözenekli ve parçacıklı silika (C₁₈) veya polimerik reçine gibi katılar kullanılmaktadır [87], [88]. KFE geniş çapta kullanılan bir yöntem olmasına rağmen solvent kayıpları, yüksek hacimli ikincil atıklar, uzun işletim süreleri ve karmaşık ekipman ihtiyacı gibi bazı dezavantajlara sahiptir [89], [90]. Son yıllarda pek çok araştırma, bu dezavantajlara sahip klasik ekstraksiyon yöntemleri yerine, mikroekstraksiyon adı verilen verimli ve uygun maliyetli minyatürize edilmiş numune hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesinin yeşil dostu yaklaşımlar için gerekliliğini ortaya koymuştur [84], [85]. Mikroekstraksiyon teknikleri, geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinin sınırlamalarını ve dezavantajlarını ortadan kaldırırken yenilikçi birçok avantaj sağlamaktadır [84].

2.3.1 Mikroekstraksiyon Yöntemleri

Sürdürülebilir kalkınma ve yeşil kimya, endüstrinin ve akademinin ekonomik ve çevresel hedeflere ulaşmasının temel direkleri haline gelmiştir [91]. Bunun yanında doğru ve hassas ölçüm sonuçları elde etmek için yenilikçi donanım içeren analitik cihazların piyasada olması bu hedefe ulaşmakta önemli katkı sağlamaktadır. Ancak kullanılan ölçüm cihazları her ne kadar gelişmiş olsa da analiz öncesi numune(ler)in uygun bir numune hazırlama yöntemi uygulanarak analize hazır hale getirilmesi ölçüm sonuçları üzerinde son derece önemlidir. Geleneksel numune hazırlama yöntemlerinin Bölüm 2.3’te belirtilen dezavantajları nedeniyle yenilikçi "yeşil" alternatifler olarak günümüzde birçok yöntem literatüre kazandırılmıştır [78]. Mikroekstraksiyon yöntemleri mevcut geleneksel numune hazırlama yöntemlerinin uyarlanması ile geliştirilen, zamandan ve malzemeden tasarruf sağlayacak çevre dostu yeni yaklaşımlardır [84]. Mikroekstraksiyon esaslı numune hazırlama yöntemleri, 30 yılı aşkın süredir analitik kimyada birçok uygulamada sıklıkla tercih edilmektedir [79], [92]. Literatürde, mikroekstraksiyon esaslı numune hazırlama

için çok sayıda yüksek verimli ve iyi tasarlanmış yöntem bulunmaktadır. Sıvı faz mikroekstraksiyonu (SFME) ve katı faz mikroekstraksiyonu (KFME) son zamanlarda analitlerin bulunduğu matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesi için rutin analizlerde en çok tercih edilen önderiştirme / ayırma yöntemleridir [85], [92], [93].

2.3.1.1 Sıvı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi (SFME)

SFME, geleneksel SSE'de ihtiyaç duyulan yüksek hacimlerde organik çözücüler yerine, çeşitli numunelerden analitleri konsantre etmek için çok düşük hacimlerde (μL seviyelerinde) çözücünün tüketildiği bir numune hazırlama prosedürüdür [94]. SFME analit içeren sıvı numune (donör fazı) ile az miktarda suyla karışmayan bir çözücü (alıcı faz) arasındaki analit transferi prensibine dayanmaktadır [95]. Çözücü ve numune çözeltisinin temas şekli esas alınarak SFME'ler dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DSSME), tek damla mikroekstraksiyon (TDME) ve içi boş fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu (İBF-SFME) olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır [96]. SFME yönteminin uygulaması olarak 1996 yılında Jeannot ve arkadaşları organik bileşik analizi için tanıtilen TDME yönteminde bir şırınganın ucundan mikro bir çözücü damlası süspanse edilmiş ve daha sonra numune ile karışmayan bir numune çözeltisine daldırma suretiyle analitin ayrılması sağlanmıştır [97]. Ardından 1999 yılında Pedersen ve arkadaşları ekstraksiyon fazının içi boş bir polipropilen fiberin içine yerleştirilmesi ile geliştirdikleri İBF-SFME yöntemini tanıtmışlardır [92].

SFME tekniklerinin başlıca avantajları; düşük maliyet ve numune hacmi, yöntemin kısa süreli ve kolay uygulanabilir olması, düşük solvent tüketimi, yüksek zenginleştirme faktörü, atık oluşumunun azaltılması ve her laboratuvar için uygun deneysel prosedürlere sahip olmasıdır [98].

SFME yönteminin geniş bir uygulamasına sahip olan dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DSSME) geleneksel mikroekstraksiyon yöntemlerinin dezavantajlarını göz önünde bulundurarak yenilikçi bir yaklaşımla Assadi ve arkadaşları tarafından 2006 yılında tanıtilmiştir [99]. Bu yöntemdeki ekstraksiyon mekanizması, analitlerin sulu numuneye ve organik çözücüye olan farklı afinitelerine dayanmaktadır [100]. DSSME yönteminde, analiti içeren sulu bir numuneye az miktarda ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücü karışımının hızlı bir şekilde

enjekte edildiği üçlü bir çözücü sistemi kullanılmaktadır. Dağıtıcı çözücü hem sulu hem de organik fazlarda karışabilmektedir. Karıştırma işlemi sonrasında elde edilen bulanık çözelti içerisinde ekstraksiyon çözücüsünün küçük ince damlacıkları oluşmaktadır. Damlacık oluşumu, organik faz ile sulu faz arasındaki etkili yüzey temas alanını artırır ve ekstraksiyon dengesine daha hızlı ulaşılır [101]. Genellikle santrifüjleme yoluyla faz ayrımı sağlandıktan sonra ekstraktant geri kazanılmakta olup, analit(ler) daha sonra miktar tayini için analitik cihaza beslenerek kalitatif ve kantitatif olarak değerlendirilir [78]. DSSME yöntemi genellikle gıda, biyolojik ve çevresel numuneler dahil olmak üzere farklı matrislerdeki organik ve inorganik bileşiklerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [100], [102]. DSSME'nin süperkritik akışkan, mikrodalga ve ultrasonikasyon gibi diğer ekstraksiyon teknikleri ile birlikte de kullanılması ile farklı matrislerde çeşitli bileşiklerin ayrılması / zenginleştirilmesi için araştırmaların çok yönlülüğü artmaktadır [78].

DSSME yöntemi basit, hızlı, düşük maliyetli, yüksek geri kazanım yüzdeleri, yüksek zenginleştirme faktörü ve düşük hacimde organik çözücü kullanımı gibi avantajlar ile çevre dostu bir yöntemdir [78], [100], [102]. Yöntemde yalnızca tek bir operasyonel adım söz konusu olduğundan kontaminasyon ve analit kaybı sorunları klasik SSE'ye göre çok daha az görüldüğünden dolayı daha düşük seviyelerde tayin imkânı sunulmaktadır.

2.3.1.2 Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi (KFME)

KFME, 1990 yılında Pawliszyn ve arkadaşları tarafından geleneksel katı faz ekstraksiyonunu baz alarak geliştirilen ve çeşitli alanlardaki birçok farklı uygulama için kullanılabilen yeşil prensipli bir numune hazırlama yöntemidir [103]. KFME geleneksel KFE ile karşılaştırıldığında analitlerin ekstraksiyonu için hızlı, basit, düşük hacimde çözücü tüketimi ve hassas bir yöntem olması, analitik cihazlar ile uyumluluğu ve çok düşük analit konsantrasyonlarında son derece hassas ve doğru sonuçlar sunması gibi birçok önemli avantajı vardır [95]. KFME yöntemi, analitlerin numune matriksinden destekleyici madde üzerine kaplanmış bir sorbent fazına transferi ve sorbent yüzeyine adsorplanan analitlerin salınması için desorbe edilmesi temeline dayanmaktadır [78]. Yöntemde yüksek adsorpsiyon verimliliği üzerinde en etkili parametrelerin başında adsorban türünün belirlenmesi gelmektedir. Adsorbanlar genel kullanımın yanı sıra, analite seçici olarak

geliştirilmiş fiber üzerine kaplı sıvı polimer veya katı adsorban olarak farklı türlere sahiptir. Adsorbanın seçicilik, polarite, partikül boyutu ve kaplama kalınlığı gibi diğer özellikleri hedef analitlerin ayrılmasında/zenginleştirilmesinde kritik bir önem taşımaktadır [104]. Analitik cihazlarla çeşitli kombinasyonlar yapıldığında çok düşük tayin limitleri eldesine olanak veren KFME yöntemi başlıca gıda, tıp, çevre analizleri, ilaç, adli tıp ve toksikoloji gibi alanlarda oldukça yaygın bir kullanıma sahiptir [105], [106].

Zaman içerisinde farklı uygulama şekli ve prosedürleri geliştirilen KFME yönteminde son yıllarda yaygın olarak kullanılan spesifik yöntemlerden biri de dağıtıcı katı faz mikroekstraksiyonudur (DKFME). Bu yöntemde numune çözeltisi içerisinde dağılarak hareket eden adsorban yüzeyine belirli bir sürede hedef analit(ler)in transferi gerçekleşmekte ve toplanan analit(ler) uygun bir çözücü ile adsorban yüzeyinden salınarak ekstraksiyon çözelti fazına transfer olmaktadır [107].

2.3.2 Nanomalzemeler

Günümüze kadar birçok ekstraksiyon/adsorpsiyon çalışmasında farklı adsorban türleri hedef analitlerin ayrılmasında/zenginleştirilmesinde aktif rol oynamıştır. Bunlardan nanomalzemeler son yıllarda oldukça ilgi gören ve yükselen bir trende sahip olan yenilikçi bir adsorban türü olmuştur. Bunun yanında nanoteknoloji alanındaki hızlı gelişmeler nanoyapılı malzemelerin uygulanması için çeşitli fırsatları yaratmıştır [108]. Nanoyapıların tanımı ile ilgili görüş farklılıkları sebebiyle nanoyapılar için uluslararası bir tanım mevcut olmamakla birlikte Uluslararası Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu “iki veya üç boyutlu uzunlukları 1 nm'den büyük ve 100 nm'den küçük olan sınırsız, kümelenmiş veya kümelenmemiş parçacıklara sahip, üretilmiş veya doğal malzeme” olarak tanımlanmaktadır [109], [110]. Benzer şekilde Uluslararası Standardizasyon Örgütü (ISO) genel olarak nanoyapılı malzemeyi “herhangi bir dış nano ölçekli boyutu olan veya dahili nano ölçekli yüzey yapısına sahip olan malzeme” olarak tanımlamaktadır [109]. Nano ölçekte yeni malzeme ve yapıların keşfi ve araştırma için yeni teorik ve deneysel yöntemlerin geliştirilmesi, şimdiye kadar bilinmeyen nanomalzemelerin (NM) geliştirilmesi ve iyileştirilmesi için yeni fırsatlar sağlamaktadır. Malzemenin tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmakta,

böylece daha büyük boyutlu partiküllere kıyasla nanomalzemelerin yüksek yüzey enerjisi, reaktivite, çözünürlük ve düşük erime noktası gibi üstün kimyasal ve fiziksel özellikleri ortaya çıkmaktadır [111], [112]. Aynı zamanda nanomalzemeler erime noktaları, elektriksel ve termal iletkenlikler, ışık soğurma özellikleri, optik hassasiyet, (foto) katalitik aktivite gibi ayarlanabilir fizikokimyasal özellikleri gibi diğer avantajlı özellikleri sayesinde teknolojik gelişmelerde ve birçok bilim dalında ön plana çıkmaktadır [109], [113]. Nanomalzemeler inşaat ve altyapı endüstrilerinde [110], tıpta [114], ilaç taşıyım sistemlerinde [115], tarım, biyokimya [108] ve analitik kimyada gibi birçok alanda kullanılan işlevsel materyallerdir. Nanomalzemeler ve nanoyapılar şekillerine ve bileşimlerine bağlı olarak kategorize edilebilmektedir [109]. Literatürde çok çeşitli nano boyutta parçacıklar, çubuklar, lifler, zarlar, tüpler, teller, çiçekler, levhalar ve plakalar gibi nanomalzemelerin farklı morfolojik varyasyonları bildirilmiştir [108], [116], [117]. Nanoçiçekler (NÇ), farklı uygulama alanları için araştırmacıların dikkatini çeken ve yüzey morfolojisi mikroskobik incelemede çiçek şeklini andıran bir nanopartikül çeşidi olup, sahip olduğu katmanlı yapısı geniş bir yüzey alanının yanı sıra, fonksiyonel grubun yüzeyde kolay adaptasyonunu ve katalitik aktivitede kütle transfer sınırlamalarının ortadan kaldırılmasını sağlamaktadır [108]. Mükemmel performanslarıyla nanoçiçekler, endüstriyel biyokataliz, biyoremediasyon, atık su arıtımı ve biyoyakıt üretiminin yanı sıra biyokimya ve biyosensör içeren farmasötik uygulamaları içeren çeşitli biyoteknolojik alanlarda da geniş uygulamalara sahiptir [118], [119], [120].

Nanomalzemelerin sentezlenmesi genel olarak “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” şeklinde isimlendirilen iki farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmektedir [121]. Yukarıdan aşağıya olarak isimlendirilen teknikte, yapının boyutu nano ölçeğe doğru azaltılırken, aşağıdan yukarıya tekniğinde ise atomlar ve moleküller bir araya gelerek, atom ve moleküllerden daha büyük nanopartikülleri oluşturmaktadır [122]. Yukarıdan aşağıya yönteminde malzemenin morfolojik yapısı ve boyutu kontrol edilememektedir.

Nanopartiküllerin (NP) kimyasal yöntemler kullanılarak aşağıdan yukarıya sentezlenmesi mümkün olup, bu yöntemler genellikle parçacık boyutunu kontrol etmeye ve istenen özelliklere sahip saf ürünler elde etmeye olanak tanımaktadır. Sentez yöntemi, parçacık boyutu, bileşim, kristal yapı ve uygulama amacına göre

seçilmektedir. Bu yöntemlerden en çok kullanılanları sol-jel yöntemi, hidrotermal teknik, solvotermal, sonokimyasal, piroliz, mikroemülsiyon, birlikte çöktürme ve mikrodalga destekli sentez yöntemi şeklinde literatürde yerini almaktadır [122], [123].

Bu yöntemlerden birlikte çöktürme yöntemi çok çeşitli NP'lerin üretilmesi için en temel ve yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan biri olup, yöntemin temeli eş zamanlı çekirdeklenme, büyüme ve topaklaşma süreçlerinin gerçekleşmesine izin veren reaksiyonlara dayanmaktadır [110]. Birlikte çökeltme yaklaşımı, homojen bir çözelti içinde iki veya daha fazla katyonun tutarlı bir bileşimini elde etmek için suda çözünür bir tuzun kullanılarak çöktürme reaksiyonunun kullanılmasını ifade etmektedir. Burada suda çözünür tuzlar reaksiyona girerek suda çözünmeyen bir tuz oluşturmakta ve bu tuz çökelti şeklinde ortamdan alınmaktadır [123]. Çözeltideki çok sayıda kimyasal reaksiyon sayesinde bu yaklaşım, küçük boyutlara sahip homojen NP'leri doğrudan üretme avantajına sahiptir [122]. Bu işlemde yabancı maddeler ürünle birlikte çökebilmektedir, ancak filtreleme ve yıkama gibi farklı yöntemler kullanılarak yabancı maddeler uzaklaştırılmaktadır. Bu yöntemin hızlı ve basit oluşu aynı zamanda enerji tasarrufu sağlama gibi avantajları mevcuttur [118], [122].

Nanopartikül sentezi için bir başka popüler yöntem olan mikrodalga destekli sentez yöntemi (MD) geleneksel ısıtma ve enerji kaynaklarının yerini almaktadır. Mikrodalga, 300 MHz – 300 GHz frekansları ile ısıtma işlemi için kullanılan bir elektromanyetik spektrumdur [124]. Mikrodalga ile ısıtma, geleneksel yöntemlere göre daha az enerji gerektirdiğinden birçok proseste ısıtmayı kontrol etmenin daha verimli olduğu kabul edilmektedir [125]. MD destekli sentez yönteminin çok kısa termal indüksiyon süresi ve yüksek ısıtma hızları sonucunda reaksiyon hızının artması ve farklı absorpsiyon özellikleri ile seçici reaktivite, reaksiyon koşullarının mükemmel kontrolü, basit operasyon, deneysel parametrelerin hızlı ve kolay optimizasyonuna olanak sağlaması ve yüksek reaksiyon verimi gibi avantajları vardır [123], [126], [124], [127], [128], [129]. Aynı zamanda MD çevre dostu çözücülerin kullanılması ve az enerji gerektiren bir yöntem olması ile yeşil kimya prensibine uygun bir prosestir [125].

2.4 Ağır Metallerin Su Kaynaklarından Arıtımı

Doğal kaynakların ve ekosistemin organik/inorganik kirleticiler tarafından kontamine olmasının insanlar ve çevre üzerinde oldukça geniş etkileri vardır. Nüfus artışı ile gelişen teknoloji ve buna bağlı yenilikçi uygulamalar tarım ve endüstriyel faaliyetlerin büyümesini desteklerken, diğer yandan bu ilerleme çevre kirliliğinin giderek küresel bir sorun hale gelmesinin zeminini oluşturmuştur [130]. Söz konusu çevre kirliliği hava, su ve toprak kirliliği olmak üzere üç ana kirlilik kategorisinde incelenmektedir [131]. Su ve toprak kirliliği, tarım verimliliğinin düşmesine, su kaynaklarının kirlenmesine ve ekosistem dengesinin bozulmasına yol açmaktadır. Hava kirliliği solunum yolu ile canlı organizmalara giriş yaparken, kirlenmiş toprak ve su ile bu kontaminasyon gıdalara geçebilmektedirler. İnsan, bitki ve hayvan sağlığı için tehlike oluşturarak hayati biyoproseslerde bozucu etkiler göstermektedir [132]. Su kirliliği tüm su habitatlarına zarar verme potansiyeline sahip olduğundan, önemli bir küresel çevre sorunu olup, su kirliliğine sebep olan etmenler organik, inorganik ve biyolojik kirleticiler olarak sınıflandırılmaktadır [131]. Metal işleme, deri, boya ve madenlerin de dahil olduğu endüstriler proses sonu atık olarak başta ağır metal iyonları olmak üzere, sağlık üzerinde ciddi etkilere ve ekolojik hasara neden olan zehirli atıklar boşaltmaktadır [133]. İnorganik yapıda olan ağır metaller bozunmaya dirençli ve güçlü toksisite ile karakterize edilmiş su ortamlarındaki kirleticilerin başında gelmektedir [134]. Organik kirleticilerin aksine kalıcı toksisiteye sahip ve biyolojik olarak parçalanmayan ağır metal iyonları, hem insan sağlığına hem de ekolojik çevreye zarar verebilecek bozucu etkiler taşımaktadır [132], [135]. Bilindiği gibi, tüm canlılar için hayati önem taşıyan su, insan bitki ve hayvan yaşamının devam etmesi için önemlidir [136]. Bu sebeplerden dolayı, su kaynaklarının doğru bir şekilde yönetilmesi, korunması ve temizlenmesi, insan sağlığı, ekonomik kalkınma ve çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük önem taşımaktadır [133]. Dünya Sağlık Örgütü, Avrupa Toplulukları ve ABD Çevre Koruma Ajansı gibi dünya çapında birçok kuruluş içme suyu ve atık sulardaki ağır metallerin sınırlarını belirlemiş olup, bu seviyelerin üzerindeki kirletici varlığı tespit edildiğinde bu sular uygun arıtma yöntemleri ile tekrar kullanılabilir hale getirilmelidir [137], [136]. Bu nedenle, kontaminasyon içeren sulardan eser miktardaki toksik ağır metallerin uzaklaştırılması için yüksek

verimli arıtma stratejilerin geliştirilmesi ve uygulamalara ev sahipliği yapması giderek önem kazanmaktadır [138].

2.4.1 Ağır Metal Arıtımı İçin Kullanılan Giderim Yöntemleri

Ağır metaller bilindiği gibi su kaynaklarına endüstriyel atıklar, tarım, atık işleme tesisleri gibi farklı alanlardan farklı şekilde karışabilmektedir. Bu doğrultuda, ağır metal kirliliğinin kontrol altına alınması ve su kaynaklarının korunması büyük önem taşımaktadır. Ağır metallerin bertarafı için çeşitli arıtım yöntemleri geliştirilmiştir [8]. Bu işlemler arasında membran filtrasyonu, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, biyolojik bozundurma, elektroliz ve membran filtrasyonu yer almaktadır [139], [140]. Filtrasyon, elektroliz, kimyasal çöktürme ve iyon değişimi yöntemlerinin adsorpsiyon yöntemine kıyasla Bölüm 1.1’de bahsedildiği gibi birçok dezavantajı mevcut olduğundan, ağır metal giderimi için adsorpsiyon yöntemi çoğunlukla tercih edilen bir yöntemdir.

