



İYON BASKILANMIŞ KATI FAZ KULLANILARAK BAZI METALLERİN
ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ BELİRLENMESİ

Esra ÖZMEN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Mayıs - 2019

İYON BASKILANMIŞ KATI FAZ KULLANILARAK BAZI METALLERİN
ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ BELİRLENMESİ

Esra ÖZMEN

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Mayıs-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Esra ÖZMEN' nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "İYON BASKILANMIŞ KATI FAZ KULLANILARAK BAZI METALLERİN ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ BELİRLENMESİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

17/05/2019

Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü
Prof. Dr. Önder UYSAL

Bölüm Başkanı, Kimya Bölümü
Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA

Danışman, Kimya Bölümü
Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Sınav Komitesi Üyeleri

Doç. Dr. Tufan GÜRAY
Kimya Bölümü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

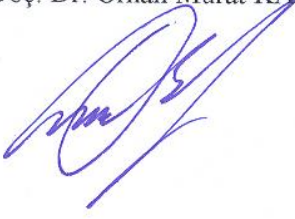
Doç. Dr. Orhan Murat KALFA
Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Rukiye Saygılı CANLIDİNÇ
Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %9 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Orhan Murat KALFA



Esra ÖZMEN



İYON BASKILANMIŞ KATI FAZ KULLANILARAK BAZI METALLERİN ZENGİNLEŞTİRİLME ŞARTLARININ BELİRLENMESİ

Esra ÖZMEN

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

ÖZET

Bu tez çalışmasında, iyon baskılama metodu ile çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) üzerine kobalt (II) iyonu (Co(II)) baskılanarak yeni bir katı faz sentezlenmiştir. Sentezlenen bu malzeme, ÇDKNT üzerine Co(II) baskılanmış adsorban (Co(II)-FH-BÇDKNT), katı faz özütlenme yönteminde katı faz olarak kullanılmıştır. Zenginleştirme işleminden sonra Co(II) iyonları alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ile tayin edilmiştir. Co(II) iyonu için en uygun pH ve geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi, çözelti hacmi, akış hızı, seçicilik vb. parametrelerinin geri kazanım verimine etkisi araştırılmıştır. Co(II) iyonları için; pH 6, akış hızı 2 mL/min, çözelti hacmi 250 mL, belirlenen en uygun deney koşulları altında Co(II) için tayin sınırı (LOD) 0,41 µg/L ve zenginleştirme faktörü de 50 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için, belgeli referans madde tayini yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: FAAS, Çok duvarlı karbon nanotüp, Kobalt, İyon baskılama, Fenilhidrazin, Zenginleştirme.

DETERMINING THE PRECONCENTRATION CONDITIONS OF SOME METALS BY USING ION IMPRINTED SOLID PHASE

Esra ÖZMEN

Chemistry, M.S. Thesis, 2019

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Orhan Murat KALFA

SUMMARY

In this study, a new solid phase was synthesized by the ion-imprinting method by imprinting cobalt metals ions (Co (II)) on multi walled carbon nanotube (MWCNT). This synthesized material Co(II) imprinting adsorbent on multi-walled carbon nanotube (Co (II)-Ph-IMWCNT) was used as a solid phase in the solid phase extraction method. After enrichment, Co (II) ions were determined by FAAS. The most appropriate pH and eluent for Co (II) metal ion type and concentration of eluent, sample volume, flow rate, selectivity etc. were investigated. For Co (II) ions; pH 6, flow rate 2 mL / min, sample volume 250 mL, detection limit (LOD) for Co (II) under the optimum conditions was 0,41 µg / L and enrichment factor 50. In order to check the accuracy of the developed method, a certified reference material analysis was performed.

Keywords: FAAS, Cobalt, Enrichment, Multi-walled carbon nanotubes, Ion imprinting, Phenylhydrazine

TEŞEKKÜR

Sevgili danışmanım Doç. Dr. Orhan Murat KALFA hocama bir abi gibi yol gösterici, sabırlı ve özverili olduğu için, desteklerini esirgemeyen laboratuvarında birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum Kübra TURAN, Ümran ZEREN, Uzm. Merve Dağcı TEKİN' e yardımları ve dostlukları için, lisans hayatımızda dahi desteğini esirgemeyen, her türlü yardım ve dostluğunu bize sunduğu için Dr. Öğr. Üyesi Rukiye Saygılı CANLIDİNÇ hocama teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüksek lisans hayatım boyunca, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili annem Reşide ÖZMEN, sevgili babam Nusret ÖZMEN ve sevgili ağabeyim Haluk ÖZMEN'e, dostlarıma ve sevgili nişanlım Melih DUYMAZ' a sonsuz teşekkür ederim.

Esra ÖZMEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Eser Element	3
2.2. Zenginleştirme/Ayırma Yöntemleri.....	4
2.2.1. Zenginleştirme yöntemleri	7
2.3. Katı Faz Özütleme Yöntemi (SPE).....	7
2.3.1. Katı faz özütleme teknikleri	10
2.3.2. Zenginleştirme çalışmalarında kullanılan katı fazlar	11
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	12
2.4.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin bileşenleri.....	17
2.4.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler	23
2.5. Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Bazı Analitik Kavramlar	28
2.5.1. Kesinlik	28
2.5.2. Doğruluk ve duyarlık	29
2.5.3. Gözlenebilirlik sınırı (LOD)	30
2.5.4. Tayin sınırı (LOQ)	30
2.5.5. Doğrusal çalışma aralığı.....	31
2.5.6. Güven sınırı.....	31
2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Kantitatif Tayin.....	32
2.6.1. Standart ekleme metodu	32
2.6.2. Kalibrasyon eğrisi metodu	33
2.7. Kobalt (Co)	33
2.7.1. Kobaltın tarihçesi	33
2.7.2. Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	33
2.7.3. Kobaltın biyolojik özellikleri	34
2.7.4. Kobaltın ekolojik etkisi	35
2.7.5. Kobaltın kullanım alanları.....	35

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.7.6. Kobaltın toksisitesi.....	37
2.8. Nanoteknoloji ve Karbon Nanotüp	37
2.8.1. Nanoteknoloji	37
2.8.2. Karbon nanotüp ve özellikleri	38
2.8.3. Karbon nanotüp çeşitleri	40
2.8.4. Karbon nanotüplerin kimyasal özellikleri	42
2.8.5. Karbon nanotüplerin sentezi.....	43
2.8.6. Karbon nanotüplerin uygulama alanları	47
3. YÜZEY BASKILAMA	49
3.1. Moleküler Baskılama Tekniği (MIT).....	50
3.2. İyon Baskılama Tekniği.....	51
4. LİTERATÜR ÖZETİ.....	53
5. DENEYSEL KISIM.....	57
5.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Malzemeler	57
5.1.1. IR- spektroskopisi	57
5.1.2. SEM-EDX (taramalı elektron mikroskobu enerji yayımlımlı X-ışını) spektroskopisi	57
5.1.3. Atomik absorpsiyon spektroskopisi	57
5.1.4. pH metre	58
5.1.5. Peristaltik pompa.....	58
5.1.6. Etüv	58
5.1.7. Isıtıcı.....	58
5.1.8. Karıştırıcı.....	58
5.1.9. Analitik hassas terazi.....	58
5.1.10. Ultra saf su cihazı.....	59
5.1.11. Cam kolonlar	59
5.1.12. Çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT).....	59
5.1.13. 1000 mg/L stok kobalt(II) çözeltisi ve standart çözeltileri.....	59
5.1.14. Hidroklorik asit çözeltisi	59
5.1.15. Nitrik asit çözeltisi	59
5.1.16. EDTA (Etilendiamintetraasetikasit).....	60
5.1.17. Sodyum hidroksit çözeltisi (NaOH).....	60
5.1.18. Fenil hidrazin ($C_6H_5N_2H_3$).....	60
5.1.19. Etil alkol (C_2H_5OH).....	60
5.1.20. Çapraz bağlayıcı.....	60
5.1.21. Sülfirik asit (H_2SO_4) ve nitrik asit (HNO_3)	60
5.1.22. Sertifikalı referans madde (SRM)	61

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.2. Baskılanmış (Imprinted) ve Baskılanmamış (Non-Imprinted) Katı Fazların Sentezi ve Karakterizasyonu.....	61
5.2.1. Çok duvarlı karbon nanotüpün (ÇDKNT) aktifleştirilmesi.....	61
5.2.2. Çok duvarlı karbon nanotüpün (ÇDKNT) ve aktifleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüpün (ÇDKNT-COOH) karakterizasyonu	62
5.2.3. ÇDKNT-COOH üzerine modifikasyon yöntemiyle baskılanmış kobalt(II)-fenilhidrazin (Co(II)-FH-BÇDKNT) katı fazının sentezi	64
5.2.4. ÇDKNT-COOH üzerine modifikasyon yöntemiyle baskılanmamış kobalt(II)-fenil hidrazin (Co(II)-FH-NÇDKNT) katı fazının sentezi	65
5.2.5. ÇDKNT-COOH üzerine modifikasyon yöntemiyle baskılanmış kobalt(II)-fenil hidrazin (Co(II)-FH-BÇDKNT) ve baskılanmamış kobalt(II)-fenil hidrazin (Co(II)-FH-NÇDKNT) katı fazlarının karakterizasyonu	66
5.3. Katı Faz Özütleme (SPE) Yardımıyla Zenginleştirme Şartlarının Belirlenmesi	80
5.3.1. Cam kolonun hazırlanması	80
5.3.2. Zenginleştirme ve tayin yöntemi	81
5.3.3. Yöntemin seçiciliği	81
5.4. Baskılanmış Kobalt İyonunun [Co(II)-FH-BÇDKNT] Zenginleştirme Şartlarının Belirlenmesi	83
5.4.1. Cam kolonun hazırlanması	83
5.4.2. pH değeri ve geri kazanım.....	83
5.4.3. Geri alma çözeltisinin cinsi ve derişiminin saptanması	84
5.4.4. Akış hızının saptanması	85
5.4.5. Örnek çözelti hacminin saptanması.....	86
5.4.6. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının tekrar kullanılabilirliği	87
5.4.7. Analitik performans.....	88
5.4.8. Yöntemin seçiciliği tayini	90
5.4.9. Yöntemin doğruluğu ve sertifikalı referans madde tayini	93
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	95
KAYNAKLAR DİZİNİ	100
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. Katı faz özütleme yönteminin temel basamakları	10
2.2. Kirchhoff ve Bunsen' in sodyum spektrumlarındaki çizginin tersine çevirmek için kurdukları deneysel bir düzenek.....	13
2.3. 1952 yılında Walsh tarafından hazırlanan raporda belirtilen atomik absorpsiyon ölçüm düzeneğinin ilk taslağı.....	14
2.4. Atomik Absorpsiyon için üretilmiş Perkin-Elmer Model:303 spektrometresi	14
2.5. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin bileşen şeması.....	17
2.6. a) Bir OKL' nın yan kesiti (Beşergil, 2016). b) OKL' nın emisyon şeması	18
2.7. EDL' nın yan kesiti.....	19
2.8. Alevsiz atomlaştırıcının kısımları	22
2.9. Fotoçoğaltıcıda oluşan sinyal.....	23
2.10. Zeeman etkisi, (a) Manyetik alanın ve Zeeman etkisinin olmadığı pikin görüntüsü, (b) Yüksek manyetik alanın varlığında oluşan Zeeman etkisi ve yarılan pikin görüntüsü	27
2.11. Kesinlik ve doğruluk arasındaki farkın gösterimi	29
2.12. a) Standartların enstrümantal yolla elde edilmiş konsantrasyon eğrisi. b) Örneğin, enstrümantal yolla elde edilen absorbands değerlerinin, standartların oluşturduğu eğriye karşı prosedüre uygun olarak hesaplanarak çizilmiş konsantrasyon eğrisi	32
2.13. Grafen plakasından tek duvarlı karbon nanotüp oluşumu	41
2.14. TDKNT' lerin geometrisine göre çeşitleri	41
2.15. a) Çok duvarlı karbon nanotüpün şematik gösterimi b) Karbon nanotüplerin görüntüsü..	42
2.16. KNT' lerin açık kalan uçlarına bağlanabilecek gruplar	43
2.17. Ark boşalım sisteminin şematik gösterimi	45
2.18. Lazer aşındırma sisteminin şematik gösterimi.....	46
2.19. Kimyasal buhar birikim sisteminin şematik gösterimi.....	47
3.1. Yüzey baskılama tekniğinin şematik gösterimi	49
3.2. Moleküler baskılama tekniğinin şematik gösterimi	51
3.3. İyon baskılama tekniğinin şematik gösterimi.....	52
5.1. Aktifleştirilmiş ÇDKNT (ÇDKNT- COOH).....	62
5.2. Çok duvarlı karbon nanotüpün FT-IR spektrumları a) ham ÇDKNT b) ÇDKNT-COOH. .	62
5.3. Ham ÇDKNT SEM görüntüsü.	63
5.4. Aktifleştirilmiş ÇDKNT (ÇDKNT-COOH) SEM görüntüsü.	64

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.5. Co(II) baskılanmış katı faz sentez reaksiyonu.	65
5.6. Co(II) baskılanmamış katı faz sentez reaksiyonu.	66
5.7. a) Kobalt(II) iyonu baskılanma öncesi Co(II)-FH-ÇDKNT ve b) Baskılanmış Co(II)-FH-BÇDKNT FTIR spektrumları.....	67
5.8. Kobalt (II) iyonu baskılanmamış ÇDKNT [Co (II)-FH-NÇDKNT] FT-IR spektrumları....	67
5.9. Kobalt (II) baskılama öncesi ÇDKNT [Co(II)-FH-ÇDKNT] SEM görüntüsü.	69
5.10. Kobalt (II) baskılanmış ÇDKNT [Co(II)-FH-BÇDKNT] SEM görüntüsü.....	69
5.11. Kobalt (II) baskılanmamış ÇDKNT [Co(II)-FH-NÇDKNT] SEM görüntüsü.....	70
5.12. Kobalt (II) baskılama öncesi ÇDKNT [Co(II)-FH-ÇDKNT] SEM-EDX görüntüsü.....	71
5.13. a) Seçili alan 1., b) Seçili alan 2., c) Seçili alan 3., d) Seçili alan 4., e) Seçili alan 5 Kobalt(II) baskılama öncesi ÇDKNT [Co(II)-FH-ÇDKNT] numunesinin SEM-EDX elementel spektrumları.	72
5.14. Kobalt (II) baskılanmış ÇDKNT [Co(II)-FH-BÇDKNT] SEM-EDX görüntüsü.	75
5.15. a) Seçili alan 1., b) Seçili alan 2., c) Seçili alan 3., d) EDS spot 1 Kobalt(II) baskılanmış ÇDKNT [Co(II)-FH-BÇDKNT] numunesinin SEM-EDX elementel spektrumları.	76
5.16. Kobalt (II) baskılanmamış ÇDKNT [Co(II)-FH-NÇDKNT] SEM-EDX görüntüsü.	79
5. 17. Kobalt (II) baskılanmamış ÇDKNT [Co(II)-FH-NÇDKNT] numunesinin SEM-EDX elementel spektrumları.	79
5.18. pH değerinin Co (II)-FH-BÇDKNT katı fazının geri kazanım verimine etkisi.	84
5.19. Akış hızının Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının geri kazanma verimine etkisi.....	86
5.20. Örnek çözelti hacminin Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının geri kazanma verimine etkisi.	87
5.21. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazı için kalibrasyon grafiği.	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Alevli atomlaştırıcıda kullanılan gazlar ve maksimum sıcaklığı	20
5.1. Kobalt elementi için FAAS parametreleri.....	58
5.2. Baskılama öncesi Co(II)-FH-ÇDKNT' nın SEM-EDX elementel spektrumlarının kütlece ve atomik yüzdeleri.	73
5.3. Baskılanmış Co(II)-FH-BÇDKNT' ün SEM-EDX elementel spektrumlarının kütlece ve atomik yüzdeleri.	78
5.4. Baskılanmamış Co (II)-FH-NÇDKNT' ün SEM-EDX elementel spektrumlarının kütlece ve atomik yüzdeleri.	80
5.5. Geri alma çözeltisinin cinsi ve derişiminin Co(II)-FH-BÇDKNT geri kazanma verimine etkisi.	85
5.6. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazı için tespit edilen kesinlik değerleri.	88
5.7. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazından elde edilen analitik değerler.	90
5.8. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının doğrusal çalışma aralığı.	90
5.9. Co(II) iyonunun baskılanmış ve baskılanmamış katı fazlarının seçicilik katsayıları.....	92
5.10. SRM (Simulated fresh water NIST-1643e) tayin sonucu.	94
6.1. Co (II) iyonunun kullanıldığı bazı benzer çalışmaları.	98

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

b	Langmiur sabiti
min	Dakika
N	Ölçüm sayısı
t	İstatistiksel parametre
Q _o	Adsorpsiyon kapasitesi
s	Saniye
K	Kelvin
°C	Derece santigrat
µg	Mikrogram
kJ	Kilojoule
L	Litre
mL	Mililitre
λ	Dalga boyu
g	Gram
mg	Miligram
ng	Nanogram
nm	Nanometre
mm	Milimetre
V	Volt
Å	Angstrom (10 ⁻¹⁰ m)
pm	Pikometre

Kısaltmalar

Açıklama

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
AFS	Atomik Floresans Spektroskopisi
Co(II)-FH-BÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp üzerine kobalt baskılanmış adsorban
Co(II)-FH-ÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp üzerine kobalt baskılama öncesi adsorban
Co(II)-FH-NÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp üzerine baskılanmamış adsorban
CVD	Kimyasal Buhar Birikimi
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
EDL	Elektrotsuz Boşaltım Lambası
EDTA	Etilendiamintetra asetik asit
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GF-AAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
HR-CS-FAAS	Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP-OES	İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
KNT	Karbon Nanotüp
LLE	Sıvı-Sıvı Özütleme
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
LS-FAAS	Oyuk Katot Lambalı (hat kaynaklı) Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
MIP	Molecular Imprinted Polymer (Moleküler Baskılanmış Polimer)
MIT	Molecular Imprinting Technique (Moleküler Baskılama Tekniği)
MS	Kütle Spektrometresi
NIP	Non- Imprinted Polymer (Baskılanmamış Polimer)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı elektron mikraskopu)
SEM-EDX	Taramalı elektron mikroskobu enerji yayımlı X-ışını spektroskopisi
SIT	Surface Imprinting Technique (Yüzey Baskılama Tekniği)
SPE	Katı Faz Özütleme
SRM	Sertifikalı Referans Madde
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TEM	Transmission Electron Microscope (Taramalı elektron mikraskopu)
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ZF	Zenginleştirme faktörü

1. GİRİŞ

Canlılar için en önemli yaşam kaynaklarından biri olan su, günümüzde çok fazla kirlilik içermektedir. Bunun nedenleri toprak ve havadaki ağır metal kirliliği, fabrikaların atık, çevreye atıkları yarılanma ömrü nerdeyse binlerce yıl olan sentetik ürünlerin atmosfere zararlı etkileri olan parfüm, deodorant gibi yoğun gaz içerikli ürünler, madencilik uygulamaları, bilinçsiz kesilen ağaçlar, fosillerin yakıt olarak kullanılması gibi birçok faaliyet eser metallerin doğaya karışmasına neden olmakla birlikte canlılar için de tehlike arz edebilmektedir. Paracelsus' un söylediği sözde olduğu gibi “Her madde zehirdir, zehir olmayan madde yoktur; ilacı zehirden ayıran şey dozudur” (Vural, 2005, s. 6; Türker, 2012). Bu yüzden bir element canlı doğası için faydalı olabilir fakat önemli olan miktarıdır. Eğer büyük miktarlarda çevre kirliliğine yol açacak şekilde dünya atmosferine salınırsa o element tüm doğaya ve canlılara zarar verecektir. Canlılar suyu kullanır ve bu su doğaya kirlenmiş halde geri döner. Ekolojiye katılan her şey ya kirlenir ya da yapısı değişerek döngüye devam eder. Böyle bir durumda su gibi önemli olan materyallerin kirlenmemesi için ya da kirlenmiş olan suyun tekrar temiz hale getirilmesi için bazı yöntemlerden yardım almaktayız. Bu yöntemler özellikle sudaki ağır metal giderimi için kullanılmaktadır. Ancak eser miktarlarda bulunan bu ağır metallerin ya da herhangi bir kimyasal maddenin ortamdaki uzaklaştırılması bir hayli zordur. Bunun için öncelikle kirliliğe sebep olan kimyasal maddenin miktarını, yapısal özelliklerini tespit etmek oldukça önemlidir. Bu tür kirlilik yapan kimyasal maddelerin tespiti için nicel tayin yöntemleri gerekmektedir. Nicel tayin yöntemleri seçici, duyarlı, hızlı, net ve doğru cevaplar sunar.

Eser metallerin tespiti için birkaç ön işlem gerekmektedir. Düşük derişimlere sahip metallerin tayin edilebilecek boyuta gelebilmesi için önce ayırma ve zenginleştirme basamaklarının uygulanması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında uygulanan işlem katı faz özütleme tekniğidir. Bu teknik hem ucuz hem hızlı hem de yüksek zenginleştirme faktörü sağlayabilmektedir. Ayrıca bu teknik katı fazın tekrar tekrar kullanılabilirliği yönünden oldukça kullanışlı bir tekniktir. Bu yüzden son yıllarda bilim insanları tarafından çokça tercih edilmektedir. Örnek içindeki eser elementin tayini için birçok yöntem mevcuttur. Bunlardan en çok tercih edileni alevli atomik absorpsiyon spektroskopisidir. Bu enstrümantal yöntem eser element tayini konusunda oldukça hassas, seçici, duyarlılığı yüksek, kolay, hızlı bir spektroskopik yöntemdir. Ancak gelişen teknolojiye rağmen alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinin girişim etkilerini bertaraf edebilmesi ve seçiciliğini arttırabilmesi için özellikle eser element tayininde ön işlemlere hâlen ihtiyaç duyulmaktadır.

Yüzey baskılama uygulamasında eser element tayini için en çok tercih edilen tekniklerden biri iyon baskılama tekniğidir. Bu tekniğin, kolay olması, maliyetinin düşük olması, elde edilen kalıbın hazırlama yönteminden dolayı hafıza etkisi yüksek olduğu için yüksek seçiciliğe sahip olması, yapıya çapraz bağlayıcı ile bağlanıp sonra koparılan metallerin koordinasyon sayısına, boyutuna göre tekrar bağlanabiliyor olması, vb. birçok avantaj vardır. Ayrıca pH, sıcaklık, basınç değişimlerine, asit ve bazlara karşı oldukça dirençli ve uzun ömürlü malzemelerin elde edilmesini sağlamaktadır (Özkara, vd., 2011; Rammika, vd., 2011: Sözen' den, (2014)).

Bu çalışmada, su içerisinde eser düzeyde yaygın olarak bulunan Co(II) iyonunun çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) üzerine iyon baskılama metodu kullanılarak katı faz sentezlenmiştir. Bu katı faz, kolon dolgu maddesi olarak katı faz özütleme yönteminde kullanılmıştır. Bu ürünün sentezinin her aşamasından numune alınarak SEM, SEM-EDX, FT-IR gibi karakterizasyon yöntemleri ile yapılar aydınlatılarak sentezin aşamalarına tanıklık edilmiştir. Ayrıca elde edilen bu tayin sonuçları incelenerek sentezin başarısı hakkında da fikir sahibi olunmuştur. Co (II) iyonlarının tayini için alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılmıştır. Bu katı fazın sentezlenerek düşük derişimli eser elementlerin yüksek zenginleştirme faktörü, tekrar tekrar kullanılabilen, doğruluğu ve kesinliği ispatlanabilen, analitik performansları iyi olan katı fazlar elde edip kirlilik yaşanan bölgede kirliliğe neden olan maddenin giderimi ya da az olan bir miktarı çoğaltabilecek bir yöntem geliştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Element

Eser element, bir ortamda bulunan bileşenlerin miktar olarak diğerlerine nazaran daha az bulunan elemente denir (Kalfa, 2009).

Eser derişim, mg/L, µg/L veya ng/L yani %0,01' den küçük mertebeye sahip derişimlerdir. Son yıllarda, aletli tayin yöntemlerinin gelişmesi, eser elementleri tayin edebilme açısından oldukça fazla kolaylık ve uygulanabilirlik sağlamıştır. Böylelikle yapılan çalışmalar, geliştirilen yöntemler gösteriyor ki hemen hemen bütün eser elementlerin tayinini yapmak oldukça mümkündür. Bu tür elementler, eser derişimlerde de etkisini oldukça fazla hissettirmiştir. Eser elementler, canlıların mikroorganizması için önemli etkiye sahipken; mikroorganizmanın bünyesine fazla girdiği zaman ya da ağır metal ise zararlı (toksik) etkiye sebep olmaktadır. Faydası ve zararı olan bu elementlerin araştırılmasında analitik kimya alanı büyük rol oynamıştır (Uluözlü, 2010). Ayrıca analitik kimya dışında tekstil, tıp, farmakoloji, çevre bilimi, biyokimya gibi alanlar ve teknoloji bu konuyla alakalı özellikle canlı organizmalar üzerindeki önemli etkileri, suyun, toprağın bünyesinde fazla bulunması halinde toksisiteye neden olan eser elementlerin araştırılmasını çekici hale getirmiştir (Soylak, 2009).

Eser elementler, protein ve nükleik asitlerin sentezinde görev aldıklarından dolayı canlı organizması için önem arz eder. Co, Mo, V, Se, Zn, Fe vb. eser elementlerin vücutta bulunması, mikroorganizmanın sağlıklı gelişimi açısından önemli iken; Hg, As, Pb, Cd, Sb, Ni vb. gibi ağır metallerin mikroorganizmaya çok az düzeyde dahi alınması doğal fizyolojik yollarla atılmadığı zaman organizmada birikme olacağı için toksik etkiye sebep olmaktadır (Uluözlü, 2010; Kalfa, 2009).

Ayrıca eser element tayini, ilk olarak 1879 yılında arsenik tayini için nitel Marsh yöntemi baz alınıp Gutzeit' in yaptığı araştırmalarla tarihe adını yazdırmıştır. Böylelikle bu yöntemin ışığında günümüze kadar eser elementlerin toksisite etkileri hakkında tayin yöntemleri geliştirilmiştir (Minczewski, vd. 1982).

Eser derişimlerin kabul görme kıstasları tarih boyunca değişime uğramıştır. 1940 yıllarında eser derişim olarak kabul edilen değerler 10^{-1} - 10^{-2} aralığı iken bazen 10^{-3} derişimi dahi kabul görmüştür. 1950 yıllarında da kabul edilen derişim aralığı 10^{-3} - 10^{-5} , 1960 yıllarından sonra ise 10^{-6} - 10^{-8} aralığı eser derişim olarak kabul görmüştür. Günümüze kadar bu

değer aralığı geçerli iken artık 10^{-2} - 10^{-6} eser derişim aralığı ve ultra eser derişim ise 10^{-6} dan daha küçük derişim değerleri olarak literatüre girmiştir.

Günümüzde uygun aletli tayin yöntemleriyle 10^{-9} ng/g ve 10^{-12} pg/g mertebesindeki elementler bile yüksek doğruluk ve güven aralığında tayin yapılabilmektedir. Düşük derişimlere sahip olan eser elementler her aletli yöntemle yüksek doğrulukla tayin edilemezler. Tayini yapılacak eser elementin matriks denilen bir örnek içinde bulunması halinde kolaylıkla tayin edilebilir. Girişim etkisi, eser elementin aynı derişimde farklı matrikslerde tayin edildiğinde değişik büyüklükte analitik sinyaller vermesidir. Eser elementlerin girişim etkilerinden dolayı bazı zorluklar yaşanmaktadır. Bu zorlukları bertaraf edebilmek için ortam etkisini ortadan kaldırmak ve uygun aletli tayin yöntemi tespit edilmelidir. Ayrıca bu yöntemleri kullanarak en doğru sonuca ulaşmak için tayini yapılacak numuneye uygun standartlar hazırlanıp kimyasal ve fiziksel özelliklerinin birbirine benzer olması sağlanmalıdır. Eser element tayininde aletli tayin yöntemleri kullanmak yüksek doğrulukta ve güven aralığında sonuçlar verecektir. Bu yöntemlerden başlıcaları; AES (atomik emisyon spektroskopisi), LS-FAAS (oyuk katot lambalı atomik absorpsiyon spektroskopisi), HR-CS-FAAS (yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynaklı alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi), ICP-AES (indüktif eşlenmiş plazmalı atomik emisyon spektroskopisi), ICP-MS (indüktif eşlenmiş plazmalı kütle spektrometrisi), MS (kütle spektrometrisi), UV-VIS (ultraviyole görünür bölge spektroskopisi), AFS (atomik floresans spektroskopisi), vb gibi spektral cihazlardır (Uluözlü, 2010; Kalfa, 2009).

2.2. Zenginleştirme/Ayırma Yöntemleri

Son yıllarda, kullanılan enstrümantal tayin yöntemlerinin seçicilik ve duyarlılık derecesi oldukça yüksektir. Eser elementlerin matriks içindeki derişimleri oldukça düşük olduğu için bu tür yöntemlerle tayin yapmak oldukça zordur. Bu yüzden eser elementlerin düşük derişimlerini farklı bir ortamda daha düşük derişimlerde toplayarak matriks içindeki eser element miktarını artırma işlemine zenginleştirme denir (Çıtak, 2010; Saygılı, 2014).

Zenginleştirme tekniğinde amaç, gözlenebilme sınırının örnek içindeki eser element derişiminden daha yüksek olduğu durumlarda uygulanmasıdır. Böylece teknik uygulandığında eser element derişimi bir önceki duruma göre arttırılmış olacaktır. Zenginleştirme işlemi diğer tayin yöntemlerine nazaran daha zahmetli ve uzun süreçlerde ilerleyen bir tekniktir. Hal böyle olunca tayin sırasında safsızlık karışma, analit kaybı, analitte girişim etkisi gibi olumsuzluklar meydana gelebilir. Bu olumsuzlukları bertaraf etmek/en aza indirmek için profesyonel bir

laboratuvar ve saflık oranları bir hayli yüksek olan kimyasallar gerekmektedir. Eğer tayin sonucunu olumsuz etkileyebilecek durumlar ortamdan uzaklaştırılmazsa analitik olarak kesinlik, doğruluk ve duyarlılık sonuçları netlik kazanmaz. Sonuç olarak eser element zenginleştirme işleminde, analit derişiminin gözlenebilme sınırının üzerinde olması gerekmektedir. Eser element tayin çalışmasında meydana gelebilecek sorunlar ve zenginleştirme tekniğinin kolaylıkları hakkında birçok bilgi verilmiştir (Çıtak, 2010; Turan, 2016; Saatci, 2011).

Zenginleştirme tekniğinde ortaya çıkan sorunlar;

- Analit içindeki eser element derişiminin tayin sınırından oldukça düşük olması
- Tayini yapılacak olan örnek içinde hem eser elementin olması hem ana ürünün olması hem de yan ürün olması
- Eser element tayini için çok büyük bir örnekten numune alınması
- Girişim etkisini azaltmak, tayin kapasitesini arttırmak için örneğin daha küçük hacimli bir ortama taşınması

Zenginleştirme tekniğinin kolaylıkları;

- Eser element derişiminin tayin sınırının üzerine çıkarılması, analit ortamının değiştirilmesi ile girişim etkisinin azaltılması yöntemin duyarlılığını artırır
- Analit hacminin küçük hacimlerde toplanıyor olması olası bir heterojen ortamdan gelebilecek hatalardan uzaklaştırır
- Eser elementin içinde bulunduğu matriks ile yeni hazırlanacak standart numunelerin birbirine benzetilmesi kolaylaşır. Böylece doğruluk payı artar
- Uygun bir matriks sağlandığında girişim etkisinin giderilmesiyle zemin girişimi de azalır
- Seçimlilik artırılır.

Eser element zenginleştirme çalışmalarında dikkat edilmesi gereken hususlar vardır.

Bunlar;

- Uygun ayırma tekniğinin seçilmesi
- Ayrılacak eser elementin kimyasal ve fiziksel özellikleri
- Tayin için ayrılan numunenin hızla işleme alınması
- Uygun tayin yöntemi seçimi
- Tayini yapılacak numune sayısı
- Tayini istenen eser element sayısı

- Laboratuvar şartları ve maliyet (Çıtak, 2010; Turan, 2016; Saatci, 2011).

Eser element zenginleştirme tayininde önem verilmesi gereken faktörler var. Bunlar geri kazanım verimi, zenginleştirme katsayısı, kontaminasyon ve madde kaybı, katı faz miktarıdır. Geri kazanım verimi, eser elementin geri kazanım ölçüsüdür, “R” ile gösterilir.

$$\% R = \frac{Q}{Q^0} \times 100 \quad (2.1)$$

Q: Zenginleştirme sonrası madde miktarı

Q⁰: Zenginleştirme öncesi madde miktarı

Zenginleştirme katsayısı, eser elementin zenginleştirme sonrası madde miktarının zenginleştirme öncesi madde miktarına oranıdır (Çıtak, 2010; Saatci, 2011).

$$ZF_{T/M} = \frac{Q_T/Q_M}{Q^0_T/Q^0_M} \quad (2.2)$$

T: Tayin edilecek eser element

M: Matriks

ZF_{T/M}: Zenginleştirme faktörü

Q_T ve Q⁰_T: Sırasıyla zenginleştirme sonrası ve öncesi eser element miktarı

Q_M ve Q⁰_M: Sırasıyla zenginleştirme sonrası ve öncesi matriks miktarı (Çıtak, 2010; Saatci, 2011)

Geri kazanım %100 ise;

$$ZF_{T/M} = \frac{Q^0_M}{Q_M} \quad (2.3)$$

Yani kantitatif olarak analitin bulunduğu ilk hacmin sonra ki hacme oranına göre hesaplamıştır. Kontaminasyon ve madde kaybı ihtimalini bertaraf etmek çok önemlidir. Tayini yapılacak maddenin tüm çalışma boyunca titizlikle ve dikkatle çalışılması gerekmektedir. Çünkü tayini yapılacak maddenin az miktardaki kirliliği bile tayin sonuçlarını fazlasıyla etkilemektedir. Adsorbsiyon, çökme gibi etmenler de madde kaybına yol açabileceğini göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Böylesi önemli kriterlerin oluşma ihtimalini önleyebilmek için kullanılan kapların büyük titizlikle temizlenmesi, kimyasalların özenle kullanılması, laboratuvar ortamının da uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Katı fazda, madde kaybı ve

kirlilik oluşumunu en aza indirmek adına hızlı ve dikkatli çalışılması gerekir. Diğer önemli nokta ise katı faz miktarıdır. Katı faz miktarı, eser elementin konsantrasyon miktarına ve kullanılan tekniğin tayin alt sınırına orantılı olacak şekilde hesaplanarak çalışmalar yapılmalıdır.

Eser element, ng/g veya µg/g mertebesinde olmalıdır. Eser element tayininde katı maddeler için 0,1-10 g, sıvı maddeler içinse 10-1000 mL arasında değerler seçilip uygulanmalıdır. Uygun görülen mertebeler çok düşük olduğu için sistematik hata riski oldukça fazladır. Bu hataları tespit etmek bir hayli zordur. Bu hataları en kolay teşhis yöntemi, çeşitli analitik yöntemler kullanarak elde edilen sonuçların karşılaştırılmasıdır (Çıtak, 2010; Saatci, 2011).

2.2.1. Zenginleştirme yöntemleri

Eser element zenginleştirme çalışmalarında kullanılan yöntemler aşağıdaki gibidir;

- Sıvı sıvı özütleme
- Elektrolitik biriktirme
- Katı faz özütleme
- Birlikte çöktürme
- Uçurma yöntemi
- İyon değiştirme
- Yüzdürme yöntemi

Bu çalışmada, katı faz özütleme yöntemi tercih edilmiştir. Sebebi, günümüzde en çok tercih edilen, maliyeti diğer yöntemlere göre daha düşük, hızlı, yüksek zenginleştirme faktörüne sahip ve basit bir yöntem olmasıdır (Çıtak, 2010; Saatci, 2011; Saygılı, 2014; Turan. 2016).

2.3. Katı Faz Özütleme Yöntemi (SPE)

Sıvı-sıvı özütleme yöntemi kullanıldığı dönemlerde zaman geçtikçe sıvı-sıvı özütleme yönteminin zorlukları karşısında yeni bir teknik araştırılmaya başlandı. Çünkü sıvı-sıvı özütlemeye birbiri içinde çözünmeyecek sıvılar kullanmak, ayırma hunisinde sıvıları sallayarak ayırma işlemi yapılmaktaydı, su içeren maddeleri daha az kullanmak gerekmekteydi, tehlikeli sıvılar kullanılabilmekteydi ve bu da bilim insanlarının çalışma ortamlarını bir hayli kısıtlamıştır. Daha sonra 1970' li yıllarda poröz silika, silika jel vb. gibi dolgu maddeleri sentezlenmeye başlanarak SPE için uygun ortam temelleri atılmıştır. Böylece sıvı-sıvı özütleme yönteminin rafa kaldırılmasına neden olacak teknik ortaya çıkmıştır. SPE tekniğinin

dezavantajları sıvı-sıvı özütleme yönteminin dezavantajlarından daha azdır (Çıtak, 2010; Şener, vd. 1994; Yavuz, vd. 2006; Turan, 2016).

Aslında SPE tekniğinin çalışma prensibi, sıvı fazdaki analitin katı faz haline getirilmesidir. Yani kolon veya diskler, çeşitli tutucu etki gösteren dolgu malzemeleri doldurularak numuneleri istenmeyen bileşenlerden ayırma, yıkama ve numune yapısının bir sonraki tayin için değiştirilmesidir. Böylece sıvı faz ile katı faz arasında hem kimyasal hem de fiziksel uyum sağlanmış olup istenilen bileşiğin veya elementin ayırt edilme yeteneği artırılmış olacaktır. Böylece bu teknik son yıllarda özellikle eser element zenginleştirme işlemlerinde sıkça kullanılmaya başlanmıştır. SPE, diğer ayırma-zenginleştirme yöntemleri arasında basit, ucuz, hızlı, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilen, tekrar uygulanabilirlik sağlayan, sıvı faz olarak az miktarda kullanılması gibi avantajlara sahiptir (Çıtak, 2010; Şener, vd. 1994; Yavuz, vd. 2006; Turan, 2016).

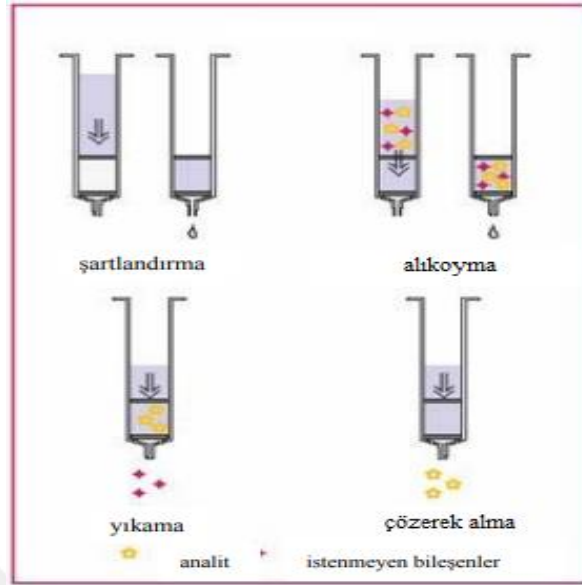
Katı faz özütleme yönteminin diğer yöntemlere göre bazı avantajları vardır. Bunlar;

- Katı faz özütleme yöntemi klasik yöntemlere nazaran daha hızlı sonuç verir ve daha kolaydır.
- Diğer yöntemlere göre laboratuvarda uygulanabilirliği nispeten daha fazladır. Yani hemen hemen her laboratuvar koşulunda uygulanabilir.
- Katı faz özütleme yönteminde kullanılan kimyasal miktarı diğer klasik yöntemlere nazaran daha azdır. Dolayısıyla maliyet konusunda daha ekonomiktir.
- Geri kazanım verimi, oldukça yüksek sonuçlar elde edilmektedir. Numune az miktarda kullanıldığı için istenilen sonuçlara rahatlıkla varılabilir ve yüksek saflıkta çalışılabilir.
- Örnek ve çözücüler arasında çapraz bulaşma ihtimali oldukça düşük olduğu için sonuçların doğruluğu yüksektir.
- Örnekte düşük miktar çalışıldığı için emülsiyon oluşumu yoktur.
- Az miktarda örnek kullanılıyor olması hem israfı önler hem kullanılan kimyasallardan zehirlenme, toksisiteye maruz kalma gibi riskler klasik yöntemlere nazaran daha azdır.
- Önemli avantajlardan biri de çevreye zarar verme olasılığı daha düşüktür.
- Birçok farklı örnek aynı kolonda işlenebildiği için hem zaman, malzeme tasarrufu sağlarken kolonun otomasyonu da bir hayli kolaydır.

Katı faz özütleme yönteminde işlem sıralaması oldukça önemlidir. Bu işlemler sırasıyla;

- Şartlandırma, tayin edilecek eser elementin tutulmasını sağlamak için örnek çözeltiyi uygulamadan önce katı fazın uygun çözücü ile yıkanmasıdır. Bu işlemde amaç materyalin ıslanarak zenginleştirme şartlarında en uygun ortamın sağlanması. Materyal eğer kuru olması halinde analit tutunamaz ve düşük geri kazanım verimi elde edilir. Hal böyle olursa materyalin ıslanması için tekrar şartlandırma işlemi uygulanmalıdır.
- Alıkoyma, örnek çözeltinin katı fazın bulunduğu kolondan geçirilmesidir. Örnek çözelti peristaltik pompa gibi yardımcı envanterlerle uygulanmasıdır. Örnek çözeltinin içindeki analitin katı faza tutunmasını sağlayacak ve kolonun tıkanmasını önleyecek hızda uygulanmalıdır.
- Çözerek alma, katı fazda tutunan ve tayin edilecek eser elementi içermeyen bir tek analitle etkileşen geri alma çözeltisi olarak adlandırılmış numunenin uygulanmasıdır. Bu çözelti türü organik veya inorganik yapıda olabilir. Bu geri alma çözeltilerinin hacmi, analitin kantitatif geri kazanma verimine göre hesaplanarak ayarlanmalıdır.
- Yıkama, istenmeyen bileşiklerin kolondan uzaklaştırılmasıdır. Katı fazda tutunan istenmeyen bileşenleri örnek çözeltiden daha düşük iyon değiştirme kuvvetine sahip bir çözücü ile kolondaki katı fazın yıkanmasıdır.

Yukarıda anlatılan katı faz özütleme tekniğinin basamakları ayrıntılı biçimde Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Katı faz özütleme yönteminin temel basamakları (Yavuz, vd. 2006).

Bu yöntemle, teorik olarak elde edilmesi gereken geri kazanım verimi %100 iken, mikro ölçekli derişimlerle çalışıldığı için sistematik hataların payından dolayı %5' lik hata kabul edilmektedir. Dolayısıyla %95' lik bir geri kazanım verimi yeterli kabul edilmektedir.

Zenginleştirme işleminde, analitin katı faza tutunması eser elementin ve katı fazın yapısına bağlıdır. Tutunma, fiziksel veya kimyasal adsorblama, iyon değişirme, şelat yapı oluşumu gibi olaylarla gerçekleşir. Kullanılan katı faz organik veya inorganik yapıda olabilir. Bu yapılarda sülfonik asit grupları, anyonik-katyonik gruplar, kuaterner-sekonder-tersiyer amin grupları, karboksilli asit grupları, kükürtlü tiyoller, azo gruplar, tiyokarbamatlar, amitler, tiyoeterler vb. içerebilir. Bu gruplar tayini yapılacak olan metal bir ligand ile şelat oluştururlar (Çıtak, 2010; Şener, vd. 1994; Yavuz, vd. 2006; Turan, 2016).

2.3.1. Katı faz özütleme teknikleri

Batch (çalkalama/kesikli) yöntemi

Numunenin de olduğu çözelti içine katı faz olarak kullanılan katı faz eklenerek mekanik yöntemle bir süre çalkalanması sağlanır. Metallerin katı faza tutunma dengesi sağlandıktan sonra çözelti ve katı faz dekantasyon ile ayrılır. Tutunan metallerin yüzeyden ayrılmasını

sağlayarak (desorpsiyon) uygun enstrümantel yöntemle tayin edilir. Ayrıca tutunan metaller katı fazdan ayırmadan da direkt olarak katı faz teknikleriyle tayin edilebilir.

Bu teknikle, katı faz tarafından metalin alıkonma oranı %100 olmaktadır. Ancak bu yöntemle zenginleştirme oranı daha sınırlıdır ve alıkonma verimi düşüktür. Bu yöntemin dezavantajları arasında sterilizasyon olmaması, madde kaybının olması bununla beraber tekrarlanabilirliğin az olması gibi etmenler vardır.

Kolon (sürekli) yöntemi

Günümüzde en çok kullanılan eser element zenginleştirme tekniklerinden biridir. Diğer yöntemlere nazaran daha hızlı, daha steril, daha güvenli, daha tasarruflu, daha güvenli, elde edilen alıkonma oranı daha yüksek bir yöntemdir. Bu teknik için 0,5-1 cm çapında, 10-15 cm uzunluğunda üzeri balon şeklinde alt kısmında musluğu olan cam malzeme gereklidir. Bu kolona 0,1-0,8 g dolgu malzemesi doldurulur ve numune kolondan geçirilmeden önce kolon uygun pH' a şartlandırılır ve zenginleştirme katsayısına göre hesaplanan miktarda numune kolondan geçirilerek tayin edilecek metalin katı faza tutunması sağlanır. Ardından tutunan iyonların daha küçük bir hacimle ve en yüksek verim elde edilen geri alma çözeltisi ile tayine alınmak üzere numuneler işlenir. Daha sonra uygun bir enstrümantal yöntem ile tayin edilir (Çıtak, 2010; Saatci, 2011; Turan, 2016). Bu çalışmada kolon tekniği kullanılmıştır.

2.3.2. Zenginleştirme çalışmalarında kullanılan katı fazlar

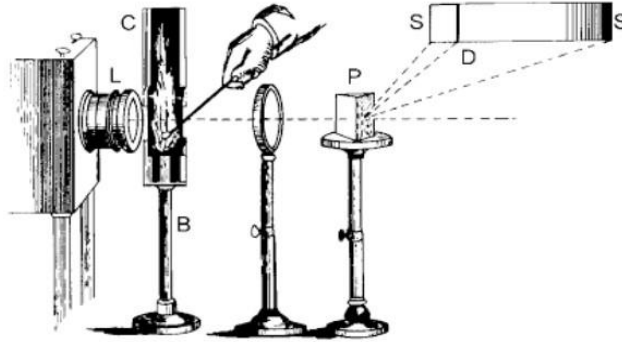
Günümüzde zenginleştirme çalışmalarında birçok türde farklı malzeme kullanılmaktadır. Bu malzemeler, organik, inorganik, nano, biyolojik, karbon içerikli bileşik, reçine gibi malzemeler modifiye edilerek katı faz olarak kullanılmıştır. Malzemeleri modifiye etme işlemi genellikle farklı baskılama teknikleri kullanılarak yapılır. Baskılama işlemi iyon baskılama, molekül baskılama ya da yüzey baskılama şeklinde olur.

Amberlite XAD (Sert, vd., 2011; Teğin, vd., 2017; Karadaş, vd., 2012; Dolak, vd., 2010), çok duvarlı karbon nanotüp (Aydemir, vd., 2009), polipirol (Sönmez, vd., 2010), altın-pirolidinditiyokarbamat (Gülmez, vd., 2010), bitkisel malzeme (Gogoasa, vd., 2013; Konieczynski, vd., 2008; Zhu, vd., 2013; Rao, vd., 2016; Yu, vd., 2014), silika jel (Kaya, vd., 2014; Aeungmaitrepirom, vd., 2009; Lima, vd., 2012; Güven ve Söyleyici, 2017), Merrifield reçine (Praveen, vd., 2007), silisyum karbür nano partikül (Pourreza, vd., 2014), Chromosorb-103 reçinesi (Bakırcıoğlu, vd., 2004), altın nano parçacık [Au-NP-AC] (Marahel, vd., 2011),

ZnO nano partikül (Nekouei, vd., 2016), silika aerojel (Falahnejad, vd., 2016), aktif karbon (Ghasemian, vd., 2016), Yüzey aktif madde kaplamalı alümina ditizon (Hiraide, vd., 1994), yüzey kaplamalı alümina (Shemirani, vd., 2001), yumurta kabuğu zarı (Zou, vd., 2013), iyon baskılama (Biju, vd., 2003; Zhao, vd., 2007; Yılmaz, vd., 2014) vb. dünyada birçok malzemeye modifikasyon ile katı faz elde edilerek yapılan çalışmalar vardır.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Optik spektroskopinin geçmişi 1672’ de Sir Isaac Newton’ un Royal Society’ e gönderdiği bir mektuba dayalıdır. Mektupta, güneş ışığının bir prizmadan geçtiği zaman çeşitli renklere bölündüğünü anlatmıştır. Ancak Prag Üniversitesi Tıp Fakültesi profesörü Joannes Marcus Marci von Kronland (1595-1667), Thaumantias adlı kitabında su damlacıklarında ışığın saçılması ve dağılması mantığında gökkuşağı görüntüsünden bahsetmiştir. Absorpsiyon spektroskopisinin geçmişi güneş ışınlarının gözlemleriyle yakından alakalıdır. 1802’ de Wollaston güneş ışınlarının spektrumlarındaki siyah çizgileri fark etti ve Fraunhofer’ e mektup yollayarak konudan bahsetmiştir. Fraunhofer tarafından “sodyum D çizgisi” olarak belirmiştir. 1820’ de Brewster, Fraunhofer’ in ortaya attığı bu düşünceyle alakalı olarak güneş atmosferinde absorpsiyon işlemlerinden kaynaklandığı görüşünü dile getirmiştir. Bu düşüncelerin aslında temeli Kirchhoff ve Bunsen alkali ve toprak alkali metallerin spektrumlarındaki çizgilerinin tersine çevrilmesini sistematik olarak eski haline getirmiştir. Sonuçta sodyum tuzlarının yaydığı tipik sarı çizginin, güneş ışınlarının siyah D çizgisiyle aynı olduğu saptanmıştır. Şekil 2. 2’ de Kirchhoff ve Bunsen’ in sodyum spektrumlarındaki çizginin tersine çevrilmesini araştırmak için kurulan deneysel bir düzenektir. Bir lambadan gelen radyasyona L merceğiyle sülfür klorürü içinde bir spatula ile verildiği bir Bunsen brülör B’ nin alevi ile odaklanır. Radyasyon demeti, prizma P ile dağıtılır ve ekran S üzerinde gözlemlenir. Sodyum D çizgisi, aksi taktirde sürekli spektrumda siyah bir süreksizlik olarak görülmektedir (Welz ve Sperling, 1976: 26-32).



Şekil 2.2. Kirchhoff ve Bunsen’ in sodyum spektrumlarındaki çizginin tersine çevirmek için kurdukları deneysel bir düzenek (Welz ve Sperling, 1976: 26-32).

Emisyon ve absorpsiyon arasında, Kirchhoff tarafından genel geçer olarak kabul ettirilen ve belirli bir dalga boyunda radyasyon yayabilen herhangi bir materyalin o dalga boyunun radyasyonunu absorbe edeceği ilişkisi vardır. Planck, 1900’ lü yıllarda atom yapısı ve radyasyon etkileşimlerini, bir atomun tanımlanmış dalga boyu (λ) veya frekans (ν) ışınımını absorbe edebildiği emilim ve emisyon kuantum yasasında kurgulamıştır. Bu yasa eşitlik 2.4’ de verilmiştir.

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4’ deki değerler her atom türü için mevcuttur. Bu ve birçok denklem spektroskopik gözlemlere dayanarak, Bohr atom modelini 1913’ te önermiştir. Bunun temel ilkesi, atomların rastgele enerji hallerinde bulunmadığı, ancak yalnızca integral kuantum sayıları ile birbirinden farklı belirli sabit hallerde var olmasıdır.

Bir atom, kuantum enerjisini absorbe ettikten sonra içerdiği radyasyon enerjisini belirli bir enerji açısından zenginleştirilmiş bir hale dönüşmektedir. Yaklaşık 10^9 - 10^8 saniye sonra atom bu enerjiyi tekrar yayabilir ve daha sonra ilk durumuna döner. Kirchhoff atom soğurma ilkesini daha önce kabul etmiştir. Teorik olarak da sonraki 10 yıl boyunca çalışarak genişletti ve bu yöntem uzun süre boyunca diğer bilim insanları tarafından fark edilmedi. Bu yöntem, gökbilimciler tarafından atmosferdeki yıldızların metal bileşimlerini ve konsantrasyonlarını bulabilmek için kullanılmıştır. Kimyasal tayinler bu sayede gelişigüzel taşınan bir yöntem olmuştur. Modern AAS’ nin doğduğu yıl 1955’ tir. Hatta o yıl Walsh, Alkemade ve Milatz’ ın bağımsız yayınladıkları yayınlar AAS’ yi genel bir tabirle uygulanabilir analitik yöntem olarak

önermişlerdir. Walsh' un 1952 yılında kendisinin çizdiği atomik absorpsiyon spektroskopisinin çalışma düzeneği Şekil 2. 1' de verilmiştir (Welz ve Sperling, 1976: 26-32).



Şekil 2.3. 1952 yılında Walsh tarafından hazırlanan raporda belirtilen atomik absorpsiyon ölçüm düzeneğinin ilk taslağı (Welz ve Sperling, 1976: 26-32).

Modern atomik absorpsiyon spektroskopisinin (AAS) gelişimi 1955' ten sonra başlamıştır. AAS düzeneğinde bulunan ışın kaynağından salınan elektromanyetik dalganın gaz fazında bulunan atomlarının absorpsiyonunun sonucunda salınan ışığın şiddetindeki azalmanın ölçülmesi prensibine dayanır. Bu ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür bölge ışınlarıdır.

Bir elementin bu yöntemle tayin etmek için o elementin ilk nötr hale, sonra buhar hale gelmesi, en son da bir kaynaktan salınan elektromanyetik ışın demetinin etrafına dağılması gerekir. Uygulama iki şekilde de yapılabilir. Birinde elementin bileşik halinde ihtiva eden çözelti numunesinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki aleve püskürtülmesiyle, diğer yöntem ise yine elementin bileşik halde ihtiva eden çözelti numunesinin karbon temelli numune kabında elektrik arkı yardımıyla akkor hale getirilmesiyle yapılabilir. Şekil 2. 4' de ise AAS için üretilen Perkin-Elmer marka ilk cihaz gösterilmiştir (Welz ve Sperling, 1976: 26-32).



Şekil 2.4. Atomik Absorpsiyon için üretilmiş Perkin-Elmer Model:303 spektrometresi (Welz ve Sperling, 1976: 26-32).

Aslında AAS' nin temel ilkesi, gaz fazdaki ve temel enerji seviyesindeki atomların UV ve görünür bölge üzerindeki ışığı absorptmasıdır. Bu sayede absorpsiyon yapan elementin derişimi ile ışımadaki azalma doğru orantılıdır. Bu yöntemle metal elementlerin büyük bir kısmı tayin edilebilirken ametallerin az bir kısmı tayin edilebilir (Millî Eğitim Bakanlığı [MEB], 2012).

Atomik absorpsiyon spektrometresi, element tayinlerinde kullanılan önemli bir enstrümantal araçtır. Bu yöntem ile araştırdığımız element, kendi dalga boyundaki ışık absorptması ile bulunur. Oyuk katot lambasında, araştırdığımız elementin dalga boyu, temel halden uyarılmasıyla elde edildiği için numuneler için kesin sonuçlar verir. Bu yöntem sadece laboratuvar uygulamaları için kullanılmamaktadır. Bunun yanı sıra su kirliliği ve hava kirliliğine sebep olan elementlerin harmonisini incelemek için de kullanılır. Bu tayin yöntemi “ppm–ppb” mertebelerinde sonuç vermektedir (TS 266, 2005).

Atomik spektroskopinin yanı sıra moleküler spektroskopi de diğer bir spektroskopi yöntemidir. Moleküler boyuttaki yapıların spektrumları, enerji düzeylerinin sayıca fazla olmasından dolayı komplikedir. Enerji düzey geçişleri elektronik, dönme, titreşim olarak ayrı ayrı incelenir. Bu enerji geçişlerinin toplamı moleküler boyuttaki enerji düzeyini belirler. Moleküler boyuttaki enerji düzeyi bant şeklindedir. Bu yöntemle elde edilen molekülün toplam enerjisi, $E_{\text{toplam}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{dönme}} + E_{\text{titreşim}}$ şeklinde formüle edilmektedir. $E_{\text{elektronik}}$, atomların bağ yapan elektronlarının enerji düzeyi, $E_{\text{dönme}}$, molekül içindeki elektronların dönme hareketinden meydana gelen enerji düzeyi, $E_{\text{titreşim}}$, moleküldeki atomların titreşim hareketlerinin enerji düzeyidir. Atomik spektroskopi, atomların bir enerji düzeyinden bir üst enerji düzeyine geçişlerinden elde edilen spektrumları barındırır. Böylece atomların spektrumları çizgi şeklinde elde edilmektedir (Özcan, 2010; Turan, 2016).

Uygun sıcaklıkta serbest haldeki (gaz haldeki) atomlar belirli bir enerji düzeyinde bulunurlar. Bu enerji düzeyinin matematiksel hesabı Boltzmann eşitliğinden elde edilir.

$$N_2 = N_1 \frac{g_2}{g_1} e^{-\Delta E/kT} \quad (2.5)$$

Bu eşitlikteki değişkenler;

N_1 ve N_2 : Sırasıyla temel ve uyarılmış haldeki atomların sayısı

g_1 ve g_2 : Sırasıyla temel ve uyarılmış haldeki atomları ağırlığı

ΔE : Temel ve uyarılmış haldeki atomların arasındaki enerji farkı (joule/J)

T: mutlak sıcaklık (kelvin/K)

k: Boltzmann sabiti ($k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K)

Boltzmann eşitliğine göre ortamın mutlak sıcaklığı artarsa temel enerji halindeki atomların sayısı azalacaktır. Eğer mutlak sıcaklık 3000 K' den düşük ise uyarılmış enerji halindeki atom sayısı, temel enerji halindeki atom sayısının yanında ihmal edilebilir. Dolayısıyla ortamdaki toplam atom sayısı olarak temel enerji seviyesindeki atom sayısı alınır (Cantle, 1986; Kalfa, 2009).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, aslında Lambert-Beer kuramına dayanır. Bu kurama göre gaz haldeki atomların bulunduğu bir ortama ışın demeti yollanırsa ışığın bir kısmı atomlar tarafından tutulur ve ışın demetinin şiddetinde azalma olur. Yani atomlar, ışın demetinin belli miktarını absorplamış (soğurma) olurlar.

Işını absorptlayan atom uyarılmış enerji düzeyine geçiş yapar. Ancak atomun atomik absorpsiyon spektroskopisinde tayin edilebilmesi için önce nötral halde olması sonra atomik buharlaştırılmış hale ve en sonda ise elektromanyetik ışın demeti üzerinde dağıtılarak etkin hale getirilmesi gerekmektedir. Bu çalışma prensibinin yanı sıra Lambert- Beer prensibine göre ışın demetinin absorplanarak şiddetinin azalması ile orantılı olarak örneğin derişimi hesaplanır. Kısacası bu prensip ile absorbans hesabı yapılmaktadır.

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-\epsilon b C}$$

$$I_1/I_0 = 10^{-\epsilon b C}$$

$$-\log I_1/I_0 = \epsilon b C$$

$$A = -\log I_1/I_0 = \epsilon b C \quad (2.6)$$

Bu eşitlikteki değişkenler;

I_1 : Sıklıkla numuneden geçen ışın şiddeti

I_0 : İlk ışın şiddeti

A: Absorbans

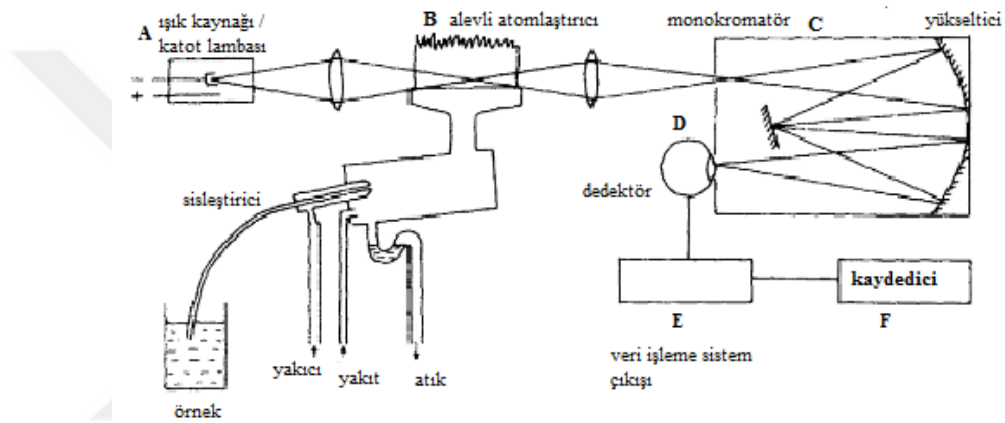
ϵ : Absorptivite

b: Ortam kalınlığı

c: Absorbansın konsantrasyonu

2.4.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin bileşenleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisi çok fazla karmaşık olmayan genel yapısında ışık kaynağı, alevli atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör, yükseltici, kayıt sistemi bulunmaktadır. Bu bileşenlerin her biri Şekil 2.5’ de verilmiştir.



Şekil 2.5. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin bileşen şeması (Höl, 2005).

Işık kaynakları

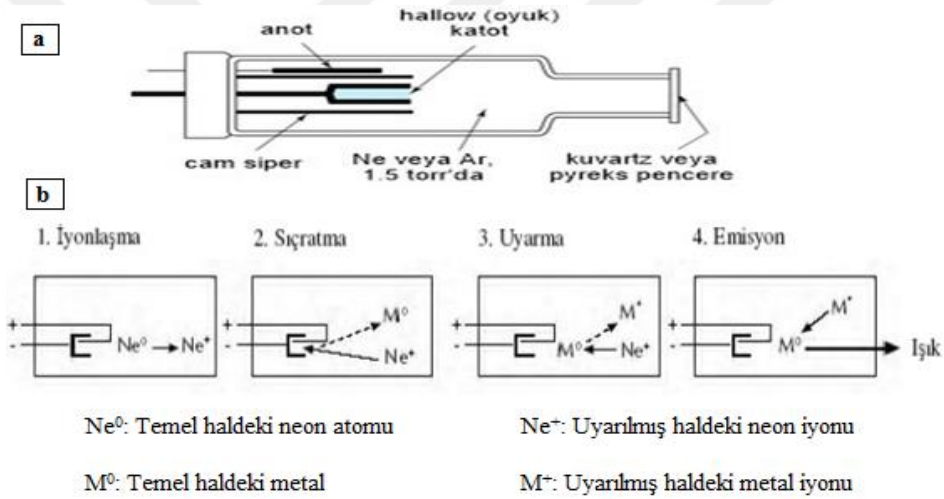
AAS’ nin önemli bileşenlerinden biri olan ışık kaynağının görevi tayini yapılan örneğin içeriğindeki atomlarının absorplayabileceği dalga boyundaki ışınları ortama yaymaktır. Böylece elementler, nano boyutta (0,002 nm) bile yayılan dalga boyunda absorplama yapabilirler. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları oyuk katot lambaları (OKL), elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), sürekli ışık kaynakları, buhar boşalım lambaları olmak üzere çeşitlidir. Yalnız en çok kullanılan ışık kaynağı ise OKL ve EDL ışık kaynaklarıdır.

Oyuk katot lambası (OKL)

OKL, yaklaşık 300 nm ile başlayan ve kızılötesi dalga boyunu da içine alan geniş bir emisyon spektrumuna sahip bir ampuldür. Bu sürekli ışık kaynağının hidrojen veya döteryum ile doldurulmuş olduğu biliniyor. OKL, ultraviyole (UV) bölgede dahi güçlü bir şekilde yayınım

göstermektedir. Lamba katot ve anot kısımlarından oluşur. Katot kısmında, hangi kimyasal metalin tayini yapılacaksa o metalden veya alaşımından yapılmış kap bulunur. Örneğin bakır metal tayini yapılacak ve kullanılacak katot ise saf bakırdan veya pirinçten oluşmalıdır. Sızdırmaz cam bölmede ise 1-5 Torr' luk inert gaz bulunmaktadır. Bu gaz genellikle neon (Ne) veya argon (Ar)' dur.

Elektrotlara, 300-600 Volt verildiğinde pozitif yüklü soygaz (Ne/Ar) iyonları katodu bombalar ve katot içindeki atomların hareket etmesini sağlar. Böylece atomların çarpışma sonrası uyarılmış elementlerin emisyon spektrumları elde edilmiş olur. Bu katodun içinin boşalması yayılan emisyon spektrumlarının yoğunluğundan meydana gelir. Oyuk katot lambasının kısımlarının kesiti Şekil 2.6' de gösterilmektedir.



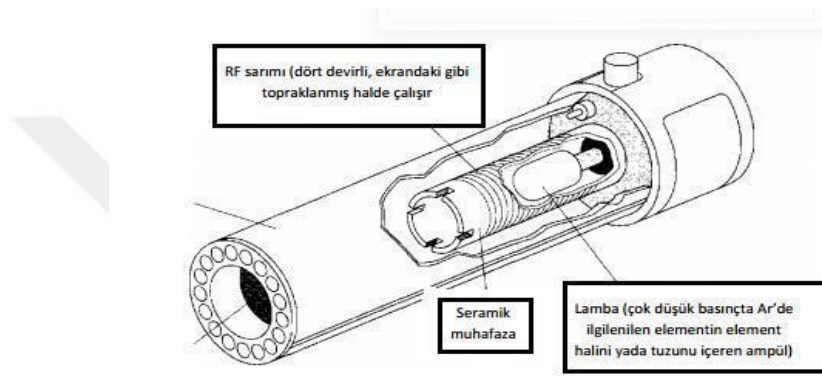
Şekil 2.6. a) Bir OKL' nın yan kesiti (Beşergil, 2016). b) OKL' nın emisyon şeması (Sönmez, 2010).

Elektrotsuz boşalım lambası (EDL)

Son yıllarda, mikrodalga frekansları tarafından uyarılan EDL' ya oldukça ilgi duyulmuştur. EDL' nın OKL' ya göre avantajı emisyon spektrumları daha yoğundur. Birkaç mm uzunluğunda, 5-10 mm çapında ve birkaç mg ilgili elementin (halojen, saf metal, iyot eklenmiş metal, vb.) ve 1-2 Torr' luk basınca sahip argon gazı bulunan kuvars küvet bulunmaktadır. Kuvars küvet, 2400 MHz' lik yüksek frekanslı bir jeneratör bobininin içinde bulunur. Ayrıca 200 Watt' a kadar birkaç Watt' lık çıkışlarla uyarılır. Böylelikle radyo frekansı

EDL' ları düşük ışık yayınımlarına rağmen mikrodalga frekanslarından daha uzun sabitlik sağlamıştır.

Elektrotsuz boşalım lambasının üretim amacı selenyum (Se), arsenik (As), antimon (Sb) gibi uçucu ve 200 nm' den küçük dalga boyuna sahip absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için tasarlanmıştır. EDL' nın kesit şeması Şekil 2.7' de gösterilmektedir (Höl, 2005; Cantle, 1986; Turan, 2016; Özcan, 2010; Sert, 2011; Beşergil, 2016; Sönmez, 2010).



Şekil 2.7. EDL' nın yan kesiti (Dalcı, 2014).