2.4.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemi ekonomik, yüksek verimliliği ve seçiciliği sağlayan yöntem olup, aynı zamanda düşük enerji gereksinimi ve uygulama prosedürün kolaylığı nedeniyle diğer arıtım proseslerine kıyasla özellikle bozunmaya dirençli ve düşük konsantrasyonlarda bulunan ağır metallerin bertarafı için sıklıkla tercih edilmektedir [140], [141]. Adsorpsiyon süreçlerinde kullanılan adsorban maddeler hedef analit(ler)in yüksek verimde gideriminde kritik bir role sahip olup, aktif kömür, zeolit, grafen, karbon nanotüp, biyomateryaller, polimerler gibi farklı adsorbanlar uzun yıllardır atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır [142], [143], [144]. Ancak bu geleneksel adsorbanlar, zorlu bertaraf/yenilenme ve yüksek işlem maliyeti gibi bazı önemli dezavantajlara sahiptir [140]. Bunun yanında, bu malzemelerin adsorpsiyon verimliliğinde istenen seviyelere ulaşamadığı bildirilmiştir [145]. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında etki mekanizması daha yüksek olan adsorbanların araştırılması ve uygulamalara dahil edilmesi önemli çevre koruma çalışmaları gündemine girmiştir. Ayrıca, nanoteknolojideki gelişmeler ile birlikte çevre sorunlarının iyileştirilmesi konusunda dikkate değer bir potansiyel ortaya çıkmıştır. Geleneksel malzemelerle karşılaştırıldığında, nanoyapılı adsorbanlar, gelişmiş yüzey özellikleri ve geniş yüzey alanına bağlı olarak atık su arıtımında yüksek verimlilik ve daha hızlı adsorpsiyon yeteneğine

sahiptirler [146], [147]. Aynı zamanda nanoyapılı adsorbanlar sentez prosedürleri göz önünde bulundurulduğunda yeşil kimyaya uygun oldukları görülmektedir. Ayrıca, atık su arıtma için kullanılacak ideal bir adsorban, çevreye bozucu etkiler ortaya çıkarmamalı, özellikle suda düşük konsantrasyonda bulunan kirleticilere karşı yüksek bir emme kapasitesi ve yüksek seçicilik göstermelidir. Böylece adsorbe edilen kirleticiler adsorban yüzeyinden kolaylıkla uzaklaştırılmakta ve geri dönüştürülmektedir [145].

Ağır metaller ile nanomateriyaller arasındaki adsorpsiyon prosesi, bir adsorban ve bir adsorbat arasındaki çeşitli fiziksel ve kimyasal etkileşimler aracılığı ile gerçekleşir [148]. Bu etkileşimler fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç şekilde gerçekleşmektedir. Bu yöntemler adsorban yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvveti ile bağlanma enerjisine göre karakterize olmaktadır. Metallerin nanomalzeme yüzeylerine bağlanmasını açıklayan redoks reaksiyonu, kompleksleşme, parçacık içi difüzyon, yüzey adsorpsiyonu, çökeltme, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi spesifik adsorpsiyon mekanizmaları rapor edilmiştir [148]. Elektrostatik etkileşim, yüzeydeki yüklenmiş gruplar ile metal iyonları arasındaki bir çekim kuvveti oluşturduğunda meydana gelmektedir. Çökeltme etkileşiminde metal iyonları, yüzeyde çökeltme veya katı faz oluşturma yoluyla adsorplanabilmekte ve metal iyonlarının yüzeyde yoğunlaşmasını sağlanabilmektedir. İyon değişim, metal iyonlarının yüzeydeki iyonlar ile değişim etkileşimlerine girmesi sonucunda gerçekleşir. Redoks reaksiyonu ise metal iyonlarının, yüzeyde redoks reaksiyonlarına girerek yüzeye bağlanmasını gerçekleştirmektedir. Kompleksleşme mekanizması ise metal iyonlarının yüzeydeki ligandlar ile kompleksler meydana getirerek gerçekleşen bir etkileşim türüdür [140]. Ağır metallerin nanomalzeme yüzeylerine bağlanmasını açıklayan spesifik adsorpsiyon mekanizmalarını tam olarak anlayabilmek için, adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik analizlerin kullanılması önemlidir [148]. Çözeltideki toplam kirletici madde miktarı ile adsorban yüzeyinde toplanan kirletici madde miktarı arasındaki bağlantıyı açıklamak için Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson (R–P) ve Dubini–Radushkevich izoterm modelleri gibi çeşitli matematiksel modeller kullanılmaktadır [149].

2.4.3 Langmuir İzotermi

Adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorpsiyon mekanizması hakkında önemli veriler sağlamakta ve verimli bir adsorpsiyon sisteminin tasarlanmasına yardımcı olmaktadır [140]. Adsorpsiyon izoterm modelleri, sabit bir sıcaklık altında toplu çözeltide denge konsantrasyonuna bağlı olarak adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan analit miktarını gösterir [145]. Hedef kirleticilerin adsorpsiyonunda mekanizma özellikleri ve maksimum adsorban kapasitesi gibi bilgiler adsorpsiyon izoterm çalışmaları ile elde edilmektedir [141], [150]. Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon verilerinin tanımlanmasında yaygın olarak kullanılan ve tek katmanlı homojen bir yüzeye sahip adsorban ile enerji açısından eşdeğer bölgeler sahip analit arasındaki adsorpsiyon sürecini tanımlayan bir modeldir [145], [151]. Langmuir modeli 2.1'deki denklem ile ifade edilmektedir [151], [152], [153].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

2.1'de C_e çözeltide adsorbatın (hedef analitin) dengelenmiş konsantrasyonunu (mg L^{-1}), q_e , denge adsorpsiyon kapasitesi olarak da ifade edilen adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen adsorbat miktarını (mg g^{-1}) ifade etmektedir. K_L ve q_m ise sırasıyla Langmuir sabitini (L mg^{-1}), tek tabakanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg L^{-1}) ifade etmektedir. Langmuir izotermi için dört farklı doğrusallaştırma tipi bulunmaktadır. Bunlar genellikle Tip 1, Tip 2, Tip 3 ve Tip 4 olarak adlandırılmaktadır (Tablo 2.1) [154].

Tablo 2.1 Doğrusal Langmuir izotermi tipleri [154].

Langmuir izotermi	Doğrusal form	Eksen
Tip 1	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$	$C_e/q_e - C_e$
Tip 2	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m}$	$1/q_e - 1/C_e$
Tip 3	$q_e = q_m - \frac{q_e}{K_L C_e}$	$q_e - q_e/C_e$
Tip 4	$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_m - K_L q_e$	$q_e/C_e - q_e$

Deneysel veriler elde edildikten sonra her bir tip için farklı grafikler çizilerek ve bu grafiklerin eğimi ve kesim noktası kullanılarak q_m ve K_L değerleri hesaplanmaktadır. Bu değerler bulunduğundan sonra izotermin şeklini ve uygunluğunu belirten R_L değerleri 2.2’de gösterilen denklem ile belirlenmektedir [152].

$$RL = \frac{1}{1+KL C_0} \quad (2.2)$$

Denklem 2.2’de K_L Langmuir sabitini ($L \text{ mg}^{-1}$), C_0 değeri absorbatın başlangıç konsantrasyonunu (mg L^{-1}) ifade etmektedir. Burada; $R_L > 1$ ise izoterm tipinin uygun olmadığı, $R_L = 1$ ise doğrusal bir izoterm, $R_L = 0$ ise tersinmez bir izoterm ve $0 < R_L < 1$ ise izoterm tipinin elverişli olduğu rapor edilmiştir [152].

2.5 Literatür Taraması

2024 yılında Modvi ve arkadaşları tarafından sunulan bir çalışmada, kalsiyum oksit-zirkonyum karbon nitrür ($\text{CaZrO}_3@\text{g-C}_3\text{N}_4$) nanokompoziti, Cu (II) iyonlarının arıtımı için uygun maliyetli bir adsorban olarak sentezlenmiş ve adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon işleminin farklı çalışma parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde $\text{CaZrO}_3@\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitinin stabil olduğu ve %20 gibi düşük bir adsorplama yüzdesiyle birkaç döngü için yeniden kullanılabilir olduğu gözlenmiştir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma verimliliğine sahip yeni bir $\text{CaZrO}_3@\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitin üretilmesi, özellikle atıksularda toksik Cu (II) iyonlarının giderilmesi için uygun bir alternatif olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir [155].

Ying ve arkadaşları tarafından raporlanan bir arıtım çalışmasında, Cu(II) iyonlarının ve metilen mavisinin, sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu araştırmak için manyetik nanoadsorban olarak trietanolamin ile modifiye edilmiş manyetik CoFe_2O_4 nanopartiküller kolay ve tek basamaklı bir yöntem ile sentezlenmiştir. Adsorpsiyon dengesi Cu(II) için 25 dakikada, metilen mavisi için ise 5 dakikada elde edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II) için $396,0 \text{ mg g}^{-1}$ ve metilen mavisi için $301,2 \text{ mg g}^{-1}$ ’dir. Elde edilen verilere göre nanoadsorban, gerçek atık sudan Cu(II)’nin yaklaşık % 85’ini ve metilen mavisinin %98’inden fazlasını giderdiği bildirilmiştir [156].

Xue ve arkadaşları tarafından 2016'da bildirilen bir çalışmada, grafen oksit nanotabakaları kullanılarak asidik sulu çözeltilerde Cd(II)'nin giderimi amaçlanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği araştırılan çalışmada elde edilen verilere göre, adsorban dozajının $0,02 \text{ g L}^{-1}$ 'den $2,0 \text{ g L}^{-1}$ 'ye çıkarılmasıyla Cd(II) giderme verimliliğinin %6,29'dan %96,72'ye arttığı, sıcaklığın artırılması ve çözelti pH'ının 2,02'den 4,01'e artmasıyla giderim verimliliğinin büyük ölçüde arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin, yalancı ikinci dereceden kinetiğe ve Langmuir izoterm modeline iyi uyum sağladığı ve maksimum Cd(II) adsorpsiyon kapasitesinin, $0,50 \text{ g L}^{-1}$ adsorban dozajı ile $44,64 \text{ mg g}^{-1}$ olduğu kaydedilmiştir [157].

Gad ve arkadaşları 2022 yılında silika nanopartiküllerini 2,4-dihidroksibenzaldehit ve 5-bromosalisilaldehit ile ayrı ayrı modifiye ederek nanokompozitler sentezlemiş ve sentezlenen yeni nanokompozit yapıları Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının su, kan ve balık kaslarından etkin bir şekilde uzaklaştırılması ve yeniden konsantre edilmesi için kullanmışlardır. Bu nanokompozitlerin maksimum Cu(II) iyonu adsorpsiyon kapasiteleri 2,4-dihidroksibenzaldehit ve 5-bromosalisilaldehit için sırasıyla 64,81 ve $40,93 \text{ mg g}^{-1}$ olarak, Cd(II) iyonu için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 27,39 ve $26,34 \text{ mg g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [158].

3.1 Kimyasal Malzemeler

Tüm deneysel aşamalarda analitik saflıktaki reaktifler ve kimyasallar kullanılmış olup Tablo 3.1’de özetlenmiştir. 1000 mg L⁻¹ Cu ve Cd stok çözeltilerini hazırlamak için CuSO₄.5H₂O ve CdSO₄.8/3H₂O tuzları saf suda (18,2 MΩ.cm dirençli) çözünmüştür ve çalışmalarda kullanılan farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler stok çözeltilerin saf su ile seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Bi₂S₃ NÇç-AAAS ve BaO NÇb-AAAS yöntemlerinin geliştirilme aşamasında kullanılan tampon çözeltiler ve içerikleri Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktifler

Kimyasal Adı	Kimyasal Formül	Marka
Kadmiyum Sülfat	CdSO ₄ .8/3H ₂ O	Riedel-de-Haën (Almanya)
Sodyum Hidroksit	NaOH	Merck (Almanya)
Baryum Nitrat	Ba(NO ₃) ₂	Merck (Almanya)
Bizmut Nitrat	Bi ₅ O(OH) ₉ (NO ₃) ₄	Merck (Almanya)
Tiyüre	CH ₄ N ₂ S	Merck (Almanya)
Etilen Glikol	HOCH ₂ CH ₂ OH	Merck (Almanya)
Bakır Sülfat Pentahidrat	CuSO ₄ .5H ₂ O	Merck (Almanya)
Etanol	C ₂ H ₆ O	Isolab (Almanya)
Kloroform	CHCl ₃	Merck (Almanya)
Nitrik Asit	HNO ₃	Merck (Almanya)
Hidroklorik asit	HCl	Merck (Almanya)
Difenilkarbazon	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O	Riedel-de-Haën (Almanya)
Sodyumtetraborat Dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	Riedel-de-Haën (Almanya)
Tris (Hidroksimetil) Aminometan	C ₄ H ₁₁ NO ₃	Merck (Almanya)
Potasyum Hidrojen Ftalat	C ₈ H ₅ KO ₄	Merck (Almanya)

Tablo 3.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan tampon çözeltiler

Tampon Çözelti	Tampon Çözelti İçeriği
pH 2,2	0,20 M potasyum hidrojen ftalat + hidroklorik asit
pH 3,0	0,20 M potasyum hidrojen ftalat + hidroklorik asit
pH 4,0	0,40 M potasyum hidrojen ftalat + hidroklorik asit
pH 5,0	0,40 M potasyum hidrojen ftalat + sodyum hidroksit
pH 6,0	0,40 M potasyum hidrojen ftalat + sodyum hidroksit
pH 7,0	0,50 M tris + sodyum hidroksit
pH 8,0	0,060 M sodyum tetraborat dekahidrat + hidroklorik asit
pH 9,0	0,060 M sodyum tetraborat dekahidrat + hidroklorik asit
pH 10	0,060 M sodyum tetraborat dekahidrat + sodyum hidroksit

3.2 Laboratuvar Cihazları

Cu ve Cd metallerinin farklı matrikslerde tayin edilmesi ve arıtılması amacıyla yapılan çalışmalarda tüm tayinlerde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (ATI UNICAM 929 AA) kullanılmıştır. Döteryum lambası (D₂) kullanılarak zemin düzeltmesi yapılmıştır ve tüm çalışma boyunca etkili bir atomlaştırma için stokiyometrik bir asetilen/hava alevi kullanılmıştır. Çalışmalarda ışın kaynağı olarak 10 mA maksimum çalışma akımına ve 0,50 nm slit aralığına sahip ve Cu için 324,8 nm dalgaboyunda, Cd için 228,8 nm dalgaboyunda çalışan Varian marka OKL'ler kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan tüm cihazlar Tablo 3.3'te listelenmiştir.

Tablo 3.3 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

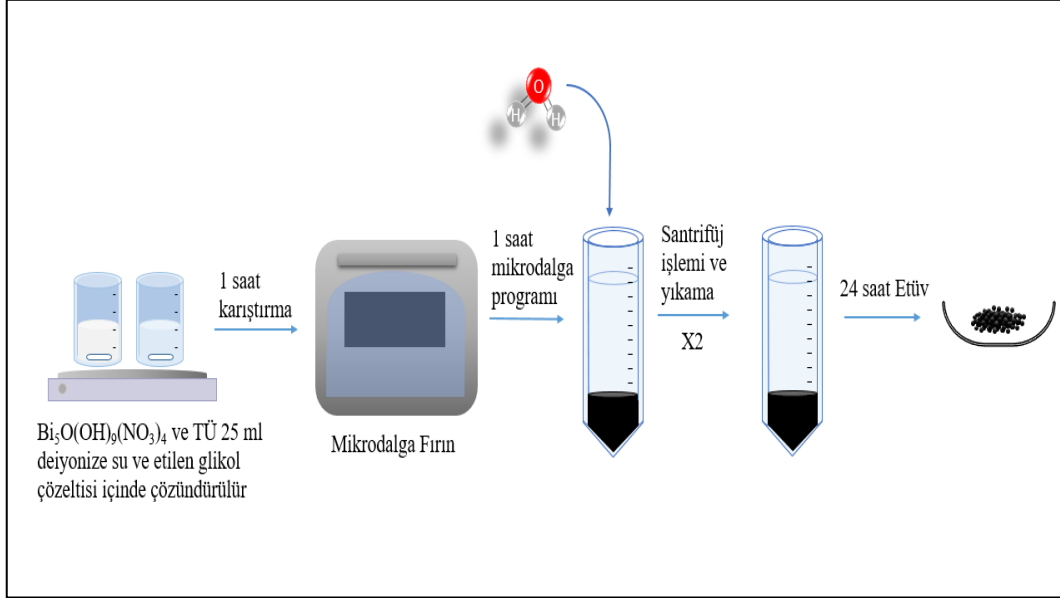
Cihaz	Marka
Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAAS)	ATI UNICAM 929 AA (Britanya)
Döteryum (D ₂) Lambası	Varian (ABD)
Oyuk Katot Lambası, Cu ve Cd	Varian (ABD)
Analitik Terazî	Shimadzu (Japonya)
Saf Su Cihazı	Elga Flex 3 Su Arıtma Sistemi
Santrifüj Cihazı	BIOBASE (Çin)
Ultrasonik Banyo	BIOBASE (Çin)
Vorteks Karıştırıcı	ISOLAB (Almanya)
Mekanik Karıştırıcı	BIOBASE (Çin)
Mikrodalga Sistemi	Milestone (İtalya)
Etüv	Heraeus (Çin)
Kül Fırını	Heraeus (Çin)
pH Metre	Mettler Toledo (İsviçre)
Manyetik Karıştırıcı	WiseStir MSH-20A

3.3 Bakır İyonlarının Musluk Suyu Matrislerinden Bi₂S₃ Nanoçiçekler Destekli Arıtımı

3.3.1 Bi₂S₃ Nanoçiçeklerin Mikrodalga Sistemi Destekli Sentezi

Bizmut sülfür nanoçiçeklerin (Bi₂S₃ NÇÇ) sentezi, literatürde rapor edilen bir sentez prosedürü esas alınarak modifikasyonlar sonrası mikrodalga sisteminde sentezlenmiştir [159]. Öncü çözeltileri hazırlamak için öncelikle 0,50 mmol Bi₅O(OH)₉(NO₃)₄ ve 6,02 mmol tiyoüre (TÜ) 25 mL saf su ve etilen glikol çözeltisi (1:3) içinde çözünmüştür. Elde edilen çözelti 60 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Mikrodalga sentezinde blank olarak kullanılan çözelti 6.02 mmol tiyoüre 25 mL deiyonize su ve etilen glikol çözeltisi (1:3) içinde çözünmesiyle elde edilmiştir. Homojen bir karışım elde edildikten sonra, çözeltiler teflon mikrodalga kaplarına aktarılmış ve Tablo 3.4'te verilen sıcaklık programı uygulanarak mikrodalga sisteminde sentez gerçekleştirilmiştir. Sentez tamamlandıktan sonra NÇÇ içeren çözeltiler yeniden falkon tüplere alınarak olgunlaşma için karanlık ortamda 2 saat bekletilmiş ve ardından 2 kez saf su ile

yıkandıktan sonra 50 °C'de 24 saat boyunca etüvde kurumaya bırakılmıştır. Şekil 3.1'de sentez yönteminin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 3.1 Bi₂S₃ Nanoçiçek Sentez Prosedürü

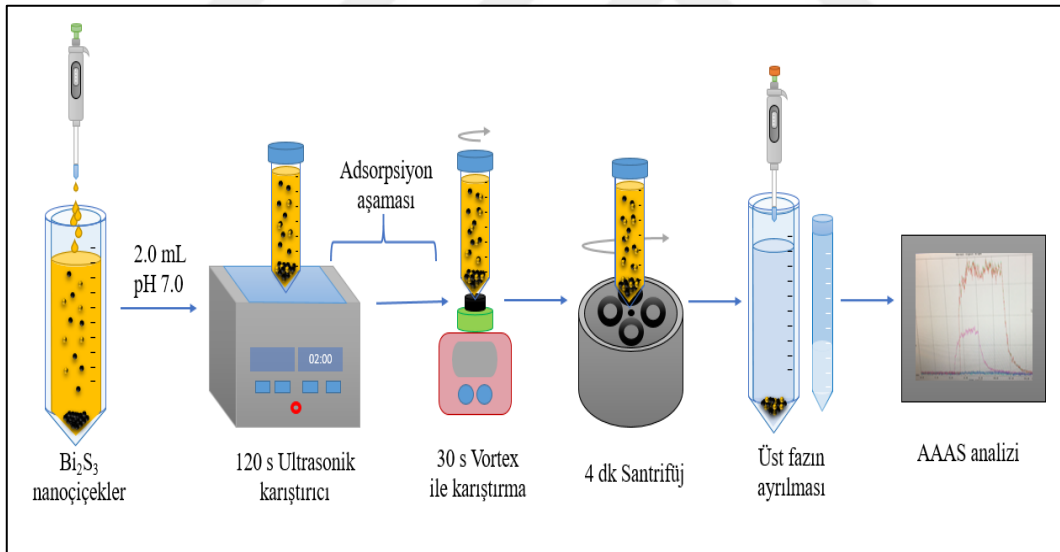
Tablo 3.4 Bi₂S₃ NÇÇ sentezi için uygulanan mikrodalga sıcaklık programı

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
0-100°C	5 dk
100°C	10 dk
100-165°C	5 dk
165°C	30 dk
165-0°C	10 dk

Literatürde Bi₂S₃ NÇÇ'lerin sentezi için genellikle otoklav kullanıldığı görülmektedir. Çalışma kapsamında mikrodalga sisteminde kısa süreli bir sentez prosedürü ile küçük parçacık boyutlu nanomalzemelerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Bi₂S₃ NÇÇ'lerin yüzey morfolojisi, kristal yapısı ve moleküller arası bağları gibi özelliklerinin incelenmesi için sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-Işını kırınım spektroskopisi (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) yöntemleri ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.3.2 Adsorpsiyon Prosedürü

İlk olarak, 40 mL standart/numune çözeltisi, 30 mg Bi_2S_3 NÇÇ içeren santrifüj tüpüne aktarılmıştır. Sonrasında bu çözeltiye, 2.0 mL pH 7.0 tampon çözeltisi eklenmiştir. Bi_2S_3 NÇÇ ile Cu(II) iyonları arasındaki etkileşimin artırılması ve NÇÇ'lerin çözelti içinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla numuneler önce ultrasonik banyoda 120 saniye boyunca, ardından vorteks ile 30 saniye boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası Bi_2S_3 NÇÇ'leri sulu fazdan ayırmak için, 3000 rpm'de 4,0 dakika boyunca santrifüj gerçekleştirilmiştir. Üst fazdan alınan 10 mL örnek çözeltisine olası partikül kalıntılarının AAAS besleme hattında tıkanmaya yol açma ihtimalini ortadan kaldırmak için bir kez daha 3000 rpm'de, 2,0 dakika santrifüj işlemi tekrarlanmıştır. İşlem sonrasında üst fazdan alınan 2,0 mL örnek çözeltisi AAAS sistemine gönderilmiş ve sonuçlar kaydedilmiştir. Geliştirilen Bi_2S_3 NÇÇ destekli arıtım prosedürü Şekil 3.2'de özetlenmiştir.