Atomlaştırıcılar

AAS' nin en önemli kısımlarından biri olan atomlaştırıcının yaptığı işlem, numune içindeki tayini edilecek maddenin bir ısı uygulaması (grafit fırın, alev vb.) ile moleküler ya da iyonik halden temel hal düzeyine yani atomik buhar haline erişmesini sağlar. Atomlaştırıcının çalışma prensibi gaz fazında serbest atom derişim ile orantılıdır. Ayrıca tayin hassasiyeti elementin atomlaştırılma derecesine bağlıdır. Böylelikle AAS cihazında tayin işlemi başlatılır. Burada ki önemli nokta atomlaştırıcının işini doğru ve eksiksiz yerine getirmesi gerekmektedir. Aksi taktirde yapılan tayin doğru sonuç vermeyecektir. AAS tayininde en çok gelişme kat eden ve çalışma yapılan metot, tayini yapılacak numunenin alev üzerine pulvarize edilmesidir. Bu teknik ile 1970' li yıllarda grafit fırın, hidrür tekniği, soğuk buhar yöntemi gibi metotlar ile eser element, ultra eser element çalışmalarına yön vermiş bir buluştur. Alevli ve alevsiz olarak iki grupta incelenir.

Alevli atomlaştırmacılar

En çok tercih edilen atomlaştırmacı türüdür. Alevli atomlaştırmacının çalışma prensibi bir yakıcı gazın (asetilen, hidrojen, doğalgaz, vb.) oksidasyon (aktifleştirme) işlemini sağlayabilecek (oksijen, hava, diazot oksit, vb.) gaz ile reaksiyona girer ve venturi etkisi (Akışkan sıvı, ne kadar hızlı püskürtülürse çeperlerine uygulanan basınç o kadar şiddetli olur.) ile kısmi vakum oluşturduğu bir nebülizatör kullanarak aleve verir. Örnek ise bu alevli atomlaştırmacıya bir kılcal boru ile geçer. Böylelikle çeşitli boyutlarda damlacık şeklinde aerosoller oluşur. Çözücünün buharlaşmasından sonra kalan katı partiküller alev sıcaklığından erir sonra da buharlaşarak gaz faza geçer. Bu işlemlerin sırası tayini yapılacak elemente, onun kimyasal yapısına, deneysel olanaklara bağlı olarak değişir.

Alevli atomlaştırmacının çalışma prensibi, düzenli akış sisteminde tayini yapılacak numune aerosol ve inert bir ortamda karıştırılmalıdır. Böylelikle karışan numune büyük parçacıkların atomlaştırmacıya birden dolması engellenerek küçük parçalara ayrılır ve atomlaştırmacı hortumuna küçük damlacıklar halinde püskürtülür. Bu durumda 10 cm' lik hortumdan geçen numune daha sessiz, kararlı ve eşit bir alev üretir. Böylece daha iyi atomizasyon meydana gelir ve oluşabilecek girişimler azalır. Numunenin hortumdan geçiş hızı arttıkça absorbans miktarı da artacaktır. Alevlenme gaz fazında gerçekleşen kimyasal reaksiyondur. Alevli atomlaştırmacıda kullanılan alevler aşağıdaki Çizelge 2.1' de verilmiştir.

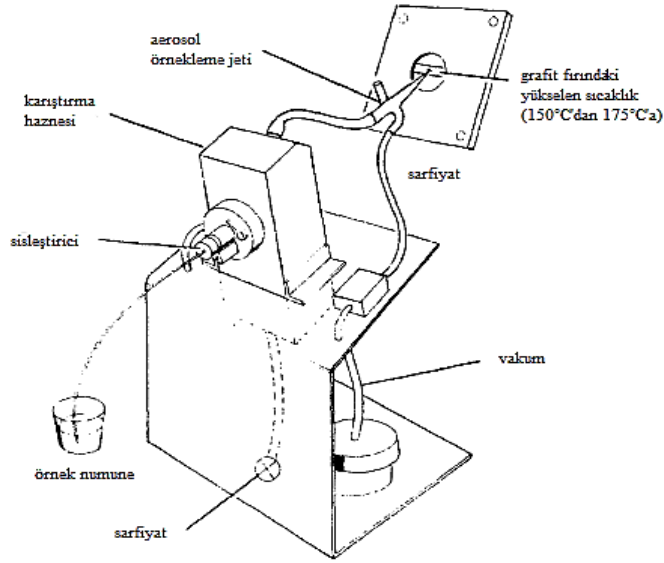
Çizelge 2.1. Alevli atomlaştırmacıda kullanılan gazlar ve maksimum sıcaklığı (Kılıç, 2006).

Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Yaklaşık sıcaklık (°C)
Hidrojen	Argon	400-1000
Asetilen	Azot oksit	650
Kömür gazı	Hava	1840
Propan	Hava	1930
Hidrojen	Hava	2050
Asetilen	Hava	2300
Propan	Azot protoksit	2650
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	Azot protoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Alevli atomlaştırıcı için en sık kullanılan alev asetilen-hava ve azot oksit-asetilendir. Oksitlemeyi yapan alevin seçimi alevin ulaştığı maksimum sıcaklığa ve serbest atomların üretilbilmeleri için gerekli kimyasal yapıya bağlıdır. Asetilen-hava karışımı yaklaşık olarak 2300°C' a ulaşmaktadır. Bu karışım yaklaşık otuz elementin tayinini sağlarken azot oksit-asetilen ise 650°C civarında yanar ve yaklaşık olarak altmışaltı elementin tayinini sağlar (Cantle, 1986; Braun, 1987; Kılıç, 2006).

Alevsiz atomlaştırıcılar (Elektrotermal atomlaştırıcılar-grafit fırın)

Elektrotermal atomlaştırıcılar 1961 yılında L' vov tarafından geliştirildiğinden beri oldukça yaygınlaşarak alevli atomlaştırıcıdan daha üstün hale gelmiştir. Bu üstünlük ortamda yüksek atom konsantrasyonu olarak tarihe geçmiştir. Bunun sonucunda alev hücrelerinde oluşan seyreltme ve genleşme etkisini azaltmıştır. AAS tayininde elementin yoğun serbest atomlara ayrışmasını, korunmasını, kimyasal ortamın oldukça güvenli ve kontrolünün kolay olmasını sağlamaktadır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, alevli atomlaştırıcılar ile aynı görevi yapmaktadır. Elektrotermal atomlaştırıcıların hassasiyet ıslahı 100-1000 kat daha verimlidir. Yalnız bu yöntemin avantajlarının yanı sıra dezavantajları da vardır. Bunlar, alev daha keskin ve daha hızlıdır. Numune tayini için geçen süre daha uzun ve daha el yatkınlığı isteyen bu yöntemde katı fazların hassasiyeti oldukça düşük gerçekleşir. Eğer bu düşük hassasiyet yeterli ise kullanılabilir. Son olarak elektrotermal atomlaştırıcılar, alevli atomlaştırıcıların yanında tamamlayıcı olarak görev yapmaktadır. Alevsiz atomlaştırıcının görünümü ve kısımları Şekil 2.8' de verilmiştir (Cantle, 1986, s.21-24).



Şekil 2.8. Alevsiz atomlaştırıcının kısımları (Cantle, 1986, s.21-24).

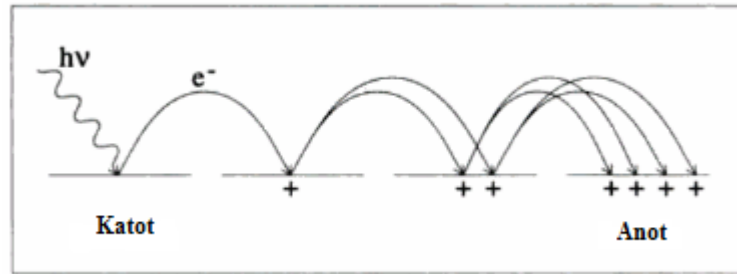
Monokromatör (Dalga boyu seçiciler)

Monokromatörlerin çalışma prensibi, doldurulan gaz hatlarının ve oyuk katod malzemesinin diğer emisyon çizgilerinin yayılım rezonans çizgisini izole etmektir. AAS oldukça seçici bir metot olduğu için elementin karmaşık yayılımını kaynak olarak kullanılmaktadır. Elementlerin örtüşen çizgilerinin neden olduğu spektral girişimlerden uzaklaştırılan kolaylıklar sunar. Ayrıca monokromatör, dedektöre gelen radyon enerjiyi ayıran filtre görevi görür. AAS’ de prizma veya optik ağ düzenekleri monokromatör olarak kullanılmaktadır. Monokromatör, bir giriş-bir çıkış olarak iki yarıktan ve prizma veya optik ağ düzeneği olarak üç kısımdan oluşur. Yayılım öncesi giriş yarığı oluşur ve monokromatöre giren ışını kontrolör ederken çıkış yarığı ise spektral bant genişliğini ayarlar. Belirlenen yarık çizgisi her zaman yüksek dalga boyu olmalıdır ki mükemmel sinyal elde edilsin. Bu tür hatlarda dalga boyu aralığını değiştirmek kolaydır. Bundan dolayı bir dalga boyu kullanılması gereken durumlarda ve spektral taramalarda kullanılan bir kolaylıktır. Aslında monokromatör kısaca, polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edebilmek için geliştirilen bir düzenektir (Kaya, 2014; Turan, 2016; Cantle, 1986, 30-33).

Dedektör

Dedektörler, monokromatörden gelen ışınları fotoçoğaltıcı tüplerle elektriksel sinyale dönüştürürler. Son yıllarda fotoçoğaltıcı tüpler, genellikle AAS’ de kullanılmaktadır. Bir fotoçoğaltıcı içeren sistem foto-emisyon katodu ve çoklu anodu vakumlar. Bir fotoçoğaltıcı tüpün içerisinde bulunan katotların spektral hassasiyeti kaplı olduğu malzeme ile doğrudan ilişkilidir. Katotlar alkali metallerin, kolaylıkla iyonize olabilmelerini sağlayacak antimon, bizmut ve/veya gümüş gibi malzemeler ile kaplıdır.

Bir dedektörün çalışma prensibi; katot üzerine düşen foton, kaplı olan materyali iyonize etmek için yeterli enerji elde etmek için elektron emisyonu yapar. Yüzeye düşen her foton bir elektron koparır ve yeterli sayıda kopan elektronlar anotta toplanır ve elektriksel sinyale dönüşür. Sezyum (Cs), antimon (Sb) kaplı katot tüpler, UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında; uzun dalga boylu görünür bölgelerde ise selenyum (Se) kaplı katot tüpleri kullanılmaktadır. Detektörden gelen sinyaller bilgisayar veya yazıcı ile derişim, absorbans değerleri okunur. Fotoçoğaltıcıdaki katot tüpten koparılan elektronların anotta toplanarak oluşturduğu sinyal Şekil 2.9’ da anlatılmıştır (Lajunen, 1992, s.43; Dalcı, 2014; Kalfa, 2009; Turan, 2016; Sert, 2011).



Şekil 2.9. Fotoçoğaltıcıda oluşan sinyal (Lajunen, 1992, s.43).

2.4.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler

AAS, bağıl bir metottur. Örnek çözeltilerin alınan sinyaller referans çözeltilerin oluşturduğu sinyaller ile karşılaştırılır. Eğer ki numune sinyalleri ile referans çözelti sinyalleri farklılık gösteriyorsa bu noktada girişim gözlemlenmektedir. Girişimler, sistematik hataların sonucunda oluşan sapmaların gösterdiği etkidir. Girişimler, kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimi olarak beş kategoride incelenmektedir.

Kimyasal girişimler

Bu girişim etkisi alevde ya da numune de ortaya çıkar ve en çok rastlanan etkilerden biridir. Kimyasal girişim, aslında alevdeki temel hal düzeyine geçmeye çalışan atomları baskılayarak engelleyen kimyasal bir reaksiyondur. Sonuç olarak kimyasal girişim adsorbanın karakterinin değiştiği atomlaştırmacıda meydana gelen kimyasal olayların sonucunda meydana gelir.

Kimyasal girişim etkisini önlemek için kullanılan yöntemlerden biri uygun bir kompleks oluşturularak hedef elementin salınmasını sağlayacak bir bileşik eklenmesidir. Örneğin katyon kompleksleştirmek için EDTA ile şelat oluşturulup girişim etkisi yapacak anyon ile bileşik oluşumu önlenir. Kısacası adsorbanı maskeleyen veya girişim yapabilecek türdeki reaktifler ile ihtiva ettirilerek girişim etkisi önlenebilir. Diğer pratik bir yöntem ise yüksek sıcaklık kullanılarak yani alev ya da grafit fırının sıcaklığı artırılarak kimyasal reaksiyonlar önlenabilir (Cantle, 1986, s.52-54; Lajunen, 1992, s.66; Turan, 2016; Sert, 2011).

Fiziksel girişimler

Fiziksel girişim, örnek çözeltinin fiziksel karakterizasyonunda gelişen farklılaşmanın yani ölçülen yüzey gerilimi, viskozite, buhar basıncı, sıcaklık gibi parametrelerin neden olduğu etkidir. Fiziksel girişimin farklı örnek çözeltilerin özelliklerine, nebülizasyona (gazın, ses dalgasıyla veya basınçlı hava ile sıvılaştırılması), çözücünün ve analitin buharlaşmasına etkisi vardır. AAS' de örnek çözeltiler, suyun saflığına ve fiziksel özelliklerine benzer şekilde seyreltilerek ya da standart çözelti, analite benzer matrikste oluşturularak tayin edilmelidir. Böylece fiziksel girişim etkisi engellenebilir. Örnek çözeltilerin fiziksel özelliklerinin değişimine neden olan etmenler arasında, organik halkalı yapıların, asidin, tuzun fazla miktarlarda bulunması vardır. Ayrıca AAS' de alevsiz atomlaştırmacı kullanılırsa fiziksel girişim gözlenmez (Lajunen, 1992, s.70; Sert, 2011; Turan, 2016; Dalcı, 2014).

Spektral girişimler

Spektral girişim etkisi AAS' de az rastlanan girişimdir. Eğer ki spektral girişim etkisi X elementi varken gözlemlenmişse şartlar değiştirilmediği takdirde X elementi içeren herhangi bir numune işleme sokulduğunda yinelenen bir etkidir. Girişim etkileri genellikle oyuk katot lambalarının iyileştirilmesiyle ortadan kaybolmaktadır. Oyuk katot lambalarının emisyon çizgileri oldukça küçük olduğu için çizgiler örtüşme yapabilir ve girişim etkisi azalır.

Örtüşmenin oluşabilmesi için emisyon çizgilerinin arasındaki farkın 0,1 Å' den daha kısa olmalıdır. Spektral girişim etkilerine neden olan olaylar; analit içindeki türlerin absorpsiyon çizgilerinin çakışması, gaz fazda bulunan moleküllerin numunenin ışığını absorplaması, analitin hacminde bulunan diğer türlerin ışık saçılmasına sebep olması, vb. gibi. Spektral girişimi ortadan kaldırmak için seçilen elemente uygun bir hattın tercih edilmesidir.

Zemin girişimleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde zemin girişimlerine neden olan durum basit yapılı radikallerin veya moleküllerin emilim yaparak asıl gerekli olan ışığın bir miktar kaybolmasına sebep olmasıdır ve buhar fazdaki küçük tanecikler ışığı saçarak zemin girişimine neden olmasıdır. Zemin girişiminin diğer ismi de zemin absorpsiyonu veya zemin engellemesidir. Işık saçılmasının şiddeti Rayleigh yasası ile hesaplanarak tespit edilebilir. Rayleigh yasası aşağıdaki eşitlik 2.7' de verilmiştir.

$$r=24 \pi^3 \frac{Nv^2}{\lambda^4} \quad (2.7)$$

Bu eşitlikteki değişkenler;

r: Saçılan ışığın şiddeti

N: Birim hacimdeki tanecik sayısı

v: Saçılmaya sebep olan taneciğin hacmi

λ : Dalga boyu

Rayleigh yasasına göre buhar fazdaki taneciğin saçılması ile kayba uğrayan ışığın şiddeti ile gerekli dalga boyu ters orantılıdır. Zemin girişiminin etkisinin bu yasa ile ne ölçüde olduğu tespit edilebilmektedir.

Zemin girişimine neden olabilecek yapılar; alkali ve toprak alkali metallerin halojen tuzları, metal oksitler, hidrojen molekülleri, çözünüp parçalanmış moleküllerin bir kısmı, -OH radikallerdir. Geniş bantlı moleküller emilime neden olduğu için absorbansta artış gözlenmektedir. Dolayısıyla tayinde istenmeyen sonuçlar elde edilmektedir. Zemin girişimini düzeltmek adına en çok aletli giderme metotları tercih edilir. Başlıca zemin girişimi düzeltme metotları; sürekli ışık kaynağı kullanımı, çift hat yöntemi, Smith-Hieftje metodu, Zeeman etkisidir (Lajunen, 1992, s.70.)

Sürekli ışık kaynağı kullanımı

Zemin girişimi etkisinde aletli düzeltme metotlarından biri sürekli ışık kaynağı kullanımı olmaktadır. Bu yöntemin çalışma prensibi, oyuk katot lambaya ek olarak döteryum, halojen lamba gibi geniş dalga boyuna sahip lambalar kullanılıp oyuk katot lambanın yetersiz kaldığı noktada bu uzun dalga boylu lambalar devreye girerek girişim oluşmanın önüne geçilmiş olunur. Zemin girişimine neden olan türler ya da tayin edilecek element tarafından oyuk katot lambasının ışığı emilir. Dolayısıyla girişim etkisi oluşur. Sistemde sürekli ışık kaynağı varken ölçüm yapıldığında sürekli ışık kaynağının ışığının tayin elementi tarafından emilimi, lambanın ışığının yanında ihmal edilebilecek düzeydedir. Böylece hangi türün girişime neden olduğu tespit edilir ve uygun aletli ölçümlerle iki sinyal arasındaki fark tespit edilip gerçek absorbens değerine ulaşılmış olmaktadır (Alkış, 2011).

Çift hat yöntemi

Zemin girişimi düzeltme metotlarından biri çift hat yöntemidir. Bu yöntem üç basamaktan oluşur. Öncelikle tayin elementinin ışığı absorpladığı dalga boyunda ilk ölçüm yapılır. Ölçüm sonucu tayin elementinin absorbensı ve girişime neden olan türlerin absorbens değerlerinin toplamıdır. Sonrasında ise tayin elementine absorpsiyon yapamadığı bir dalga boyu seçilir. Yalnız seçilen dalga boyu absorpsiyon yapabildiği en büyük dalga boyuna yakın bir dalga boyu olmalıdır. Seçilen dalga boyuna uygun elementin oyuk katot lambası ya da asal gaz kullanılarak ölçüm yapılmalıdır. Çıkan sonuç zemin girişimi yapabilecek türlerin absorbens değerleridir. En son elde edilen sonuçların farkı tayin elementinin gerçek absorbens değerinin vermektedir (Alkış, 2011; Skoog, vd., 2001).

Smith-Hieftje metodu

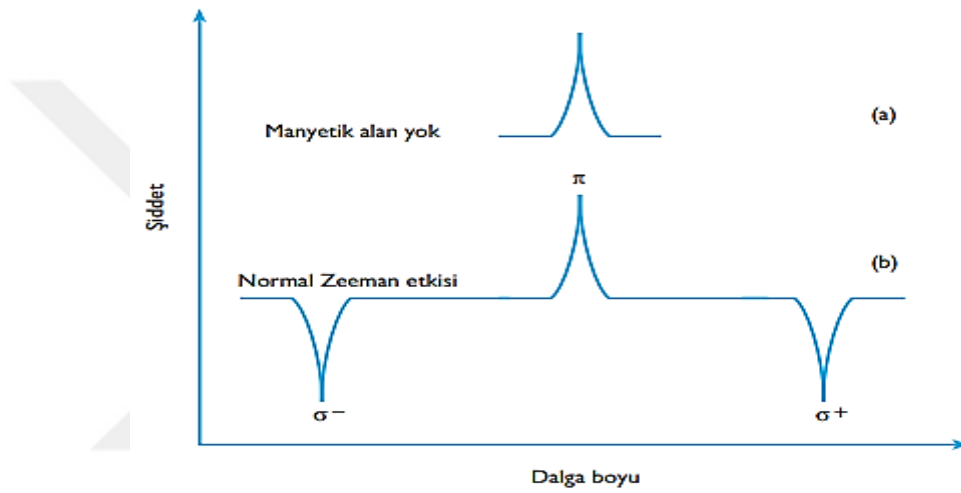
Zemin girişimi düzeltme metotlarından biri olan Smith-Hieftje metodunun çalışma prensibi; OKL' ya yüksek elektrik akımı verildiğinde ortamda gaz haldeki uyarılmış atomlar artacaktır.

Bu uyarılmış atomlar OKL' nin ışığını absorplayacaktır. Ayrıca yüksek akım ortamdaki sıcaklığın artmasına sebep olmaktadır. Sıcaklık arttığında ise OKL' nin ham maddesi olan metal temel hal düzeydeki atomlarına ayrışacaktır. Bu ayrışan atomlar da katottan çıkan ışığı absorplayacaktır. Böylece zemin girişimine neden olacaktır. OKL' ya düşük elektrik akımı verildiğinde tayin elementi, girişime neden olan türler tarafından emilecektir. OKL' ya kısa süreliğine yüksek akım verildiğinde ise tayin elementinin emilim yapabileceği dalga boyu azaldığından dolayı zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanacaktır. Bu iki

absorbans değerlerinin farkı tayin elementinin gerçek absorbans değerini verecektir (Özcan, 2010, s.150-152).

Zeeman etkisi

Zeeman etkisi, gaz fazdaki bir atomun çok kuvvetli bir manyetik alanda tutulmasıyla π enerji düzeyinde olan atomun bu sayede 0,01 nm uzaklıktaki σ enerji düzeylerine bölünerek yarıklar açılması olarak adlandırılır. Aşağıdaki şekilde Zeeman etkisinin Şekil 2.10' da verilmiştir.



Şekil 2.10. Zeeman etkisi, (a) Manyetik alanın ve Zeeman etkisinin olmadığı pikin görüntüsü, (b) Yüksek manyetik alanın varlığında oluşan Zeeman etkisi ve yarılan pikin görüntüsü (Özcan, 2010, s.150-152).

Yukarıdaki şemada görüldüğü üzere yüksek manyetik alandan oluşan Zeeman etkisinde yarılan π - pikinin aslında σ - piklerinin toplamına eşit olduğu bilinmelidir. π - piki manyetik alana paralel şekilde polarize ışığı absorblarken, σ - pikleri ise manyetik alana 90° dik açı ile polarizasyon yapmaktadır. Zeeman etkisinin zemin girişiminde kullanım yöntemi, π ve σ piklerinin polarizasyon yapma açılarının farklı olmasından faydalanır ve bu yöntem ya ışık kaynağına uygulanır ya da atomlaştırıcıya uygulanır (Özcan, 2010, s.150-152).

İyonlaşma girişimler

İyonlaşma girişiminde, alevli atomlaştırıcıdan ayrılan atomların yüksek sıcaklıkta Boltzmann denklemine göre uyarılmış atomların sayısı artar. Bu artış absorpsiyonun ve

emisyona azalmasına ve iyonlaşma yüzdesinin konsantrasyonunu etkilediği için lineerliğin bozulmasına neden olur. Düşük absorpsiyonun nedeni iyonların spektral hattının atomların spektral hattın düşük dalga boyuna sahip olması. Bu girişimi önleyebilmek adına alkali ve toprak alkali metallerin tayini yapılırken alevli atomlaştırıcıda düşük sıcaklık kullanılmaktadır. Çünkü bu metaller düşük iyonlaşma enerjisine sahiptirler. Bu tür metalleri AAS’ de tayin yaparken alev türünü sık kullanılan hava/asetilen karışımını seçmek yerine daha soğuk alev oluşturan hidrojen/hava ya da propan/hava karışımı alev kullanmak girişim oluşmasının önüne geçmektedir. Girişimi önlemek adına diğer kullanılan yöntem ise örnek ve referans çözelti içine düşük iyonlaşma enerjisine sahip bir alkali ya da toprak alkali metal grubu (örneğin lityum, potasyum, sodyum gibi) eklenmektedir.



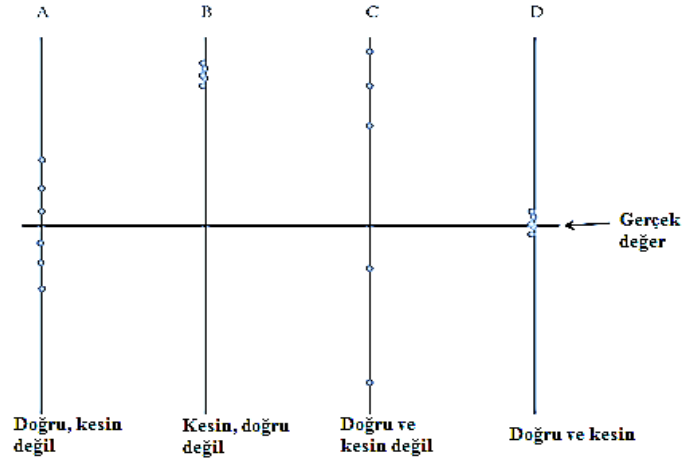
Eklenen düşük iyonlaşma enerjili metalin iyonlaşma dengesinde oluşan elektronlardan dolayı denge sola eğilim gösterir böylece tayini yapılacak metalin iyonlaşmasından kaynaklı oluşabilecek iyonlaşma girişimi önlenmiş olur (Özcan, 2010, s.148; Skoog, vd., 2001; Turan, 2016).

2.5. Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Bazı Analitik Kavramlar

2.5.1. Kesinlik

Kesinlik, uygulanan şartların aynı olduğu deneylerin, tayinlerin tekrarlanabilirliğini gösterir. Yapılan işlemler, tekrar tekrar aynı şekilde uygulandığında elde edilen ölçümlerin, tekrarlanan işlemlerin sayısı çerçevesinde olmak koşulu ile meydana gelebilecek ufak sapmalar olsa dahi ortaya çıkan verilerin kesinliğini gösterir veya veriler çerçevesinde hassasiyetin yüksek olduğu kanıtlanır.

Ancak elde edilen verilerin ortalaması gerçek değerleri verebilir ya da olmayabilir. Yani kesinlik içeren bir değer doğru kabul edilmeyebilir. Kesinlik, sadece verinin doğru değere ne kadar yakın olduğunu göstermektedir. Kesinlik standart sapma veya bağıl standart sapma ile ilişkilendirilmektedir. Doğruluk ve kesinlik arasındaki ilişki Şekil 2.11’ de anlatılmıştır (Kenkel, 2013, s. 13-14).



Şekil 2.11. Kesinlik ve doğruluk arasındaki farkın gösterimi (Kenkel, 2013, s.13-14).

2.5.2. Doğruluk ve duyarlık

Duyarlık, ölçüm yapan bir cihaz, bilinen bir hassasiyetle numunenin sağladığı değere uygun ve kabul gören bir değer veriyorsa o cihazın kalibrasyonun tam olduğu söylenebilir. Örneğin bir pH metrenin bilinen pH değerlerini ölçüp ölçmediği kontrol edilmektedir. Eğer ki cihaz bilinen pH değerlerini uygun koşullarda (sıcaklık gibi) sağlayabiliyorsa pH metre kalibre edilmiştir. Yine kalibrasyon hakkında diğer bir örnek spektrofotometredir. Kalibrasyonunun tam olduğunu anlamak için konsantrasyonu bilinen numune için absorbans değerleri ölçülüp ve karşılaştırma yapılarak kalibrasyonunun doğruluğu tespit edilmektedir. Kısacası duyarlık, aynı şartlarda ölçüm yapılan değerlerin birbiri ile uyumu incelenir.

Doğruluk, yapılan işlemlerden elde edilen değerlerin doğru kabul edilen değere yakınlığıyla ilişkilidir. Bu da hatayı meydana getirir. Hata, bağıl hata ve mutlak hata olmak üzere iki şekilde incelenir.

Mutlak hata, elde edilen değerle doğru değer arasındaki farka eşitken, bağıl hata ise mutlak hatanın doğru değerle oranının 100 katına eşittir. Yapılan analitik işlemlerde hatanın olması nedeniyle gerçek değeri elde etmek oldukça zordur. Ancak işlemleri aynı şartlarda ve sık sık tekrarlanarak doğru değere en yakın olan elde edilebilir. Bu çalışma gibi tercih edilen materyallerin doğruluğunu tespit etmek adına standart referans maddeleri gibi gerçekliği ispat edilmiş bağımsız maddeler kullanılmaktadır (Kenkel, 2013, s. 13-14; Turan, 2016; Demirci ve Özkan, 1998, s.324-325).

2.5.3. Gözlenebilme sınırı (LOD)

Gözlenebilme sınırı, güvenli ve uygun bir yöntemle elde edilen örneğin tayininde tespit edilen bileşenin minimum miktarı ya da en düşük konsantrasyonudur. Aslında tayini yapılacak olan element, bileşen, vb. olmadan kör numunenin absorbans değeri ile elementi ya da bileşeni içeren bir örneğin absorbans değerlerinin kıyasından elde edilen en küçük konsantrasyondur. IUPAC' a göre tanımlaması ise, örnekteki analit miktarının ya da konsantrasyonunun güvenilir şekilde ayırt etme ile sıfırdan farklı en düşük konsantrasyondur (Shrivastava ve Gupta, 2011, Little, 2015; Turan, 2016).

$$LOD=3\sigma/Eğim \quad (2.9)$$

σ = Düşük konsantrasyonlarda sinyalin standart sapması

Eğim = Kalibrasyon eğrisinin eğimi.

$$LOD=kxS_b/m \quad (2.10)$$

S_b : Kör numunenin standart sapması

k: yüksek güvenirlilik sınırındaki sinyanllerin oluştuğu en düşük derişim

m: kalibrasyon duyarlığı

k değeri, güven seviyesi %92,1 ise 2; güven seviyesi %98,3 ise 3 olarak seçilir (Shrivastava ve Gupta, 2011, Little, 2015; Turan, 2016).

2.5.4. Tayin sınırı (LOQ)

Tayin sınırı, numunede uygun hassasiyet ve doğrulukla kantitatif şekilde elde edilebilen en küçük tayin miktarıdır. Kısacası tercih edilen yöntemin kullanılabilirliğiyle ilgilidir.

Bu kantitatif limit safsızlıkların, bozunan ürünlerin saptanabilmesi için ve numune içerisinde bulunan düşük konsantrasyonlu bileşiklerin belirlenebilmesi için kullanılmaktadır. LOQ, LOD' ın 3-10 katı alındığında bulunabilir. LOD konsantrasyonuna eşit veya üstünde en düşük konsantrasyonlu numuneler için, önceden tespit edilmiş hedeflenen sinyal üretebilmek için analitik konsantrasyonun yeterli miktarda olması gerekir. Tayin sınırı hesabında IUPAC için varsayılan k değeri 10 olarak alınır. Ayrıca konsantrasyonların standart sapması düşük bir değerde sabitse %10' luk bir standart sapmaya (RSD) karşılık gelir (Armbruster ve Pry, 2008; ICH Topic Q 2, 1995; Barwick vd. 2014; Little, 2015; Turan, 2016).

2.5.5. Doğrusal çalışma aralığı

Doğrusallık, belirli aralık dahilinde analitin konsantrasyonu sonuçları ile referans çözeltinin sonuçlarının doğru orantılı olmasıdır. Doğrusal çalışma aralığı ise, analitin uygun hassasiyet ve doğrusallığını ispat etmiş numunenin düşük ve yüksek konsantrasyonları farkıdır. Uygun metot dahilinde her numune için doğrusal çalışma aralığı oluşturulmalıdır. Çünkü oluşabilecek girişimlerin doğrusallığı bozması ve yüksek geri kazanımın numune içeriğine göre değişmesine sebep olabilir. Metodun çalışma aralığını dört parametre ile değerlendirmek mümkündür. Bunlar;

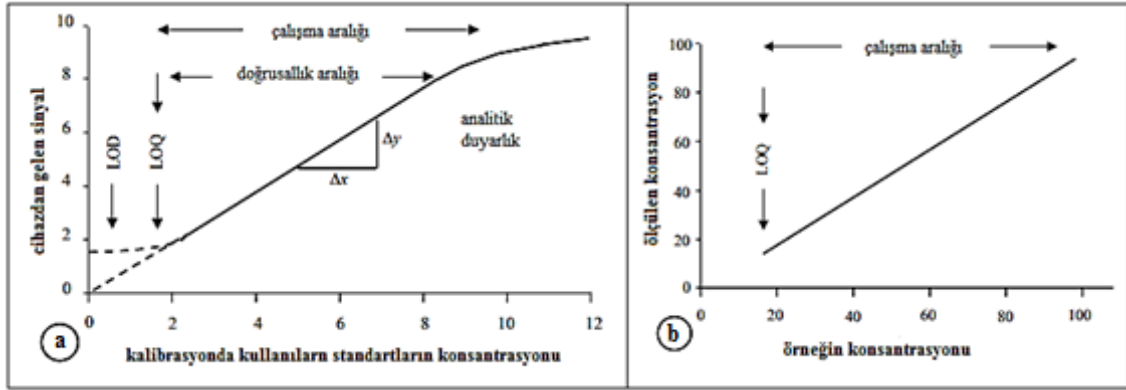
- 1) Karşılaştırmak için referans çözeltilerin ve örnek çözeltilerin konsantrasyonları olmalıdır.
- 2) Metot dahilinde kullanılan numunelerden tüm tayin boyunca ölçüm alınarak ilderlenmelidir.
- 3) Farklı örneklerin konsantrasyonları metot dahilindeki konsantrasyonları kapsar nitelikte olmalıdır.
- 4) Tayini yapan cihazın prosedüre uygun kalibre edilmiş olması gerekmektedir.

Alınan her ölçüm yazılı prosedüre uygun hesaplanarak işleme alınmalıdır (Barwick vd. 2014; ICH Topic Q 2, 1995).

2.5.6. Güven sınırı

Belli bir tahmin aralığı ile ilişkili, gerçek değer aralığının deneysel değer aralığına uygun olan aralıktır. Bu aralığın sınırlarını belirleyen noktalar ise güven sınırıdır. Gerçek değerlerin ortalamasının belirli bir aralıkta olduğu ihtimale güven seviyesi denir. Genellikle bu değer yüzde olarak hesaplanarak işleme alınır (Skoog vd., 2007).