Şekil 3.2 Bi_2S_3 NÇÇ-AAAS destekli arıtım prosedürü şematik gösterimi

Bi_2S_3 NÇÇ destekli arıtım prosedürü AAAS analizinden sonra elde edilen veriler, adsorpsiyon kapasitesi (q_e) [160] ve yüzde giderim verimi (%GV) [161] aşağıda verilen denklemler ile hesaplanmıştır.

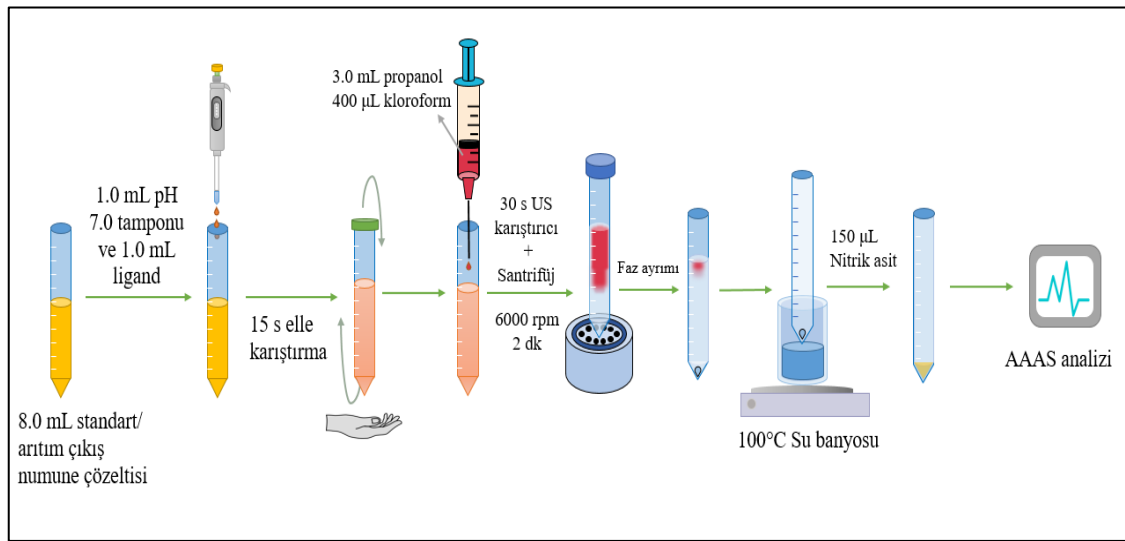
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (3.1)$$

$$\%GV = 100 \times \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (3.2)$$

Literatürde de ifade edildiği gibi denklem 3.1 ve denklem 3.2’de, C_e kalıntı/denge konsantrasyonunu, C_0 başlangıç konsantrasyonunu, m adsorban miktarını (g) ve V çözelti hacmini (L) temsil etmektedir. Optimizasyon deneyleri sırasında C_0 analitin absorbansı ile tanımlanmış ve C_e denge çalışmalarında kalibrasyon grafiğinden hesaplanan konsantrasyonlar ile belirlenmiştir.

3.3.3 Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DSSME) Prosedürü

Bi_2S_3 NÇÇ destekli arıtımı prosedürü sonrası çıkış örneklerine literatürde sunulan bir DSSME yöntemi modifiye edilerek uygulanmıştır [162]. 8,0 mL standart/arıtım çıkış numune çözeltisini içeren 15 mL’lik santrifüj tüpüne, 1,0 mL pH 7,0 tampon ve 1,0 mL ligand (0,10% metanol içerisinde 1,5-difenil karbazon) çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti boyunca ligandın homojen dağılımını sağlamak ve turuncu renkli kompleks oluşum sürecini hızlandırmak için 15 saniye boyunca elle çalkalanmıştır. 3,0 mL 2-propanol ve 400 μL kloroform ayrı bir tüpte karıştırılarak kompleks çözelti içine enjekte edilmiştir. Ortaya çıkan bulutlu çözelti daha sonra 30 s boyunca ultrasonikasyona tabi tutulmuş ve ardından 2,0 dakika boyunca 6000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Tüpün dibinde çöken organik faz, harici bir santrifüj tüpüne aktarılmış ve 100 °C’lik su banyosu kullanılarak buharlaştırılmıştır. Kalıntı 150 μL konsantre nitrik asit ile çözülerek AAAS sistemine gönderilmiştir. Uygulanan DSSME prosedürü Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3 Uygulanan DSSME prosedürünün şematik gösterimi

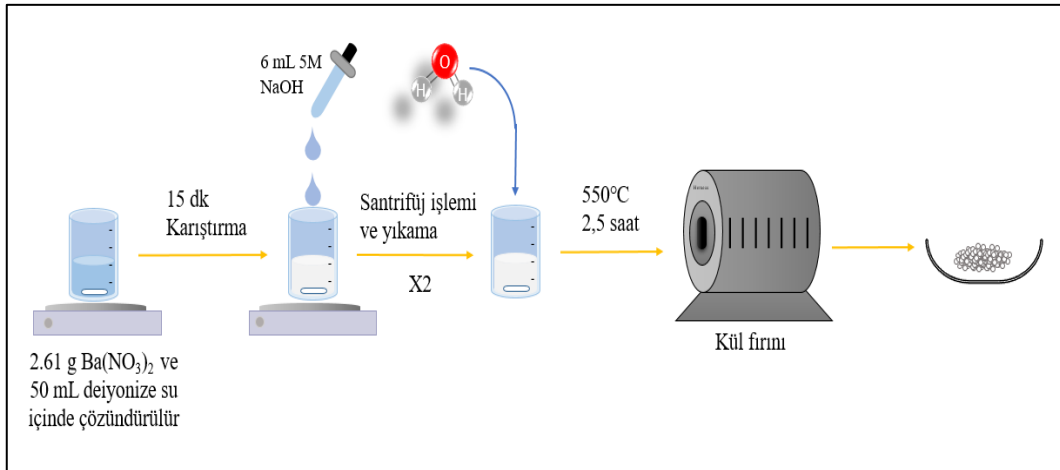
3.3.4 Musluk Suyu Örneklerinin Hazırlanması

Musluk suyu numunesi araştırma laboratuvarının musluğundan temin edilmiştir. Musluk suyu numunesi, geliştirilen yöntemin güvenilirliğini ve doğruluğunu değerlendirmek için gerçek örnek olarak seyreltilmeden ve filtreleme işlemi yapılmadan direkt olarak kullanılmıştır.

3.4 BaO Nanoçubuk Destekli Kadmiyum İyonlarının Arıtımı

3.4.1 BaO Nanoçubukların Sentezi

Baryum oksit nanoçubukların (BaO NÇb) sentez prosedürü literatürde yer alan bir çalışmanın deneysel aşamaları esas alınarak geliştirilmiştir [163]. Bu prosedüre göre, BaO NÇb'ler hazırlamak için öncelikle, 2,61 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ analitik terazide tartılmış, ardından 50 mL saf su ile çözündürülmüş ve elde edilen şeffaf çözelti 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi boyunca çözeltiye 6,0 mL, 5,0 M NaOH damla damla eklenerek BaO NÇb'nin çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. 15 dakikalık karıştırma işlemi sonucunda elde edilen beyaz renkli çözelti, 48 saat boyunca ışıksız ortamda, oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ardından çözelti santrifüj edilerek, BaO NÇb sulu fazdan ayrılmış ve 2 kez saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen çökelti, 550°C 'de 2,5 saat kül fırınında kalsine edilmiştir. Sentez yönteminin şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmiştir.

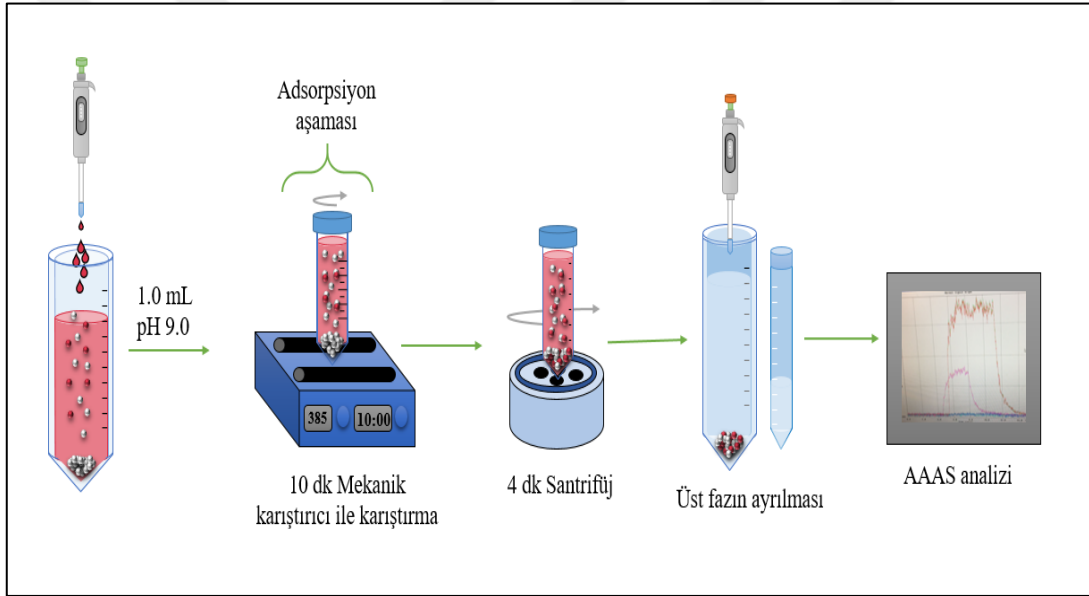


Şekil 3.4 BaO Nanoçubuk Sentez Prosedürü

3.4.2 Adsorpsiyon Prosedürü

İlk olarak, bir falkon tüp içerisindeki 30 mL standart/numune çözeltisi içerisinde 50 mg BaO NÇb eklenmiş ve üzerine 1,0 mL pH 9,0 tampon çözeltisi ilave edilmiştir.

BaO NÇb ile Cd (II) iyonları arasındaki etkileşimin arttırılması ve BaO NÇb'lerin çözelti içinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla numuneler 10 dakika boyunca mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından BaO NÇb'leri sulu fazdan ayırmak için, 3000 rpm'de 4.0 dakika boyunca santrifüj işlemi gerçekleştirilmiştir. Üst fazdan 10 mL örnek çözeltisi otomatik pipet yardımıyla başka bir tüpe aktarılmış ve olası NP kalıntılarını ayırmak için bir kez daha 3000 rpm'de, 2,0 dakika santrifüj işlemi uygulanmıştır. İşlem sonrasında üst fazdan alınan 2,0 mL örnek çözeltisi AAAS sistemine gönderilmiş ve sonuçlar kaydedilmiştir. Geliştirilen BaO NÇb destekli arıtım prosedürü Şekil 3.5'de özetlenmiştir.

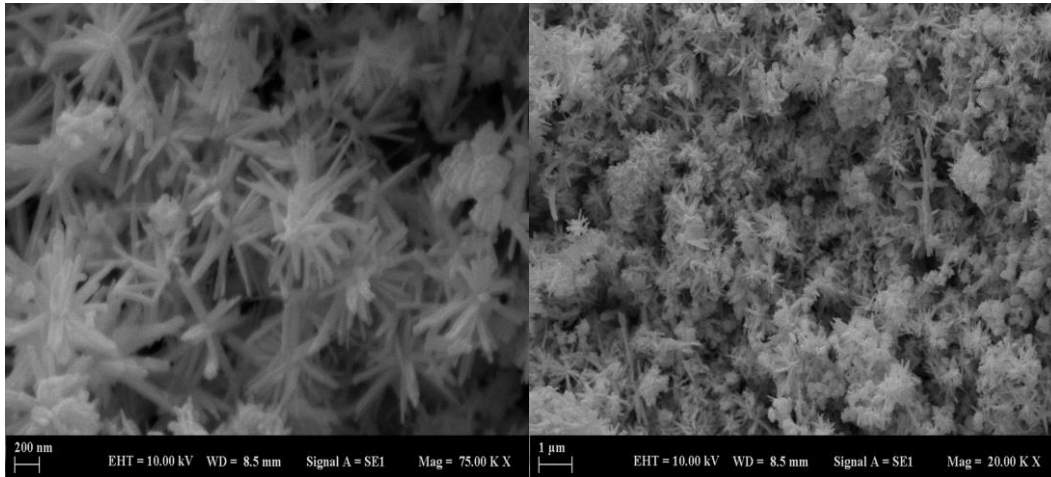


Şekil 3.5 BaO NÇb-AAAS destekli arıtım prosedürü şematik gösterimi

4.1 Bi₂S₃ NÇÇ-AAAS Destekli Bakır Arıtım Yöntemi Optimizasyon Çalışmaları ve Adsorpsiyon Dengesi Deneyleri

4.1.1 Bi₂S₃ NÇÇ için Karakterizasyon Çalışmaları

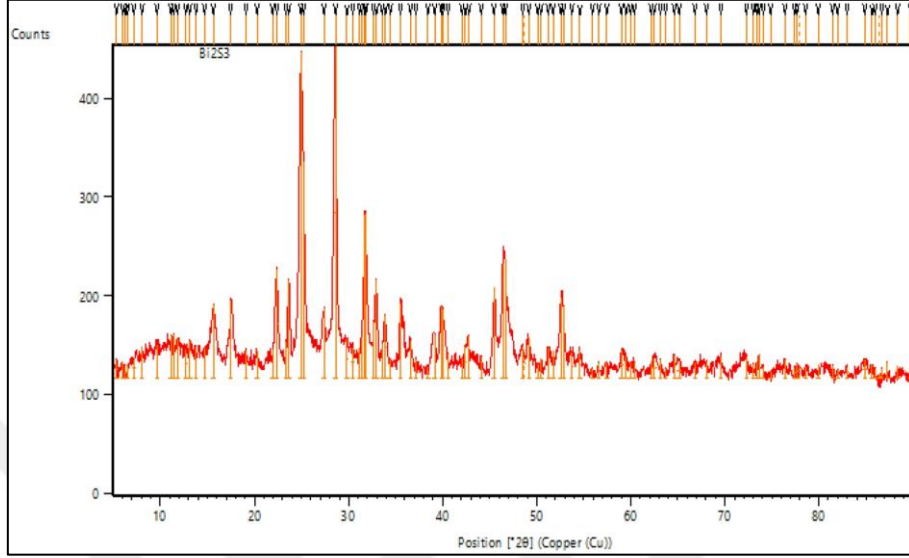
Sentezlenen Bi₂S₃ NÇÇ'lerin yüzey morfolojisinin incelenmesi, kristal yapısı ve moleküller arası bağların belirlenmesi için sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-Işını Kırınım spektroskopisi (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) yöntemleri ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de Bi₂S₃ NÇÇ'lere ait SEM görüntüleri sunulmuş olup, sentezlenen adsorbanın çiçek morfolojisine sahip ve oldukça geniş yüzey alanlı bir nanoyapı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1 Sentezlenen Bi₂S₃ NÇÇ'lere ait SEM görüntüleri

Malzeme çalışmalarında aynı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip bileşenlerin malzemenin sentez koşullarına bağlı olarak farklı kristal boyutlarına ve şekillerine sahip olabileceği bilinmektedir. Diğer yandan, benzer kimyasal bileşimlere sahip malzemelerin XRD spektrumlarında benzerlikler veya tutarlılıklar gözlemlendiği sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. Bu nedenle sentezlenen Bi₂S₃ NÇÇ'lerin kristal yapısının literatürde yer alan benzer NP'ler ile uyumlu olduğunu araştırmak için XRD karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 4.2'de araştırma grubumuzda daha önceki bir çalışmada sentezlenen Bi₂S₃ NÇÇ'lere ait XRD görüntüsü verilmektedir [164]. Söz konusu XRD sonuçlarında desenlerin kırınım tepe noktaları 15.6°, 17.5°, 22.4°,

24.9°, 28.6°, 31.7°, 35.5°, 40.0° ve 52.6° değerlerinde belirgin geniş pikler sergilemektedir [164] ve literatür bulgularıyla benzerlik göstermektedir [159].



Şekil 4.2 Bi₂S₃ NÇÇ'lere ait XRD karakterizasyonu [164]

Bi₂S₃ NÇ'lerin kimyasal bağlarının ve moleküler yapısının doğrulanması ve değerlendirilmesi için FT-IR analiz kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; 3450 cm⁻¹ civarındaki geniş belirgin tepe, numunedeki nem ile ilişkilendirilmiştir ve 1500-1450 cm⁻¹'de gözlemlenen bant, H-O-H bükme moduna atfedilirken, CO₃²⁻'nin titreşimsel bükülmesi, 1400 cm⁻¹ civarında gözlemlenmiştir, yaklaşık 900 cm⁻¹ civarında elde edilen keskin tepe piki Bi-S'nin bükülme titreşimi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir [164].

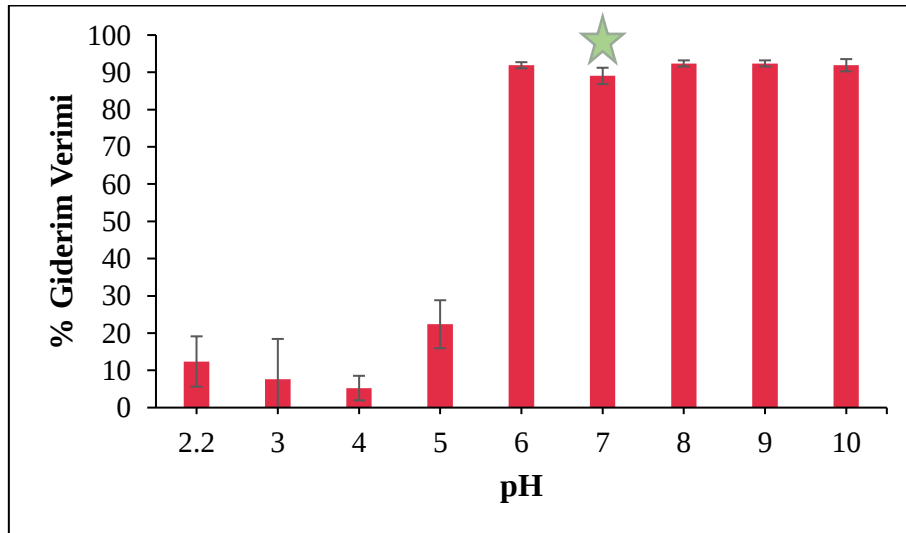
4.1.2 Bi₂S₃ NÇÇ -AAAS Yönteminin Optimizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında yapılan ilk çalışmada bakır iyonlarının yüksek verimde arıtımı için Bi₂S₃ NÇ-AAAS yöntemi geliştirilmiştir. Bu kapsamda yüzde giderim verimini (%GV) etkileyen pH, tampon hacmi, adsorban miktarı, karıştırma türü ve süresi gibi değişken parametreler tek değişkenli optimizasyon prensibi ile optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları boyunca her bir parametre için belirlenen ölçüm noktaları üç tekrarlı olacak şekilde hazırlanmıştır.

4.1.2.1 pH Etkisi

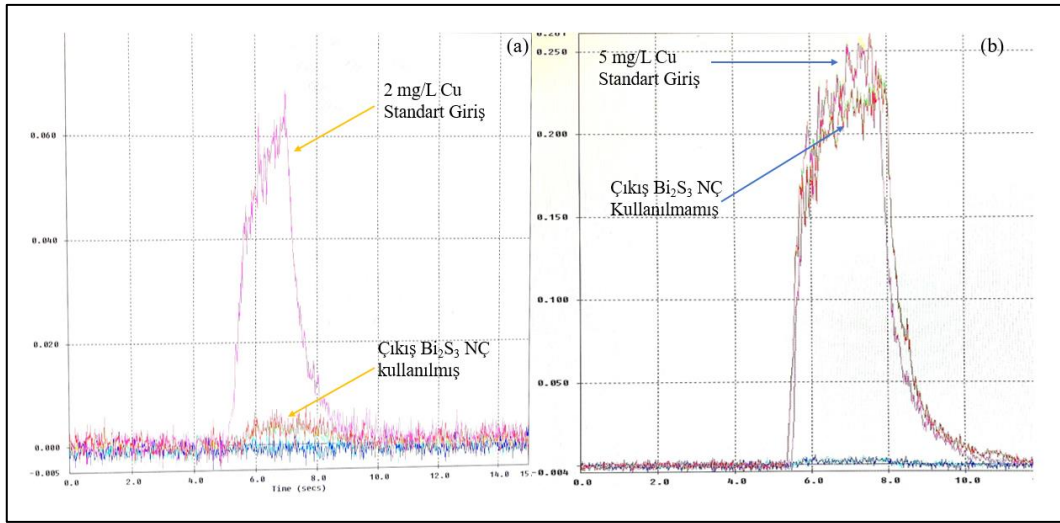
Bir çözeltinin pH değeri, adsorban malzemenin yüzey yükünün ve hedef ağır metal iyonlarının türünün belirlenmesinde önemli bir rol almaktadır. Adsorpsiyon

çalışmalarında, pH adsorbanın yüzey yükünün ve metal iyonlarının iyonizasyon derecesinin değişmesi ile ilişkili olduğundan adsorpsiyon davranışlarını önemli ölçüde etkilemektedir [165]. Literatürde düşük pH değerlerindeki çözeltilerde H_3O^+ iyonlarının analit iyonlarına göre daha yüksek konsantrasyonlara karşılık gelmesi ve çözeltide yüksek aktivite göstermesi nedeniyle ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda düşük verimler elde edildiği rapor edilmiştir [166]. H_3O^+ iyonları bakımından zengin bir çözeltide, ağır metal iyonları H_3O^+ iyonları ile rekabet ederek adsorbanın yüzeyindeki aktif bağlanma bölgelerine bağlanmaya çalışır ve bu durum adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine sebep olmaktadır [149], [167]. Cu iyonlarının adsorpsiyonu için, pH'daki azalma amin gruplarının protonlanmasıyla elektrostatik itmeyi arttırmakta ve adsorpsiyon hızı düşmektedir. pH'daki artış ise deprotonasyonla sonuçlanmakta ve böylece adsorpsiyon hızı artmaktadır [168], [169]. Bununla birlikte, yüksek pH değerlerine sahip çözeltilerde, ağır metal iyonlarının çözeltide çözünürlüğünün azalması ile çöktüğü de gözlemlenebilmektedir [168]. Geliştirilen prosedürde ortam pH değerinin artım verimine etkileri pH 2,2, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0 ve 10 tampon çözeltileri kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 4.3'te elde edilen verilerde pH 6,0 - 10 aralığında birbirine yakın artım verimleri elde edilmiş olup, pH 7,0 doğal suların pH'ına yakın olması ve gerçek örnek denemelerinde musluk suyu örneklerinde çalışılacağı göz önünde bulundurularak optimum koşul olarak seçilmiştir.



Şekil 4.3 pH etkisi (Deneysel Koşullar: 2,0 mg/L standart, 8,0 mL örnek hacmi, 10 mg Bi_2S_3 NÇç, 1,0 mL tampon çözelti, 15 s vorteks + 120 s ultrasonikasyon).

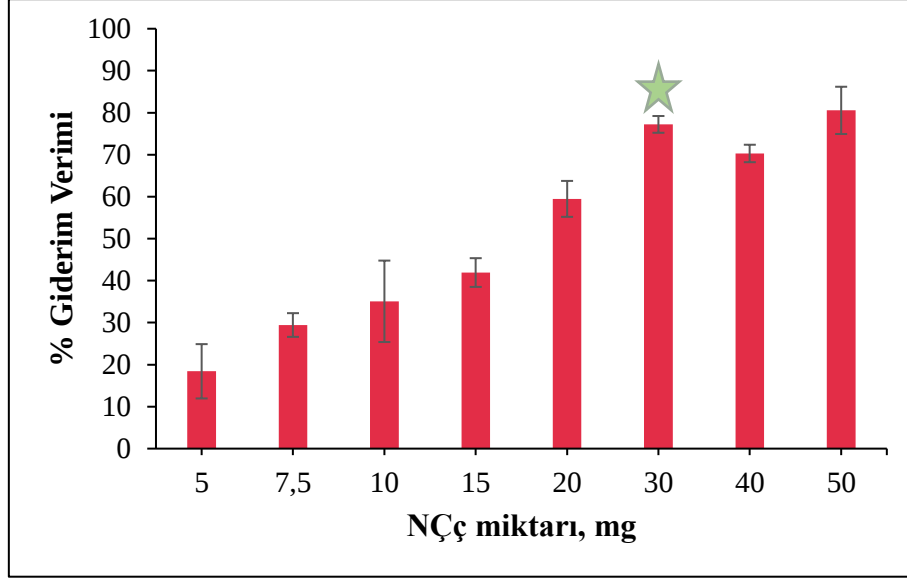
Optimum pH değeri belirlendikten sonra, bakırın pH 7,0'de hidroksit formunun oluşma ihtimalinin adsorpsiyon çıktıları üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla eşit koşullarda aynı örnek çözeltilere NÇÇ ilave ederek ve NÇÇ ilavesi olmadan deneysel prosedür uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te gösterilmiş olup, bakırın absorbans değerlerinde farklılık görülmemesi pH 7,0 ortamında hidroksitleri halinde çökmediğine ve NÇÇ yüzeyine etkili bir biçimde adsorbe olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.4 Analit gideriminde çözelti pH etkisinin incelenmesi, (a) 2,0 mg/L giriş çözeltisi ve Bi_2S_3 NÇÇ ile arıtım uygulanmış çıkış çözeltisi sinyali, (b) 5,0 mg/L giriş çözeltisi ve Bi_2S_3 NÇÇ kullanılmayan çıkış örneğinin sinyalleri.

4.1.2.2 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon proseslerinde yeterli miktarda adsorban kullanımı ile yüzeydeki aktif bölgelerin kullanımı artacağından analit(ler)in bulunduğu matriksten ayrılması/uzaklaştırılması için yüksek verimler elde edilmektedir [141]. Bu doğrultuda, adsorban olarak kullanılan Bi_2S_3 NÇÇ miktarının arıtım verimi üzerindeki etkileri 5,0, 7.5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 mg Bi_2S_3 NÇÇ'lerin eşit koşullarda örnek çözeltilere eklenmesiyle araştırılmış ve kaydedilen sonuçlar Şekil 4.5'te sunulmuştur.

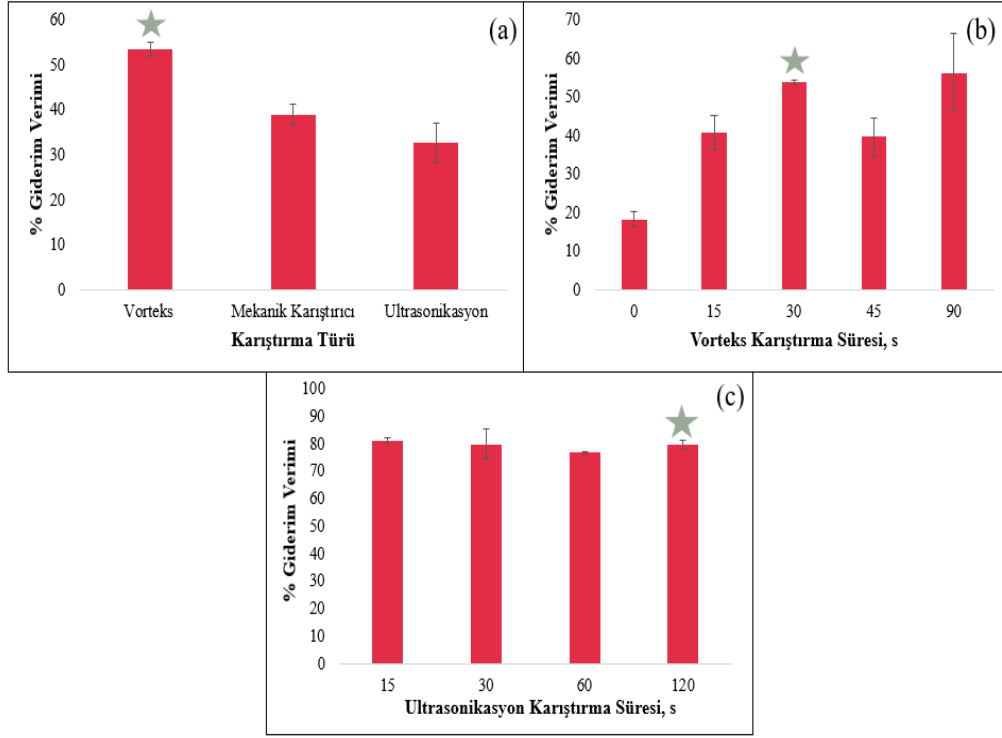


Şekil 4.5 Adsorban miktarının etkisi (Deneysel Koşullar: 5,0 mg/L standart, 40 mL örnek hacmi, 1,0 mL pH 7.0 tampon çözelti, 15 s vorteks + 120 s ultrasonikasyon).

Şekil 4.5'te verilen grafikte, adsorban miktarının artmasıyla yüzde giderim veriminin 5,0 mg'dan 30 mg'a kadar doğrusal olarak arttığı, 30 - 50 mg arasında da birbirine yakın olduğu görülmektedir. Yüksek adsorban miktarının kullanılması geliştirilen adsorpsiyon prosesinin maliyetini arttıracığından ve katı atık oluşumunu destekleyeceğinden 30 mg Bi_2S_3 NÇÇ miktarı Cu(II) iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için optimum koşul olarak seçilmiştir [141].

4.1.2.3 Karıştırma Türü ve Süresinin Etkisinin Belirlenmesi

Analit ile adsorban arasındaki etkileşimin arttırılması ile etkili bir arıtım stratejisi geliştirmek için karıştırma türü ve süresinin belirlenmesi en önemli adsorpsiyon basamaklarından biridir. Bu amaçla, vorteks, ultrasonikasyon ve mekanik çalkalama kullanılarak Cu(II) iyonları ile Bi_2S_3 NÇÇ arasındaki etkileşimi maksimuma çıkarmak ve %GV'nin arttırılması amaçlanmıştır. Şekil 4.6(a)'da verilen grafikte, eşit koşullarda uygulanan farklı karıştırma yöntemleri ile elde edilen giderim verimleri incelendiğinde analit ve adsorban arasında en iyi etkileşim sağlayan yöntemin vorteks olduğu görülmektedir. Ardından, analit ve adsorban temas süresinin adsorpsiyon çıktılarına olan etkilerini belirlemek için 15, 30, 45 ve 90 s olmak üzere vorteks ile farklı karıştırma süreleri uygulanmış ve ölçüm sonuçları hem kendi aralarında, hem de karıştırma olmadan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.6(b)'de verilen sonuçlarda, karıştırma süresinin %GV etki ettiği gözlenmiş olup, 30 s optimum vorteks karıştırma süresi olarak seçilmiştir.

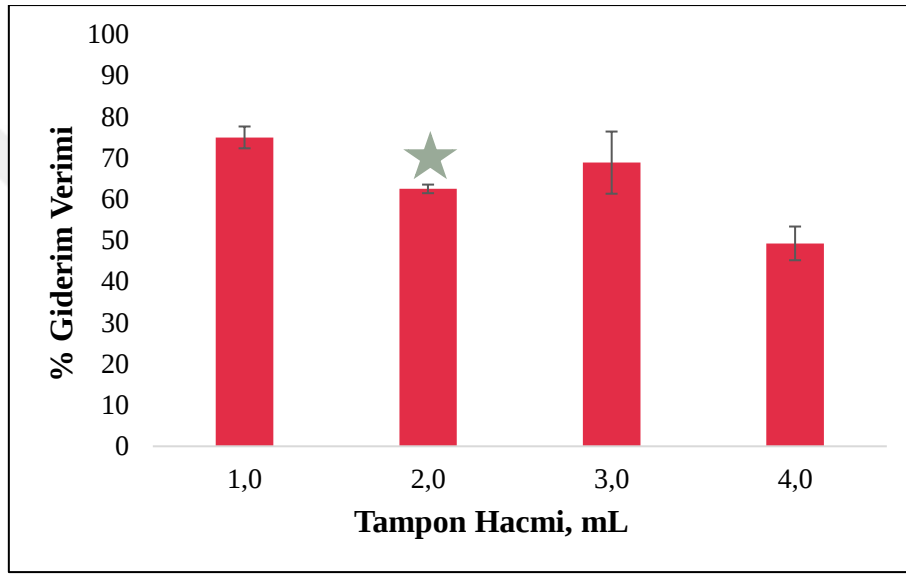


Şekil 4.6 Karıştırma türünün ve süresinin etkisi (a) vorteks karıştırma süresinin (b) ultrasonikasyon karıştırma süresi etkisi (c) (Deneyisel Koşullar (a): 5,0 mg/L standart, 40 mL örnek hacmi, 30 mg Bi_2S_3 NÇÇ, 1,0 mL pH 7,0 tampon çözelti, 60 s/ Deneyisel Koşullar (b): 5,0 mg/L standart, 40 mL örnek hacmi, 30 mg Bi_2S_3 NÇÇ, 1,0 mL pH 7,0 tampon çözelti, vorteks/ Deneyisel koşullar (c): 5,0 mg/L standart, 40 mL örnek hacmi, 30 mg Bi_2S_3 NÇÇ, 1,0 mL pH 7,0 tampon çözelti, ultrasonikasyon + 30 s vorteks).

Optimizasyon çalışmalarının bu aşamasında yalnızca vorteks ile elde edilen GV'nin %53,88 olduğu hesaplanmıştır. Ancak karıştırma türü ve süre optimizasyonlarından önce uygulanan prosedürde (vorteks + ultrasonikasyon) daha yüksek giderim verimleri kaydedilmiştir. Bu nedenle, ultrasonikasyon karıştırma süresi için 15, 30, 60 ve 90 s olmak üzere farklı ultrasonikasyon karıştırma sürelerinde deneysel prosedür uygulanmış ve ardından 30 s vorteks ile ikinci karıştırma işlemi yapılmıştır. Şekil 4.6 (c)'de elde edilen sonuçlar incelendiğinde, ultrasonikasyon sonrası vorteks karıştırma yapılarak %GV'nin arttığı gözlenmekte olup, optimum ultrasonikasyon ile karıştırma süresi 120 s olarak belirlenmiştir.

4.1.2.4 Tampon Hacminin Etkisi

Bu tez kapsamında yapılan son optimizasyon çalışmasında tampon çözelti hacminin Cu iyonlarının giderim kazanım verimi üzerine etkilerini araştırılmıştır. Bu kapsamda, 1.0-4.0 mL arasında çeşitli miktarlarda pH 7.0 tampon çözeltisi eklenerek denemeler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7). En yüksek giderim verimi 1.0 ve 3.0 mL’de kaydedilmiştir. Buna karşın, bu değerlerde tekrarlanabilirliğin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu sebeple iyi bir tamponlama kapasitesi gösteren ve en düşük %BSS (< %2) değerine sahip 2.0 mL optimum koşul olarak seçilmiştir.



Şekil 4.7 Tampon hacminin etkisi (Deneysel Koşullar: 5,0 mg/L standart, 40 mL örnek hacmi, 30 mg Bi₂S₃ NÇÇ, pH 7.0 tampon çözelti, 15 s vorteks + 120 s ultrasonikasyon).

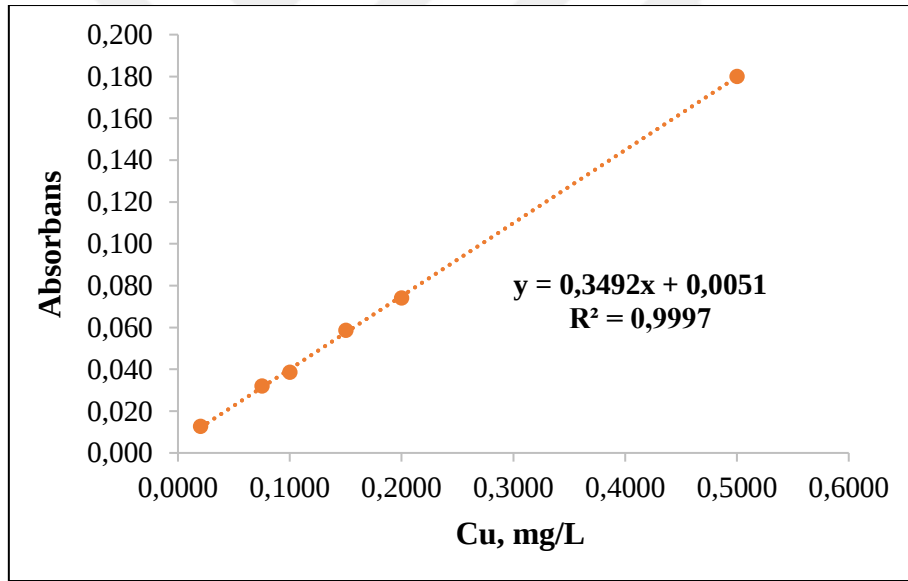
Geliştirilen Bi₂S₃ NÇÇ-AAAS esaslı arıtma yönteminin optimum deneysel koşulları Tablo 4.1’de özetlenmiştir.

Tablo 4.1 Bi₂S₃ NÇÇ-AAAS yönteminin optimum deneysel koşulları.

Parametre	Optimum Koşul
Bi ₂ S ₃ NÇÇ miktarı	30 mg
pH / tampon çözelti hacmi	pH 7,0 / 2,0 mL
Karıştırma süresi / türü	120 s Ultrasonikasyon + 30 s vorteks

4.1.3 Adsorpsiyon Denge Deneyleri

Absorpsiyon denge deneyleri Cu(II) arıtımı için geliştirilen yöntemi doğrulamak ve gerçek numunelere uygulanabilirliğini test etmek için musluk suyu numuneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Musluk suyu numunelerinde giderim verimi yüzdesinin hesaplanması ve AAAS sisteminin analitik performans değerlerinin belirlenmesi için, 20-500 µg/L aralığındaki farklı bakır standartları ilave edilerek giriş çözeltileri hazırlandıktan sonra AAAS sistemine gönderilmiş ve Şekil 4.8’de sunulan kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir. AAAS sisteminin gözlenebilme limiti (GL) (denklem (4.1)), tayin limiti (TL) (denklem (4.2)) ve korelasyon kat sayısı (R^2) değerleri kalibrasyon grafiğinin eğimi ve en düşük konsantrasyonun standart sapması kullanılarak hesaplanmış olup, sırasıyla 13,1 µg/L, 43,7 µg/L ve 0,9997 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.8 Musluk suyu numuneleri ile hazırlanan giriş çözeltilerine ait kalibrasyon doğrusu.

$$GL = \frac{3.StdSap}{m} \quad (4.1)$$

$$TL = \frac{10.StdSap}{m} \quad (4.2)$$

Giriş konsantrasyonları ile elde edilen kalibrasyon doğrusu kullanarak musluk suyundaki bakırın giderim verimini hesaplamak için musluk suyu örneklerine 2,5-10,0 mg/L aralığında farklı derişimlerde standart eklemesi yapılmıştır. Geliştirilen Bi₂S₃ NÇ-AAAS yöntemi ile yüksek giderim verimi elde edildiği belirlendiğinden,

düşük derişimlerde daha doğru sonuçlar elde edebilmek için bu numunelere geliştirilen arıtım yönteminin optimum koşulları uygulandıktan sonra *Bölüm 3.3.3'de* anlatılan DSSME yöntemi uygulanmış ve analitik yöntemin tayin gücü arttırılmaya çalışılmıştır. Hem geliştirilen Bi₂S₃ NÇ-AAAS esaslı arıtım yöntemi, hem de DSSME yöntemi uygulanan numuneler AAAS sistemine gönderilerek analiz edilmiştir. Elde edilen absorbans değerleri ile kalibrasyon doğru denklemi kullanılarak, *denklem (3.1) de* yer alan musluk suyundaki Cu kalıntı/denge adsorbat konsantrasyonları (C_e) değerleri, ardından C_e değerleri ile musluk suyu örneklerinde arıtım prosedürü öncesi ilave edilen bakır konsantrasyonuyla bağlantılı olan *denklem (3.2)* kullanılarak %GV hesaplanmıştır. Hesaplanan yüzde giderim verimlilikleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.2'de özetlenmiştir.