Standart çözeltileri ile numunenin AAS cihazında verdiği sinyallerin eğrisi Şekil 2.12’ de gösterildiği şekildedir.



Şekil 2.12. a) Standartların enstrümental yolla elde edilmiş konsantrasyon eğrisi. b) Örneğin, enstrümental yolla elde edilen absorpsiyon değerlerinin, standartların oluşturduğu eğriye karşı prosedüre uygun olarak hesaplanarak çizilmiş konsantrasyon eğrisi (Barwick vd. 2014).

2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Kantitatif Tayin

AAS' de kullanılan bu yöntem 1950' li yıllarda kullanılmaya başlanan bir yöntemdir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile kantitatif tayin genellikle metallerin tayininde kullanılmaktadır. Metalin örnek içerisindeki miktarı tespit edilmektedir.

Kantitatif tayin (nicel tayin), çözeltiden geçen ışığın miktarı ve ışığın çözelti içinde kat ettiği yol, çözelti konsantrasyonu ile ters orantılı olup absorplanan ışık miktarı ile doğru orantılıdır. Yani ışığın emilen konsantrasyonu ile ışığın çözelti içerisinde aldığı yoldan hesaplanarak nicel bir tayin gerçekleştirilir. Yalnız tayin direkt olarak sonuçlandırılmaz. Çözelti her zaman homojen olmayabilir. Dolayısıyla heterojen bir çözelti içinde absorplanan ışığın konsantrasyonu ve aldığı yol farklıdır. Böyle durumda bu tür etkileri iyileştirmek adına bazı yöntemlere gerek duyulur. Bunlar; standart ekleme metodu ve kalibrasyon metodu olarak gruplandırılmaktadır (Millî Eğitim Bakanlığı [MEB], 2012; Turan, 2016).

2.6.1. Standart ekleme metodu

Standart ekleme metodu, kantitatif tayin yaparken örneğin konsantrasyonu bilinmediği, değişken olduğu durumlarda, olabilecek girişimleri engellemek adına kullanılmaktadır. Öncelikle tayin edilecek metalin bulunduğu numuneden uygun hacimlerde alınarak üzerine standart çözeltiden eklenir. Standart çözeltilerin derişimi ve analitten alınan örnek hacimleri uygun şekilde artmalıdır. Hazırlanmış olan çözeltilerin cihazda son derişim-absorpsiyon değerleri ölçülerek x-y eksenine kalibrasyon eğrisi çizilir. Çizilen kalibrasyon eğrisinin x eksenine

uzatılarak y eksen üzerindeki kesişen noktadan tayin yapılacak elementin çözelti içindeki derişimi tespit edilmiş olur (Turan, 2016; Millî Eğitim Bakanlığı [MEB], 2012).

2.6.2. Kalibrasyon eğrisi metodu

Diğer bir kantitatif tayin yöntemi kalibrasyon eğrisi yöntemidir. Bu yöntem konsantrasyonu bilinen ve analit derişimini kapsayan en az üç değişik konsantrasyonda standart çözeltilerin hazırlanıp cihazda ölçümleri alınarak konsantrasyon- absorbands kalibrasyon eğrisi çizilir. Eğrinin doğrusal olduğu bölge çalışma aralığı olarak adlandırılır. Daha sonra tayin edilecek metalin bulunduğu örnek çözelti cihazda okutulur ve okunan değer çizilen kalibrasyon eğrisinden karşılaştırılarak örnek içindeki analitin konsantrasyonu tespit edilmiş olur (Turan, 2016; Millî Eğitim Bakanlığı [MEB], 2012).

2.7. Kobalt (Co)

2.7.1. Kobaltın tarihçesi

Kobalt, M.Ö. 2000' li yıllarda Mısır ve İran halkı tarafından süs eşyaları ve mücevherleri mavi renklendirme katkısı olarak kullanılırken günümüzde ise Danimarka halkının porselenlerin mavi sır olarak kullanılan önemli bir maddedir. 16. Yüzyıl ünlü ressamı Leonardo Da Vinci kobaltın parlak mavi rengini yağlı boya resimlerinde kullanmıştır. Daha sonralarda 18. Yüzyılda George Brandt izole edilmiş ilk kobaltı ve T.O. Bergman ise kobalt elementini tanımlamışlardır. Kobalt, 20. Yüzyılın başlarında endüstriyel anlamda kullanılmaya başlanmıştır. İlk endüstriyel alanda üretilen kobalt içerikli ürün tungsten ile karbür bileşiminden “sert metal” kavramıyla matkap ve kesici aletler üretilerek halka sunulmuştur. Yine 20. Yüzyıl içerisinde kobalt metalinden manyetik alaşımlar ilk defa üretilmeye başlandı. Yüzyılın elementi, İkinci Dünya Savaşında teknik anlamda sıkça kullanılmaya başlanmıştır. 20. Yüzyılın sonlarında ise kobaltın mıknatısların geliştirilmesi ve elektronik ürünlerin minyatürleştirilmesine katkı sağlanmıştır (Barceloux ve Barceloux, 1999).

2.7.2. Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kobalt, periyodik tablonun 8B grubunda yer alan geçiş metalidir. Atom numarası 27, kütle numarası 58,93 g/mol, yoğunluğu 8,90 g/cm³, sıvı fazdaki yoğunluğu 8,01 g/cm³, molar hacmi 6,67 mL/mol, sertlik derecesi 5,0 Mohs, 0, +2, +3 yükseltgenme basamaklarına sahip bir elementtir. Kobaltın elektron dizilimi [Ar]3d⁷4s² şeklindedir. Kobalt, ⁵⁷Co, ⁵⁹Co, ⁶⁰Co' da dahil 26 tane izotopa sahiptir. Yalnız bir tanesi kararlı haldedir. İzotoplar kimyasal olarak aynı şekilde

hareket eder. Yani çevresel etkisi ve insan sağlığı üzerinde aynı etkiye sahiptir. Yalnız izotopların kütle sayıları, radyoaktif izotopların yarı ömrü, yaydıkları radyasyonlar farklıdır. Kobalt, yer kabuğunda eser miktarda bulunmakta olup demir, nikel, bakır, çinko, mangan gibi minerallerin yan ürünü olarak elde edilmektedir.

Kobalt, kırmızımsı tonu olan, yüksek parlaklık kazanabilen grimsi beyaz, kristalimsi ya da granül, yumuşak, kırılğan, manyetik yapıda nispeten nadir doğal oluşumlu bir metaldir. Eser miktarlarda da kayaçlarda, toprakta, suda, bitkilerde hayvanlarda meteorlarda bulunmaktadır. Su içerisinde erimiş ya da iyonik halde bulunmaktadır. Kobalt genellikle arsenik (As), kükürt (S), oksijen (O) gibi elementlerle bileşik halde bulunur. Hassas yapıda olan bu metal nispeten demir kadar yüksek olmasa da yüksek bir ergime sıcaklığına sahiptir. Ergime sonrası kobaltın özgül ağırlığı $7-8 \text{ g/cm}^3$ tür. Kobalt, en az demir kadar yüksek mukavemete sahip bir metaldir. Periyodik tabloda sağında ve solunda bulunan demir ve nikel elementlerine benzer özellikler taşımaktadır. Kobalt normal şartlar altında, kuru veya nemli ortamlarda oksitlenmez. Kobalt atmosfer oksijeni içerisindeyken kararlı bir yapıya sahiptir. Ancak kobalt 900°C ' un altında bir ortamda oksitlenirken 900°C ' un üzerinde bir ortamda bulunması halinde kobalt(II)oksit [CoO] üretmektedir. Kobalta ısı verildiğinde karbon (C), fosfor (P) ve kükürt (S) ile bileşikler oluştururken hidrojen (H) ve azotla (N) bileşmez. Kobalt, demirin mıknatıslanma özelliğini arttırabilen tek metaldir. Bu yüzden mıknatısların en önemli parçasıdır (Greewood, 1875; Barceloux ve Barceloux, 1999; ATSDR, 2004; Turan, 2016; www.metanikel.com.tr, 2017).

2.7.3. Kobaltın biyolojik özellikleri

Kobalt, canlı mikroorganizması için önemli bir elementtir. Özellikle insan için vücutta B_{12} vitamininin üretiminde büyük rol oynar. Kobalt, metiyoninin, süksinik asit ürünü olan metilmalonik asit, pürin ve folat metabolik ürün sentezinde görev alan B_{12} vitamininin sentezini sağlar. B_{12} vitamini, karaciğer, saç ve deri sağlığı için, kırmızı kan hücresinin oluşumunu sağlayıp oksijen taşınmasına neden olduğu için eksikliği sonucunda anemi hastalığı başlar. 1940' lı yıllarda, anemi hastalığının tedavisinde kullanılır, tiroid bezi için iyot emilimini engellemesiyle alakalıyken, DNA oluşumunda da ana bileşenlerden biridir. Aşırı alımlarda da guatr hastalığına ve tiroid bezlerinin yavaş çalışmasına sebep olmaktadır. Kobalt gibi sert metal tozlarının vücuda fazla alınması durumunda akciğerdeki alveollere dolarak iltihaplanmaya sebep olmaktadır. Bu tür hastalıklara sebep oluşu İkinci Dünya Savaşı' nda Almanya' da keşif edilmiştir. 1960' lı yıllarda ise elmas madenlerinde kobalt tozuna direkt maruz kalan maden işçilerinde sert metal pnömokonyozu teşhisi konmuştur. 1966' da Quebec' de çok fazla bira içen

insanlarda yüksek hemoglobin ve kalp yetmezliği gözlemlenmiştir. Bu tür teşhislerin laboratuvar incelemelerine bakıldığında şüpheli kofaktörler, vücuda yetersiz gelen protein, vitamin, çinko gibi minerallerin kobaltın vücut açısından etkilerini kısaca göstermektedir (Barceloux ve Barceloux, 1999).

2.7.4. Kobaltın ekolojik etkisi

Kobalt, doğal oluşan bir elementtir. Ekolojiye girişi insani faaliyetlerden, doğal kaynaklardan sağlanır. Toprak, su, bitki, kayaç, hava gibi faktörlerde oluşup ekolojiye girmektedir. Orman yangınlarında, püsküren dağın lavından, rüzgârda uçuşan toz taneciklerinden ekolojik dengede artış sağlayabilmektedir. Yağmur suyunda da eser miktarda kobalt minerali bulunduğundan dolayı su kaynaklarına, toprağa karışabilmektedir. Madenlerin cevher yataklarında, fosfat kayaçlarında, maden eritme tesislerinin topraklarında, hava-kara trafiği oldukça yoğun olan şehirlerin havasında, kirlilik oranı yüksek topraklarda, kobalt cevheri işleyen tesislerde, kömürlü elektrik santrallerinin olduğu bölgede, kobalt içerikli alaşım ve kimyasalların üretilmesi, kullanılması, atık olarak bırakılması oldukça yüksek derecede kobalt metali oluşup ekolojik kirliliğe neden olmaktadır. Kobalt metalinin radyoaktif izotopları ekolojiye salındığında nükleer patlamalara yol açabilmektedir. Nükleer patlamalar hem doğaya hem de insanlığa ucu bucağı görünmeyen sorunlara yol açmaktadır. Bu tür radyoaktif izotopları çevrede korumadan yok etmek mümkün değildir. Bunları nükleer enerji depolama santrallerinde atık olarak depolayıp şeklinin değiştirilmesi, parçalara ayrılması gibi uygun yöntemlerle ekolojiye zarar vermeden ortadan kaldırılması gerekmektedir. Havaya salınan kobalt küçük parçalar halinde havada günlerce asılı kalabilir. Yağmur yağdığında ise havayı temizleyerek toprağa düşmesini sağlar. Toprağa düşen kobalt minerali toprakta başka minerallere bağlanarak şekil değiştirmektedir. Toprakta eğer fazla birikim gözlenirse o zaman kirliliğe yol açar ve asidik ortamda artarak topraktaki bitkilere eser miktarda dahi olsa nüfuz etmektedir. Bitkileri yiyen insanlar ve hayvanlar bu kobalt mineralinden fazla etkilenmeyebilir. Çünkü kobaltın yeterli dozu canlı doğası için önemli bir etmendir (ATSDR, 2004).

2.7.5. Kobaltın kullanım alanları

Kobalt, genellikle güçlü alaşımların reçetesinde bulunan bir metaldir. Kobalt içeren süper alaşımlar, yüksek sıcaklığa ve oksidasyona karşı dayanıklılık sağlar. Alüminyum (Al), krom (Cr), nikel (Ni), tantal (Ta), titanyum (Ti), tungsten/volfram (W), zirkonyum (Zr) ve kobalt (Co) içeren bir alaşım süper alaşımdır. Süper alaşımların en önemli özelliklerinden biri

yüksek sıcaklığa dayanımından dolayı sünmeyen alaşımdır. Bu alaşımı özellikle jet motorların parçalarında, manyetik yapıda ürün geliştirmek için kullanılmaktadır. Manyetik alaşımların içeriğinde Al, bakır (Cu), Ni, Ti bulunmaktadır. Sağlık sektöründe kullanılan protez alaşımlarda krom (Cr), Ni, molibden (Mo) ve Co metalleri bulunmaktadır. Bu biyolojik alaşımlara vitalyum alaşımlar denilmektedir. Endüstriyel uygulamalarda kesme ve taşlama yapan takımların alaşımlarında kobalt bulunmaktadır. Elektro birikimli alaşımlarda demir (Fe), Ni, platin (Pt), fosfor (P), Co bulunmaktadır. Bu tür alaşımlar bilgisayar parçaları, kayıt sistemlerinde kısacası manyetik alanlı uygulamalarda kullanılmaktadır. Biyolojik alaşımların diğer uygulaması implantlardır. İmplantların alaşımlarında da kobalt uygulanmaktadır. İmplantların yapısında kobalt tuzları içermektedir. Dişin yüzeyindeki implant aşınma gerekçesiyle vücuda karışsa bile toksisiteye sebep olabilecek herhangi bir bilimsel bulgu yoktur. Kobalt ayrıca gıda endüstrisinde yağların rafine sistemlerinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu katalizörler, kobalt molibdat oksit, kobalt sülfürler veya kobalt karbonil gibi bileşimleridir. Hayvanların kobalt mineralini vücutlarına alabilmeleri için yemlerine az miktarda kobalt metalinden eklenmektedir.

Güçlü çelik alaşımların, elektro birikimli alaşımlar, sert yapılı alaşımların, özel yapım alaşımların nimeti kobaltın alaşım içerisinde doğrudan varlığından kaynaklı değildir. Kobaltın alaşım içerisindeki görevi, karbürü bileşiminden dolayı metaller arasında güçlü bir köprü oluşturmaktır. Kobaltın alaşım içerisinde bulunma miktarı alaşımın kullanım alanını ve alaşımın cinsini oldukça etkiler. Örneğin; süper alaşımda %41, manyetik alaşımda %11, boya içinde kurutma sağlayana alaşımda %13 (kobalt naftenat), aşınma dayanıklı alaşımda %8, çelik, emaye, porselen ürünlerin alaşımında %5, pigmentasyonunda %4, ısıya dayanımlı çeliklerin alaşımında %25-65, vitalyum alaşımlarda %65, kesme ve taşlama takımlarının alaşımlarında %6-30 arasında kobalt bulunmaktadır. Elmas gibi değerli madenlerin parlatılmasını sağlayan aparatların yapısında %98 Fe ve mikro boyuttaki kobalt tozu yapııştırılmıştır.

Kısacası kobaltın yaygın kullanım alanları; paslanmaz çelik alaşımında, petrol ve türevleri, seramik ve cam üretiminde, boyalara mavi ve gül rengi pigmentasyonunda, boya kurutucu, yüksek kapasiteye sahip lityum pillerinin yapımında, elektro birikimli materyallerin üretiminde, jet motoru aksamı alaşımında, miknatıs ve veri kaydetme materyallerinde, cam-metal yapıştırma işlemlerinde, biyolojik materyal alaşımlarında, vb. pek çok endüstriyel uygulamalarda rahatlıkla kullanılmaktadır (Barceloux ve Barceloux, 1999; www.metanikel.com.tr, 2017).

2.7.6. Kobaltın toksisitesi

Toksisitenin temelini 16. Yüzyılda İsviçreli doktor ve kimyager Paracelsus bir sözüyle atmıştır. Vural (2005, s. 6) bu konuda şunu belirtmektedir.

“Her madde zehirdir, zehir olmayan madde yoktur; ilacı zehirden ayıran şey dozudur”.

Yine İngiliz bir toksikoloji uzmanı Alfred Swaine Taylor 19. Yüzyılda toksisitenin önemini vurgulamıştır (www.kliniktoksikolojidernegi.org).

“Küçük dozda bir zehir ilaçtır; yüksek dozda bir ilaç zehirdir”.

Kobalt, canlılar için önemli bir mineral olmasına karşın fazla tüketildiğinde zehirli etkiye sahip olabilecek bir elementtir. Bir insanın bir günde tüketmesi gereken kobalt miktarı 5µg olmalıdır. Fazlası toksisiteye sebep olmaktadır. Bilimsel bulgular gösteriyor ki kobalt tozu içeren çalışma ortamlarındaki insanların akciğer kanseri taşıma riski oldukça fazladır. Amerika Birleşik Devletleri Ulusal Toksikoloji Programının sunduğu rapora göre akciğer tümörüne sahip hayvanların laboratuvar değerlerine bakıldığında büyük birçoğundan kobalt sülfid bulgusuna rastlanmıştır. Kobalt, DNA’ nın oluşumunda etkili bir mineral olmasına rağmen fazlası ise DNA bazlarının (adenin-guanin-sitozin-timin) fazlasıyla uyarılmasına sebep olmaktadır. Kobalt, nöron hücrelerinin mitokondrilerinde hasara yol açmaktadır. Kobaltın vücuda emilimi akciğerlerden sağlanmaktadır. Normalde kişiye 1-1,2 µg miktarlarında kobalt minerali verilirse bu mineralin %5-20 si arasında emilim gerçekleşir. Eğer kişide demir anemisi var ise kobalt(II)klorür’ ün emilim konsantrasyonu %42 civarına yükselmektedir. Kobaltın vücuda dağılımı ise karaciğer aracılığı ile gerçekleşmektedir. Yaşla orantılı bir kobalt birikmesi yoktur. Zaten vücuda giren kobaltın %80-90 civarında oranı birkaç günlük yarılanma ile vücuttan atılır geriye kalan kısım ise birkaç yıllık yarılanma ile vücut tarafından atılır (Barceloux ve Barceloux, 1999; Boğa, vd., 2007).

2.8. Nanoteknoloji ve Karbon Nanotüp

2.8.1. Nanoteknoloji

Son yıllarda bilimin gelişmesiyle birlikte insanların sağlık, teknoloji, endüstri gibi dallarda ihtiyaçlarının artması kaçınılmaz bir gerçek olmuştur. Bundan dolayı ünlü fizikçi Richard Feynman 1959 yıllarında bir konferansı sırasında bir sözüyle mikron teknolojiden daha küçük boyutta bir teknolojinin kısacası nanoteknolojinin var olacağını şu sözlerle anlatmıştır. Akdoğan ve Küçükıldırım, (2006, s.114-117) şu şekilde yayınında bahsetmiştir.

“Aşağıda oldukça geniş bir alan var.”

Nanoteknoloji, nanometre birimiyle biçimlenmiştir. Nanometre metrenin milyarda birine yani $1 \text{ nm } 10^{-9} \text{ m}$ ’ ye tekabül etmektedir. Nanoteknolojinin gelişmesine öncülük eden konu, ileri performanslı ürünler ortaya çıkarmak istenmesine dayanmaktadır. 1974 yıllarında Japon araştırmacı Norio Taniguchi yarı iletken malzemelerin güçlenmesini nano boyutta çalışmalar yaparak sağlamıştır. Nanoteknolojinin malzemeleri iyileştirip geliştirmesi atomik seviyede gerçekleşmektedir. Bu sayede malzemelerin, nano boyutta görüntüleme, tayin edebilme, işleyebilme ve çalışma kapsamında istenilen şekilde özelleştirilerek geliştirilmesi sağlanmıştır. Birçok bilim insanı nano boyutta çalışmalar yaparak bu yenilmez teknolojinin gelişmesine ön ayak olmuştur. Kuantum boyut etkisi teoremi baz alınarak geliştirilen bu teknoloji malzemelerin atomik boyutta farklı özellikler kazandığını göstermiştir. Disiplinler arası çalışmalar yapılan bu teknoloji günümüzde nano boyutta yeni malzemeler çıkarılıp geliştirilerek nanoteknolojinin önlenemez yükselişini de beraberinde getirmiştir.

Birçok bilişim firması nanoteknolojinin çalışma prensibine dayalı cihazlar tasarlayıp geliştirmeye başlamıştır. Bu dahiyane projenin başında IBM (International Business Machines) bulunmaktadır. 1981 yılında Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)’ nu tasarlayıp geliştirerek nanoteknolojik cihazların üretimine öncülük yapmıştır. Ardından malzemenin tane-boyut-şekil özelliklerinin aydınlatılması için geliştirilen cihaz Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM), yüzey alanı-çapı-hacim dağılımı için geliştirilen Brunauer-Emmet ve Teller (BET) metodu, malzemenin kristal yapısını inceleyen cihaz X ışınları kırınım metodu (XRD), malzemenin kimyasal saflığını aydınlatan cihazlar ise X ışınları Floresans Spektroskopisi (XRF), Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), İndüktif Eşleştirilmiş Kapiler Plazma Spektrometrisi (ICP-OES) olarak gelişim sağlamıştır (www.enteknomaterials.com, 2017; Akdoğan ve Küçükyıldırım, 2006: s.114-117; Küçükyıldırım ve Akdoğan, 2012: s. 34-44).

2.8.2. Karbon nanotüp ve özellikleri

Nanoteknoloji ışığında geliştirilmiş en özel malzemelerden bir diğeri nanotüplerdir. Nanotüpler, 1-100 nm arası boyutlarda değişiklik gösteren ileri özellikli malzemelerdir. Özellikle grafit, karbon fiber, elmas, fulleren, grafen ve karbon nanotüp gibi formlarda bulunmaktadır. Karbonun birçok şekilde bağ kurabilme yeteneği sayesinde farklı yapıda malzemeler oluşmasını sağlamıştır (Akdoğan ve Küçükyıldırım, 2006: s.114-117; Yetim, 2011; Küçükyıldırım ve Akdoğan, 2012: s. 34-44; www.enteknomaterials.com, 2017).

Richard Smalley adında bilim insanının 1985 yılında çalışmalara başladığı karbon nanotüpler (KNT), karbonların 60' lı veya 70' li gruplar şeklinde birleştirilerek oluşturulmuş ve kobalt, nikel gibi metaller eklendiğinde şekil değiştirip kimyasal yapısının kararlı hale geldiği, kalınlığının ise 1nm olduğu özel malzemelerdir. Yalnız 1991 yılında Japon araştırma firması NEC' nin bünyesinde çalışmalar yapan Sumio Iijima adında bilim insanının araştırmaları sonrasında kesin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Iijima, çok duvarlı karbon nanotüplerin (ÇDKNT) çalışmalarıyla ortaya çıkardığında malzemenin tane-boyut-şekil aydınlatması için TEM altında incelemiştir. Yapının silindirik yapısını fark etmiştir. Tek duvarlı karbon nanotüplerin (TDKNT) keşfi ise 1993 yılında Japonya' da Iijime ve Ichihashi tarafından, Bethune ve çalışma arkadaşları ABD' de birbirlerinden farklı çalışmalar yaparak gerçekleşmiştir (Iijima, 1991: s.56-58; Bethune, vd. 1993: s.605-607; Iijima ve Ichihashi, 1993; www.enteknomaterials.com, 2017).

Karbon atomlarından oluşan grupların yan yana dizilerek bir plaka şeklini aldığı yapıya grafen denir. Düzlemsel yapıda olan grafenin farklı açılarla birbirine doğru sarmal oluşturduğu ve uçlarının silindir kapağı şeklinde birbirine tutunarak oluşturduğu yapı tek duvarlı karbon nanotüptür (TDKNT). TDKNT' lerin sarmal şekline göre üç çeşidi vardır. Bunlar; zigzag tipi, koltuk tipi ve chiral (helisel) tipi şeklinde oluşmuştur. TDKNT' ün mukavemetini artırıp daha güçlü bir yapı oluşturmak için üst üste getirilen grafen plakaların iç içe sarmal oluşturduğu yapıya da çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) denir (Akdoğan ve Küçükyıldırım, 2006: s.114-117; Küçükyıldırım ve Akdoğan, 2012: s. 34-44).

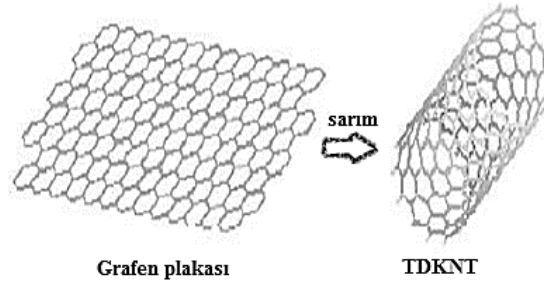
KNT' lerin; elastikiyetlerinin fazla oluşu, çok hafif oluşu, mukavemetlerinin yüksek bir fiber yapı oluşu, suda çözünmeyen yapıları, yüksek yayınımları, düşük yoğunlukları, yüksek elektrik dirençleri, yüksek özgül ısıları, yüksek termal genleşme katsayıları, düşük termal iletkenlikleri, yumuşak manyetik yapıları temel özellikleri arasındadır. KNT' ün uzunluğu 1nm' den büyük olabilir. Çapı ise en gelişmiş yarı iletken bir malzemedan oldukça küçüktür. Yapılan bilimsel çalışmalar kapsamında uygulanan testlerin sonuçlarına bakıldığında ÇDKNT' lerin çekme dayanıklılıkları TDKNT' lerin çekme dayanıklılıklarından daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Nedeni ise her KNT katmanının birbiri üzerinde kayma ve sonucunda sürtünme etkisinden ileri gelen kinetik özelliklerinin olmasıdır. KNT' lerin çekme dayanıklılıklarının çelikten yapılma bir malzemenin çekme dayanıklılığından katbekat yüksek oranlarda ölçümler alınmıştır. Böylece KNT' ler en dayanıklı malzemeler olarak literatüre geçmiştir. KNT' lerin diğer önemli özelliği elektriksel yapısıdır. Düzgün geometrili KNT yapısındaki atomlar

aralarında sp^2 hibritleşmesi yaparken elmasın yapısındaki atomlar arasında sp^3 hibritleşmesi görülür. KNT atomları arasında görülen sp^2 hibritleşmesinin neden olduğu özellik, yapının çok güçlü ama bir o kadar da esnek olmasıdır. Geometrisi gereği adlandırılan zigzag tip ve chiral tip TDKNT' ler yarı iletken özellikte yapılarken koltuk tipi TDKNT' ler ise elektriği ileten metalik özelliktedirler. En iyi iletken sayılan bakır ve gümüş metallere 1000 kat daha iyi iletim sağlayan yapılardır. NASA, Rice Üniversitesi bünyesinde çalışmalara yapmıştır. Bu konuda gelişmişlik gösteren yapıyı kullanarak enerji iletim kablosu üretmeyi başarmıştır. NASA' nın KNT' ten enerji iletim kablosu üretmesinin temel amacı, uzay araçlarında kullanmakta oldukları bakır kabloların ağırlıklarından uzaklaşıp oldukça hafif bir malzeme ile uzay araçlarını donatmaktır (Dresselhaus, vd. 1995; Akdoğan ve Küçükyıldırım, 2006: s.114-117;Örs, 2009; Yetim, 2011; Küçükyıldırım ve Akdoğan, 2012: s. 34-44).

2.8.3. Karbon nanotüp çeşitleri

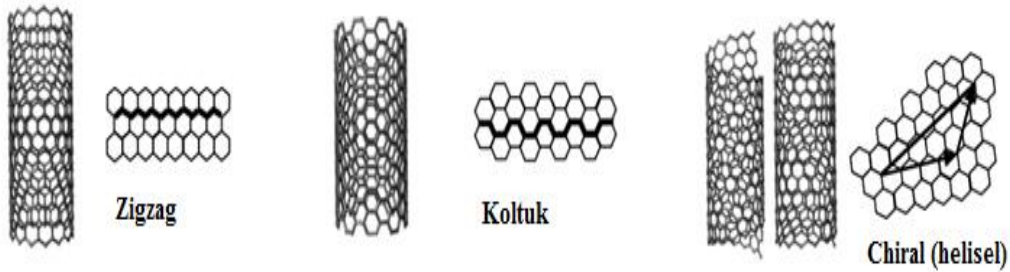
Tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT)

Karbon nanotüplerin en yalın yapısı TDKNT' tür. Bu yapı 60-70 gruplu karbon atomlarının oluşturduğu düzlemsel bir grafenin eksen etrafında 180 derece dönmesiyle silindirik bir şekil aldığı yapıdır. Yapının kalınlığı 1 nm, uzunluğu 100 nm ve çapı 0,4 nm olabilmektedir. İncecik yapısına rağmen büyük ölçüde esnek ve güçlüdür. TDKNT' lerin esnekliklerinden faydalanarak yapı farklı şekillerde geliştirilebilmektedir. Örneğin farklı çaplara sahip nanotüpler birbirine eklenebilir ve eğip bükülebilmek mümkündür. Böylece yapıyı birçok farklı şekilde üreterek nanoteknolojik ürünlere boyut kazandırmak mümkündür. Üretimlerinde katalizöre ihtiyaç vardır. Düşük saflıktaki ürünlerdir. Şekil 2.13' de grafen plakasından TDKNT' lerin nasıl oluştuğu gösterilmektedir.



Şekil 2.13. Grafen plakasından tek duvarlı karbon nanotüp oluşumu (Yetim, 2011).

TDKNT' ün elektro manyetik özelliği sayesinde (Bkz: Konu Başlığı 2.8.2) enerji iletim kabloları dahi üretilebilmektedir. Bu yalın yapı geometrik yapısına göre üç gruba ayrılır. Bunlar zigzag, chiral ve koltuk tipidir. Koltuk tipi TDKNT' ler elektriği oldukça iyi ilettikleri için metalik özellik göstermektedir. Chiral ve zigzag tipli TDKNT' ler yarı iletken malzemelerdir. Günümüz teknolojisinde TDKNT' ler katkı ilavesiz kendiliğinden meydana gelen elektro manyetik özelliklerinden dolayı elektrik iletim özellikli materyallerin çalışmalarında kullanılabilmektedir. TDKNT' lerin geometri farklılığına göre çeşitleri Şekil 2.14' te verilmiştir.

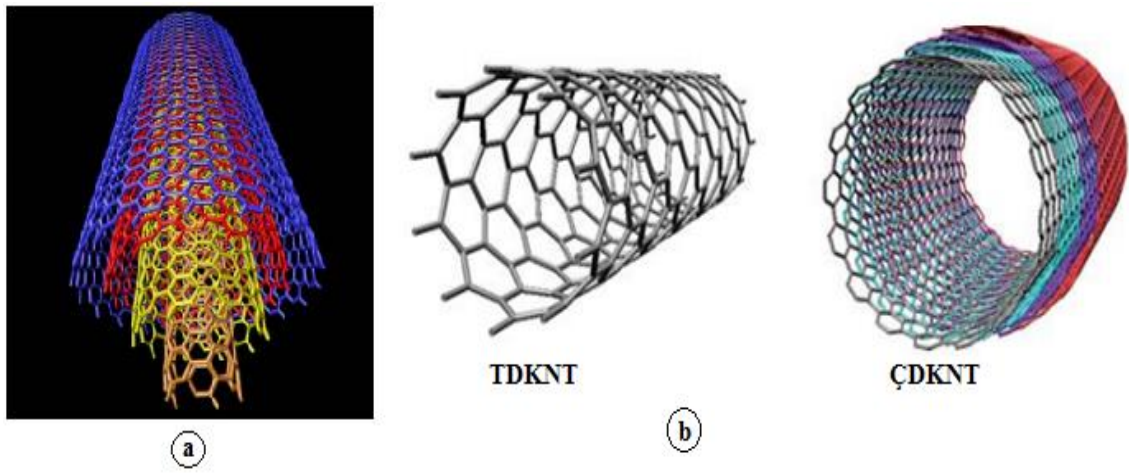


Şekil 2.14. TDKNT' lerin geometrisine göre çeşitleri (www.ceyrekmuhendis.com, 2018).

Çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT)

ÇDKNT' ler üst üste gelmiş ikiden fazla grafen plakasının aynı eksen ya da farklı eksen etrafında sarmal oluşturmasıyla oluşan yapıya denir. ÇDKNT' lerde ki her katman farklı chiral yapıda da olabilir. Her bir katmandaki silindirler birbirleri ile van der Waals kuvvetiyle etkileşime girerler. Her bir katman birbiri üzerinde kayarak hareket ettiği için sürtünmesize yakın kinetik özellikleri sayesinde çekme dayanımları TDKNT' lerin çekme dayanımlarından

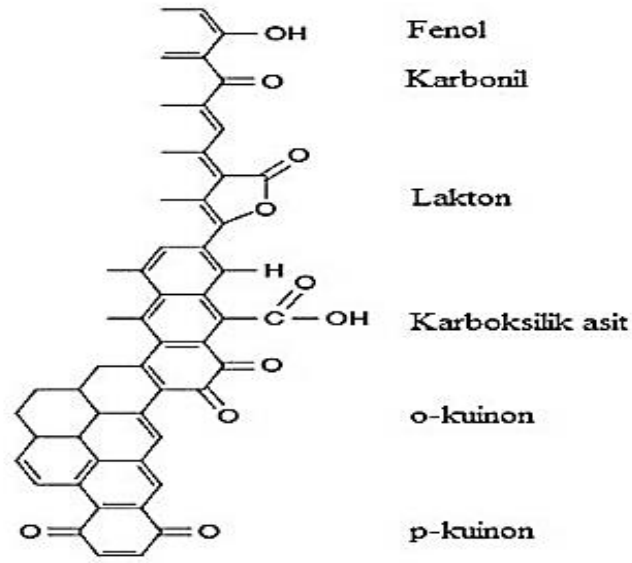
düşük olmasına sebep olmaktadır. Ayrıca her katman arasındaki uzaklık yaklaşık 0,34 nm' dir. Yine elektrik iletkenlik özellikleri katmanları oluşturduğu sarmal şekline bağlı olarak iletken veya yarı iletken olmak üzere değişmektedir. Üretimlerinde katalizöre ihtiyaç yoktur ve yüksek saflıktaki malzemelerdir. Her bir katman birbirinden bağımsız hareket etme kabiliyetine sahip olmalarından dolayı farklı kullanım alanlarına sahiptir. ÇDKNT' lerin katmanlı yapısının görüntüsü ve TDKNT ile ÇDKNT' lerin yapısal farklılığının görüntüsü Şekil 2.15' de verilmiştir (Bozkaya, 2006; Yetim, 2011; Dalkılıç, 2014; Turan, 2016).