Tablo 4.2 Hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim verimleri

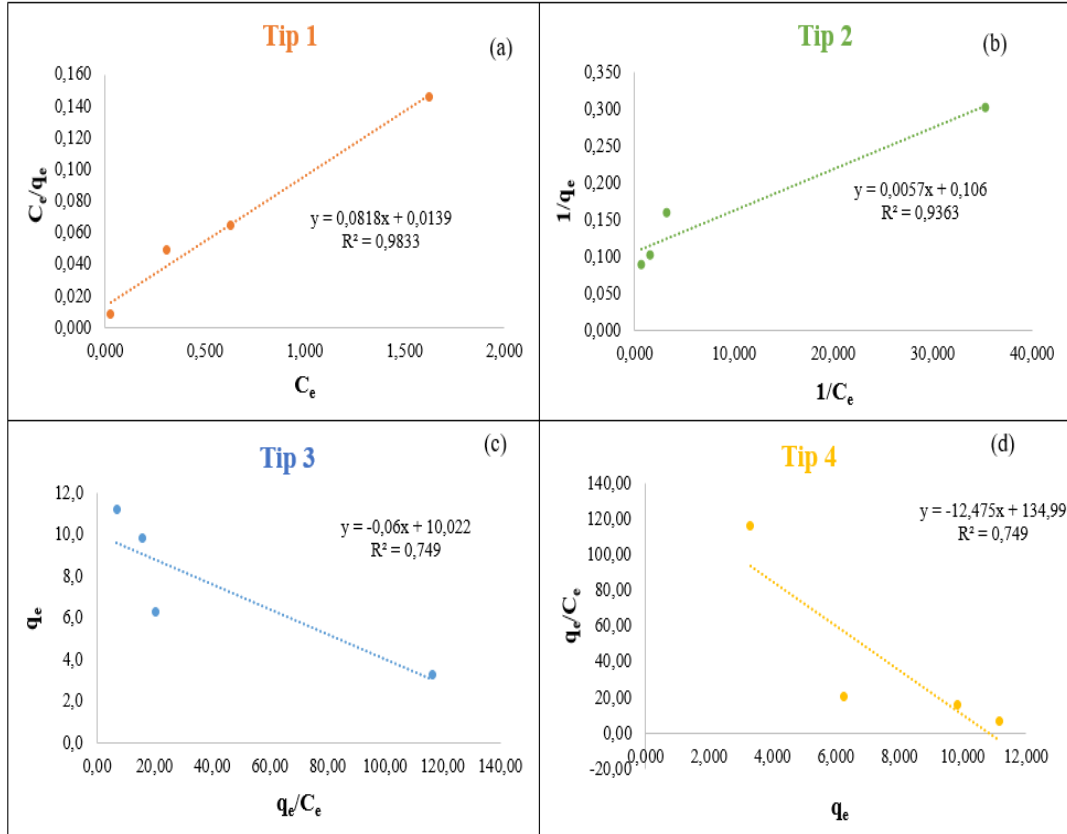
Arıtım öncesi eklenen Cu derişimi, mg/L	%Giderim Verimi	±Std. Sap.	q_e (mg/g)
2,5	98,9	0,6	3,3
5,0	93,8	1,7	6,3
8,0	92,1	1,0	9,8
10,0	83,8	1,1	11,2

Kinetik değerlendirmeler adsorban ve analit arasındaki denge etkileşimlerini belirlemek için musluk suyu matrislerinde doğrusal olmayan modeller olan Langmuir izotermi kullanılarak araştırılmıştır.

4.1.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir denklemi, birincil adsorpsiyon izoterm denklemi olarak yaygın olarak kullanılan bir model olup, adsorbent yüzeyinde sınırlı miktarda eşit şekilde dağılmış bağlanma bölgeleri olduğunu varsaymaktadır [170]. Geliştirilen yöntemin değerlendirilmesi amacıyla denge adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar kullanılarak Langmuir izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi Tip 1 ($C_e/q_e - C_e$), Tip 2 ($1/q_e - 1/C_e$), Tip 3 ($q_e - q_e/C_e$) ve Tip

4 ($q_e/C_e - q_e$) grafikleri değerlendirilerek K_L ve q_m sabitleri bulunmaktadır. Tip 1, Tip 2, Tip 3 ve Tip 4 bakır için doğrusal izoterm grafikleri Şekil 4.9’da verilmiştir. Çizilen grafikler değerlendirildiğinde, C_e/q_e ’ye karşı C_e grafiği doğrusal bir grafik olup, Tip 1 izotermine daha iyi uyduğu ve diğer üç tip ile kıyaslandığında en yüksek R^2 (0,9833) değerine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9 Tip 1, Tip 2, Tip 3 ve Tip 4 doğrusallaştırma yöntemi için denge adsorpsiyon grafikleri

Tablo 4.3 Langmuir Tip 1 modeli için hesaplanan parametreler

Langmuir İzotermi	q_m (mg/L)	K_L (L/mg)	R_L^*	R^2
Tip 1	12,22	5,8870	0,06362	0.9833

* R_L değeri 2.5 mg/L derişime sahip örnek için verilmiştir.

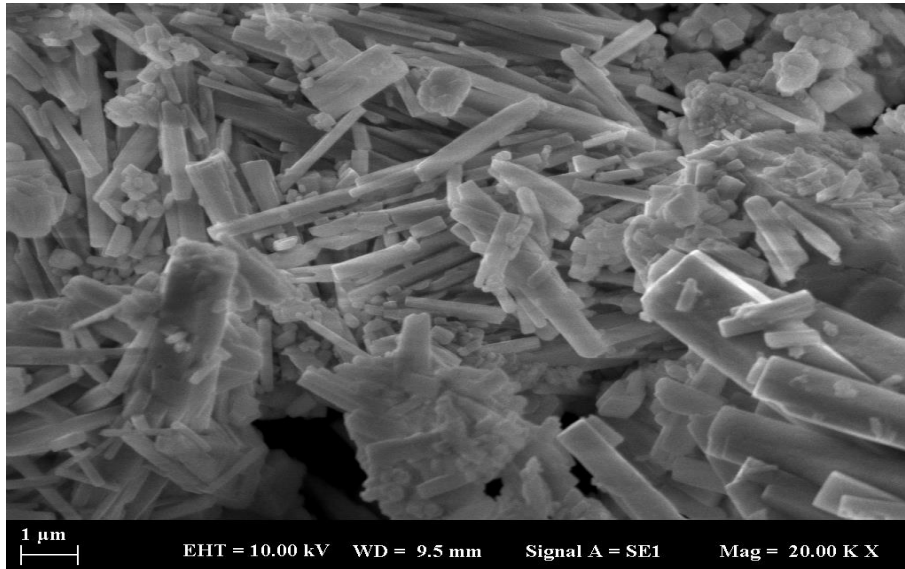
Tablo 4.3’de sunulan veriler, denklem (2.1) de verilen denklem kullanılarak, hesaplanan izoterm sabitleri (q_m ve K_L), ayırma faktörleri (R_L) ve korelasyon katsayıları (R^2) değerlerini göstermektedir. Şekil 4.9 (a)’da verilen grafiğin eğimi

$1/q_m$ değerine, kesim noktası ise $1/K_L q_m$ değerine karşılık gelmekte olup, R_L değeri *denklem 2.1* kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen verilere göre, 0,06362 olarak hesaplanan R_L değeri, Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde adsorban olarak Bi₂S₃ NÇÇ'lerin etkili bir şekilde kullanılabileceği göstermektedir. Elde edilen R^2 değerleri, Langmuir izoterminin tüm lineer modelleri arasında Cu(II) iyonlarının Bi₂S₃ NÇÇ'ler ile adsorpsiyonu için en uygun ve etkili model Tip 1 olarak belirlenmiştir.

4.2 BaO NÇb-AAAS Destekli Kadmiyum Arıtım Yöntemi Optimizasyon Çalışmaları

4.2.1 Sentezlenen BaO NÇb için Karakterizasyon Çalışmaları

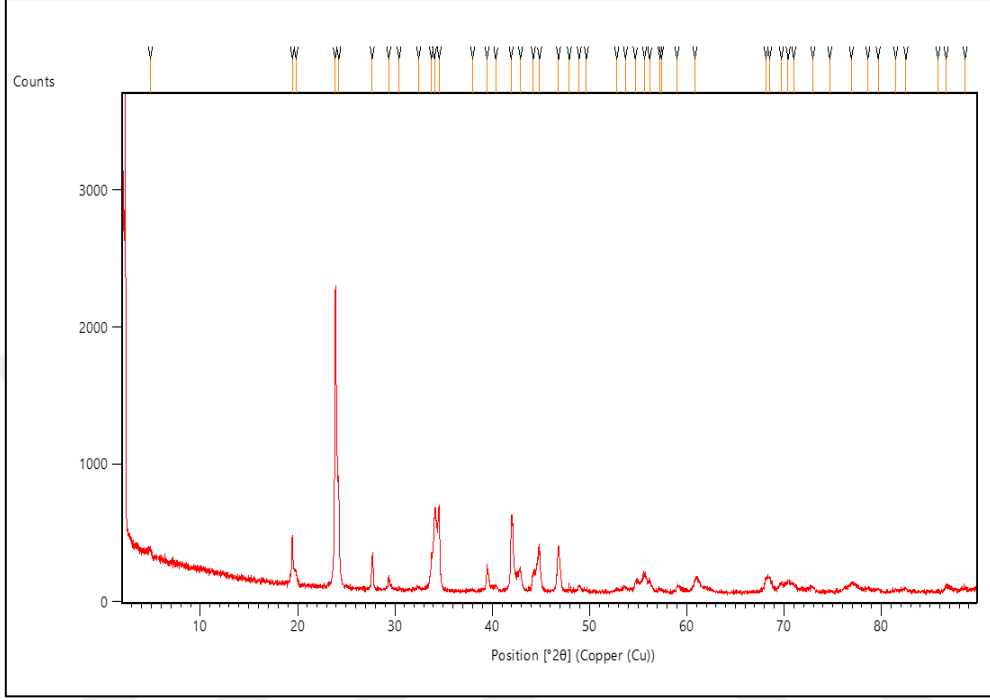
BaO NÇb'lerin morfolojileri ve kristal yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) cihazları ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.10'da BaO NÇb'lere ait SEM görüntülerinde üretilen BaO NÇb'lerin, nano boyutlu ve çubuk benzeri bir yapı olduğu ve heterojen bir dağılım gösterdiği açıkça görülmektedir. Sentezlenen BaO NÇb'lerin, literatürde sentezlenen BaO nanoyapılarla morfolojik olarak benzerlik gösterdiği doğrulanmıştır [171], [172].



Şekil 4.10 BaO NÇb'lerine ait SEM görüntüleri

Sentezlenen BaO nanoçubuklarının kristalin yapısını incelemek amacıyla X-Işını kırınım spektroskopisi (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11'de verilen XRD desenine göre, $2\theta = 19,46, 23,91, 24,08, 27,73, 29,38, 34,32, 39,47, 41,99, 44,77$

ve 46,81°’deki görülen piklerinin literatürdeki bulgularla benzerlik göstermesi geliştirilen sentez yönteminde BaO nanoçubukların başarı ile sentezlendiğini göstermektedir [172], [173].



Şekil 4.11 BaO NÇb’lerine ait XRD sonuçları

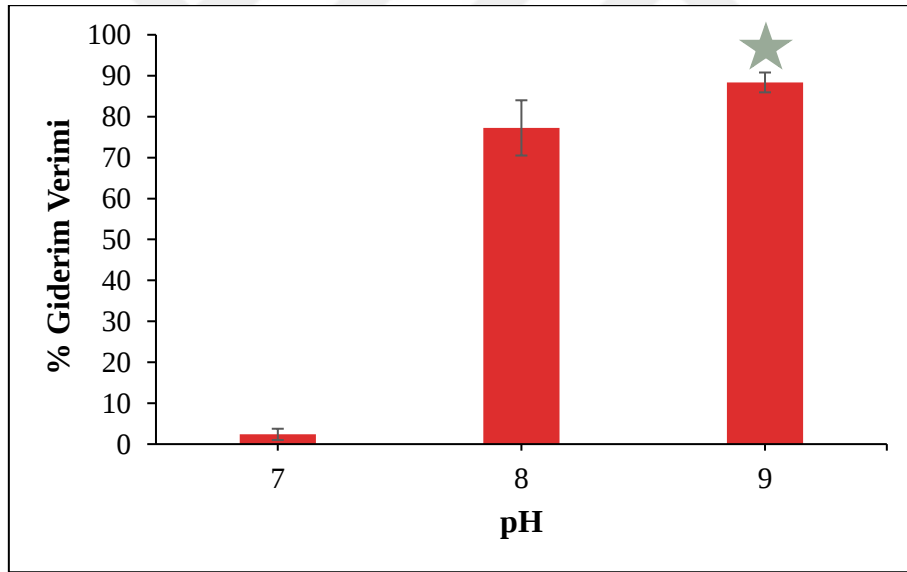
4.2.2 Kadmiyum Arıtım Yöntemi Optimizasyon Çalışmaları

Cd(II) iyonlarının giderimi için geliştirilen adsorpsiyon esaslı BaO NÇb-AAAS yönteminin ana değişkenleri olan pH, tampon çözelti hacmi, adsorban miktarı, karıştırma türü ve süresi gibi parametrelerin optimizasyonunda kullanılan örnekler üç tekrarlı olacak şekilde hazırlanmış ve yöntem parametreleri tek değişkenli optimizasyon yaklaşımı ile optimize edilmiştir.

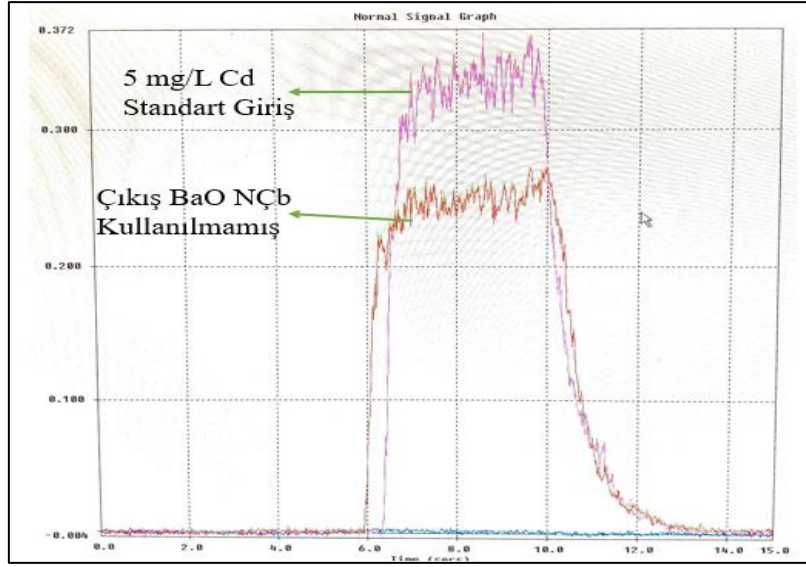
4.2.2.1 pH Etkisi

Adsorpsiyon dengesinin kurulmasında adsorbanın yapısı ve bağlı olan fonksiyonel gruplar önemli bir role sahiptir. Ancak adsorpsiyon kapasitesi, sadece adsorbanın özelliklerine bağlı değil, aynı zamanda çözelti ortamına da bağlı olarak değişmektedir. Metal iyonlarının bir adsorban tarafından adsorpsiyonu ve %GV üzerinde ortamın pH’ı adsorpsiyon çıktıları üzerinde belirleyicidir. Burada adsorbanın yüzey yükü, ortamın pH’ından etkilenmektedir [169]. Asidik bölgede H_3O^+ iyonlarının yoğunluğunun artması ile birlikte, hidrojen iyonu ile ağır metal

katyonu arasında rekabetçi bir adsorpsiyon süreci gerçekleşmektedir [174]. Buna ek olarak, bazik bölgede ise ağır metal iyonu, çözeltide hidroksitleri halinde çökme eğilimi göstermektedirler [175]. Bu nedenle, Cd(II) içeren çözeltisinin pH değerinin BaO NÇb adsorpsiyon afinitesi üzerindeki etkilerinin incelenmesi önem arz etmektedir. Bu doğrultuda, pH 7,0 - 9,0 aralığında 3 farklı tampon çözelti kullanılarak pH'nın adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Şekil 4.12'de artan pH ile %GV'nin artış gösterdiği, dolayısıyla Cd(II) iyonları ve BaO NÇb arasındaki etkileşimin yoğunlaştığı görülmekte olup, optimum koşul olarak pH 9,0 seçilmiştir. pH 9,0 için elde edilen % 88,36 arıtım veriminde hidroksil gruplarının katkısının olup olmadığı örnek çözeltiye BaO NÇb ilave edilmeden aynı deneysel koşullar uygulanarak incelenmiştir. Elde edilen absorbans değerlerinde büyük bir azalma gözlenmemiş olup, Cd(II)'in pH 9,0 ortamında arıtımının BaO NÇb'ler ile gerçekleştiği kanıtlanmıştır (Şekil 4.13).

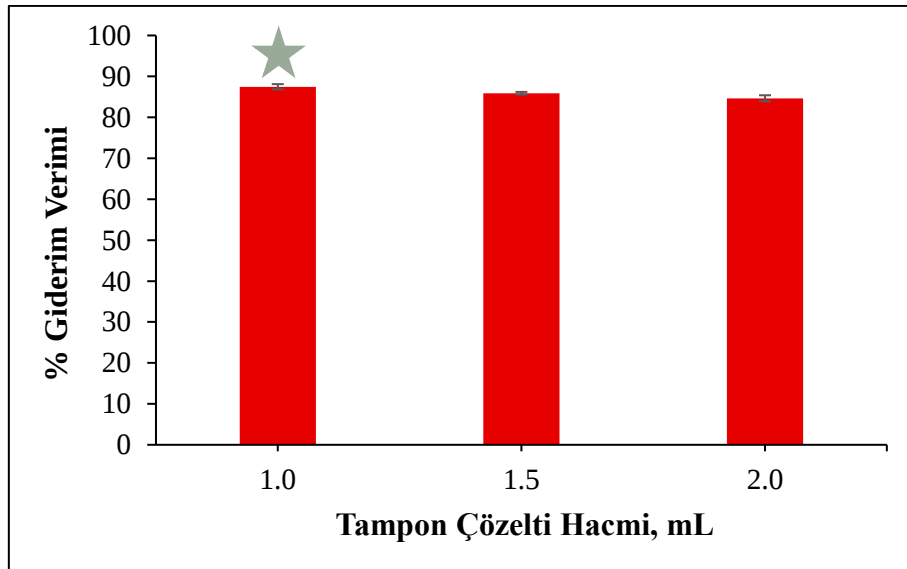


Şekil 4.12 pH etkisi (Deneysel Koşullar: 5,0 mg/L standart, 30 mL örnek hacmi, 25 mg BaO NÇb, 2,0 mL tampon çözelti, 5 dk mekanik karıştırıcı).



Şekil 4.13 Analit gideriminde çözelti pH etkisinin incelenmesi, 5,0 mg/L giriş çözeltisi ve BaO NÇb kullanılmayan çıkış örneğinin sinyalleri.

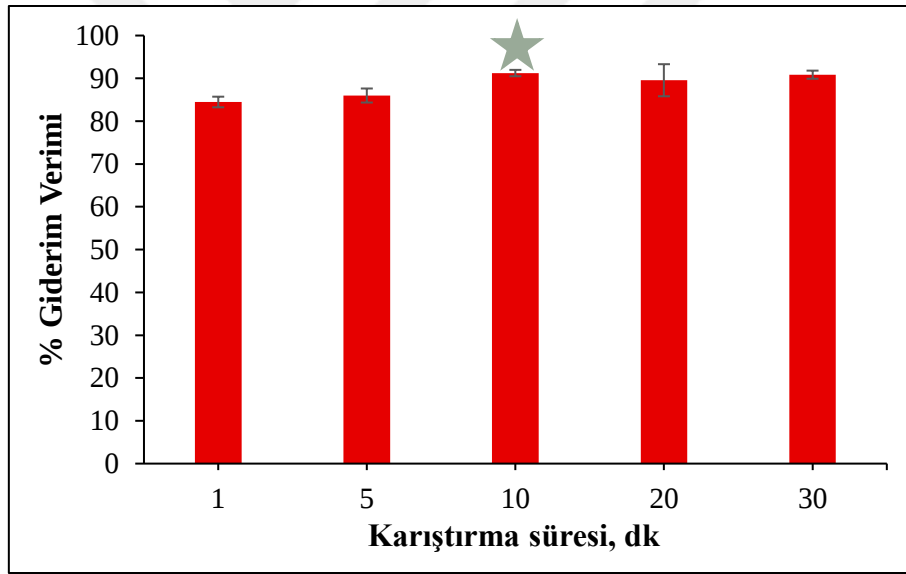
Optimum pH değeri belirlendikten sonra, kullanılacak tampon hacminin tayini için 1,0, 1,5 ve 2,0 mL test edilmiştir. Şekil 4.14'te sunulan sonuçlarda, ortalama absorbans değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Burada, numuneye eklenen tampon çözeltinin fazlası hem numunede seyrelmeye neden olacağından hem de kimyasal sarfiyatını arttıracığından 1,0 mL tampon hacmi optimum nokta olarak seçilmiştir.