Şekil 2.15. a) Çok duvarlı karbon nanotüpün şematik gösterimi (Bozkaya, 2006) b) Karbon nanotüplerin görüntüsü (Yetim, 2011).

2.8.4. Karbon nanotüplerin kimyasal özellikleri

KNT' ler kimyasal yapısı gereği yani π - σ hibritleşmesi yapması, fiziksel yapısı gereği de yüzey alanının büyük fakat çapının küçük olması onu oldukça aktif ve kullanışlı malzeme haline getirmektedir. Tüplerin uçları açık şekilde ya da kapalı şekilde sentezlenebilir. Kapalı uçları kimyasal işlemlerden yani asitle muamele ettikten sonra da açabilmek mümkündür. KNT uçlarının elektronegatifliği gövdeye göre daha büyüktür. Bunun nedeni yapının açılan uçlarında metalik katalizörlerin varoluşudur. KNT' ler sıvı çözücüler içinde genellikle hidrofobik özellik gösterir. Yalnız her çözücü içinde bağ yapan gruplarla bileşim sağlayamayabilir. KNT' lerin kimyasal işlem sonra açılan uçlarına bağ yapabilecek gruplar Şekil 2.16' da verilmiştir (Froudakis, 2001; Dalkılıç' tan (2014)).



Şekil 2.12. KNT' lerin açık kalan uçlarına bağlanabilecek gruplar (Dalkılıç, 2014).

2.8.5. Karbon nanotüplerin sentezi

Karbon nanotüplerin üretilmesi için birçok sentez metodu vardır. Ancak bilim insanlarının maliyetinden, kolaylığından, harcanan zamanından, sentezden çıkan ürünün geri kazanımının hangi metotla yüksek olacağından ve bunlar gibi birçok parametreden dolayı en çok tercih ettiği üç farklı yöntem vardır. Bunlar ark boşalım metodu, lazer aşındırma metodu ve kimyasal buhar birikimi (CVD) metodudur. TDKNT' lerin sentezinde daha doğrusu bulk sentezi (atmosfer koşullarında kontrol edilmeksizin katalizörlü ya da katalizörsüz kendiliğinden büyüyebilme) sırasında katalizöre ihtiyaç duyulmaktayken, ÇDKNT' lerin sentezinde katalizöre gerek yoktur. Özellikle ark boşalım ve lazer aşındırma metotlarının işleyişi katalizör desteğiyle olmaktadır.

Ark boşalım metodu

KNT' leri üretiminde yaygın kullanılan bu metodun daha emniyetli, az hataya sebep olabilecek bir yöntem olduğu düşünülmektedir. Bu yöntem sentez esnasında yüksek sıcaklığın ($\approx 1700^\circ\text{C}$) olması istendiğinde tercih edilen bir sentez yöntemidir. Kar' ın, (2011) yayınladığı kaynakta anlatıldığı üzere bu metot ilk kez karbon atomlarının 60' lı gruptan oluşan fullerenler için denenmiştir ve KNT' lerin büyüterek sentezlenmesi gözlemlenmiştir (Purohit, vd., 2014) Ark boşalım yönteminin çalışma prensibi uygun şiddette akıma bağlıdır. Ark boşalım

metodunun elemanları; fırın, grafitten elektrotlar, paslanmaz çelikten vakum odası, su soğutmalı kapan, yüksek akım veren güç kaynağıdır (Gerçek, 2018; Purohit, vd.' den, (2014)).

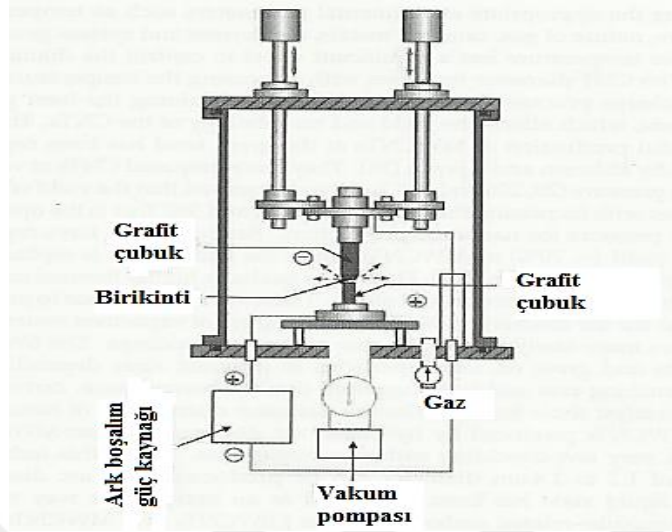
KNT' lerin üretimi, öncelikle düşük basınçlı inert bir gazla doldurulmuş oda içerisine iki karbon çubuk uç uca yerleştirilir ve 20V' luk bir akımla uyarılıp 50-100 A ile elektrotların yüksek sıcaklıkta ark boşalımıyla karbon atomlarının 3000°C' dan büyük bir sıcaklıkla buharlaşarak KNT' ün sentezlenme işlemini tamamlamıştır (Wilson, vd., 2012; Purohit, vd.' den, (2014)).

Iijima' ya (1991) ve Bethune ve arkadaşlarına (1993) göre grafit çubuklar demir, kobalt, nikel vb. gibi geçiş metalleri ile birleştirilirse bu çubuk anot olarak ve saf grafit katot kullanılırsa TDKNT' ler sentezlenmiş olmaktadır (Purohit, vd., 2014).

Amaç, ÇDKNT elde etmek ise bu konuda yapılan ilk çalışmalar arasında karbon çubukların buharlaştırılan ortamda üst yüzeyde ve katodun birikintisinde gözlemlenmiştir (Ebbesen, vd., 1992; Purohit, vd.' den, (2014)). Diğer bir üretim yöntemi ise ark boşalım metodunda istenilen türde KNT üretmek için kullanılan gazın cinsi oldukça önem taşımaktadır.

Eğer metan gazı ile bu yöntem uygulanırsa karbon nano partiküller meydana gelmektedir. Eğer saf grafit çubukların elektrot olarak kullanılarak inert gaz olarak da hidrojen gazı seçilirse ÇDKNT üretmek mümkündür. Bu işlemin en verimli ve yüksek saflıkta sonlandırılması için hidrojen atomlarının ihtiva ettiği bir ortamın olması gerekmektedir (Rohsenow, vd., 1985; Bandow, vd., 1998; Purohit, vd.' den, (2014)). Hidrojen gazı helyum, neon gibi inert gazlardan çok daha verimli olduğu yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır. Çünkü hidrojen atomları ark boşalım yüzeylerinde yüksek aktivite göstermektedir (Ishigami, vd., 2000; Ando, vd., 2004; Purohit, vd.' den, (2014)).

Ark boşalım yöntemi ile TDKNT üretmek için ortamda katalizör olması gerekmektedir. Ni-Y katalizörü kullanarak helyum gazının bulunduğu ortamda grafit elektrotlarının duruş açısının normal koşullarda 180° olması gerekirken 30°' lik bir açıyla sabitlendiğinde bile sentezin başarıyla gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu yönteme ark plazma jet metodu adı verilmiştir. Çünkü TDKNT üretimi 1g/min gerçekleşmiştir (Gang, vd., 2007; Purohit, vd.' den, (2014)). Sonuç olarak ark boşalım metodunda yüksek sıcaklıkta çalışılabildiği, sentezin yüksek verimde gerçekleşebildiği ve sentez esnasında kısa sürede mükemmel sonuçlar alınabildiği için bilim insanları tarafından tercih edilen KNT üretim yöntemidir. Şekil 2.17' de ark boşalım sistemi kısımları ile birlikte verilmiştir.



Şekil 2.13. Ark boşalım sisteminin şematik gösterimi (Purohit, vd., 2014).

Lazer aşındırma metodu

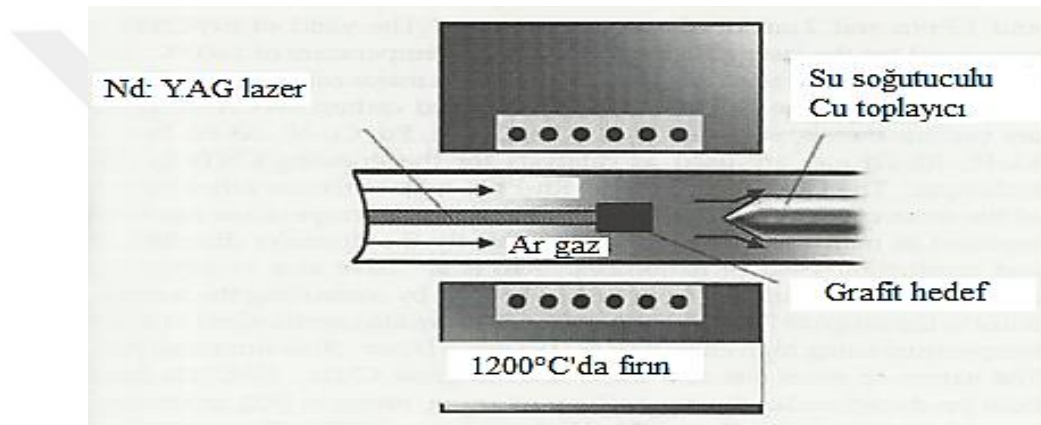
Lazer aşındırma metodunun çalışma prensibi lazerin sunduğu yoğunluğu yüksek olan ışık kümesinin karbon çubuklar üzerinde yüksek sıcaklık oluşturarak buharlaştırma işlemine dayanır. Ark boşalım metoduna benzer nitelikler taşıyan bu yöntemde demir, nikel veya kobalt içeren karbon çubukları yoğun ışına maruz kaldığında buharlaşıp plazma odasına geçen birikintiler TDKNT olarak sentezlenecektir. Yüksek sıcaklıkta ($\approx 1200^{\circ}\text{C}$) lazer ışını (Nd: YAG veya CO_2 lazer) ile buharlaştırılan karbon çubuklarının atomları inert gaz odasına doğru akarlar ve gaz odasında yoğunlaşarak soğutma işlemine geçilerek ürün sentezlenmiş olur. Bu işlemde TDKNT üretmek için metal katalizörü kullanmak gerekmektedir (Zhang, vd., 2012).

Bu yöntemi ilk kullanan bilim insanının gözlemlerinde sentezi küme kaynağı haliyle kullanılmıştır (In: Bernstein, 1990: Purohit, vd.' den, (2014)). Sonralarda ise yapılan çalışmalarda bilim insanları mikro boyuttaki parçacıkları haliyle kullanmışlardır (Maser, vd., 1998; Zhang, vd., 2003: Purohit, vd.' den, (2014)).

TDKNT üretiminde en önemli faktörün sıcaklık olduğu yapılan çalışmalar ışığında kanıtlanmıştır. Bu çalışmalarda, karbon çubuğunun lazer ışınıyla buharlaştırılarak su soğutmalı bakırdan tutucuya inert gaz yardımıyla akan birikintinin türünü, verimini, kalitesini belirleyen tek faktörün sıcaklık olduğu kanıtlanmıştır. Bu işlemde katalizör eklendiğinde katalizörün bileşimi, sıcaklık, gazın cinsi, gazın basıncı değiştirilerek elde edilen tek şey KNT' ün çapının

değişimi ve büyüklüğün dağılımı olmuştur (Thess, vd., 1996; Yudasaka, vd., 1999; Purohit, vd.' den, (2014)).

Ayrıca KNT' lerin büyüklük dağılımını akış hızı da etkiler. Buharlaştırma işlemi KNT' lerin büyüme işlemine göre çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Lazer aşındırma metodu çok güçlü ekipmanlarla işlem yaptığı için maliyeti yüksek yöntemlerdir. Bu yüzden genellikle TDKNT sentezi için tercih edilmektedir. Yüksek saflıkta çok az miktarda ürün elde edilebildiği için zamandan tasarruf edilememektedir (Gerçek, 2018; Purohit, vd.' den, (2014)). Lazer aşındırma sisteminin şema görüntüsü ve kısımları Şekil 2.18' de verilmiştir.



Şekil 2.14. Lazer aşındırma sisteminin şematik gösterimi (Purohit, vd., 2014).

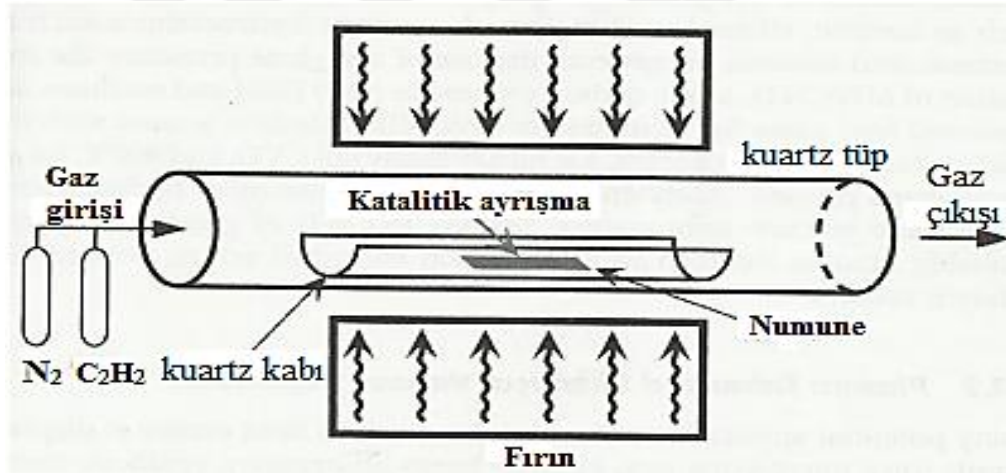
Kimyasal buhar birikim (CVD) metodu

KNT üretiminde en etkili teknik olan CVD metodu son yirmi yılın en başarılı tekniklerinden biri olmaktadır. CVD metodunun diğer üretim metotlarından ayıran noktası, üretimin gerçekleştiği sıcaklığın (500-1000°C) ve basıncın daha düşük olması, tekniğin basit süreçlerde ilerleyişi, CVD metodunda kullanılan ekipmanların daha düşük maliyette olması ve üretilmek istenen KNT' lerin çaplarının katalizör değişikliği yapılarak istenilen ölçüde ayarlanması gibi birçok etmen mevcuttur. CVD metodu, büyük ölçekli KNT üretimi yapmak için ideal bir yöntemdir. Geliştirilen bu metodun iki farklı tekniği vardır. Bunlar termal kimyasal buhar birikimi ve plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar birikimi (PECVD) olarak ayrılmaktadır.

CVD metodunun çalışma prensibi, karbon kaynağını gaz fazında sisteme yerleştirilip ısıtılmış bir bobin yardımıyla gaz fazdaki karbon molekülüne enerji verilmek suretiyle KNT' ler

elde edilmektedir. Gaz fazda karbon kaynağı olarak tercih edilen en uygun karbon bileşikleri metan, karbon monoksit asetilen vb yapılarıdır. CVD metodunda KNT üretimi için öncelikle katalizörün hazırlık kısmı vardır. Bunun için püskürtme, fiziksel buhar biriktirme (PVD), daldırma, kaplama işlemleri yapılmalıdır. Sonra ki aşama ise substrat hazırlık aşamasıdır.

Substrat için karbon yapılı bir grubun gaz odasında ısıtılması gerekmektedir. Substratın çeşitliliği üretilen KNT'lerin tanecik boyutlarının büyüklüğünü, taneciklerin şeklini (kıvrık, sarmal ya da düz oluşu), taneciklerin morfolojik yapısını, KNT'lerin verimini, kalitesini büyük ölçüde etkilemektedir. CVD işlemi karbon yapılı grubun buhar oluşturma ve katalizörün karbon grubunu parçalaması için gerekli sıcaklıktaki bir fırından geçirilmesiyle başlar. Daha sonra oluşan tanecikler büyür ve soğutma odasında soğutulmuş olarak biriktirme işlemi yapılır ve KNT'lerin sentezi tamamlanır (Gerçek, 2018; Purohit, vd.'den, (2014)). CVD sistemi ve kısımları Şekil 2.19'da verilmiştir.



Şekil 2.19. Kimyasal buhar birikim sisteminin şematik gösterimi (Purohit, vd., 2014).

2.8.6. Karbon nanotüplerin uygulama alanları

Günümüzde dünya üzerindeki teknoloji devri olan nanoteknolojinin en önemli parçalarından biri olan karbon nanotüplerin insana dair her alanda uygulamaları mevcuttur. Bu uygulamalar bilim insanlarının çalışmalarına yansarak çok fazla yol almıştır. Bu çalışmalar ışığında nanoteknoloji öncesi ile sonrası arasında birçok farkın olduğu ispatlanmış ve gelecekteki yaşantının iyileştirileceği öngörülmüştür. Bilim insanlarının nanotüp üzerine yaptığı

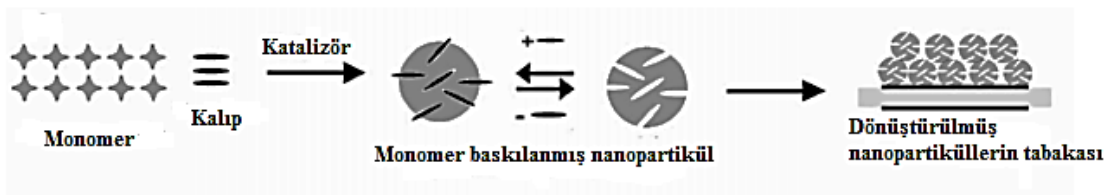
Çalışmaların bir kısmı geliştirilerek ticari boyutta kullanılmaya başlanırken henüz çalışmaları tamamlanmamış projeler ise beklemektedir.

Bilim insanlarının çok önem verdikleri nanotüplerle ilgili çalışmalar son yıllarda büyük bir hızla artış göstermektedir. Ancak günlük hayattaki yeri yeteri kadar gelişmemiştir. Bunun için daha çok çalışıp ticari olanaklara uzun vadede kullanılmak üzere sunmak gerekmektedir. Karbon nanotüplerin en çok konu edildiğı özellikleri kimyasal, fiziksel, elektriksel, vb. olmaktadır. Güncel olarak nanotüplerin uygulama alanları aşağıdaki gibidir.

Kapasitörler, geliştirilmiş yakıt hücreleri, adsorbanlar, biyolojik sensörler, kompozit malzemeler, metal, seramik veya plastik matrisli kompozitler, çok amaçlı malzemeler, nano sistemler ve cihazlar, beden bütünlüğüne uyum sağlayan yanmaz kıyafetler, savaş kıyafetleri, hava kirliliğini temizleyen filtre, mekanik işlemler için kaygan zemin, vb. birçok alanda ürünler tasarlanıp geliştirilmektedir. Ayrıca son yirmi yıl içinde çokça çalışma yapılan KNT yapısını kullanarak cihazlara uygun probalar, rulmanlar (kayma işleminde mekanik ya da sürtünmeye bağlı bir kayma olmaksızın dönmeye ilişkili bir kayma yapmak için düzeneğe yerleştirilen aparat), yaylar ve dişliler, polimer yapılı malzemelerde, vb. gibi ekipmanların üretimi hızla artmıştır (Kyıldırım ve Akdoğan, 2012; Forro, vd., 2001; Baughman, vd., 2002; Purohit, vd.' den, (2014).

3. YÜZEY BASKILAMA

Yüzey baskılama tekniği, bir yapıya (molekül ya da iyon), bağlarının bulunduğu bölgelerde ona özel nitelikler kazandıracak boşluklar oluşturma işlemidir. Bu yöntem ilk defa yıllar önce İsveç Lund Üniversitesinde araştırma yapan birkaç bilim insanının nano boyutta bir tür ağ üretme istemleriyle ortaya çıkmıştır. Bilim insanlarının ağ üretme çabalarının temeli enzim kadar küçük biyolojik ve sentetik türleri yakalayabilecek bir mekanizma aramalarıyla atılmıştır. Geliştirdikleri ağlara nano boyuttaki malzemeleri normal şartlar altında hapsedme niteliğini kazandırmayı başarmışlardır. Daha sonraki çalışmalarda bu ağ yapıyı sabit hale getirmeyi amaçlamışlardır. Bunu da düşünmelerindeki asıl sebep farklı türdeki yapılara uygun sabit ağ baskıları oluşturarak birbirine şekil veya kimyasal özellikler bakımından uymayan grupları ayırmak istemeleri olmuştur. Bu çalışmalar yaklaşık yirmi yıl boyunca geliştirilip sık sık denenerek literatüre adını yazdırmayı başarmıştır. Baskılama tekniğinin basit, maliyetsiz ve zaman açısından tasarruflu olması bakımından birçok çalışma yapan bilim insanı tarafından tercih edilen bir teknik olmuştur. Yüzeyi baskılama tekniği kısaca şu şekilde yapılmaktadır. İlgili molekül yapısına uygun kalıp polimer bir malzemeye ait yapı taşlarıyla karıştırılarak işlem başlatılır ve her kalıp etrafında polimer yapı kaplanmaktadır. En son kalıpları çözücü bir malzeme ile muamele edilir ve kalıbın çıkardığı baskılar ortaya çıkar (Mosbach, vd., 2006: Yavuz ve Denizli’ den (2008)). Yüzey baskılama tekniğinde gerçekleşen olaylar Şekil 3.1’ de verilmiştir.



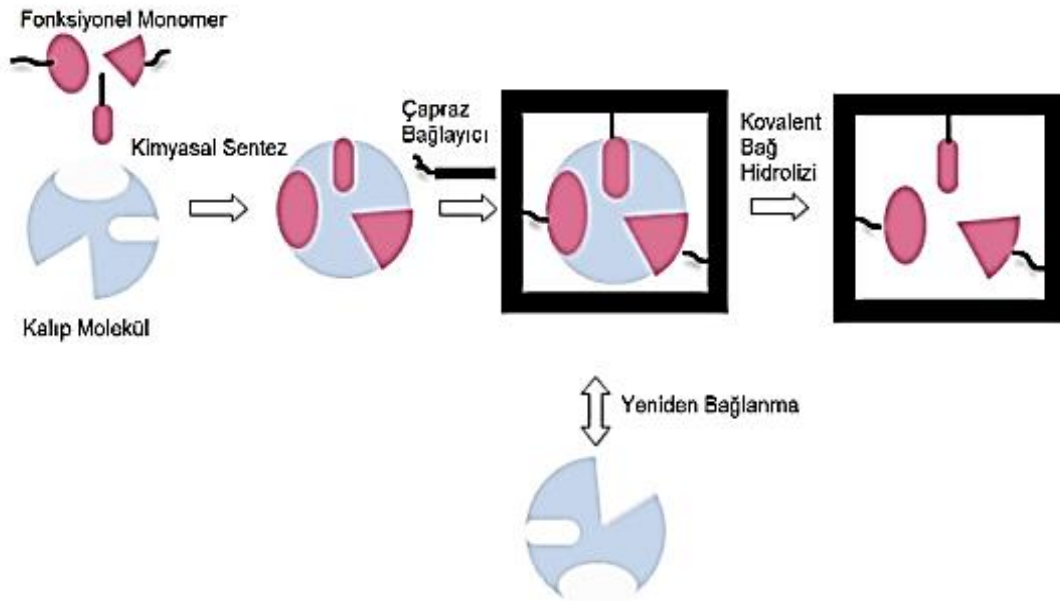
Şekil 3.1. Yüzey baskılama tekniğinin şematik gösterimi (Afzal ve Dickert, 2018).

Yüzey baskılama tekniğinin bazı avantajları vardır. Bunlar; yapısal ve fiziksel olarak kararlı yapılardır, seçiciliği ve geri kazanımı yüksek malzemeler, basit ve maliyeti düşük, özel nitelikli malzemelere baskılanabilirler. Avantajlarının olması yanı sıra dezavantajları da vardır.

Dezavantajları; bağlanma işlemi birkaç gün sürmektedir yani yavaş gerçekleşmektedir, bağlanma yeteneğinin zayıf olması, kalıp olan malzeme monomerinin oluşturduğu kompleksin polimer yapıya zor oturması, girişim etkilerine açık yapıda olması gibi bulunmaktadır. Yüzey baskılama işlemi genel olarak enantiyomer, oligonükleotid gibi ayırması zor yapılar için kromatografik yardım malzemesi olarak, sentetik enzim maddesi ya da katal aktivasyonlu polimerlerin yapımında, biyo-reseptörler gibi davranmaları için, biyo-sensör ve membran olarak kullanılmaları için uygulanmaktadır. Yüzey baskılama tekniği iki şekilde uygulama olanağı sunmaktadır. Biri moleküler baskılama tekniği (MIT), diğeri iyon baskılama tekniğidir (Turan, 2016; www.maycalistaylari.comu.edu.tr, 2007).

3.1. Moleküler Baskılama Tekniği (MIT)

Yüzey baskılama yönteminin çeşitlerinden biri olan MIT, avantajı yüksek bir tekniktir. Burada amaç istenilen molekül yapısının fiziki ve kimyasal özelliklerinin kalıbı çıkarılarak oluşan sentetik yapı üzerinde bir sensör ya da membran gibi tanımaya duyarlı molekül baskılı malzeme oluşturmaktır (Saylan, vd., 2017; Çakır' dan, (2019)). MIT' in maliyeti düşük ve bir seferde oldukça fazla malzeme üretilebiliyor olması bu tekniğe yüksek avantaj kazandırmıştır. Bu yöntem son yıllarda nanoteknolojik malzemelerde oldukça sık tercih edilmektedir (Gültekin, vd., 2012; Saylan, vd., 2014, Çakır, vd., 2018; Çakır' dan, (2019)). MIT' in kullanım alanları, yüzey baskılama tekniğinin kullanım alanlarıyla aynıdır. Hemen hemen her alanda bu teknik olumlu ve geri kazanımı yüksek sonuçlar sunmaktadır. MIT uygulanmış malzemelerin tekrar kullanım sağlaması, tek seferde farklı materyal üzerinde tanıma kolaylığı sağlayabilmesi, cevap verme süresinin kısa olması, vb. birçok avantaja sahiptir. Ancak bu tür malzemelerin, biyo-malzemelerle kıyaslandığında çözümleme kapasitesi düşüktür, katı faz özütleme çalışmalarında özellikle malzemeyi toz haline getirip elemek gerekmektedir bu yüzden homojen bir malzeme üretmek için farklı teknikler uygulamak gerekebilmektedir. Bunun gibi bazı dezavantajları da mevcuttur (Çakır, 2019; <http://maycalistaylari.com.edu.tr>). Moleküler baskılama tekniğinde gerçekleşen olaylar Şekil 3.2' de verilmiştir.

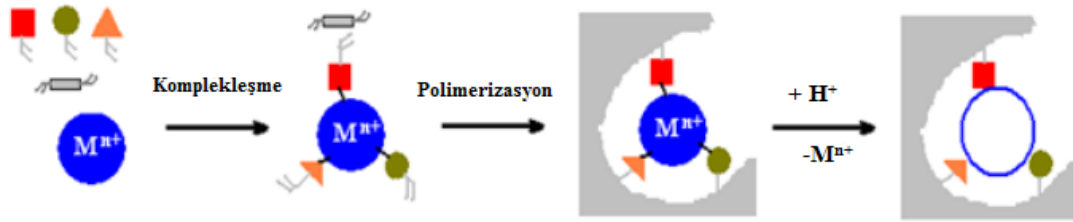


Şekil 3.1. Moleküler baskılama tekniğinin şematik gösterimi (Yılmaz, 2014).

3.2. İyon Baskılama Tekniği

Bu tez çalışmasında uygulandığı gibi iyon baskılama tekniği genellikle geçiş metallerinin yapı ile metal-ligand etkileşimi yaptığı ve şelat oluşturarak yapıda boşluk bırakmasıyla gerçekleşen tekniktir. Bu yöntemin kullanım amacı metallerin oldukça seçici olan yapılarından dolayı özütleme, miktar tayini gibi işlemlerin uygulaması da zorlaşmaktadır. Bu zorluklar nedeniyle iyon baskılama tekniği geliştirilmiş olup son on yılın en çok kullanılan tekniklerinden biri olmuştur. Bu yöntem genellikle analitik kimya ana bilim dalında çalışma yapan bilim insanları tarafından tercih edilmektedir. İyon baskılama tekniğini, molekül baskılama tekniğinden ayıran özellik, iyon baskılamada hedef iyonu olarak genellikle geçiş metalleri kullanılmaktadır. Bu tekniği ilk geliştirenler Nishide ve arkadaşları 1976 yılında polimer bir yapı ile metal içerikli bir alkan grubunu çapraz bağlayıcı malzeme ile polimerizasyon işlemi yapmışlardır. Ayrıca iyon baskılamada kullanılan malzemelerden en önemlisi ligananttır. Liganntın görevi, metalin bağlanarak oluşturduğu alanların yıkama ile bu alanlardan sıyrılarak elde edilen boşlukların seçicilik gösteren boşluklar oluşturmasıdır. Burada iyon baskılama tekniğinde metal-ligand (koordinasyon kimyası) etkileşimi olurken, molekül baskılama da ise hidrojen bağ etkileşimi ya da van der Waals etkileşimi gerçekleşmektedir (Nishide, vd., 1976: Sözen' den (2014)).

İyon baskılama tekniğinin, kolay olması, maliyetinin düşük olması, elde edilen kalıbın hazırlanış yönteminden dolayı hafıza etkisi yüksek olduğu için yüksek seçiciliğe sahip olması, yapıya çapraz bağlayıcı ile bağlanıp sonra koparılan metallerin koordinasyon sayısına, boyutuna göre tekrar bağlanabiliyor olması, vb. birçok avantaja sahip bir tekniktir. Ayrıca pH, sıcaklık, basınç değişimlerine, asit ve bazlara karşı oldukça dirençli ve uzun ömürlü bir malzemedir (Özkara, vd., 2011; Rammika, vd., 2011; Sözen' den, (2014)).



Şekil 3.3. İyon baskılama tekniğinin şematik gösterimi (Dere, 2013).

4. LİTERATÜR ÖZETİ

Yapılan literatür araştırmasının bu tez çalışmasıyla benzerlik gösterdiği noktalar vurgulanmıştır.

Bu çalışmada Hubalek ve arkadaşları, yüzey baskılı üç elektrot sistemi birlikte kullanılmıştır. İlk durumda çalışma elektrotu için nano desenli yapılar ile modifiye altın (Au) katıya dayalı macun karbon nanotüp (ÇDKNT) kullanılmıştır. İkinci durumda ise, dikey olarak hizalanmış Au-karbon nanotüp (ÇDKNT) çalışma elektrot üzerine modifiye edilmiştir. Süreç boyunca nanotüp kalın film gümüş tabaka üzerine doğrudan homojen ve yüksek yoğunluklu büyüyen karbon nanotüp (ÇDKNT) katmanı oluşturmak için test edilmiştir. Elektrotların karakterizasyonuna dayanarak, nükleik asitlerin saptanması için temel Au kullanılmıştır. DNA' nin erime noktasını tayin etmek için elektrokimyasal sensör olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüpü homojenize etmek için epoksi bazlı malzeme ile karıştırılmıştır. Modifiye edilmiş ÇDKNT çalışan elektrot olarak kullanılmıştır (Hubalek, vd., 2009).

Bu çalışmada Ahn ve arkadaşları, Karbon nanotüpler (KNT), kendilerine özgü ve benzersiz özelliklere sahip olup, özellikle elektrik uyarabilen özellikte oldukları için, dokuların onarımında çok popüler hale gelmiştir. Raporlarda en çok KNT' ler, vitro sinir hücrelerinde yanıt göstermişken, çok az sayıda çalışma; onarım ve nöral dokularda rejenerasyon KNT-arayüzü biyomalzeme olarak vivo etkinliği üzerine yapılmıştır. Böylece, ilk kez burada rapor edilen sıçan siyatik sinirinin rejenerasyonu vivo etkisi ile KNT-arayüzü sinir kanallarında işlevlik kazanmıştır. Etanol içinde kolayca çözünür olmayan ham ÇDKNT farklı olarak, karboksillenmiş-ÇDKNT aylarca süren solvent stabilitesine sahip, mükemmel çözünürlük göstermiştir. Sonuçlar açık bir şekilde, bu çalışmada kullanılan ÇDKNT karboksilatlı ve son derece negatif yüklü olduğunu göstermektedir (Ahn vd., 2015).

Bu çalışmada Torkian ve arkadaşları, çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) bir silan ajan olarak kullanılmıştır. Piridin grubu ile değiştirilip kızılötesi spektroskopisi (IR), termal tayin (TG / DTA), elementel tayin (C, H, N) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Karbon nanotüpleri piridin ile modifiye edilmiş ve Pb (II) iyonlarının özütlemesi ve zenginleştirilmesi için yeni bir sorbent olarak kullanılır. Bu tür örnek bir pH, örnek bir akış oranında, geri alma çözeltisi tipi ve konsantrasyonu gibi çeşitli parametreleri optimize edilmiştir. Yöntem, standart referans malzemeleri kullanarak tetkik edilmiştir ve son olarak Pb (II) tespiti sulu numunelerde iyonları için uygulanmıştır. Sonuç olarak; Yüksek mekanik ve

termal stabil emici bir trietoksisilan madde ile çok duvarlı karbon nanotüp yüzeyin modifikasyonu ile elde edilmiştir. Sorbent tamamen IR spektroskopisi, termal tayin, elementel tayin ve aynı zamanda tarayarak elektron mikroskobu ile karakterize edildi. Bu bileşik, sulu örneklerden Pb (II) iyonlarının zenginleştirilmesi için için pH = 7' de seçici bir sorbent olarak kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemin hassasiyeti, çeşitli standart referans maddeler ile teyit edilmiştir. Son olarak, bu yöntemle, doğal su numunelerinde Pb (II) iyonlarının tayini için kullanılmıştır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, doğru, kesin ve de yüksek seçicilikte yeni bir sorbent literatüre kazandırılmıştır (Torkian, vd., 2014).

Bu çalışmada Mohamed ve arkadaşları, Tek duvarlı karbon nanotüpleri çözmek son derece zordur. TDKNT' lerin eşsiz mimarisi ve harika kimyanın çok yönlü bir bilim olması nedeniyle, zayıf çözünürlük özelliğinin uygulanabilirliğinin yanı sıra kimyasal değiştirilebilirliği sınırlıdır. Bunun için, polimerler ile TDKNT' lerin kovalent olmayan ve kovalent modifikasyonları yaygın sulu çözeltilerde dağılma yönünü geliştirmek için kullanılır. Bununla birlikte, TDKNT' ler için çözünürlük olarak istenen özelliklerinin önemli ölçüde değişmiş tüplerin kovalent modifikasyonunu içermektedir. Seçenek olarak ise, TDKNT' lerin çözündürülmesi için kullanılan ortam, biyolojik molekülleri denatüre etmek için yeterli toksik olan yüzey üzerine dayanır hale gelmiştir (Mohamed, vd., 2013).

Bu çalışmada Salam ve arkadaşları, ÇDKNT' lerin oksidasyon yoluyla kimyasal modifikasyonu, ardından polietilen glikol (PEG) ve oktadesilamin (ODA) kullanılarak yan duvar fonksiyonlandırması; ayrı ayrı incelenmiştir. FTIR spektrometresi, termogravimetrik tayin (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve farklı çözücülerde çözünürlük gibi farklı karakterizasyon teknikleri, oksitli ÇDKNT' ler, ÇDKNT' ler-PEG ve ÇDKNT' ler ODA için gerçekleştirildi. Karakterizasyon teknikleri, ÇDKNT yüzeyinde fonksiyonel grupların varlığını kanıtladı. Termal gravimetrik tayin, ÇDKNT' lerin yaklaşık %16' sının PEG ile %39' unun (ağırlık olarak) ODA ile işlevselleştirildiğini ortaya koydu (Salam, vd., 2017).

Bu çalışmada Xu, kitosan üzerine yüzey baskılama tekniği ile Co(II) iyonunu modifiye etmiştir. Sentezlenen bu katı faz, atık suyun temizlenmesinde kullanılmak üzere geliştirilmiştir. pH değer aralığı 6,0-6,5 olarak tayin edilmiştir. Katı fazın adsorpsiyon kapasitesi, 50350 mg/L Co(II) iyonu varlığında ve 8 g/L olan baskılanmış kitosanın bir kısmının kullanılmasıyla 6,0-6,5 pH aralığında 70 °C' da ve 25 dakika boyunca işlem uygulanarak 33,27 mg/g olarak tayin edilmiştir. Baskılanmamış kitosan için de bu adsorpsiyon kapasitesi 27,31 mg/g olarak

saptanmıştır. Bu çalışmada kullanılan tayin yöntemi atomik absorpsiyon spektrometrisidir. Ayrıca atık suyun geri kazanım verimi %99 ve %100, % RSD değerleri ise 6 tekrar için %1,1-1,4 aralığı olarak tespit edilmiştir (Xu, W., 2010).

Bu çalışmada Khoddami ve Shemirani, manyetik iyon baskılanmış polimer ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-IIP}$) -NH kullanarak Co(II) iyonu ile sentez yaparak biyolojik ve ekolojik örneklerde Co(II) iyonunun seçiciliğini araştırmışlardır. Sentezlenen katı fazın yapısına 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoksisilan (AAPTS) ligantını, çapraz bağlayıcı olarak ise tetraetil ortosilikat kullanılarak yüzey baskılama işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmada SEM, XRD, kızıl FT-IR ve DLS karakterizasyon yöntemleri ve FAAS tayin yöntemi kullanılmıştır. Baskılanmış katı faz, baskılanmamış katı faza göre daha seçici davranmıştır. Baskılanmış katı faz için kapasite 35,21 mg/g, baskılanmamış katı faz için kapasite 10,34 mg/g, LOD ise 0,15 mg/L olarak tespit edilmiştir. Bu katı faz, HNO_3 çözeltisi ile yıkanmıştır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-IIP}$ dolgulu kolon ise 7 tam tura kadar işlevselliğini korumuştur. Baskılanmış ve baskılanmamış katı fazların seçiciliği, Co(II)/Pb(II) 1,88; Co(II)/Ni(II) 3,07; Co(II)/Cd(II) 1,65 çalışmalarıyla gerçekleştirilmiştir (Khoddami ve Shemirani, 2016).

Bu çalışmada Turan ve arkadaşları, iyon baskılama yöntemi ile yeni bir katı faz (Co(II)-BAK) sentezlemiştir. Sentezlenen bu katı faz, Co(II) iyonunun aktif karbon üzerine baskılanmasıyla elde edilmiştir. Çalışma kapsamında pH, geri alma çözeltisi derişimi ve cinsi, çözelti hacmi, seçicilik, kapasite gibi parametreler araştırılmış olup HR-CS-AAS ile tayin edilmiştir. Co(II)-BAK katı fazı için, pH 7; akış hızı 4 mL/min; baskılanmış katı faz için maksimum kapasite 833,3 mg/g, baskılanmamış katı faz için maksimum kapasite 188,7 mg/g; LOD değeri 0,066 µg/L; zenginleştirme faktörü 30 olarak tayin edilmiştir. Ayrıca katı faz 80 tam tura kadar işlevselliğini korumuştur. Sentezlenen katı faz istenilen şartları sağlamıştır (Turan, vd. 2018).

Bu çalışmada Tarley ve arkadaşları, silika jel üzerine Co(II) iyonları ve 1-(2-piridylazo) -2-naftol (PAN)' dan oluşan kompleksi ile yüzey baskılama metodu ile yeni bir katı faz (ISG) sentezlemişlerdir. Bu katı faz, biyolojik ve ekolojik örnekler içerisindeki Co(II) iyonu miktarını tayin etmek için sentezlenmiştir. Bu çalışmada FAAS yöntemi ile yapılan çalışmalar tayin edilmiştir. Çalışma kapsamında katı faz ekstraksiyon yöntemi ile seçicilik parametresi üzerine çalışılmıştır. Bu çalışmada seçicilik değerleri, Co(II)/Cu(II) 6,27; Co(II)/Ni(II) 10,55 olarak saptanmıştır. Yani iyonların seçicilik sıralaması $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$ şeklindedir. Baskılanmış katı faz, baskılanmamış katı faza göre daha seçici olduğu tespit edilmiştir. Katı fazın analitik

performansı olarak LOD değeri 0,51 µg/L ve %RSD değeri %1,50 olarak tespit edilmişti. Katı faz, amacının doğrultusunda işlevselliği uygun bulunmuştur (Tarley, vd., 2011).

Bu çalışma kapsamında Topuz ve arkadaşları tarafından, ekolojik su numunelerinin bünyesinde bulunan Co(II) iyonlarının, Amberlit XAD-4-N,N-bis(salisilidin)-siklohegzandiamin (SCHD) reçinesi ile SPE yöntemi ile zenginleştirilmesi, ayrılması gibi işlemler yapılmıştır. Bu çalışmada pH, eluent derişimi ve cinsi, çözelti hacmi, akış hızı parametreleri batch yöntemi uygulanarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntemin tayini sırasında çizdiği kalibrasyon grafiği doğrusallığı 0,06–3 µgmL⁻¹ aralığında saptanmıştır. Zenginleştirme faktörü 100, LOD ise 8,4 µgL⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Sertifikalı referans maddesi (SRM) olarak NWTMDA-70,2 su örneği kullanılmış olup zenginleştirme sonrası geri kazanım değeri %90' ın üzerinde verim elde edilmiştir. Ayrıca gerçek numunelerde Co(II) iyonunun tayininde yine SRM çalışmasına benzer sonuçlar elde edilmiştir. Çalışma boyunca UV-VIS spektrofotometrisi ve ICP-MS tayin yöntemleri kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemin yapılan işlemler sonucunda doğruluğu ispat edilmiştir (Topuz, vd., 2018).

Bu çalışmada Tüzen ve arkadaşları, katı faz özütleme yöntemi ile yeni bir katı faz sentezleyerek eser element zenginleştirilmesi üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Katı faz, ÇDKNT üzerine eser element iyonları baskılanarak hazırlanmıştır. Katı faz sentezinde, Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları ile amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ligandı ile şelat oluşturulup ÇDKNT üzerine baskılanarak sentezlenmiştir. Bu katı faz ile pH, eluent cinsi ve derişimi, çözelti hacmi gibi zenginleştirme parametreleri belirlenmiştir. Bu parametrelerin tayini için FAAS yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen katı fazların LOD değerleri 0,30-0,60 µgL⁻¹ aralığında Co(II) iyonunun baskılandığı katı faza ait LOD değeri ise 0,40 µgL⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu ise Sertifikalı referans maddesi (SRM) olarak kullanılan NIST RM 8418 Wheat gluten, LGC 6010 Hard drinking water and NIST SRM 1515 Apple leaves örnek suları ile çalışılarak tespit edilmiştir. Çalışılan katı fazların pH aralığı 2-8 olarak saptanmıştır. Co(II) iyonunun bulunduğu katı faz için eluent cinsi ve derişimi, aseton içinde 1 mol/L HNO₃ çözeltisinde %98 geri kazanım sağlanmıştır. katı fazların zenginleştirme faktörü 80 olarak ve çözelti hacmi 25-400 mL arasında kolonun akış hızı 1-6 mL/min, Co(II) baskılanmış katı fazın maksimum kapasitesi 7,3 mg/g olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen geri kazanım verimlerine göre yöntemin doğruluğu uygun bulunmuştur (Tüzen, vd., 2007).

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Malzemeler

5.1.1. IR- spektroskopisi

IR-spektrometrisi, sentezlenen bileşiğin yapısını tanımlayabilmek için kullanılmıştır. Bu araştırmada, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır. Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde bulunan Bruker Optics Vertex 70 cihazı ve ATR aparatı kullanılmıştır.

5.1.2. SEM-EDX (taramalı elektron mikroskobu enerji yayımlı X-ışını) spektroskopisi

SEM, tayini yapılacak numuneyi μm mertebesinde görüntüleme imkânı sağlarken; SEM-EDX tayini ise numunenin elektron ve numune ilişkisinden elde edilen sinyaller ile elementel tayinlerle yapısını dış doku, kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan kristal yapı ve uyum sağlama da dahil olmak üzere belirleyici ölçümler yapar. Ölçümleri ng mertebesinde gerçekleştirir. Bu tayin yöntemi metal iyonunun, numune içerisindeki miktarı, tanecik boyutu, morfolojik yapısı gibi birçok özelliği bir arada sunar (Spiteri, vd., 2005).

Bu araştırmada, katı fazın baskılanmış ve baskılanmamış durumdaki görüntüleri SEM yardımıyla elde edilmiştir. Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknolojiler Merkezi (KDPÜ İLTEM)' nde FEI marka Nova NanoSEM 650 model SEM cihazı kullanılmıştır.

5.1.3. Atomik absorpsiyon spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, birçok metal iyonunun kantitatif (nicel) tayinleri için kullanılan önemli, geçerli ve evrensel bir metottur. Bu araştırmada, kobalt iyonunun nicel tayinleri için Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nde bulunan PerkinElmer marka PinAAcle 900T model alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) kullanılmıştır. Aletsel parametreler, cihaz kataloğunda verilen değerlere ayarlanmış olup en uygun sinyalinin elde edilebilmesi için alev bileşimi ve başlık yüksekliği ayarlanmıştır.

Çizelge 5.1. Kobalt elementi için FAAS parametreleri.

Element	Dalga boyu (nm)	Alev tipi	Lamba akımı (A)	Yarık genişliği (nm)	Asetilen akış hızı (L/h)
Kobalt	240,7	Hava/Asetilen	0,03	0,2	50

5.1.4. pH metre

Yapılan çalışmalarda, pH ayarlamaları için WTW marka İnoLab model pH metre kullanılmıştır.

5.1.5. Peristaltik pompa

Yapılan çalışmalarda, uygun akış hızını saptamak ve katı faza ait parametrelerin tespitinde kullanılan metal iyonunun standart çözeltisini ve geri alma asit çözeltisini kolondan çekme işlemi için LongerPump marka BT 100- 1L model peristaltik pompa kullanılmıştır.

5.1.6. Etüv

Yapılan çalışmalarda, sentezlenen maddeyi kurutmak için BINDER marka etüv kullanılmıştır.

5.1.7. Isıtıcı

Yapılan çalışmalarda, sentezlenen maddeye ısıl işlem uygulamak için Heidolph marka MR 3001 model ısıtıcı kullanılmıştır.

5.1.8. Karıştırıcı

Yapılan çalışmalarda, karıştırma gerektiren durumlarda WiseStir marka MSH – 20A model karıştırıcı kullanılmıştır.

5.1.9. Analitik hassas terazi

Yapılan çalışmalarda, kullanılan maddelerin tartımı için SHIMADZU marka ATX224 model analitik hassas terazi kullanılmıştır.

5.1.10. Ultra saf su cihazı

Yapılan çalışmalarda, gerekli suyun temininde, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Merck marka Millipore Elix Essential 10 model ultra saf su cihazı kullanılmıştır. Suyun iletkenlik değeri ise 18,3 MΩ.cm' dir.

5.1.11. Cam kolonlar

Yapılan çalışmalarda, sürekli sistem katı faz özütleme yöntemi için hazne hacmi 250 mL, iç çapı 8 mm ve boyun uzunluğu 15 cm olan cam kolonlar kullanılmıştır.

5.1.12. Çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT)

Bu çalışmada, modifikasyon işlemi için Sigma Aldrich marka çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) kullanılmıştır. ÇDKNT' ün çapı 6-13 nm arasında, boyu ortalama 10µm, %98 karbon bazlı, toz şeklinde, ortalama duvar kalınlığı 7-13 grafen katmanı ve CVD yöntemi ile üretilmiştir.

5.1.13. 1000 mg/L stok kobalt(II) çözeltisi ve standart çözeltileri

Yapılan çalışmalarda, stok çözeltisi için Sigma Aldrich marka kobalt (II) nitrat heksahidrat [Co(NO₃)₂. 6H₂O] kullanılmıştır. Hazırlanan stok çözeltiden hesaplanan miktarda alınıp gerekli hacme ultra saf su ile tamamlanarak 100 mg/L' lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Kullanılan metal iyonunun standart çözeltileri ise 100 mg/L derişimli ara stok metal iyonunun çözeltisinden 0,1 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 2,5 mg/L ve 4 mg/L standart çözeltileri hesaplanan miktarlarda alınıp 0,5 M HCl derişimli asit ile uygun hacimlere tamamlanarak standart çözeltileri hazırlanmıştır.

5.1.14. Hidroklorik asit çözeltisi

Yapılan çalışmalarda, yoğunluğu 1,19 g/mL, kütlece %37' lik MERCK marka derişik HCl asit kullanılmıştır. Bu stok çözeltiden 10,36 mL alınarak 0,5 mol/L' lik HCl asit çözeltisi hazırlanmıştır ve katı fazı yıkama, geri alma işlemi denemeleri için kullanılmıştır.

5.1.15. Nitrik asit çözeltisi

Yapılan çalışmalarda, yoğunluğu 1,40 g/mL, kütlece %65' lik, Merck marka derişik HNO₃ asit kullanılmıştır. Bu stok çözeltiden 8,66 mL alınarak 0,5 mol/L' lik HNO₃ asit çözeltisi

ve aynı stoktan 7 mL alınarak 1 mol/L' lik HNO_3 çözeltileri hazırlanmıştır. Bu iki çözelti de katı fazı geri alma işlemi denemeleri ve pH ayarlamaları için kullanılmıştır.

5.1.16. EDTA (Etilendiamintetraasetik asit)

Yapılan çalışmalarda, molar ağırlığı 372,24 g/mol olan Merck marka Etilendiamintetraasetik asit (EDTA) katısı kullanılmıştır. Derişimi 0,1 mol/L EDTA çözeltisi için katıdan 9,306 g alınıp gerekli hacimde ultra saf su ile hazırlanmıştır. Çözelti, Co(II)-FH-BÇDKNT ve Co(II)-FH-NÇDKNT katı fazlarını sentezleme ve yıkama işlemlerinde kullanılmıştır.

5.1.17. Sodyum hidroksit çözeltisi (NaOH)

Yapılan çalışmalarda, molar ağırlığı 40 g/mol olan Merck marka NaOH katısı kullanılmıştır. Derişimi 0,1 mol/L NaOH çözeltisi için katıdan 0,4 g alınıp gerekli hacimde ultra saf su ile tamamlanmıştır. Hazırlanmış olan NaOH çözeltisi Co(II)-FH-BÇDKNT ve Co(II)-FH-NÇDKNT katı fazlarını yıkama ve pH ayarlama işlemleri için kullanılmıştır.

5.1.18. Fenil hidrazin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$)

Yapılan çalışmada, yoğunluğu 1,10 g/cm³, molar ağırlığı 108,14 g/mol olan Merck marka fenilhidrazin kullanılmıştır. Fenilhidrazin, kobalt metal iyonu ile şelat oluşturup karbon nanotüpe bağlanabilmesi için kullanılmıştır.

5.1.19. Etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Yapılan çalışmada, sentez esnasında ihtiyaç duyulduğu yerlerde Merck marka susuz etil alkol kullanılmıştır.

5.1.20. Çapraz bağlayıcı

Poliüretan, poliakrilat ve polivinil asetat gibi sulu polimerik homojen yayılım için kullanılan çapraz bağlama maddesidir. Tüm işlemler boyunca Rudolf Duraner marka Ruco-Coat FX 8000 isimli çapraz bağlayıcı kullanılmıştır.

5.1.21. Sülfirik asit (H_2SO_4) ve nitrik asit (HNO_3)

Yapılan sentez işleminde, çok duvarlı karbon nanotüp yapısına nüfuz ederek uçları açık karboksilli asit yapısı oluşturmak için kütlece %95' lik, Merck marka derişik H_2SO_4 asit ve %65' lik, Merck marka derişik HNO_3 asit hacimce 1:2 oranında kullanılmıştır.

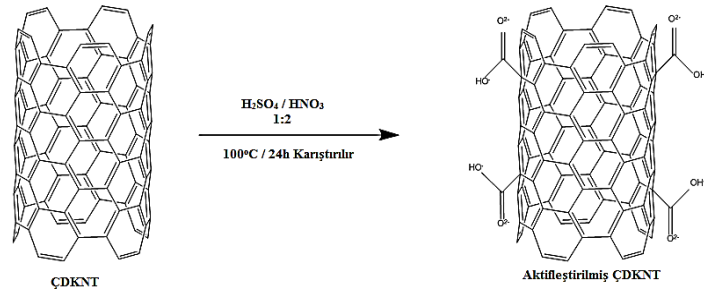
5.1.22. Sertifikalı referans madde (SRM)

Co(II)-BÇDKNT katı fazı ile yapılan çalışmalarda Simulated freshwater isimli NIST-1643e kodlu su örneğinden, hesaplamalar yapılarak gerekli miktarda kullanılmıştır.

5.2. Baskılanmış (Imprinted) ve Baskılanmamış (Non-Imprinted) Katı Fazların Sentezi ve Karakterizasyonu

5.2.1. Çok duvarlı karbon nanotüpün (ÇDKNT) aktifleştirilmesi

Sentez işlemine öncelikle balon içerisine 8 g ÇDKNT konulup ardından hacimce 1:2 oranda derişik 160 mL H_2SO_4 ve 320 mL HNO_3 eklenerek aktifleştirme işlemi başlatılmak üzere balon üzerine düz soğutucu aparatı takılarak işlem başlatılmıştır. Bu işlem $100^\circ C$ ' da ısıtılıp aynı zamanda karıştırılmıştır. Yaklaşık olarak 24 saat süren bu işlem sonlandırıldıktan sonra sentezlenen malzeme soğutulmaya bırakılmıştır. Soğuma işleminin ardından balon haznesindeki karışım süzgeç kâğıdı yardımıyla süzölmüştür. Süzöntünün pH düzeyinin nötr olmasını sağlamak amacıyla sürekli olarak bolca ultra saf su ve az miktar 0,1 M NaOH çözeltisiyle yıkama işlemi yapılarak ortam pH' ı yaklaşık olarak 7,14 olarak sabitlenmiştir. Yıkama işlemi ardından süzdürölen katı, $70^\circ C$ ' da etüvde kurutulmuştur. Böylelikle ham ÇDKNT yapısı uçları açık aktifleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT-COOH) haline getirilmiştir. Sonraki işlemler bu açık uçlarla şelat yapı oluşturarak yani modifikasyon işlemi yapılarak devam edilmiştir (N. P. Blanchard, 2007; S. Hussain, 2011; Z.Li, 2014). ÇDKNT' ün yapılan kimyasal, ısı ve karıştırma işleminden sonra ki açılan uçlarının görünümü Şekil 5.1' de verilmiştir.

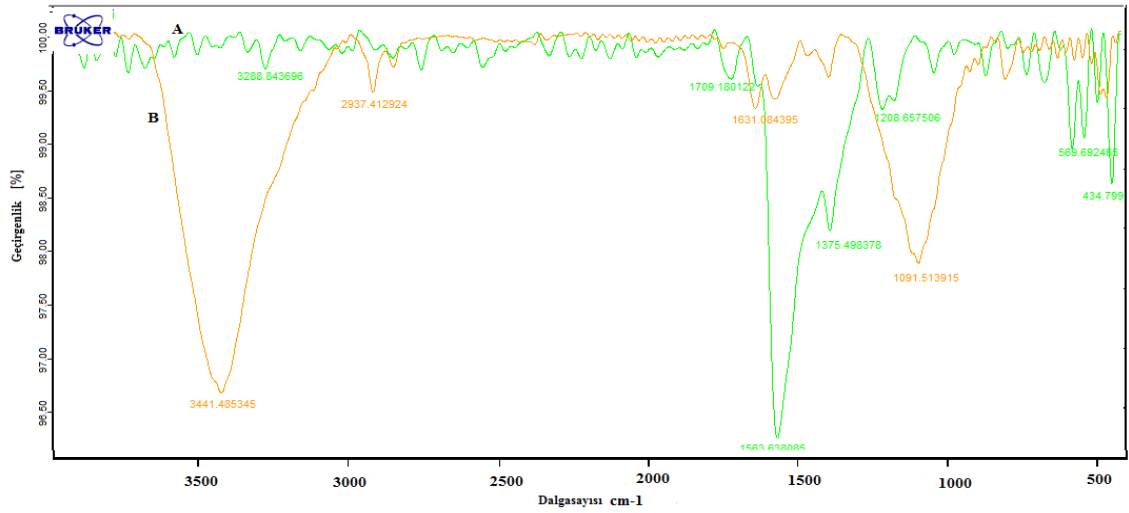


Şekil 5.1. Aktifleştirilmiş ÇDKNT (ÇDKNT- COOH).

5.2.2. Çok duvarlı karbon nanotüpün (ÇDKNT) ve aktifleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüpün (ÇDKNT-COOH) karakterizasyonu

FT-IR (fourier transform infrared spektrofotometre) tayini

Yapılan çalışmada sentezlenmiş olan katı fazın infrared spektrumları incelenmiş olup yapının aydınlatılmasında gerekli olan pikler tespit edilmiştir. Katı fazların infrared spektrumları Şekil 5.2' de a) ham ÇDKNT, b) ÇDKNT-COOH olarak verilmiştir.

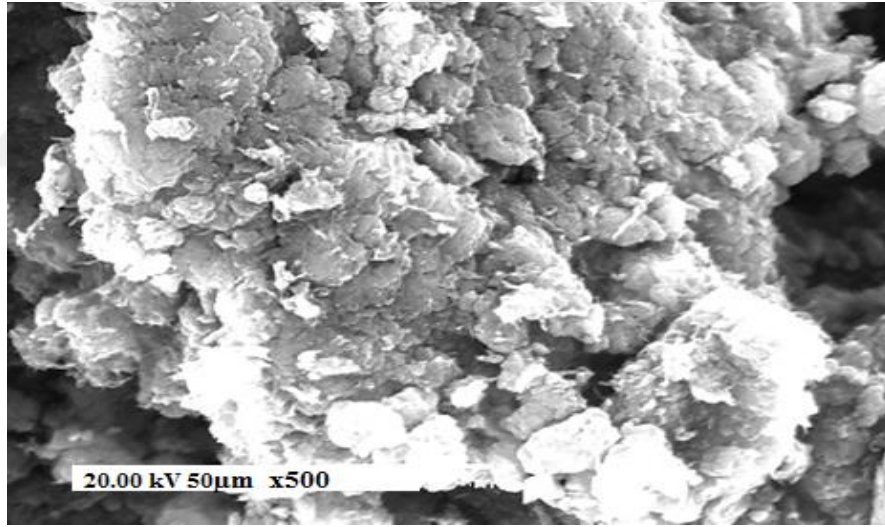


Şekil 5.2. Çok duvarlı karbon nanotüpün FT-IR spektrumları a) ham ÇDKNT b) ÇDKNT-COOH.

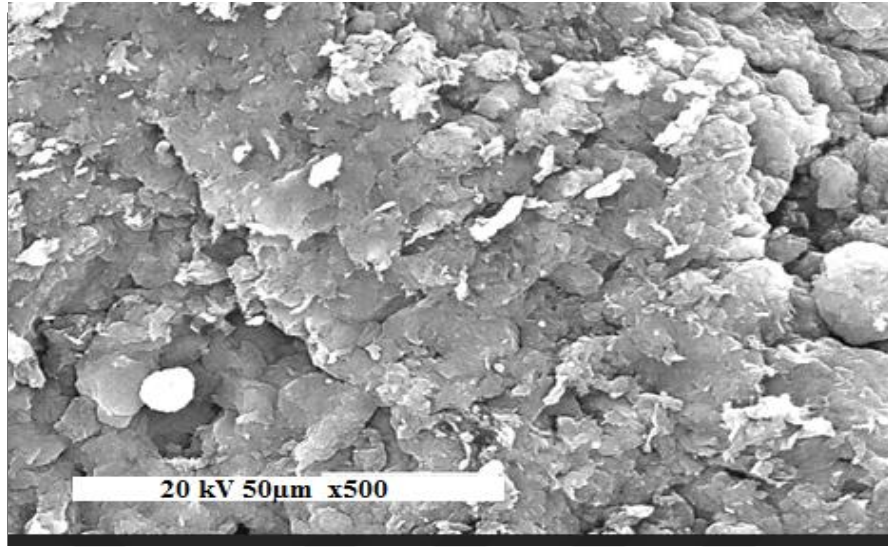
Ham çok duvarlı karbon nanotüp yapısı Şekil 5.2' de verilen spektrum çizelgelerine göre yorumlandığında $1600-1450\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, (C=C) aromatik halkasına ait pikler görülmüştür. Ham ÇDKNT yapısına ait bir başka grup ise C-H' dir. Bu grubu, $2970-2850\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında görmek mümkündür. Ham ÇDKNT' e uygulanan aktifleştirme işleminin sonrasında oluşan yapı ÇDKNT-COOH' dır. Meydana gelen yeni gruplar ise karbonil grubu (C=O) ve hidroksil (-OH) grubudur. Karbonil grubunun (C=O) görüldüğü pik aralığı $1760-1690\text{ cm}^{-1}$ ve hidroksil grubunun (-OH) görüldüğü pik aralığı ise $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ dir. Böylece spektrum tayininde yapı aydınlatılmıştır.

SEM (taramalı elektron mikroskobu) tayini

Yapılan çalışmanın her aşamasından alınan numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır. Bu görüntüler yorumlanarak ham ÇDKNT ve aktifleştirilmiş ÇDKNT yapıları aydınlatılmıştır. Ham ve aktifleştirilmiş ÇDKNT' lerin SEM görüntüleri Şekil 5.3 ve 5.4' te verilmiştir.



Şekil 5.3. Ham ÇDKNT SEM görüntüsü.



Şekil 5.4. Aktifleştirilmiş ÇDKNT (ÇDKNT-COOH) SEM görüntüsü.

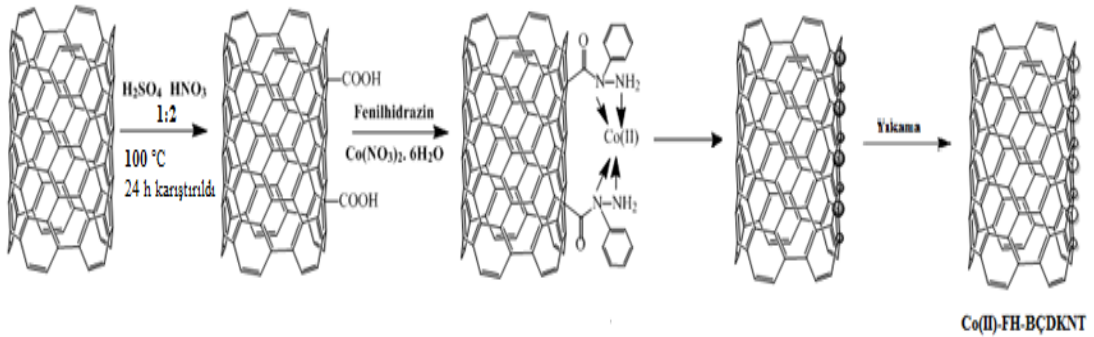
Şekil 5.3 ve 5.4’ deki SEM görüntüleri incelendiğinde ham ÇDKNT’ ün yüzeyinde iri boşlukların oluşu, pürüzlü bir yüzey oluşu gözlemlenirken, aktifleştirilmiş ÇDKNT’ ün yüzeyinin daha ufak boşluklara sahip oluşu, geniş bir yüzeye sahip oluşu ve daha homojen bir görünüşte oluşu gözlemlenmiştir. Ham ve aktifleştirilmiş ÇDKNT’ lerin SEM görüntüleri 500 kat büyütülerek çekilmiştir.

5.2.3. ÇDKNT-COOH üzerine modifikasyon yöntemiyle baskılanmış kobalt(II)-fenilhidrazin (Co(II)-FH-BÇDKNT) katı fazının sentezi

Bu çalışma uygulanırken literatürde bazı denenmiş ve kabul görmüş yöntemler baz alınarak farklı kombinasyonlar denenerek yeni sonuçlar elde edilmiştir. Bu tür uygulamalar genellikle polimer yapılı malzemelerle tecrübe edilmişken bu çalışmada ÇDKNT-COOH üzerine baskılama yöntemi denenmiştir. Literatürde bulunan yüzey baskılama yöntemi kullanılmıştır (Z. Li, 2014).

Öncelikle uygun hazneli balona 0,250 g ÇDKNT-COOH konuldu. Ayrı bir beherde 0,1 g kobalt tuzu $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$, 2,5 mL etil alkol (çözücü) ve 1 mL fenil hidrazin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$) birbirinde çözüldükten sonra balon içerisine alınmıştır. Ardından 0,250 mL çapraz bağlayıcı ve çözücü amaçlı 35 mL etil alkol ilave edilmiştir. Balona düz soğutucu aparatı takılıp reflüks işlemi başlatılmıştır. Bu işlem 78°C ’ dan düşük olacak şekilde (ihtiva eden alkolün uçmaması için) 65°C ’ da 48 saat boyunca (500 devir/min) ısıtılıp karıştırılmıştır. Reflüks işlemi

sonlandırıldıktan sonra 1 saat ısıtıcıda ısıtım işlemi uygulanarak etil alkol uçurulmuştur. Daha sonra elde edilen katıya etüvde 80°C’ da kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutma işleminden sonra elde edilen Co(II)-FH-BÇDKNT, hazırlanan 0,1 M 100 mL EDTA çözeltisiyle karıştırıcıda karıştırılarak bir gün boyunca muamele edilmiştir. Muamele işlemi bitirildikten sonra süzme işlemi başlatılmıştır. Süzme işlemi esnasında Co(II)-FH-BÇDKNT bolca 0,1 M EDTA ile yıkama işlemi yapılmıştır. Bu işlemin amacı Co(II) iyonunun EDTA ligantıyla kompleks oluşturup katı faz katıda boşluk bırakmasıdır. Bunun için ortam pH’ inin 4,5-5,0 aralığında olması sağlandı. Sonrasında süzünüden alınan numuneler FAAS de okutulup ortamdaki metal iyonunun varlığı tayin edilmiştir. Katı fazda, analitik olarak metal tükenmesi için katı yıkama işlemine 0,1 M HNO₃ ile devam edilmiştir. Metal iyonu tamamen giderildikten sonra fazla asidi ve EDTA miktarını azaltmak için bolca ultra saf su ile yıkanmıştır. Katı fazı yıkama sonrası 80°C’ da etüvde kurutulmuştur. Sonuçta Co(II) iyonu çok duvarlı karbon nanotübe baskılanmıştır [Co(II)-FH-BÇDKNT]. Bu katı faz, katı faz özütleme yöntemiyle Co(II) iyonunun zenginleştirilme şartlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Co(II) baskılanmış katı fazın sentezlenme reaksiyonu Şekil 5.5’ de verilmiştir.

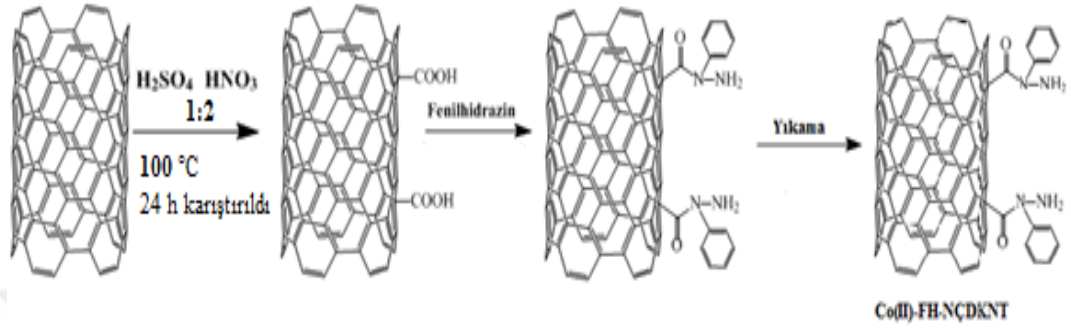


Şekil 5.5. Co(II) baskılanmış katı faz sentez reaksiyonu.