Şekil 4.14 Tampon çözelti miktarının etkisi (Deneysel Koşullar: 5,0 mg/L standart, 30 mL örnek hacmi, 25 mg BaO NÇb, pH 9,0 tampon çözelti, 5 dk mekanik karıştırıcı).

4.2.2.2 Karıştırma Süresi Etkisi

Adsorpsiyon proseslerinde karıştırma süresi, adsorbanın analitlerle etkileşimini hızlandırarak numune çözeltisindeki adsorbanın dağılımına etki eden çok kritik bir adımdır. Adsorpsiyon dengesinin hızlı bir şekilde kurulması ve arıtım işleminin yüksek giderim verimi ile gerçekleştirilebilmesi için karıştırma süresi optimizasyonu yapılmıştır. Analit ile BaO NÇb'ler arasındaki optimum temas süresinin belirlenmesi için 380 rpm'de mekanik karıştırıcı ile 1-30 dakika arasında farklı karıştırma süreleri incelenmiştir. Şekil 4.15'te verilen sonuçlar, 1.0 dk'dan 10 dk'ya kadar %GV'nin hafifçe arttığı, 10 dakika (%91.24) ile 30 dakika (%90.86) karıştırma sürelerinde birbirine yakın sonuçların elde edildiğini göstermektedir. Geliştirilen analitik bir yöntemin kısa sürede yüksek %GV sunması yöntemi tercih sebebi yapacağından 10 dk süre optimum karıştırma periyodu olarak belirlenmiştir.

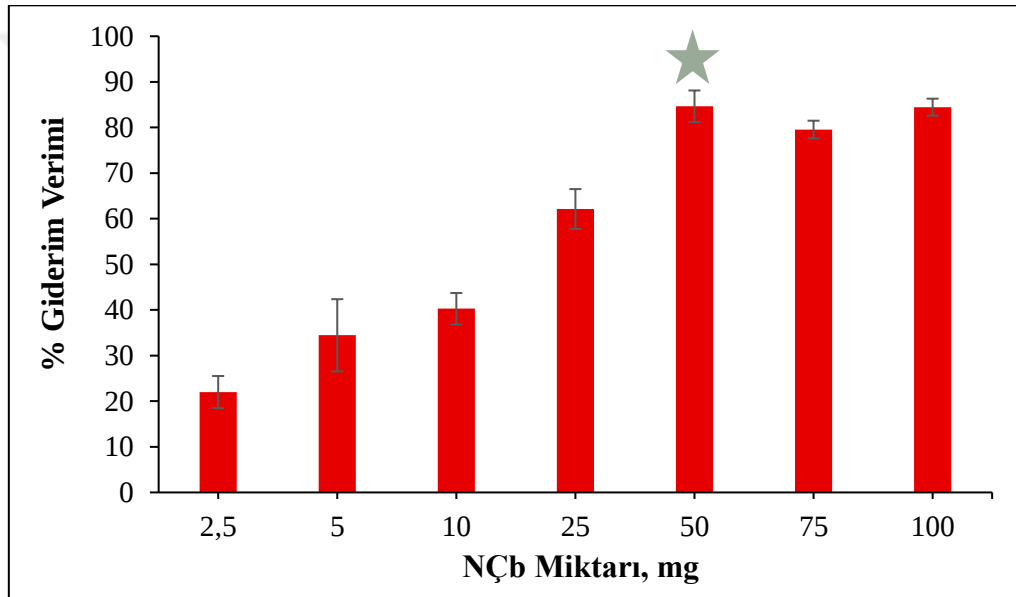


Şekil 4.15 Karıştırma süresinin etkisi (Deneysel Koşullar: 5,0 mg/L standart, 30 mL örnek hacmi, 25 mg BaO NÇb, 1,0 mL pH 9,0 tampon çözelti, mekanik karıştırıcı).

4.2.2.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Arıtım çalışmaları için araştırılması gereken bir diğer önemli parametre, sulu çözelti içinde bulunan ağır metal iyonlarının %GV'ini doğrudan etkileyen adsorban miktarıdır. Optimum adsorban miktarı ile çalışmak, aşırı adsorban tüketiminin önüne geçerken, diğer yandan hedef analitlerin en yüksek %GV ile adsorplanmasına olanak sağlamaktadır. Bu hedefle, örnek çözeltilere eşit

koşullarda 2,5, 5,0, 10, 25, 50, 75 ve 100 mg adsorban miktarları eklenerek BaO NÇb miktarının Cd(II) giderimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Şekil 4.16’da, %GV’nin adsorban miktarı arttıkça 2,5 mg’dan 50 mg’a kadar doğrusal şekilde artış gösterdiği, 50 mg ve 100 mg arasında benzerlik gösterdiği açıkça görülmektedir. 50 mg itibarıyla adsorban yüzeyinin analitçe doygun hale geldiği ve bu nedenle daha fazla miktarlarda adsorban için %GV’nin değişmediği düşünülmektedir. Adsorban miktarının fazla kullanımı hem işletim maliyeti hem de atık yönetimi açısından yöntemi uygulanabilir kılmayacağından 50 mg BaO NÇb optimum koşul olarak tayin edilmiştir.



Şekil 4.16 Adsorban miktarının etkisi (Deneysel Koşullar: 5,0 mg/L Cd standart, 30 mL örnek hacmi, 1,0 mL pH 9,0 tampon çözelti, 10 dk mekanik karıştırıcı).

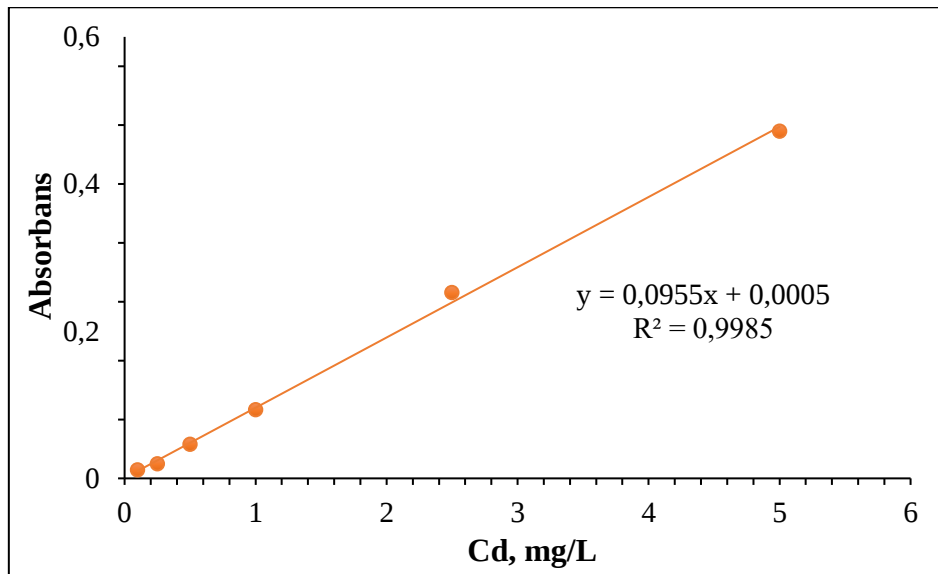
BaO NÇb-AAAS yöntemi için belirlenen optimum çalışma parametreleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4 BaO NÇb-AAAS yönteminin optimum deneysel koşulları.

Parametre	Optimum Koşul
Nanoçubuk miktarı	50 mg
pH / tampon çözelti hacmi	pH 9,0 / 1,0 mL
Karıştırma süresi/türü	10 dk / mekanik karıştırıcı

4.2.3 Adsorpsiyon Denge Deneyleri

Kadmiyum arıtımı için geliştirilen BaO NÇb-AAAS esaslı arıtım prosedürünün doğruluğunu ve gerçek numunelere uygulanabilirliğini test etmek amacıyla evsel atıksu numune ile adsorpsiyon denge deneyleri yapılmıştır. Evsel atıksu Türkiye'deki bir atıksu tesisinden tedarik edilmiştir. Temin edilen evsel atıksu polipropilen bir kaptan +4 derecede buzdolabında saklanmıştır. Atıksu örnekleri deneysel çalışma öncesinde çalkalama işlemiyle homojen hale getirilmiştir. Ardından deney tüplerine aktararak 4 dk 3000 rpm de santrifüjleme işlemi uygulanmıştır ve mevcut tortular deney tüpünün dibinde toplanmıştır. Tortuları tamamen bertaraf etmek amacıyla atıksu örnekleri temiz tüpe aktararak tekrardan santrifüjleme işlemi uygulanmış ve safsızlıklardan tamamen arındırılan evsel atıksu örneklerinde yüzde giderim veriminin hesaplanması ve AAAS sisteminin analitik performansının belirlenmesi amacıyla, arıtım öncesi ilk olarak numunelerle 0.10 - 5.0 mg/L konsantrasyon aralığında giriş örnekleri hazırlanmıştır. AAAS sistemine gönderilen giriş örnekleri ile elde edilen absorbans değerleri ile Şekil 4.17'deki kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir. Denklem (4.1) ve Denklem (4.2) kullanılarak AAAS sisteminin gözlelenebilirlik limiti, tayin limiti ve korelasyon kat sayısı (R^2) sırasıyla 0.048 mg/L, 0.160 mg/L ve 0.9985 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.17 Evsel atıksu numuneleri ile hazırlanan giriş çözeltilerine ait kalibrasyon doğrusu

Giriş konsantrasyonları ile elde edilen kalibrasyon doğrusu kullanılarak evsel atıksulardaki kadmiyum giderim verimini hesaplamak için numunelere doğrusal çalışma aralığında 30 - 150 mg/L arası farklı konsantrasyonlarda standart eklemesi yapılmıştır ve sonrasında bu numuneler optimum koşullar altında arıtım süreçlerine tabi tutularak arıtım işlemi uygulanmış ve ardından çıkış numuneleri hazırlanmıştır. AAAS sisteminde elde edilen absorpsiyon değerleri ile kalibrasyon doğrusu denklemi kullanılarak, *Denklem (3.1)*'de yer alan evsel atıksudaki Cd, C_e değerleri hesaplanmıştır ve *Denklem (3.2)* 'de verilen denklem kullanılarak %GV hesaplanmıştır. Hesaplanan yüzde giderme verimlilikleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.5'te yer almaktadır.

Tablo 4.5 Hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim verimleri

Arıtım öncesi eklenen Cd derişimi, mg/L	%Giderim Verimi	±Std. Sap.	q_e (mg/g)
30	99,33	0,17	17,9
40	99,25	0,20	23,8
50	98,86	0,12	29,7
75	98,18	0,29	44,2
100	98,78	0,05	59,3
125	99,28	0,14	74,5
150	99,57	0,04	89,6

5 SONUÇ

Bakır ve kadmiyum gibi ağır metaller, su, toprak ve havada farklı derişimlerde bulunan ekosistem ve insan sağığı açısından ciddi bir tehdit oluşturan toksik kirleticilerdir. Ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bile insanlarda farklı kanser türlerine, akciğer hastalıklarına, merkezi sinir sistemi ve beyin hasarına neden olabilmektedirler. Sanayileşme, nüfusun artması, kentleşme, endüstriyel gelişmeler ve tarımsal faaliyetler sonucu hava, su ve toprak kaynaklarına ağır metal salınımı hızlı bir şekilde artmaktadır. Tüm canlılar için hayati önem taşıyan su, yaşamın devamı için temel bir gereksinimi olup, su kaynaklarının ağır metallerle kirlenmesi küresel ölçekte bir sorun haline gelmiştir. Bu sebeplerden dolayı, çevreye çeşitli yollardan salınan bakır ve kadmiyum gibi tehlikeli toksik etkilere sahip olan ağır metal iyonlarının su kaynaklarından arıtımı için yenilikçi, etkin, hızlı ve yüksek verimde katkı değeri sağlayacak proseslerin geliştirilmesi ve uygulamada yer alması söz konusu çevre sorunlarının bertarafı için oldukça önemlidir. Bu tez kapsamında bakır ve kadmiyum metallerinin farklı su matrislerinden arıtımı için geliştirilen nanomalzeme esaslı adsorpsiyon temelli arıtım stratejisi ile yüksek işletme maliyetli karmaşık prosesler yerine düşük maliyetli, hızlı, yüksek doğruluk ve hassasiyete sahip yenilikçi arıtım yöntemleri sunulması amaçlanmıştır. Bu hedef doğrultusunda farklı yüzey morfolojilerine sahip nanomalzemeler sentezlenerek XRD, SEM, FT-IR gibi tekniklerle karakterize edilmiş ve sentez prosedürüne göre nanoçiçek ve nanoçubuk morfolojilerinin yanında geniş bir yüzey alanı sağlanmıştır. Geliştirilen arıtım yöntemlerinin tüm deneysel parametreleri, yüksek giderim verimi elde edebilmek amacıyla tek değişkenli optimizasyon yaklaşımı kullanılarak optimize edilmiştir.

Bakır iyonlarının yüksek giderim verimi ile arıtımı için Bi_2S_3 NÇ-AAAS yöntemi geliştirilmiştir. Çiçek benzeri bir mimariye sahip ve nano boyutlu Bi_2S_3 , sıcaklık programlamasına sahip mikrodalga destekli sentez yöntemi başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bi_2S_3 NÇ'ler daha az organik çözücü tüketimi, az basamaklı deneysel prosedür, kullanım kolaylığı ve zaman tasarrufu gibi birçok avantaja sahiptir. Mikrodalga destekli sentez yaklaşımı, daha önce yayınlanmış sentez yöntemleri ile kıyaslandığında, yeşil, hızlı, basit ve daha etkili bir sentez

yöntemidir. Bakır iyonlarının yüzde giderim verimini arttırmak amacıyla, tampon çözelti pH'ı, nanoçiçek miktarı, karıştırma türü ve süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimize edilen Bi_2S_3 NÇÇ-AAAS yönteminin güvenilirliğini ve doğruluğunu araştırmak için gerçek örnek olarak musluk suyu numunelerine AAAS sisteminin analitik performanslarını iyileştirmek adına DSSME yöntemi uygulanarak kullanılmış ve yüzde giderim verimini hesaplamak için denge adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Langmuir izoterm modeli, denge adsorpsiyon deneylerinin verilerini matematiksel olarak modellemek için kullanılmış, adsorpsiyon mekaniği ile özellikleri değerlendirilmiştir. Musluk sularına uygulanan adsorpsiyon yöntemi ile giderim verimi %83.8 ile %98.9 arasında hesaplanmıştır. Langmuir izoterminin doğrusallaştırma eşitlikleri (Tip 1, Tip 2, Tip 3, Tip 4) kullanılarak grafikleri çizilmiş ve izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen izoterm verileri doğrultusunda adsorpsiyon izoterminin Tip 1 modeline uyduğu sonucuna varılmıştır. Hesaplanan yüzde giderim verimi sonuçları ve Langmuir izoterm parametreleri, musluk suyu örneklerinde bakır iyonlarının gideriminde Bi_2S_3 NÇÇ'lerin adsorban olarak etkin bir kullanıma sahip olduğu gösterilmiştir.

Kadmiyum iyonlarının yüksek giderim verimi ile arıtımı için BaO NÇb-AAAS yöntemi geliştirilmiştir. Kadmiyum iyonlarının yüzde giderim verimini arttırmak amacıyla tek değişkenli optimizasyon yaklaşımı kullanılarak pH, tampon hacmi, nanopartikül miktarı ve karıştırma süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimize edilen BaO NÇb-AAAS yönteminin doğruluğunu ve güvenilirliğini araştırmak amacıyla gerçek örnek olarak evsel atıksu numuneleri kullanılarak adsorpsiyon denge deneyleri yapılmış ve %GV hesaplanmıştır. Evsel atıksu örneklerine uygulanan arıtım prosesi sonrasında, giderim verimi %98.18 ile %99.57 arasında hesaplanmıştır.

Sonuç olarak bakır ve kadmiyum ağır metallerinin arıtımı için düşük maliyetli, hızlı ve yeşil kimyaya uygun nanomateryal destekli arıtım yöntemler geliştirilmiştir. Bu arıtma stratejilerinin gelecekte literatüre kazandırılacak olan diğer ağır metal arıtım çalışmalarına iyi bir alternatif olacağı öngörülmektedir.

- [1] J. Briffa, E. Sinagra, and R. Blundell, "Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans," *Heliyon*, vol. 6, no. 9, p. e04691, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04691.
- [2] J. Mouton, M. Turmine, H. Van den Berghe, and J. Coudane, "A new water-soluble polycarbobetaine showing high selectivity toward copper," *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 1168–1175, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.CEJ.2015.08.058.
- [3] W. He *et al.*, "Nanostructured carboxylated-wood aerogel membrane for high-efficiency removal of Cu (II) ions from wastewater," *Chem. Eng. J.*, vol. 468, p. 143747, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.CEJ.2023.143747.
- [4] T. Cheng *et al.*, "Preparation of novel ZIF-8 aerogel adsorbent based on cellulose and the application of Cu (II) removal from wastewater," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 808, p. 140100, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.CPLETT.2022.140100.
- [5] A. Bamisaye, M. O. Adesina, M. O. Alfred, A. R. Ige, M. A. Idowu, and K. A. Adegoke, "Kinetic and mechanistic study of the biosorption of Copper(II) Ion from wastewater using porous Chitosan-Walnut shell composite," *Chem. Data Collect.*, vol. 45, p. 101024, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.CDC.2023.101024.
- [6] B. Yousaf *et al.*, "Bioavailability evaluation, uptake of heavy metals and potential health risks via dietary exposure in urban-industrial areas," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 22, pp. 22443–22453, 2016, doi: 10.1007/s11356-016-7449-8.
- [7] C. Y. Hsu *et al.*, "Adsorption of heavy metal ions use chitosan/graphene nanocomposites: A review study," *Results Chem.*, vol. 7, p. 101332, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.RECHEM.2024.101332.
- [8] J. S. D. Jeremias, J. Y. Lin, M. L. P. Dalida, and M. C. Lu, "Abatement technologies for copper containing industrial wastewater effluents – A review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 2, p. 109336, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.JECE.2023.109336.
- [9] A. Akaangee Pam, O. Oluseun Elemile, D. Ephraim Musa, M. Chijoke Okere, A. Olusegun, and Y. Ahmed Ameh, "Removal of Cu (II) via chitosan-conjugated iodate porous adsorbent: Kinetics, thermodynamics, and exploration of real wastewater sample," *Results Chem.*, vol. 5, p. 100851, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.RECHEM.2023.100851.
- [10] Z. Khoshraftar, H. Masoumi, and A. Ghaemi, "On the performance of perlite as a mineral adsorbent for heavy metals ions and dye removal from industrial wastewater: A review of the state of the art," *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, vol. 8, p. 100385, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.CSCEE.2023.100385.
- [11] W. S. Chai *et al.*, "A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application," *J. Clean. Prod.*, vol. 296, p. 126589, May 2021, doi:

10.1016/J.JCLEPRO.2021.126589.

- [12] D. W. O'Connell, C. Birkinshaw, and T. F. O'Dwyer, "Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 15, pp. 6709–6724, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2008.01.036.
- [13] A. Gul, J. Hruza, and F. Yalcinkaya, "Fouling and Chemical Cleaning of Microfiltration Membranes: A Mini-Review," *Polym. 2021, Vol. 13, Page 846*, vol. 13, no. 6, p. 846, Mar. 2021, doi: 10.3390/POLYM13060846.
- [14] D. C. da Silva Alves, B. Healy, L. A. d. A. Pinto, T. R. S. Cadaval, and C. B. Breslin, "Recent Developments in Chitosan-Based Adsorbents for the Removal of Pollutants from Aqueous Environments," *Mol. 2021, Vol. 26, Page 594*, vol. 26, no. 3, p. 594, Jan. 2021, doi: 10.3390/MOLECULES26030594.
- [15] S. M. Javad Sajjadi Shourije *et al.*, "Using fish scales as a new biosorbent for adsorption of nickel and copper ions from wastewater and investigating the effects of electric and magnetic fields on the adsorption process," *Chemosphere*, vol. 317, p. 137829, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.137829.
- [16] H. Q. Zeng, H. Y. Hao, X. Wang, and Z. Shao, "Chitosan-based composite film adsorbents reinforced with nanocellulose for removal of Cu(II) ion from wastewater: Preparation, characterization, and adsorption mechanism," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 213, pp. 369–380, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2022.05.103.
- [17] H. Serbest, "Determination of Rhodium in Soil by Dispersive Solid-Phase Extraction (DSPE) with Manganese Ferrite Nanoparticles and Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS)," *Anal. Lett.*, vol. 57, no. 3, pp. 456–468, 2024, doi: 10.1080/00032719.2023.2212092.
- [18] J. Djedjibegovic, T. Larssen, A. Skrbo, A. Marjanović, and M. Sober, "Contents of cadmium, copper, mercury and lead in fish from the Neretva river (Bosnia and Herzegovina) determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)," *Food Chem.*, vol. 131, no. 2, pp. 469–476, Mar. 2012, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2011.09.009.
- [19] L. Zhao, S. Zhong, K. Fang, Z. Qian, and J. Chen, "Determination of cadmium(II), cobalt(II), nickel(II), lead(II), zinc(II), and copper(II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry," *J. Hazard. Mater.*, vol. 239–240, pp. 206–212, Nov. 2012, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2012.08.066.
- [20] X. Wen, Q. Yang, Z. Yan, and Q. Deng, "Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid–liquid microextraction combined with UV–vis spectrophotometry," *Microchem. J.*, vol. 97, no. 2, pp. 249–254, Mar. 2011, doi: 10.1016/J.MICROC.2010.09.010.
- [21] M. Behbahani, G. Rabiee, S. Bagheri, and M. M. Amini, "Ultrasonic-assisted d-μ-SPE based on amine-functionalized KCC-1 for trace detection of lead and cadmium ion by GFAAS," *Microchem. J.*, vol. 183, p. 107951, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.MICROC.2022.107951.