5.2.4. ÇDKNT-COOH üzerine modifikasyon yöntemiyle baskılanmamış kobalt(II)-fenil hidrazin (Co(II)-FH-NÇDKNT) katı fazının sentezi

Öncelikle uygun hazneli balona ortalama 1 g ÇDKNT-COOH konuldu. Aynı bir beherde yaklaşık 10 mL etil alkol (çözücü), 1 mL fenil hidrazin (C₆H₅N₂H₃) birbiri içinde çözüldükten sonra balon içerisine ilave edilmiştir. Ardından ortalama 1 mL çapraz bağlayıcı ve çözücü amaçlı yaklaşık 35 mL etil alkol ilave edilmiştir. Balona düz soğutucu aparatı takılır ve reflüks işlemi başlatılır. Diğer yapılan işlemler Co(II) baskılama işleminde yapılan işlemlerin

aynısıdır (Bkz: Konu Başlığı. 5.2.3). Sonuçta Co(II) iyonu çok duvarlı karbon nanotübe [Co(II)-FH-NÇDKNT] baskılanmamıştır. Co(II) baskılanmamış katı fazın sentez reaksiyonu Şekil 5.6' da verilmiştir.

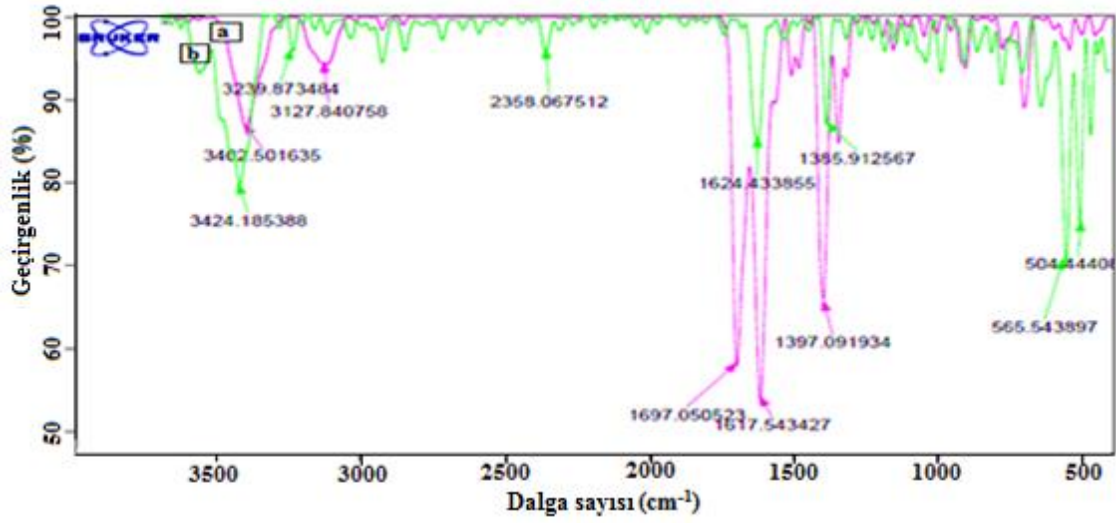


Şekil 5.6. Co(II) baskılanmamış katı faz sentez reaksiyonu.

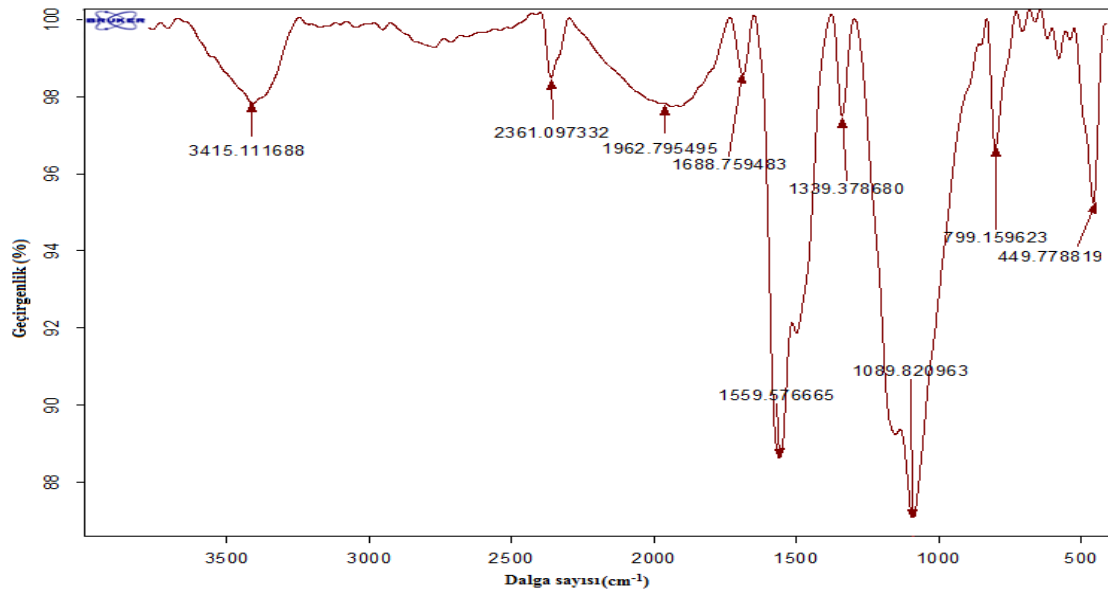
5.2.5. ÇDKNT-COOH üzerine modifikasyon yöntemiyle baskılanmış kobalt(II)-fenil hidrazin (Co(II)-FH-BÇDKNT) ve baskılanmamış kobalt(II)-fenil hidrazin (Co(II)-FH-NÇDKNT) katı fazlarının karakterizasyonu

FT-IR- tayini

Yapılan sentezde aktiveleştirme işlemi ile uçları açılan ve metal iyonunun baskılanma öncesi Co(II)-FH-ÇDKNT, baskılanmış Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazlarından alınan numunelerin FT-IR spektrumları Şekil 5.7.' de ve baskılanmamış Co(II)-FH-NÇDKNT katı fazından alınan numunenin FT-IR spektrumları Şekil 5.8.' de verilmiştir.



Şekil 5.7. a) Kobalt(II) iyonu baskılanma öncesi Co(II)-FH-ÇDKNT ve b) Baskılanmış Co(II)-FH-BÇDKNT FTIR spektrumları.



Şekil 5.8. Kobalt (II) iyonu baskılanmamış ÇDKNT [Co (II)-FH-NÇDKNT] FT-IR spektrumları.

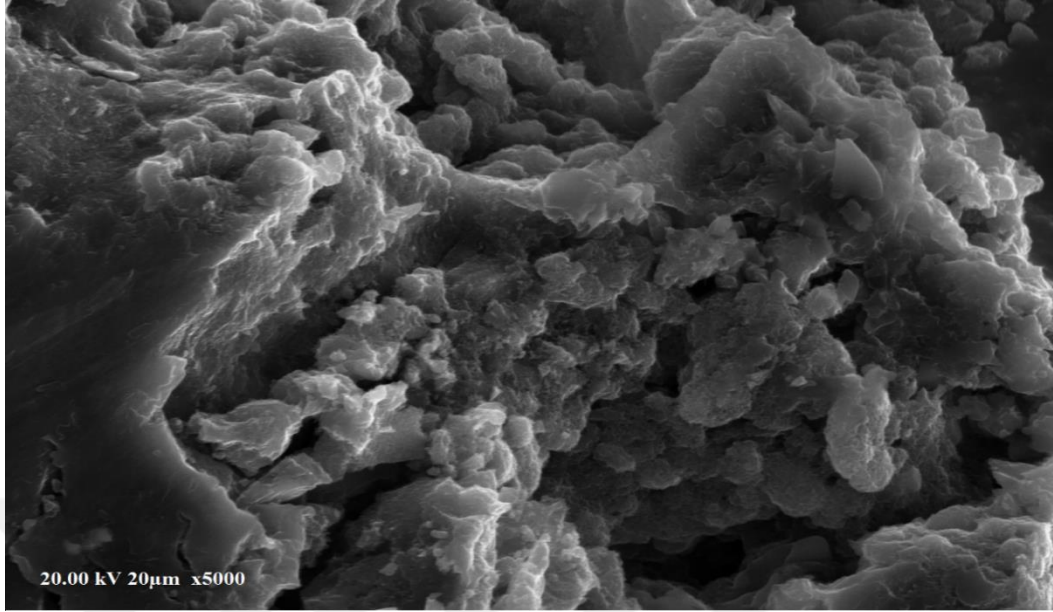
Şekil 5.7' de ve Şekil 5.8' de verilen katı fazlarının FT-IR spektrumları incelendiğinde yapıdaki alifatik, aromatik, inorganik vb. grupların verdiği pikler belirlenmiştir. Katı fazlara ait; 1700-1550 cm^{-1} arası görülen pikler aromatik halka üzerindeki C=C grubunun, 3000-3500 cm^{-1}

arası aromatik halkadaki C-H gruplarının, 600-800 cm^{-1} arasında görülen pikler aromatik halkaya bağlanan N-H grubunun, amin grubu için de N-H gerilme titreşimleri ise 3700-3100 cm^{-1} absorpsiyon pikleri gözlemlenmektedir. Aktifleştirme işlemi sonrası yapıda oluşan C=O grubu 1850-1650 cm^{-1} arası, C-OH ve C-NH grupları için 3500-3000 cm^{-1} arası bölgede pikler gözlemlenir. Alifatik C-H grubunun titreşimleri 3000-2500 cm^{-1} arasındaki bölgede bulunmaktadır. 1500-1350 cm^{-1} arasındaki bölgede bulunan geniş pikler C-H grubunun bozunmasını göstermektedir. 1700-1550 cm^{-1} arasındaki pikler C=N titreşimlerini, 2900-3000 cm^{-1} arasında görülen pikler C-H grubunun gerilme pikleri, 750-1000 cm^{-1} arası bölgedeki pikler, π bağı yapmış =C-H gruplarına ait olduğu söylenebilir. 1390-1370 cm^{-1} arası bölgede görülen pikler hareketli alifatik CH_3 gruplarının oluşu gözlemlenmektedir.

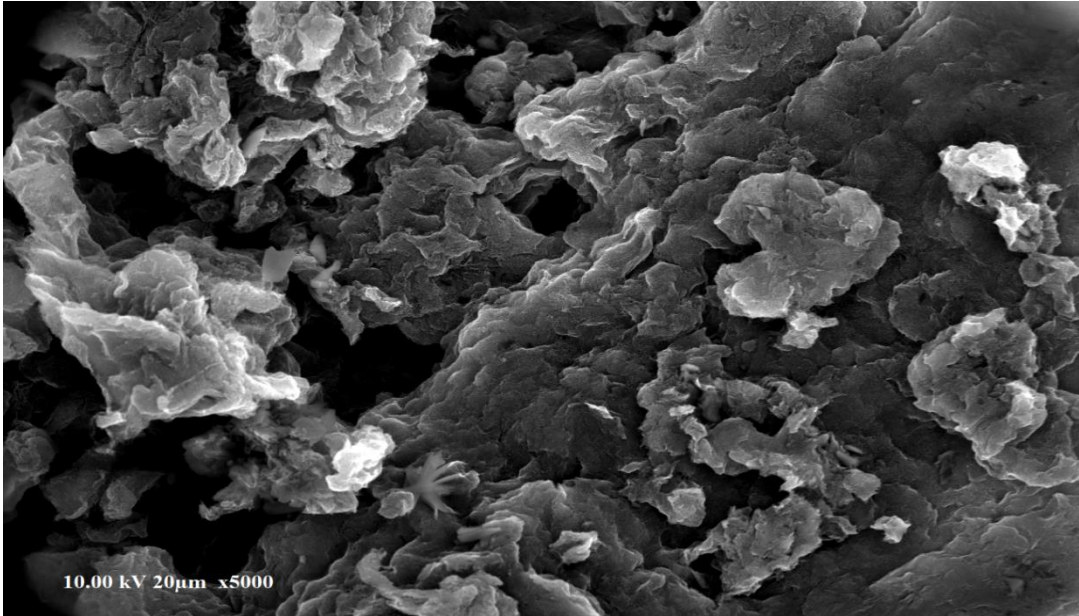
SEM tayini

Yapılan çalışmada, sentezin her aşamasından alınan numunelerin SEM görüntüleri elde edilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri baskılama öncesi Co(II)-FH-ÇDKNT, Co(II)-FH-BÇDKNT ve Co(II)-FH-NÇDKNT katı fazlarına aittir. Görüntüler incelendiğinde baskılama öncesi Co(II)-FH-ÇDKNT'ün yüzeyinin diğer örneklerin yüzeyine göre daha tanecikli, daha iri boşluklu ve yapının yüzeyinin daha yumuşak hatlara sahip olduğu net bir şekilde görülmektedir.

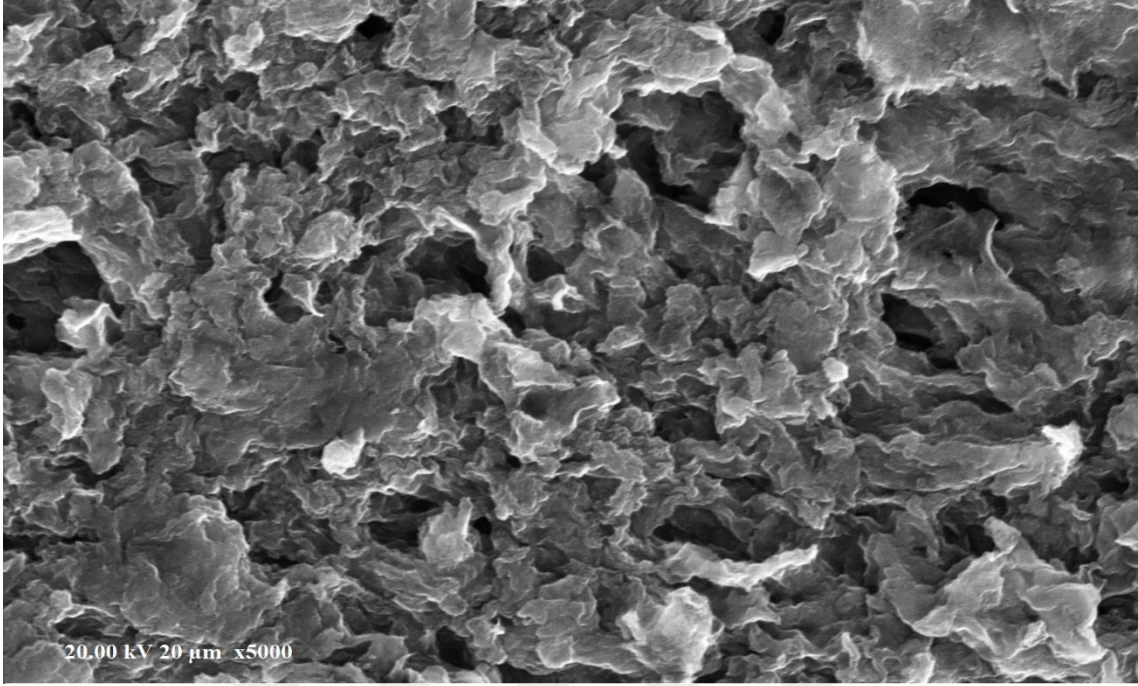
Co(II)-FH-BÇDKNT'ün baskılama öncesi Co(II)-FH-ÇDKNT'e göre daha düzensel ve homojen bir yüzeye sahip oluşu, daha ufak boşluklu ve yüzeyin daha keskin hatlara sahip oluşu görülmektedir. SEM görüntüleri, numune yapısının 1000 kat büyütülerek çekilmiş halidir. Baskılama öncesi Co(II)-FH-ÇDKNT, baskılanmış Co(II)-FH-BÇDKNT ve baskılanmamış Co(II)-FH-NÇDKNT katı fazlarına ait SEM görüntüleri Şekil 5.9, 5.10 ve 5.11' de verilmiştir.



Şekil 5.9. Kobalt (II) baskılama öncesi ÇDKNT [Co(II)-FH-ÇDKNT] SEM görüntüsü.



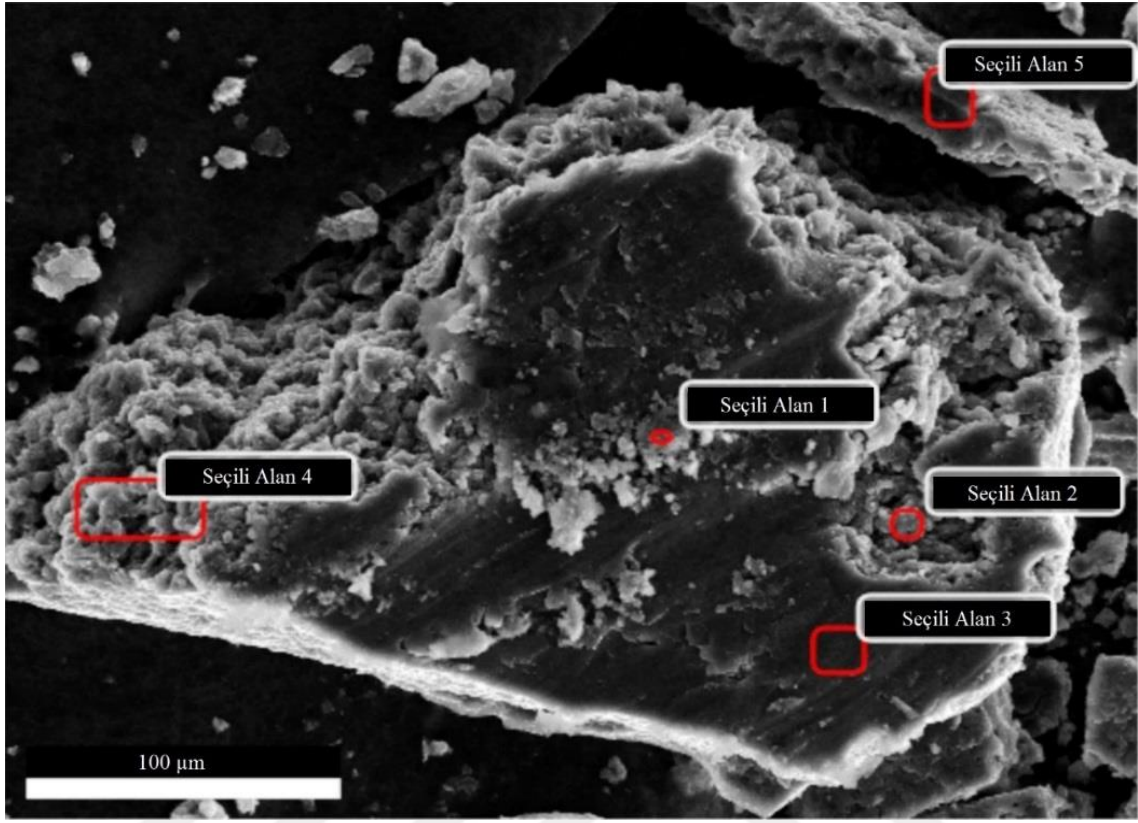
Şekil 5.10. Kobalt (II) baskılanmış ÇDKNT [Co(II)-FH-BÇDKNT] SEM görüntüsü.



Şekil 5.11. Kobalt (II) baskılanmamış ÇDKNT [Co(II)-FH-NÇDKNT] SEM görüntüsü.

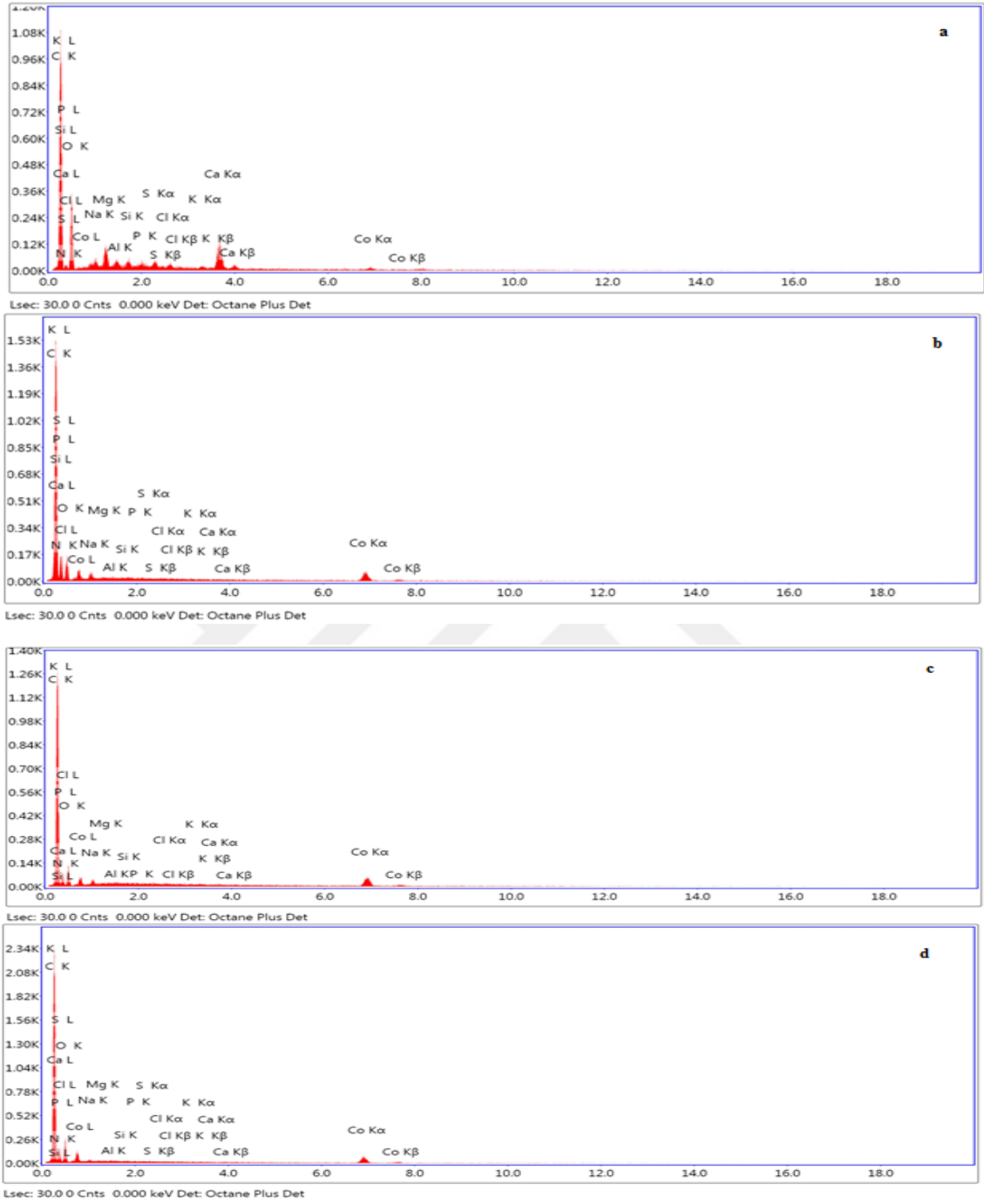
SEM-EDX tayini

Bu çalışmada, katı fazların baskılama öncesi, baskılanmış ve baskılanmamış durumlardaki görüntüleri ve bu görüntülerde seçilen alanlarda ise hangi elementlerin var olduğu SEM-EDX yardımıyla tespit edilmiştir. Şekil 5.12’ da SEM-EDX görüntüsü verilmiştir.

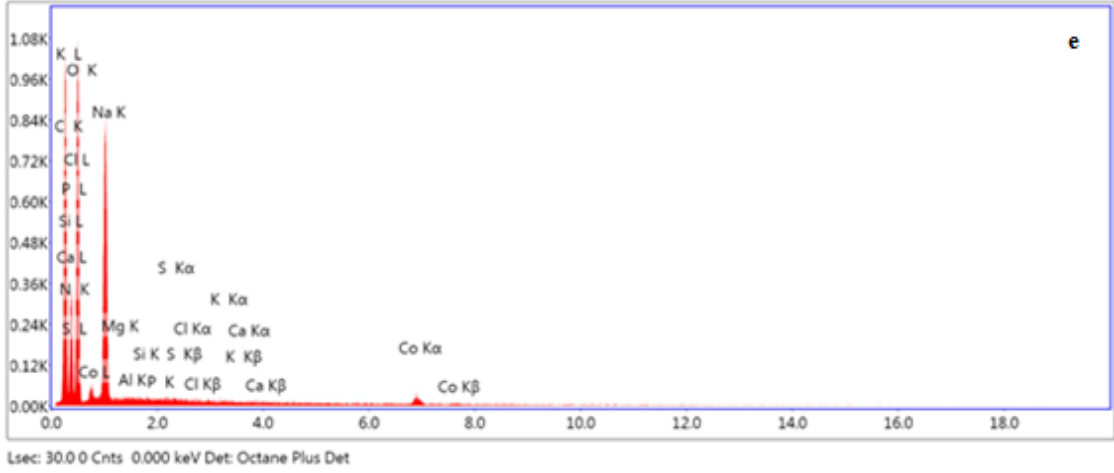


Şekil 5.12. Kobalt (II) baskılama öncesi ÇDKNT [Co(II)-FH-ÇDKNT] SEM-EDX görüntüsü.

Şekil 5.12’de verilen kobalt(II) baskılama öncesi ÇDKNT [Co(II)-FH-ÇDKNT] numunesinin SEM-EDX görüntüsü üzerindeki seçili alanların elementel olarak içeriklerini gösteren spektrumlar da Şekil 5.13’ de verilmiştir.



Şekil 5.13. a) Seçili alan 1, b) Seçili alan 2, c) Seçili alan 3, d) Seçili alan 4, e) Seçili alan 5 Kobalt(II) baskılama öncesi ÇDKNT [Co(II)-FH-ÇDKNT] numunesinin SEM-EDX elementel spektrumları.



Şekil 5.13. (Devam) a) Seçili alan 1, b) Seçili alan 2, c) Seçili alan 3, d) Seçili alan 4, e) Seçili alan 5 Kobalt(II) baskılama öncesi ÇDKNT [Co(II)-FH-ÇDKNT] numunesinin SEM-EDX elementel spektrumları.

Şekil 5.13’ deki elementel spektrumlara ait her bir elementin kütlece yüzdesi ve atomik yüzdesinin beş seçili alana göre ortalaması alınarak bir çizelge oluşturulmuştur. Böylelikle baskılama öncesi Co(II)-FH-ÇDKNT katı fazının yüzeyinde hangi elementten ne kadar bulunduğu beş bölgenin de ortalaması alınarak hesaplanmıştır ve Çizelge 5.2’ de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Baskılama öncesi Co(II)-FH-ÇDKNT’ nın SEM-EDX elementel spektrumlarının kütlece ve atomik yüzdeleri.

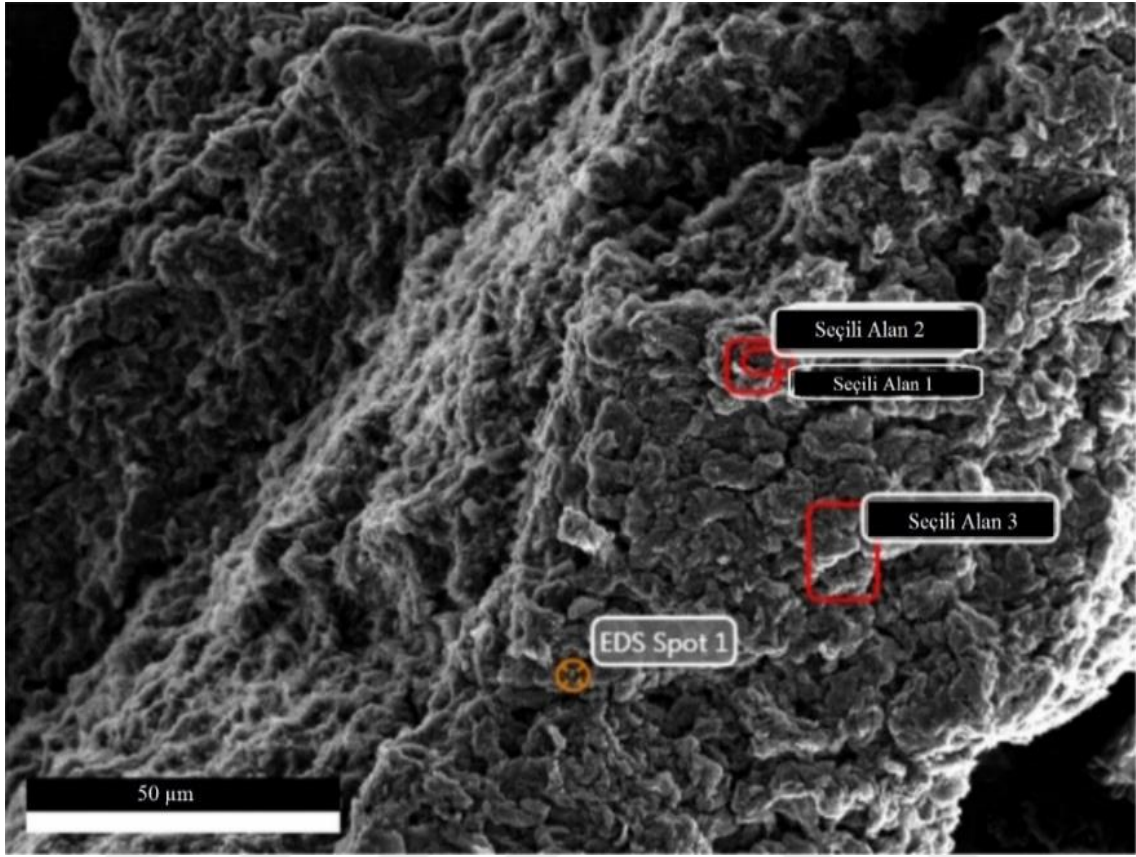
Element	Ortalama kütlece yüzde (%)	Ortalama atomik yüzdesi (%)
C K	48,926	56,286
N K	20,936	20,736
O K	22,264	19,624
Na K	2,822	1,796
Mg K	0,368	0,21
Al K	0,132	0,07

Çizelge 5.2. (Devam) Baskılama öncesi Co(II)-FH-ÇDKNT' nin SEM-EDX elementel spektrumlarının kütlece ve atomik yüzdeleri.

P K	0,126	0,054
S K	0,165	0,075
Cl K	0,128	0,05
Si K	0,114	0,054
K K	0,132	0,046
Ca K	0,842	0,296
Co K	3,074	0,716
Toplam %	100,029	100,013

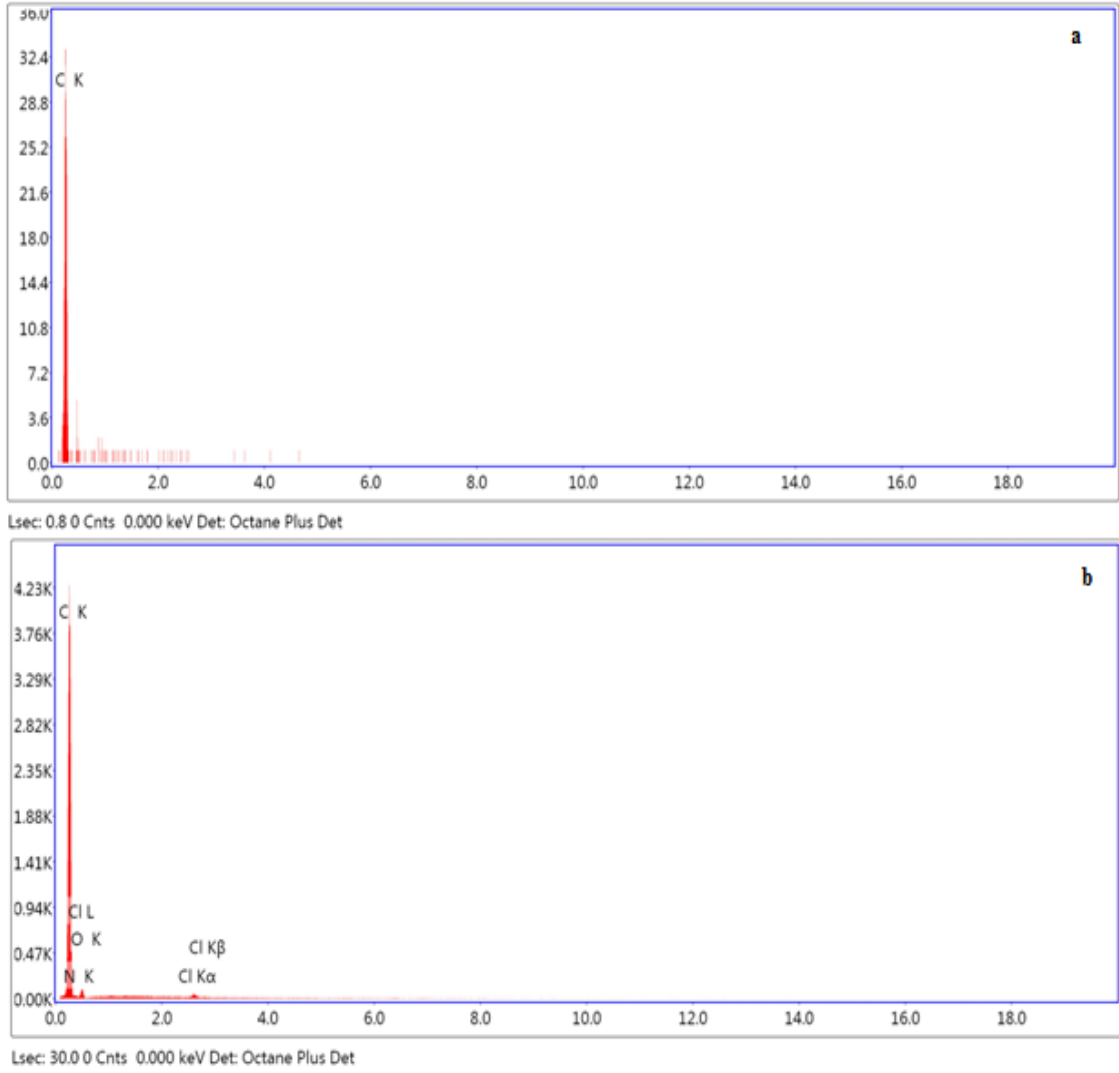
Baskılama öncesi Co(II)-FH-ÇDKNT' nin SEM-EDX elementel spektrumlarının kütlece ve atomik yüzdelerini gösteren Çizelge 5.2' de görüldüğü üzere sentezlenen yapının yüzeyinde kobalt metal iyonunun kütlece ortalama %3,074 oran taşıdığı görülmektedir. Kobalt metal iyonunun yapıya baskılanmasından sonra yapıdan çıkmış olacaktır.