- [22] H. Luo *et al.*, “Simultaneous determination of arsenic and cadmium by hydride generation atomic fluorescence spectrometry using magnetic zero-valent iron nanoparticles for separation and pre-concentration,” *Microchem. J.*, vol. 133, pp. 518–523, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.MICROC.2017.04.030.
- [23] V. B. K. Mullanpudi, “A simple and rapid copper-assisted microprecipitation method for the on-site separation of inorganic arsenic species in water samples followed by hydride generation atomic fluorescence spectrometry determination,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 211, p. 106833, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.SAB.2023.106833.
- [24] J. S. Trindade, V. A. Lemos, U. M. F. Mata Cerqueira, C. G. Novaes, S. A. Araujo, and M. A. Bezerra, “Multivariate optimization of a dispersive liquid-liquid microextraction method for determination of copper and manganese in coconut water by FAAS,” *Food Chem.*, vol. 365, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2021.130473.
- [25] N. A. Kasa, S. Sel, D. S. Chormey, and S. Bakırdere, “Determination of cadmium at trace levels in parsley samples by slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with cloud point extraction,” *Measurement*, vol. 147, p. 106841, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.MEASUREMENT.2019.07.069.
- [26] D. Nur Karaman, H. Serbest, A. Bahçivan, Ü. Polat Korkunç, and S. Bakırdere, “Development of an analytical strategy for the determination of trace lead in hibiscus tea extract by double slotted quartz tube assisted flame atomic absorption spectrometry after manganese ferrite based dispersive solid phase extraction,” *Microchem. J.*, vol. 195, p. 109360, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.MICROC.2023.109360.
- [27] Kiran, R. Bharti, and R. Sharma, “Effect of heavy metals: An overview,” *Mater. Today Proc.*, vol. 51, pp. 880–885, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.MATPR.2021.06.278.
- [28] S. Porru, A. Esplugues, S. Llop, and J. M. Delgado-Saborit, “The effects of heavy metal exposure on brain and gut microbiota: A systematic review of animal studies,” *Environ. Pollut.*, vol. 348, p. 123732, May 2024, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2024.123732.
- [29] M. Chakravorty *et al.*, “Heavy metal tolerance in microalgae: Detoxification mechanisms and applications,” *Aquat. Toxicol.*, vol. 260, p. 106555, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.AQUATOX.2023.106555.
- [30] P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, and D. J. Sutton, “Heavy Metal Toxicity and the Environment,” *EXS*, vol. 101, pp. 133–164, 2012, doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
- [31] N. C. Joshi, A. Joshi, D. Mitra, P. Gururani, N. Kumar, and H. K. Joshi, “Removal of heavy metals using cellulose-based materials: A mini-review,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 21, p. 100942, May 2024, doi: 10.1016/J.ENMM.2024.100942.
- [32] B. Li *et al.*, “Recent advance of nanomaterials modified electrochemical sensors in the detection of heavy metal ions in food and water,” *Food Chem.*, vol. 440, p. 138213, May 2024, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2023.138213.

- [33] P. B. Angon *et al.*, “Sources, effects and present perspectives of heavy metals contamination: Soil, plants and human food chain,” *Heliyon*, vol. 10, no. 7, p. e28357, Apr. 2024, doi: 10.1016/J.HELIYON.2024.E28357.
- [34] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, “Copper, Silver and Gold,” *Chem. Elem.*, pp. 1173–1200, Jan. 1997, doi: 10.1016/B978-0-7506-3365-9.50034-1.
- [35] M. Chafi *et al.*, “Study of copper removal by modified biomaterials using the response surface methodology, DFT Calculation, and molecular dynamic simulation,” *J. Mol. Liq.*, vol. 363, p. 119799, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2022.119799.
- [36] N. R. Kadhim, A. H. Abbar, and H. M. Flayeh, “Removal of copper from a simulated wastewater by electromembrane extraction technique using a novel electrolytic cell provided with a flat polypropylene membrane infused with 1-octanol and DEHP as a carrier,” *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, vol. 8, p. 100430, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.CSCEE.2023.100430.
- [37] P. N. Diridiri, S. E. Bodur, A. Bayraktar, Ö. T. Günkara, and S. Bakırdere, “Determination of copper ion at trace levels in apple tea samples by simultaneous complexation and spray assisted microextraction method prior to detection by flame atomic absorption spectrophotometry,” *Food Chem.*, vol. 441, p. 138243, May 2024, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2023.138243.
- [38] S. G. Kaler, “Inborn errors of copper metabolism,” *Handb. Clin. Neurol.*, vol. 113, pp. 1745–1754, Jan. 2013, doi: 10.1016/B978-0-444-59565-2.00045-9.
- [39] M. R. Awual, “Novel ligand functionalized composite material for efficient copper(II) capturing from wastewater sample,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 172, pp. 387–396, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2019.05.103.
- [40] T. H. Tan, K. H. Mo, S. H. Lai, and T. C. Ling, “Investigation on the copper ion removal potential of a facile-fabricated foamed geopolymer sphere for wastewater remediation,” *Clean. Mater.*, vol. 4, p. 100088, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.CLEMA.2022.100088.
- [41] D. W. Skaf, V. L. Punzi, C. F. Helenbrook, and E. H. Pozzuto, “Removal of copper contamination from simulated wastewater using chitosan and shrimp waste: Equilibrium analysis,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 5, p. 110972, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.JECE.2023.110972.
- [42] S. Xie *et al.*, “Enhanced removal of copper ions from wastewater using small spherical Fe-N-C material via selective electro-sorption: Experiment and calculation,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 336, p. 126385, May 2024, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2024.126385.
- [43] S. A. Al-Saydeh, M. H. El-Naas, and S. J. Zaidi, “Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 56, pp. 35–44, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.JIEC.2017.07.026.
- [44] G. Fita *et al.*, “Adsorptive efficiency of hull-based activated carbon toward copper ions (Cu²⁺) removal from aqueous solution: Kinetics, modelling and statistical analysis,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 139, p. 110421, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2023.110421.

- [45] C. W. Lin, C. Y. Ho, T. J. Zhu, and S. H. Liu, "Copper removal from sediment microbial fuel cells with cathode with added slow-release oxygen beads: Performance, power output and microbial communities," *J. Clean. Prod.*, vol. 379, p. 134516, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.134516.
- [46] R. Wang *et al.*, "Cadmium in food: Source, distribution and removal," *Food Chem.*, vol. 405, p. 134666, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2022.134666.
- [47] G. Genchi, M. S. Sinicropi, G. Lauria, A. Carocci, and A. Catalano, "The Effects of Cadmium Toxicity," *Int. J. Environ. Res. Public Heal. 2020, Vol. 17, Page 3782*, vol. 17, no. 11, p. 3782, May 2020, doi: 10.3390/IJERPH17113782.
- [48] C. J. Bautista, N. Arango, C. Plata, I. B. Mitre-Aguilar, J. Trujillo, and V. Ramírez, "Mechanism of cadmium-induced nephrotoxicity," *Toxicology*, vol. 502, p. 153726, Feb. 2024, doi: 10.1016/J.TOX.2024.153726.
- [49] J. Yan *et al.*, "Effect and mechanism of nano-materials on plant resistance to cadmium toxicity: A review," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 266, p. 115576, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.ECOENV.2023.115576.
- [50] P. Fan *et al.*, "Physiological and molecular mechanisms of medicinal plants in response to cadmium stress: Current status and future perspective," *J. Hazard. Mater.*, vol. 450, p. 131008, May 2023, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2023.131008.
- [51] E. Maretová, M. Maretta, and J. Legáth, "Toxic effects of cadmium on testis of birds and mammals: A review," *Anim. Reprod. Sci.*, vol. 155, pp. 1–10, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.ANIREPROSCI.2015.01.007.
- [52] M. Mezynska and M. M. Brzóska, "Environmental exposure to cadmium—a risk for health of the general population in industrialized countries and preventive strategies," *Environ. Sci. Pollut. Res. 2017 254*, vol. 25, no. 4, pp. 3211–3232, Dec. 2017, doi: 10.1007/S11356-017-0827-Z.
- [53] M. J. Tamás, B. Fauvet, P. Christen, and P. Goloubinoff, "Misfolding and aggregation of nascent proteins: a novel mode of toxic cadmium action in vivo," *Curr. Genet.*, vol. 64, no. 1, pp. 177–181, Feb. 2018, doi: 10.1007/S00294-017-0748-X/FIGURES/1.
- [54] A. Buha *et al.*, "Bone mineral health is sensitively related to environmental cadmium exposure- experimental and human data," *Environ. Res.*, vol. 176, p. 108539, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.ENVRES.2019.108539.
- [55] T. Jacobo-Estrada, M. Cardenas-Gonzalez, M. P. Santoyo-Sánchez, F. Thevenod, and O. Barbier, "Intrauterine Exposure to Cadmium Reduces HIF-1 DNA-Binding Ability in Rat Fetal Kidneys," *Toxics 2018, Vol. 6, Page 53*, vol. 6, no. 3, p. 53, Sep. 2018, doi: 10.3390/TOXICS6030053.
- [56] Z. Liu, L. Cai, Y. Liu, W. Chen, and Q. Wang, "Association between prenatal cadmium exposure and cognitive development of offspring: A systematic review," *Environ. Pollut.*, vol. 254, p. 113081, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2019.113081.
- [57] M. Rizwan *et al.*, "A critical review on effects, tolerance mechanisms and

- management of cadmium in vegetables,” *Chemosphere*, vol. 182, pp. 90–105, 2017, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.05.013.
- [58] B. M. Kaličanin, “Determination of very toxic metal — Cadmium in natural water samples,” *Desalination*, vol. 249, no. 1, pp. 58–62, Nov. 2009, doi: 10.1016/J.DESAL.2009.03.006.
- [59] M. H. Penner, “Basic Principles of Spectroscopy,” pp. 79–88, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-45776-5_6.
- [60] J. Huang, X. Hu, J. Zhang, K. Li, Y. Yan, and X. Xu, “The application of inductively coupled plasma mass spectrometry in pharmaceutical and biomedical analysis,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 40, no. 2, pp. 227–234, Feb. 2006, doi: 10.1016/J.JPBA.2005.11.014.
- [61] X. Yu, M. He, B. Chen, and B. Hu, “Recent advances in single-cell analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry: A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 1137, pp. 191–207, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.ACA.2020.07.041.
- [62] S. C. Wilschefski and M. R. Baxter, “Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects,” *Clin. Biochem. Rev.*, vol. 40, no. 3, pp. 115–133, 2019, doi: 10.33176/AACB-19-00024.
- [63] M. Schönbächler, “Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS),” pp. 1–6, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-39193-9_111-1.
- [64] C. Douvris, T. Vaughan, D. Bussan, G. Bartzas, and R. Thomas, “How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape,” *Sci. Total Environ.*, vol. 905, p. 167242, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2023.167242.
- [65] S. R. Khan, B. Sharma, P. A. Chawla, and R. Bhatia, “Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis,” *Food Anal. Methods*, vol. 15, no. 3, pp. 666–688, Mar. 2022, doi: 10.1007/S12161-021-02148-4/TABLES/6.
- [66] S. Ghosh, V. L. Prasanna, B. Sowjanya, P. Srivani, M. Alagaraja, and D. Banji, “Inductively Coupled Plasma –Optical Emission Spectroscopy: A Review,” *Asian J. Pharm. Anal.*, vol. 3, no. 1, pp. 24–33, 2013, Accessed: May 11, 2024. [Online]. Available: <https://www.i-scholar.in/index.php/Ajpa/article/view/42640>.
- [67] S. J. Hill and A. S. Fisher, “Atomic Absorption, Methods and Instrumentation,” *Encycl. Spectrosc. Spectrom.*, pp. 37–43, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00099-6.
- [68] S. L. C. Ferreira *et al.*, “Atomic absorption spectrometry – A multi element technique,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 100, pp. 1–6, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.TRAC.2017.12.012.
- [69] P. Pohl, P. Jamroz, M. Welna, A. Szymczycha-Madeja, and K. Greda, “Chemical-vapor generation of transition metals through the reaction with tetrahydroborate in recent achievements in analytical atomic spectrometry,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 59, pp. 144–155, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.TRAC.2014.04.010.
- [70] K. Leopold, A. Philippe, K. Wörle, and G. E. Schaumann, “Analytical strategies to the determination of metal-containing nanoparticles in

- environmental waters,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 84, pp. 107–120, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.TRAC.2016.03.026.
- [71] H. Uslu *et al.*, “A novel analytical method for sensitive determination of lead: Hydrogen assisted T-shape slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrometry,” *Microchem. J.*, vol. 137, pp. 155–159, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.MICROC.2017.10.015.
- [72] P. H. Saleem, S. Moïnfar, and I. A. Mohammed, “Determination of Cr and Pb in edible vegetable oils by coupling of extraction induced by emulsion breaking with dispersive liquid-liquid microextraction followed by flame atomic absorption spectrometry detection,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 124, p. 105683, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.JFCA.2023.105683.
- [73] D. J. Butcher, “ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY | Interferences and Background Correction,” *Encycl. Anal. Sci. Second Ed.*, pp. 157–163, Jan. 2005, doi: 10.1016/B0-12-369397-7/00025-X.
- [74] B. Fernández, L. Lobo, and R. Pereiro, “Atomic Absorption Spectrometry | Fundamentals, Instrumentation and Capabilities,” *Encycl. Anal. Sci.*, pp. 137–143, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14116-2.
- [75] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, “Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Crouch, Stanley R. (2007). Principles of Instrumental Analysis (6th ed.). Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole. pp. 169–173. ISBN 978-0-495-01201-6. Principles of instrumental analysis,” 1998, Accessed: May 11, 2024. [Online]. Available: https://books.google.com/books/about/Principles_of_Instrumental_Analysis.html?hl=tr&id=D13EDQAAQBAJ.
- [76] O. Y. Ataman, “Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 8, pp. 825–834, Aug. 2008, doi: 10.1016/J.SAB.2008.03.013.
- [77] L. H. J. Lajunen and P. Peramäki, “Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission,” *Spectrochem. Anal. by At. Absorpt. Emiss.*, Nov. 2004, doi: 10.1039/9781847551900.
- [78] E. Carasek, L. Morés, and J. Merib, “Basic principles, recent trends and future directions of microextraction techniques for the analysis of aqueous environmental samples,” *Trends Environ. Anal. Chem.*, vol. 19, p. e00060, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.TEAC.2018.E00060.
- [79] A. C. Paiva, J. Crucello, N. de Aguiar Porto, and L. W. Hantao, “Fundamentals of and recent advances in sorbent-based headspace extractions,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 139, p. 116252, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.TRAC.2021.116252.
- [80] S. H. Hashemi and M. Kaykhani, “Nanoparticle coatings for stir bar sorptive extraction, synthesis, characterization and application,” *Talanta*, vol. 221, p. 121568, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.TALANTA.2020.121568.
- [81] C. Poole, Z. Mester, M. Miró, S. Pedersen-Bjergaard, and J. Pawliszyn, “Glossary of terms used in extraction (IUPAC Recommendations 2016),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 88, no. 5, pp. 517–558, May 2016, doi: 10.1515/PAC-2015-0903/MACHINEREADABLECITATION/RIS.

- [82] Y. Chen *et al.*, “Advanced materials for sample preparation in recent decade,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 120, p. 115652, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.TRAC.2019.115652.
- [83] R. M. Smith, “Before the injection—modern methods of sample preparation for separation techniques,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1000, no. 1–2, pp. 3–27, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0021-9673(03)00511-9.
- [84] M. Rezaee, Y. Yamini, and M. Faraji, “Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, no. 16, pp. 2342–2357, Apr. 2010, doi: 10.1016/J.CHROMA.2009.11.088.
- [85] T. Khezeli and A. Daneshfar, “Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 89, pp. 99–118, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.TRAC.2017.01.004.
- [86] C. I. C. Silvestre, J. L. M. Santos, J. L. F. C. Lima, and E. A. G. Zagatto, “Liquid–liquid extraction in flow analysis: A critical review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 652, no. 1–2, pp. 54–65, Oct. 2009, doi: 10.1016/J.ACA.2009.05.042.
- [87] J. S. Fritz, P. J. Dumont, and L. W. Schmidt, “Methods and materials for solid-phase extraction,” *J. Chromatogr. A*, vol. 691, no. 1–2, pp. 133–140, Feb. 1995, doi: 10.1016/0021-9673(94)00756-Y.
- [88] J. S. Fritz and M. Macka, “Solid-phase trapping of solutes for further chromatographic or electrophoretic analysis,” *J. Chromatogr. A*, vol. 902, no. 1, pp. 137–166, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0021-9673(00)00792-5.
- [89] H. Shirkhanloo, A. Khaligh, H. Z. Mousavi, and A. Rashidi, “Ultrasound assisted-dispersive-micro-solid phase extraction based on bulky amino bimodal mesoporous silica nanoparticles for speciation of trace manganese (II)/(VII) ions in water samples,” *Microchem. J.*, vol. 124, pp. 637–645, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.MICROC.2015.10.008.
- [90] A. A. Asgharinezhad, H. Ebrahimzadeh, F. Mirbabaei, N. Mollazadeh, and N. Shekari, “Dispersive micro-solid-phase extraction of benzodiazepines from biological fluids based on polyaniline/magnetic nanoparticles composite,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 844, pp. 80–89, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.ACA.2014.06.007.
- [91] W. Tang, Y. An, and K. H. Row, “Emerging applications of (micro) extraction phase from hydrophilic to hydrophobic deep eutectic solvents: opportunities and trends,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 136, p. 116187, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.TRAC.2021.116187.
- [92] V. Jalili, A. Barkhordari, and A. Ghiasvand, “New extraction media in microextraction techniques. A review of reviews,” *Microchem. J.*, vol. 153, p. 104386, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.MICROC.2019.104386.
- [93] N. E. Karlıdağ, M. Toprak, Z. Tekin, and S. Bakırdere, “Zirconium nanoparticles based ligandless dispersive solid phase extraction for the determination of antimony in bergamot and mint tea samples by slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrophotometry,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 92, p. 103583, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.JFCA.2020.103583.
- [94] N. N. Naing, S. F. Y. Li, and H. K. Lee, “Electro membrane extraction using

- sorbent filled porous membrane bag,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1423, pp. 1–8, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.CHROMA.2015.10.048.
- [95] A. Sarafray-Yazdi and A. Amiri, “Liquid-phase microextraction,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 29, no. 1, pp. 1–14, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.TRAC.2009.10.003.
- [96] M. I. Pinto, G. Sontag, R. J. Bernardino, and J. P. Noronha, “Pesticides in water and the performance of the liquid-phase microextraction based techniques. A review,” *Microchem. J.*, vol. 96, no. 2, pp. 225–237, Nov. 2010, doi: 10.1016/J.MICROC.2010.06.010.
- [97] M. A. Jeannot and F. F. Cantwell, “Solvent microextraction into a single drop,” *Anal. Chem.*, vol. 68, no. 13, pp. 2236–2240, Jul. 1996, doi: 10.1021/AC960042Z/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AC960042ZE00013.GIF.
- [98] M. Á. Aguirre, P. Baile, L. Vidal, and A. Canals, “Metal applications of liquid-phase microextraction,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 112, pp. 241–247, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.TRAC.2018.11.032.
- [99] M. Rezaee, Y. Assadi, M. R. Milani Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, and S. Berijani, “Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1116, no. 1–2, pp. 1–9, May 2006, doi: 10.1016/J.CHROMA.2006.03.007.
- [100] W. Ahmad, A. A. Al-Sibai, A. S. Bashammakh, H. Alwael, and M. S. El-Shahawi, “Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for pesticide analysis,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 72, pp. 181–192, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.TRAC.2015.04.022.
- [101] F. Maya, B. Horstkotte, J. M. Estela, and V. Cerdà, “Automated in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 59, pp. 1–8, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.TRAC.2014.03.009.
- [102] M. S. El-Shahawi and H. M. Al-Saidi, “Dispersive liquid-liquid microextraction for chemical speciation and determination of ultra-trace concentrations of metal ions,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 44, pp. 12–24, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.TRAC.2012.10.011.
- [103] H. Piri-Moghadam, M. N. Alam, and J. Pawliszyn, “Review of geometries and coating materials in solid phase microextraction: Opportunities, limitations, and future perspectives,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 984, pp. 42–65, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.ACA.2017.05.035.
- [104] M. Sajid, M. K. Nazal, and I. Ihsanullah, “Novel materials for dispersive (micro) solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples: A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 1141, pp. 246–262, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.ACA.2020.07.064.
- [105] K. Gorynski, “A critical review of solid-phase microextraction applied in drugs of abuse determinations and potential applications for targeted doping testing,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 112, pp. 135–146, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.TRAC.2018.12.029.
- [106] M. Soylak, B. Ozdemir, and E. Yilmaz, “An environmentally friendly and novel amine-based liquid phase microextraction of quercetin in food samples

- prior to its determination by UV-vis spectrophotometry,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 243, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.SAA.2020.118806.
- [107] M. Ghorbani, M. Aghamohammadhassan, M. Chamsaz, H. Akhlaghi, and T. Pedramrad, “Dispersive solid phase microextraction,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 118, pp. 793–809, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.TRAC.2019.07.012.
- [108] I. O. Costa, N. S. Rios, P. J. M. Lima, and L. R. B. Gonçalves, “Synthesis of organic-inorganic hybrid nanoflowers of lipases from *Candida antarctica* type B (CALB) and *Thermomyces lanuginosus* (TLL): Improvement of thermal stability and reusability,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 163, p. 110167, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.ENZMICTEC.2022.110167.
- [109] M. Nasrollahzadeh, Z. Issaabadi, M. Sajjadi, S. M. Sajadi, and M. Atarod, “Types of Nanostructures,” *Interface Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 29–80, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-813586-0.00002-X.
- [110] M. Sajid and J. Plotka-Wasyłka, “Nanoparticles: Synthesis, characteristics, and applications in analytical and other sciences,” *Microchem. J.*, vol. 154, p. 104623, May 2020, doi: 10.1016/J.MICROC.2020.104623.
- [111] G. A. Kifle *et al.*, “Bimetallic nanostructure-functionalized membranes coupled with sulfate radical-based advanced oxidation processes: Fabrication strategies, characterizations, and applications,” *Chem. Eng. J.*, vol. 482, p. 148490, Feb. 2024, doi: 10.1016/J.CEJ.2023.148490.
- [112] S. Khan, M. Naushad, A. Al-Gheethi, and J. Iqbal, “Engineered nanoparticles for removal of pollutants from wastewater: Current status and future prospects of nanotechnology for remediation strategies,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 5, p. 106160, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106160.
- [113] R. Wang, Y. Zhang, D. Lu, J. Ge, Z. Liu, and R. N. Zare, “Functional protein-organic/inorganic hybrid nanomaterials,” *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology*, vol. 5, no. 4, pp. 320–328, Jul. 2013, doi: 10.1002/WNAN.1210.
- [114] C. Y. Leong, R. A. Wahab, S. L. Lee, V. K. Ponnusamy, and Y. H. Chen, “Current perspectives of metal-based nanomaterials as photocatalytic antimicrobial agents and their therapeutic modes of action: A review,” *Environ. Res.*, vol. 227, p. 115578, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.ENVRES.2023.115578.
- [115] J. Kreuter, “Nanoparticles—a historical perspective,” *Int. J. Pharm.*, vol. 331, no. 1, pp. 1–10, Feb. 2007, doi: 10.1016/J.IJP.2006.10.021.
- [116] D. C. Onwudiwe and V. M. Nkwe, “Morphological variations in Bi₂S₃ nanoparticles synthesized by using a single source precursor,” *Heliyon*, vol. 6, no. 7, p. e04505, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.HELİYON.2020.E04505.
- [117] A. Farajpour, M. H. Ghayesh, and H. Farokhi, “A review on the mechanics of nanostructures,” *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 133, pp. 231–263, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.IJENGSCI.2018.09.006.
- [118] D. S. Chormey, S. Erarpat, B. T. Zaman, N. Özdoğan, O. Yağmuroğlu, and

- S. Bakırdere, "Nanoflower synthesis, characterization and analytical applications: a review," *Environ. Chem. Lett.* 2023 213, vol. 21, no. 3, pp. 1863–1880, Feb. 2023, doi: 10.1007/S10311-023-01572-8.
- [119] F. P. da Costa, E. P. Cipolatti, A. Furigo Junior, and R. Oliveira Henriques, "Nanoflowers: A New Approach of Enzyme Immobilization," *Chem. Rec.*, vol. 22, no. 4, p. e202100293, Apr. 2022, doi: 10.1002/TCR.202100293.
- [120] T. Wei, D. Du, M. J. Zhu, Y. Lin, and Z. Dai, "An Improved Ultrasensitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay Using Hydrangea-Like Antibody-Enzyme-Inorganic Three-in-One Nanocomposites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 10, pp. 6329–6335, Mar. 2016, doi: 10.1021/ACSAMI.5B11834/ASSET/IMAGES/LARGE/AM-2015-11834Q_0006.JPEG.
- [121] M. Namakka, M. R. Rahman, K. A. M. Bin Said, M. Abdul Mannan, and A. M. Patwary, "A review of nanoparticle synthesis methods, classifications, applications, and characterization," *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 20, p. 100900, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.ENMM.2023.100900.
- [122] N. Abid *et al.*, "Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 300, p. 102597, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.CIS.2021.102597.
- [123] L. A. Kolahalam, I. V. Kasi Viswanath, B. S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, and Y. L. N. Murthy, "Review on nanomaterials: Synthesis and applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 18, pp. 2182–2190, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.MATPR.2019.07.371.
- [124] S. D. Henam, F. Ahmad, M. A. Shah, S. Parveen, and A. H. Wani, "Microwave synthesis of nanoparticles and their antifungal activities," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 213, pp. 337–341, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.SAA.2019.01.071.
- [125] A. Kumar, Y. Kuang, Z. Liang, and X. Sun, "Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review," *Mater. Today Nano*, vol. 11, p. 100076, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.MTNANO.2020.100076.
- [126] G. Yang and S. J. Park, "Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review," *Mater.* 2019, Vol. 12, Page 1177, vol. 12, no. 7, p. 1177, Apr. 2019, doi: 10.3390/MA12071177.
- [127] G. Tai and W. Guo, "Sonochemistry-assisted microwave synthesis and optical study of single-crystalline CdS nanoflowers," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, no. 4, pp. 350–356, Apr. 2008, doi: 10.1016/J.ULTSONCH.2007.08.008.
- [128] M. Okada, M. Kuno, and Y. Yamada, "Fast synthesis of monoclinic VO₂ nanoparticles by microwave-assisted hydrothermal method and application to high-performance thermochromic film," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 255, p. 112311, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2023.112311.
- [129] L. Y. Meng, B. Wang, M. G. Ma, and K. L. Lin, "The progress of microwave-

- assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials,” *Mater. Today Chem.*, vol. 1–2, pp. 63–83, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.MTCHEM.2016.11.003.
- [130] Q. Yang, Z. Li, X. Lu, Q. Duan, L. Huang, and J. Bi, “A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 642, pp. 690–700, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.06.068.
- [131] D. I. Ugwu and J. Conradie, “The use of bidentate ligands for heavy metal removal from contaminated water,” *Environ. Adv.*, vol. 15, p. 100460, Apr. 2024, doi: 10.1016/J.ENVADV.2023.100460.
- [132] A. Singh and I. Kostova, “Health effects of heavy metal contaminants Vis-à-Vis microbial response in their bioremediation,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 568, p. 122068, Aug. 2024, doi: 10.1016/J.ICA.2024.122068.
- [133] M. M. Ahmed, T. Tariq, M. A. Mehmood, M. Ashfaq, and M. Hasan, “Advanced strategies to mitigate heavy metals in ground and sewage water,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 47, p. 100917, Jun. 2024, doi: 10.1016/J.COGSC.2024.100917.
- [134] Y. Zou *et al.*, “Predictions of heavy metal concentrations by physiochemical water quality parameters in coastal areas of Yangtze river estuary,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 199, p. 115951, Feb. 2024, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2023.115951.
- [135] D. Wang, P. Wang, C. Wang, and Y. Ao, “Effects of interactions between humic acid and heavy metal ions on the aggregation of TiO₂ nanoparticles in water environment,” *Environ. Pollut.*, vol. 248, pp. 834–844, May 2019, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2019.02.084.
- [136] V. Balaram, L. Copia, U. S. Kumar, J. Miller, and S. Chidambaram, “Pollution of water resources and application of ICP-MS techniques for monitoring and management—A comprehensive review,” *Geosystems and Geoenvironment*, vol. 2, no. 4, p. 100210, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.GEOGEO.2023.100210.
- [137] Y. Wang, K. Lin, Y. Liu, and X. Deng, “Nanocomposites of functionalized Metal–Organic frameworks and magnetic graphene oxide for selective adsorption and efficient determination of Lead(II),” *J. Solid State Chem.*, vol. 313, p. 123300, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.JSSC.2022.123300.
- [138] M. Wanjiya, J. C. Zhang, B. Wu, M. J. Yin, and Q. F. An, “Nanofiltration membranes for sustainable removal of heavy metal ions from polluted water: A review and future perspective,” *Desalination*, vol. 578, p. 117441, Jun. 2024, doi: 10.1016/J.DESAL.2024.117441.
- [139] P. A. Kobielska, A. J. Howarth, O. K. Farha, and S. Nayak, “Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 358, pp. 92–107, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.CCR.2017.12.010.
- [140] J. Kushwaha and R. Singh, “Cellulose hydrogel and its derivatives: A review of application in heavy metal adsorption,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 152, p. 110721, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.INOCHE.2023.110721.
- [141] S. A. L. Bachmann, T. Calvete, and L. A. Féris, “Caffeine removal from

- aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies,” *Sci. Total Environ.*, vol. 767, p. 144229, May 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.144229.
- [142] R. Sublet, M. O. Simonnot, A. Boireau, and M. Sardin, “Selection of an adsorbent for lead removal from drinking water by a point-of-use treatment device,” *Water Res.*, vol. 37, no. 20, pp. 4904–4912, Dec. 2003, doi: 10.1016/J.WATRES.2003.08.010.
- [143] U. Khalil, M. Bilal Shakoor, S. Ali, M. Rizwan, M. Nasser Alyemeni, and L. Wijaya, “Adsorption-reduction performance of tea waste and rice husk biochars for Cr(VI) elimination from wastewater,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 24, no. 11, pp. 799–810, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.JSCS.2020.07.001.
- [144] K. Zare *et al.*, “A comparative study on the basis of adsorption capacity between CNTs and activated carbon as adsorbents for removal of noxious synthetic dyes: a review,” *J. Nanostructure Chem.*, vol. 5, no. 2, pp. 227–236, Jun. 2015, doi: 10.1007/S40097-015-0158-X/TABLES/4.
- [145] H. Sadegh *et al.*, “The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment,” *J. Nanostructure Chem.* 2017 71, vol. 7, no. 1, pp. 1–14, Jan. 2017, doi: 10.1007/S40097-017-0219-4.
- [146] E. A. Dil, M. Ghaedi, and A. Asfaram, “The performance of nanorods material as adsorbent for removal of azo dyes and heavy metal ions: Application of ultrasound wave, optimization and modeling,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 34, pp. 792–802, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.ULTSONCH.2016.07.015.
- [147] H. Sadegh, R. Shahryari Ghoshekandi, A. Masjedi, Z. Mahmoodi, and M. Kazemi, “A review on Carbon nanotubes adsorbents for the removal of pollutants from aqueous solutions,” *Int. J. Nano Dimens.*, vol. 7, no. 2, pp. 109–120, May 2016, doi: 10.7508/IJND.2016.02.002.
- [148] V. Kromah and G. Zhang, “Aqueous Adsorption of Heavy Metals on Metal Sulfide Nanomaterials: Synthesis and Application,” *Water* 2021, Vol. 13, Page 1843, vol. 13, no. 13, p. 1843, Jul. 2021, doi: 10.3390/W13131843.
- [149] A. Hawari, M. Khraisheh, and M. A. Al-Ghouti, “Characteristics of olive mill solid residue and its application in remediation of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution: Mechanistic study,” *Chem. Eng. J.*, vol. 251, pp. 329–336, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.CEJ.2014.04.065.
- [150] M. Zulfiqar, S. Y. Lee, A. A. Mafize, N. A. M. A. Kahar, K. Johari, and N. E. Rabat, “Efficient Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions by Using Oil Palm Bio-Waste/MWCNTs Reinforced PVA Hydrogel Composites: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Modeling,” *Polym.* 2020, Vol. 12, Page 430, vol. 12, no. 2, p. 430, Feb. 2020, doi: 10.3390/POLYM12020430.
- [151] B. K. Biswal and R. Balasubramanian, “Use of biochar as a low-cost adsorbent for removal of heavy metals from water and wastewater: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 5, p. 110986, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.JECE.2023.110986.
- [152] K. B. Fontana, E. S. Chaves, J. D. S. Sanchez, E. R. L. R. Watanabe, J. M. T. A. Pietrobelli, and G. G. Lenzi, “Textile dye removal from aqueous

- solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 124, pp. 329–336, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.ECOENV.2015.11.012.
- [153] H. A. Tayebi, Z. Dalirandeh, A. Shokuhi Rad, A. Mirabi, and E. Binaeian, “Synthesis of polyaniline/Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of reactive red 198 from textile waste water: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 47, pp. 22551–22563, Oct. 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1133323.
- [154] K. V. Kumar and S. Sivanesan, “Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 129, no. 1–3, pp. 147–150, Feb. 2006, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2005.08.022.
- [155] A. Modwi, O. Aldaghri, K. H. Ibaouf, K. K. Taha, and M. Bououdina, “Ternary nanohybrid CaZrO₃@g-C₃N₄ as an efficient adsorbent for Cu (II) ions removal,” *J. Water Process Eng.*, vol. 59, p. 104956, Mar. 2024, doi: 10.1016/J.JWPE.2024.104956.
- [156] Q. Ying, Y. Hao, Z. Wang, and X. Li, “Facile one-step preparation of triethanolamine modified magnetic nanoparticles for the high-efficient removal of Cu (II) ions and methylene blue,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 95, pp. 32–39, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.JTICE.2018.09.032.
- [157] X. Xue, J. Xu, S. A. Baig, and X. Xu, “Synthesis of graphene oxide nanosheets for the removal of Cd(II) ions from acidic aqueous solutions,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 59, pp. 365–372, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.JTICE.2015.08.019.
- [158] H. M. Gad, S. M. El Rayes, and E. A. Abdelrahman, “Modification of silica nanoparticles by 2,4-dihydroxybenzaldehyde and 5-bromosalicylaldehyde as new nanocomposites for efficient removal and preconcentration of Cu(II) and Cd(II) ions from water, blood, and fish muscles,” *RSC Adv.*, vol. 12, no. 30, pp. 19209–19224, Jun. 2022, doi: 10.1039/D2RA03177A.
- [159] S. Sharma and N. Khare, “Hierarchical Bi₂S₃ nanoflowers: A novel photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of binary mixture of Rhodamine B and Methylene blue dyes and degradation of mixture of p-nitrophenol and p-chlorophenol,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 29, no. 12, pp. 3336–3347, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.APT.2018.09.012.
- [160] B. Du *et al.*, “Designed synthesis of multifunctional lignin-based adsorbent for efficient heavy metal ions removal and electromagnetic wave absorption,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 234, p. 123668, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2023.123668.
- [161] Y. Liang *et al.*, “Effective Removal of Pb²⁺ from Aqueous Solution Using Magnetic Mesoporous Silica Prepared by Rubidium-Containing Biotite Leaching Residues and Wastewater,” *Water (Switzerland)*, vol. 14, no. 17, p. 2652, Sep. 2022, doi: 10.3390/W14172652/S1.
- [162] G. Özzybek *et al.*, “Sensitive determination of copper in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry,” *Microchem. J.*, vol. 132, pp. 406–410, May 2017, doi: 10.1016/J.MICROC.2017.02.031.

- [163] M. Ikram *et al.*, “Assessment of catalytic, antimicrobial and molecular docking analysis of starch-grafted polyacrylic acid doped BaO nanostructures,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 230, p. 123190, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2023.123190.
- [164] A. Ergenler, F. Turan, B. T. Zaman, E. Tezgin, S. Bakirdere, and T. Depci, “Novel data on genotoxic assessment of bismuth sulfide nanoflowers in common carp *Cyprinus carpio*,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 195, no. 9, pp. 1–14, Sep. 2023, doi: 10.1007/S10661-023-11653-4/TABLES/3.
- [165] K. M. Aboelghait, W. E. Abdallah, I. Abdelfattah, and A. M. El-Shamy, “Green synthesis of silver nanoparticles by waste of Murcott Mandarin peel as a sustainable approach for efficient heavy metal removal from metal industrial wastewater,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 347, p. 127609, Nov. 2024, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2024.127609.
- [166] L. S. Mustapha, S. O. Jacob-Oricha, M. D. Yahya, S. Y. Lau, A. S. Yusuff, and K. S. Obayomi, “Effective removal of Cr(VI) and Pb(II) ions from mining wastewater using eco-friendly synthesized magnesium oxide nanoparticles incorporated rice husk ash,” *Environ. Adv.*, vol. 15, p. 100507, Apr. 2024, doi: 10.1016/J.ENVADV.2024.100507.
- [167] V. K. Gupta, S. Agarwal, and T. A. Saleh, “Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes,” *Water Res.*, vol. 45, no. 6, pp. 2207–2212, Mar. 2011, doi: 10.1016/J.WATRES.2011.01.012.
- [168] T. Lei *et al.*, “A multifunctional adsorbent based on 2,3-dimercaptosuccinic acid/dopamine-modified magnetic iron oxide nanoparticles for the removal of heavy-metal ions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 636, pp. 153–166, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.JCIS.2023.01.011.
- [169] J. S. Jadhao *et al.*, “Efficient removal of toxic Cd(II) ions from waste streams by a novel modified biodegradable magnetic sorbent,” *Chem. Inorg. Mater.*, vol. 1, p. 100016, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.CINORG.2023.100016.
- [170] G. O. Engin, B. Muftuoglu, and E. Senturk, “Dynamic biosorption characteristics and mechanisms of dried activated sludge and *Spirulina platensis* for the removal of Cu²⁺ ions from aqueous solutions,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 47, no. 1–3, pp. 310–321, 2012, doi: 10.1080/19443994.2012.696425.
- [171] H. Basavanagoudra, V. D. Jangannanavar, M. K. Patil, S. R. Inamdar, and K. M. Goudar, “Barium oxide nanorods: Catalyst concentration and surface defects’ role in degrading methylene blue organic pollutant,” *Chem. Phys. Impact*, vol. 8, p. 100578, Jun. 2024, doi: 10.1016/J.CHPHI.2024.100578.
- [172] M. A. Kamran *et al.*, “Bifunctional strontium-doped barium oxide nanorods as promising photocatalysts and electrodes for energy storage applications,” *J. Energy Storage*, vol. 67, p. 107598, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.EST.2023.107598.
- [173] I. Ilango, D. Susanna, R. Gabriella, R. M. Balakrishnan, and J. P. Ettiyappan, “Zinc-decorated barium oxide nanorods for the effective sunlight-induced catalytic degradation of Irgalite violet dye,” *Nanotechnol. Environ. Eng.*, vol. 8, no. 3, pp. 655–673, 2023, doi: 10.1007/s41204-023-00329-6.

- [174] K. Al Yaqoob, M. Bououdina, M. S. Akhter, B. Al Najar, and J. J. Vijaya, "Selectivity and efficient Pb and Cd ions removal by magnetic MFe₂O₄ (M=Co, Ni, Cu and Zn) nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 232, pp. 254–264, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.04.077.
- [175] M. E. Mahmoud, G. M. Nabil, S. A. Althobaiti, and S. M. Elsayed, "Effective solid–solid and microwave-assisted formation of folic acid@titanium oxide nanoparticles for enhanced batch adsorptive uptake of toxic Cd(II) and Cu(II) pollutants," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 162, p. 112242, Apr. 2024, doi: 10.1016/J.INOCHE.2024.112242.



TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Tezgin, E. Bozyiğit, G.D., Zaman, B.T., Serbest, H., Turak, F., Bakırdere, S., Synthesis of Bismuth Nanoflowers with a Microwave Assisted Hydrothermal Method and Its Application for the Removal of Copper in Tap Water Samples, 4th International Environmental Chemistry Congress (4th Envirochem), 30 Ekim – 2 Kasım 2022, Poster Sunumu, Antalya, Türkiye.