Co(II) baskılanmış ÇDKNT [Co(II)-FH-BÇDKNT] katı fazından SEM-EDX görüntüsü alınmıştır. Katı fazın, SEM-EDX görüntüsü Şekil 5.14' de verilmiştir.

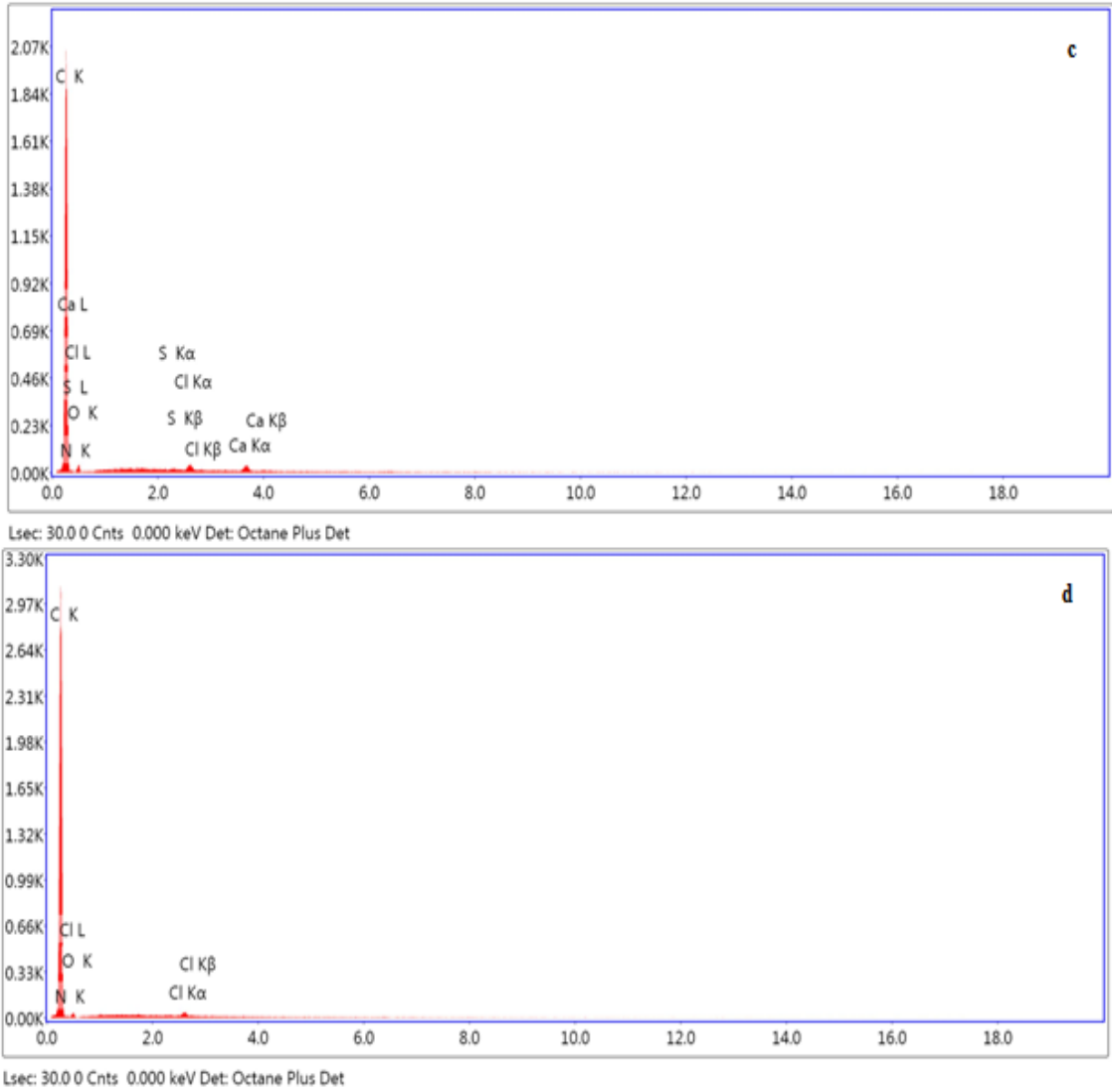


Şekil 5.14. Kobalt (II) baskılanmış ÇDKNT [Co(II)-FH-BÇDKNT] SEM-EDX görüntüsü.

Şekil 5.14’ de kobalt(II) baskılanmış ÇDKNT [Co(II)-FH-BÇDKNT] katı fazının SEM-EDX görüntüsü üzerindeki seçili alanların elementel olarak içeriklerini gösteren spektrumlar Şekil 5.15’ de verilmiştir.



Şekil 5.15. a) Seçili alan 1, b) Seçili alan 2, c) Seçili alan 3, d) EDS spot 1 Kobalt(II) baskılanmış ÇDKNT [Co(II)-FH-BÇDKNT] numunesinin SEM-EDX elementel spektrumları.



Şekil 5. 15. (devam) a) Seçili alan 1, b) Seçili alan 2, c) Seçili alan 3, d) EDS spot 1 Kobalt(II) baskılanmış ÇDKNT [Co(II)-FH-BÇDKNT] numunesinin SEM-EDX elementel spektrumları.

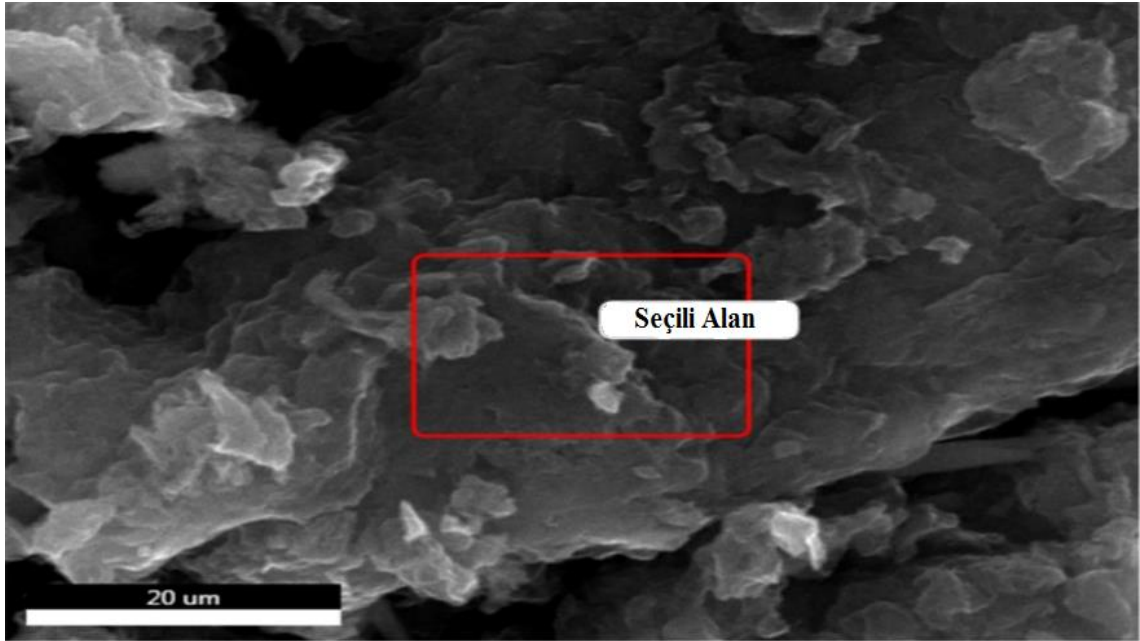
Şekil 5.15' deki elementel spektrumlara ait her bir elementin kütlece yüzdesi ve atomik yüzdesinin beş seçili alana göre ortalaması alınarak bir çizelge oluşturulmuştur. Böylelikle baskılanmış Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının yüzeyinde hangi elementten ne kadar bulunduğu beş bölgenin de ortalaması alınarak hesaplanmıştır ve Çizelge 5.3' de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Baskılanmış Co(II)-FH-BÇDKNT' ün SEM-EDX elementel spektrumlarının kütlece ve atomik yüzdeleri.

Element	Ortalama kütlece yüzde (%)	Ortalama atomik yüzde (%)
C K	72,5475	81,1225
Ca K	29,07	15,7
N K	6,085	5,47
O K	4,6075	4,0725
Co K	0,46	0,17
Na K	1,23	1,17
Mg K	0,95	0,85
Al K	0,69	0,56
Si K	0,7	0,55
P K	0,32	0,23
S K	0,88	0,565
Cl K	0,695	0,3225
Toplam %	118,235	110,7825

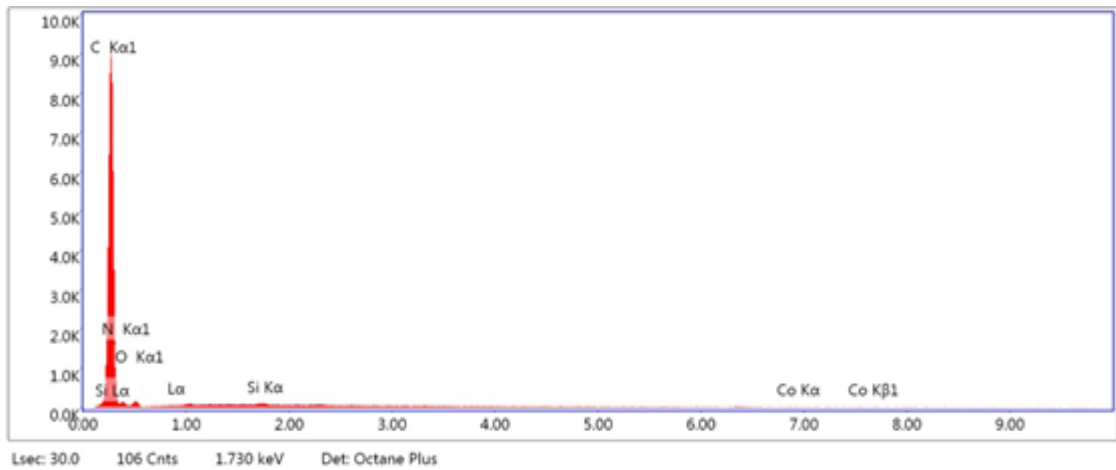
Baskılanmış Co(II)-FH-BÇDKNT' ün SEM-EDX elementel spektrumlarının kütlece ve atomik yüzdelerini gösteren Çizelge 5.3' de görüldüğü üzere sentezlenen yapının yüzeyinde kobalt metal iyonunun baskılama sonrası yapıda ihmal edilebilecek düzeyde kaldığı görülmektedir, kısacası kobalt metal iyonunun baskılanmış olduğu gözlemlenebilmektedir.

Kobalt(II) baskılanmamış ÇDKNT [Co(II)-FH-NÇDKNT] katı fazından SEM-EDX görüntüsü alınmıştır. Katı fazın, SEM-EDX görüntüsü Şekil 5.16' da verilmiştir.



Şekil 5.16. Kobalt (II) baskılanmamış ÇDKNT [Co(II)-FH-NÇDKNT] SEM-EDX görüntüsü.

Şekil 5.16’ da kobalt(II) baskılanmamış ÇDKNT [Co(II)-FH-NÇDKNT] katı fazının SEM-EDX görüntüsü üzerindeki seçili alanların elementel olarak içeriklerini gösteren spektrumlar Şekil 5.17’ de verilmiştir.



Şekil 5. 17. Kobalt (II) baskılanmamış ÇDKNT [Co(II)-FH-NÇDKNT] numunesinin SEM-EDX elementel spektrumları.

Şekil 5.17’ deki elementel spektrumlara ait her bir elementin kütlece yüzdesi ve atomik yüzdesini gösteren bir çizelge oluşturulmuştur. Böylelikle baskılanmamış Co(II)-FH-NÇDKNT katı fazının yüzeyinde bulunan elementlerin yapıdaki miktarları ve yüzdeleri Çizelge 5.4’ de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Baskılanmamış Co (II)-FH-NÇDKNT’ ün SEM-EDX elementel spektrumlarının kütlece ve atomik yüzdeleri.

Element	Ortalama kütlece yüzde (%)	Ortalama atomik yüzde (%)
C K	99,94	99.95
N K	0,06	0.05
Toplam %	100,00	100,00

Baskılanmamış Co(II)-FH-NÇDKNT’ ün SEM-EDX elementel spektrumlarının kütlece ve atomik yüzdeleri gösteren Çizelge 5.4’ de verilmiştir.

5.3. Katı Faz Özütlemesi (SPE) Yardımıyla Zenginleştirme Şartlarının Belirlenmesi

Baskılanmış ve baskılanmamış katı fazları, ÇDKNT üzerine baskılama yöntemi ile kobalt iyonunu fenil hidrazin ile kompleksleştirerek oluşturulmuştur. Sonrasında ise kolon tekniği kullanılarak bu katı fazı cam kolona doldurup genel anlamda zenginleştirme şartlarının belirlenmesi için gerekli şartlar belirlenmiştir. Bu genel şartlar, pH, geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi, akış hızı, örnek hacmi, yöntemin doğruluğu, vb.’ dir. Belirlenen bu şartlar doğrultusunda analitik değerler hesaplanmıştır.

5.3.1. Cam kolonun hazırlanması

Zenginleştirme işlemine başlamadan önce 15 cm uzunluğunda 8 mm çapında 250 mL hacimli cam kolonun özenle doldurulması gerekmektedir. Bu kolon, iki parça uygun miktarda cam pamuğu arasına 0,1 g katı faz yerleştirilerek hazırlanmıştır. Kolon kullanılmaya başlamadan önce 25 mL 0,5 M HNO₃ ve bol miktarda ultra saf su ile yıkanmıştır. Kolon, farklı

derişimlerde ki (mümkün oldukça seyreltik) HCl ve NaOH' le istenen pH değerine şartlandırılmıştır. Kobaltın 25 mL örnek çözeltisinin pH değeri de kolon ile aynı pH değerine ayarlanmıştır. İşlem bittikten sonra kolon 10 mL 0,5 M HNO₃ ve bolca ultra saf su ile yıkanmıştır ve bir sonraki kullanıma kadar suda bekletilmiştir.

5.3.2. Zenginleştirme ve tayin yöntemi

Kobalt iyonlarının zenginleştirilmesinde kolon tekniği kullanılmıştır. Bu yöntem için uygun görülen şekilde cam kolon doldurulmuştur (Bkz: Konu Başlığı 5.3.1). Hazırlanan bu kolon pH şartlandırılması ultra saf su ve uygun akış hızı ile yapılmıştır. Şartlanan kolondan 25 mL 0,5 mg/L kobalt iyonu ihtiva eden çözelti geçirilmiştir. Ardından kolondaki katı faza tutunan metal iyonları belirlenen geri alma çözeltisinden 5 mL geri alınmıştır. Geri alma yöntemiyle çözeltiye alınan kobalt iyonu FAAS ile tayin edilmiştir. Kolona tutunan metal iyonlarının tamamının geri alma çözeltisine geçtiği düşünülerek zenginleştirme faktörünün kullanıldığı kurama dayalı bir derişim hesaplanmıştır. Diğer yandan FAAS ile tayin edilen metal iyon derişimine göre yüzde geri kazanma verimi hesaplanmıştır. Geri kazanım yüzdesini veren kuram eşitlik 5.1' de verilmiştir.

$$\% \text{Geri Kazanım} = \frac{\text{FAAS ile bulunan derişim}}{\text{kuramsal olarak hesaplanan derişim}} \times 100 \quad (5.1)$$

5.3.3. Yöntemin seçiciliği

Bu analitik yöntemde, çalışılan örnekte yabancı iyonların olması halinde o örneğin nasıl davrandığını kalitatif ve kantitatif olarak tayin edilebilmek için ayırt edici bir yöntemdir. Böylelikle zenginleştirme çalışmasında örneğe yabancı iyon eklendiği takdirde örneğin ve yabancı iyonların nasıl davranış gösterdiği de tayin edilebilmektedir. Eğer çalışma dahilinde birden fazla örnek varsa seçicilik çalışması aynı şartlarda diğer örneklerle de uygulanmalıdır (Güven ve Söyleyici, 2017).

Bu çalışma için kolon (sürekli) sistem kullanılmıştır. Hazırlanan ve pH' ı şartlandırılmış kolondan 25 mL örnek çözelti geçirilir. Örnek çözeltiler farklı derişimlerde yarışmacı iyonlar ile hazırlanır. Daha sonra örnek çözelti peristaltik pompa yardımı ile 2 mL/min akış hızında kolondan geçirilip numune alındıktan sonra uygun derişimde 10 mL asit ile katı faza tutunan iyonlar geri alınmaktadır. Bu işlemler hedeflenen tüm derişimler için ve çalışma dahilinde bulunan tüm numuneler için yani baskılanmış ve baskılanmamış katı fazlar için tekrar edilir. Elde edilen numuneler FAAS cihazında tayin edilerek sonuçlar yorumlanmaktadır.

Bu method için kullanılan eşitlikler sırasıyla; adsorpsiyon kapasitesi (Q), dağılım katsayısı (K_d), seçicilik katsayısı (k) ve bağıl seçicilik katsayısı (k') olarak eşitlik 5.2-5' de verilmiştir.

$$Q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (5.2)$$

$$K_d = \left(\frac{C_i - C_f}{C_f} \right) \times \frac{V}{m} \quad (5.3)$$

$$k = \frac{K_d (\text{tayin elementi})}{K_d (\text{yabancı iyon})} \quad (5.4)$$

$$k' = \frac{k (\text{baskılanmış})}{k (\text{baskılanmamış})} \quad (5.5)$$

Q: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_d : Dağılım katsayısı

C_i : Analitin adsorpsiyon öncesi konsantrasyonu ($\mu\text{g/mL}$)

C_f : Metal iyonunun adsorpsiyon sonrası konsantrasyonu ($\mu\text{g/mL}$)

V: Adsorpsiyon ortamının hacmi (L)

m: Katı faz miktarı (g)

k: Seçicilik katsayısı

k' : Bağıl seçicilik katsayısı

K_d (tayin elementi): Co (II) iyonunun dağılım katsayısı

K_d (yabancı iyon): Yarışmacı iyonların dağılım katsayısı

$k_{\text{baskılanmış}}$: İyon baskılanmış katı fazın seçicilik katsayısı

$k_{\text{baskılanmamış}}$: İyon baskılanmamış katı fazın seçicilik katsayısı

Bu çalışmada, FAAS tayini sonrası elde edilen veriler kullanılarak yukarıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplamalar yapılmıştır ve çıkan sonuçlara istinaden iyonların davranışları yorumlanmıştır.

5.4. Baskılanmış Kobalt İyonunun [Co(II)-FH-BÇDKNT] Zenginleştirme Şartlarının Belirlenmesi

Kobalt iyonunu öncelikli olarak çok duvarlı karbon nanotüp üzerine bir dizi işlem den geçirerek baskıladıktan sonra elde edilen malzeme katı faz olarak kullanılarak, malzemenin uygunluğu araştırılmıştır. Kobalt iyonunun eser miktarının zenginleştirilmesi için uygulanacak işlemler bir önceki konu başlıklarında izah edilmiştir (Bkz: Konu başlığı 5.3).

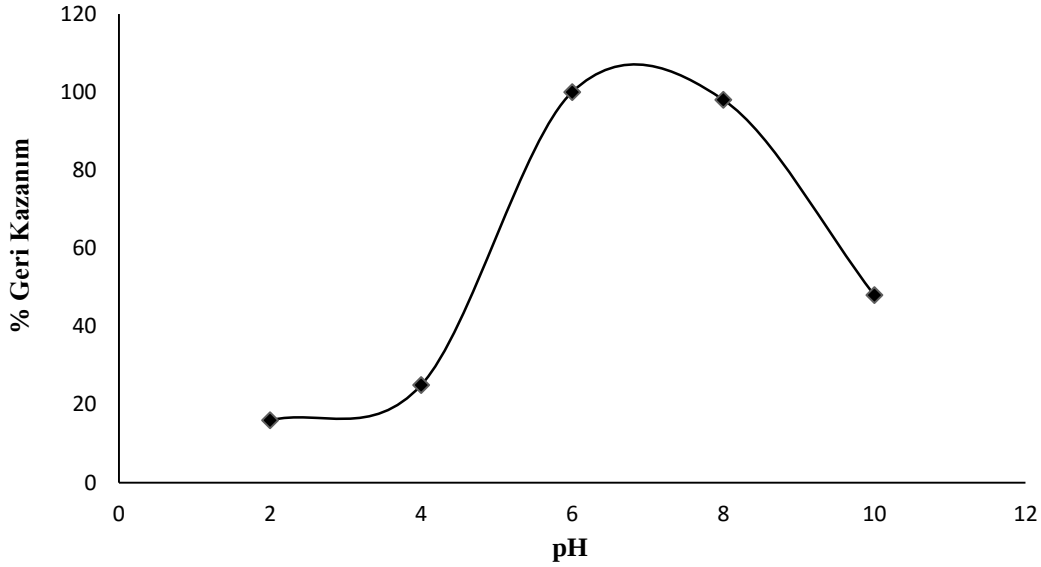
5.4.1. Cam kolonun hazırlanması

Kolon hazırlama yöntemi temel olarak yukarıda bahsedilmiştir (Bkz: Konu Başlığı 5.3.1). Bu kolon için katı faz olarak Co(II)-FH-BÇDKNT kullanılmıştır.

5.4.2. pH değeri ve geri kazanım

pH değeri, yapılan çalışmada önemli bir role sahiptir. Bunun yanında metal iyonunun örnek çözeltisi asidik bölgede bulunmaktadır. Eğer yapılan çalışmada pH aralığı bazik bölgeden seçilseydi elde edilen süzüntü kısmında çökelmeler meydana gelecektir. Bunu önlemek adına uygun pH aralığını korumak gerekmektedir. Bu çalışmada, pH değişkenleri 2, 4, 6, 8, 10 olarak tercih edilmiştir.

Geri kazanım işlemi için içerisinde 0,5 mg/L kobalt(II) iyonu ihtiva eden 25 mL hacimli çözeltiler hazırlanmıştır. Co(II)-FH-BÇDKNT bastırılan cam kolon, uygun bulunan pH' ler seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlandıktan sonra, peristaltik pompa yardımıyla 2 mL/min akış hızıyla geçirilmiştir. Katı fazda tutunan kobalt(II) iyonları 5 mL 0,5 M HCl ile geri alınmıştır. Geri alma çözeltisine hangi derişimde kobalt(II) iyonları tutulduğunu FAAS ile tayin edilmiştir. Sonuç olarak en yüksek geri kazanım verimi ve en düşük pH değeri, grafik okunarak tespit edilmiştir. Şekil 5.18' de çalışılan pH' lar ve geri kazanımları verilmiştir. Bu çalışma için en uygun pH 6 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.18. pH değerinin Co (II)-FH-BÇDKNT katı fazının geri kazanım verimine etkisi.

5.4.3. Geri alma çözeltilisinin cinsi ve derişiminin saptanması

Bu araştırmada, eluentin derişimi kadar cinsi de oldukça önem taşımaktadır. Bir katı faz üzerinde metal iyonu, inorganik ya da organik bir çözücüye tam anlamıyla tutunamazken bir başka deyişle eser miktarda tayinlerde saptanabiliyorken bir başka çözücünde ise nerdeyse yüksek verimler elde edilebiliyor. Burada çözücülerin cinsi, derişimi, miktarı analitik performanslara oldukça etki etmektedir.

Yüksek kazanım verimi elde etmek için organik çözücülerden (aseton, etanol, metanol, kloroform gibi), inorganik asitlerden (HNO_3 , HCl , HClO_4 ve H_2SO_4 gibi) yardım alınmıştır. Araştırmada HCl ve HNO_3 asitlerinin farklı derişimleri, geri alma çözeltilisi için kullanılmıştır. Çizelge 5.5' de derişim ve geri kazanım verimi değerleri bulunmaktadır.

Çizelge 5.5. Geri alma çözeltisinin cinsi ve derişiminin Co(II)-FH-BÇDKNT geri kazanma verimine etkisi.

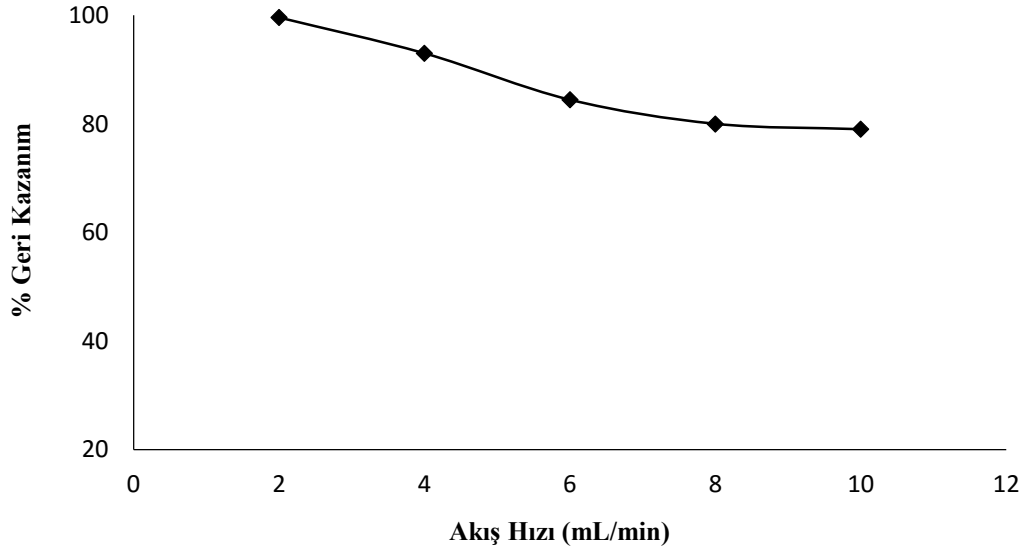
Geri alma çözeltisi	Geri alma çözeltisinin derişimi (mol/L)	% Geri kazanım*
HCl	0,5	98±1
HCl	1	100±1
HNO ₃	0,5	92 ±1,4

(* N=3 ölçüm ortalamasıdır)

Bu araştırma için en uygun geri kazanma veriminin, %95 ve üzeri olduğu literatür çalışmalarınca uygun bulunmuştur. Dolayısıyla Çizelge 5.5’ de verilen değerler arasında en uygun geri kazanma verimlerinin 0,5 mol/L ve 1 mol/L HCl ile olduğu görülmektedir. Tercih, daha düşük derişime sahip ve doğaya daha az zarar veren bir inorganik asit olduğu için 0,5 mol/L HCl’ ten yana kullanılmıştır.

5.4.4. Akış hızının saptanması

Bu çalışmada, peristaltik pompa akış hızının etkileri araştırılmıştır. Akış hızı, geri alma çözeltisinde, kolon yıkanmasında, kolon şartlanmasında, kobalt iyonunun örnek çözeltisini geçirirken dahi önemli rol oynamaktadır. Hızın artışı, azalışı eluentin daha hızlı ya da daha yavaş geçmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla bu hızın seviyesi metal iyonlarının tutunmasının az ya da çok miktarda olmasını sağlar. Bu sebeple akış hızı ortaya koyduğu verime göre seçilmiştir. Bunun için öncelikle pH 6’ e şartlandırılan kolondan 0,5 mg/L Co(II) çözeltisi için hız seviyeleri 2, 4, 6, 8, 10 mL/min olarak sırasıyla kolondan geçirilmiştir. Kolona doldurulan katı faz miktarı ile kolondan geçirilen çözelti miktarı orantılı olduğu için 5 mL 0,5 M HCl geri alma çözeltisi de bu hız seviyelerinde geçirilmiştir. Elde edilen geri kazanım yüzdesi ve akış hızı eğrisi Şekil 5.19’ da verilmiştir.

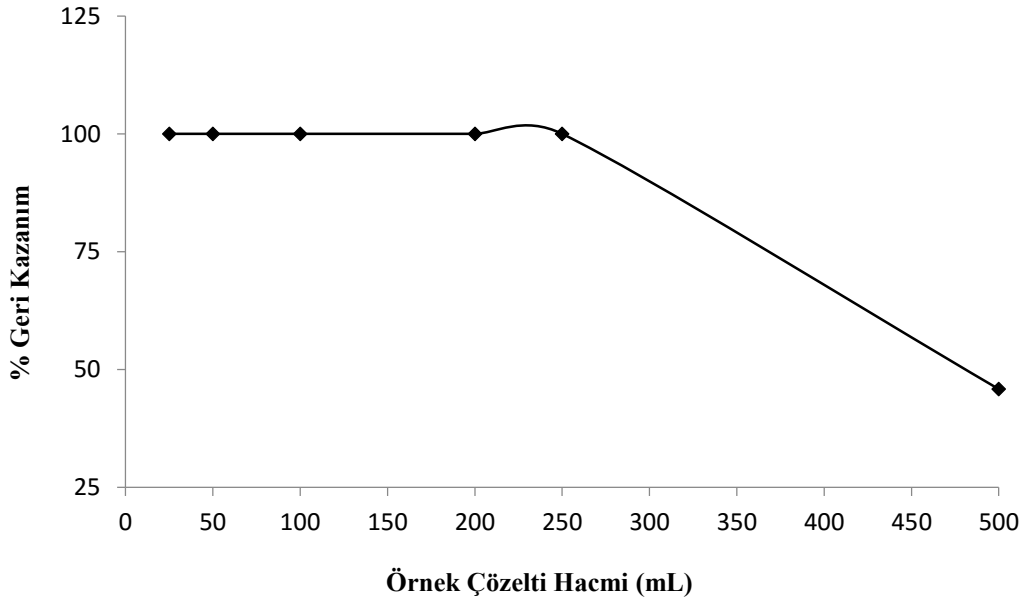


Şekil 5.19. Akış hızının Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının geri kazanma verimine etkisi.

Bu şartlara göre en uygun akış hızı olarak 2 mL/min olarak seçilmiştir. Daha sonraki bütün çalışmalarda bu hız kullanılmıştır.

5.4.5. Örnek çözelti hacminin saptanması

Bu çalışmada, sürekli olarak kolondan küçük derişim ve ona uygun küçük hacimler geçirilmiştir. Eğer hacim gitgide arttırılırsa neler olduğuna dair sonuçlar elde edebilmek adına örnek çözeltinin hacmi arttırılmıştır ve gelen sonuçlara göre geri kazanım verimi etkisi incelenmiştir. Öncelikle metal iyonunun çözelti içerisindeki miktarı sabit tutulmuştur (12,5 µg) ve hacim arttırılmıştır. Her birinde sırayla 0,5; 0,25; 0,125; 0,063 ve 0,05 mg/L kobalt(II) iyonu içeren 25, 50, 100, 200 ve 250 mL örnek çözeltileri belirlenen uygun koşullarda Co(II)-FH-BÇDKNT dolgulu cam kolondan geçirilmiştir. Elde edilen geri kazanım yüzdesi ve örnek çözelti hacmi eğrisi Şekil 5.20' de verilmiştir.



Şekil 5.20. Örnek çözelti hacminin Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının geri kazanma verimine etkisi.

Yapılan bu işlemlere göre kobalt iyonunun en fazla 250 mL hacimli örnek çözelti miktarına sahip olduğu saptanmıştır. Örnek çözelti hacmi arttırılırsa geri kazanım verimi düşecektir. Sonuç olarak standart çalışmada 5 mL 0,5 M HCl ile geri alınarak metal iyonunun derişimi 50 kat arttırılmıştır. Yani, “Zenginleştirilecek malzeme orijinal haline göre ne kadar daha derişik hale getirilmiştir?” sorusunun cevabı zenginleştirme faktörüdür. Araştırılan Co(II)-FH-BÇDKNT ürününün zenginleştirme faktörü 50 olarak tespit edilmiştir.

5.4.6. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının tekrar kullanılabilirliği

Bu çalışma, cam kolona doldurulmuş Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının kullanılabilir ömrünün ne kadar olduğunun saptanmasıdır. Bunun için öncelik olarak bilinmesi gereken nokta; bir cam kolonundan geçirilen her sıvı hacmi 1 tam tur değildir, metal iyonunun örnek çözeltisi, geri alma çözeltisi ve en son yıkama suyu geçirildikten sonra 1 tam tur olarak sayılır. Ayrıca kolon kullanılmadığı sürece ultra saf su içerisinde bekletilmiştir. Bu bilgiye istinaden kullanılan cam kolonun, geri kazanım veriminde oldukça yüksek düşmeler olmaksızın en az 120 tam tur olarak saptanmıştır.

5.4.7. Analitik performans

Bu çalışmanın uygunluğunu tespit etmek için kesinlik, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı gibi parametreler aşağıdaki gibi verilmiştir.

Kesinlik

Bu çalışmanın amacı, Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının zenginleştirilme şartlarının en uygun şekilde sağlandığı şekilde yani bu kolon için pH' ı 6' ya şartlanır ve 0,5 mg/L 25 mL kobalt iyonu çözeltisi örnek çözeltisi geçirilip 5 mL 0,5 mol/L HCl çözeltisi ile geri alınır. Bu standart işlem 5 kere tekrarlanmıştır. Kısacası uygulanan bu çalışma; geliştirilen bu yöntemin ne derece doğru olduğu yapılan işlemler sonrası bir dizi hesaplamanın ardından tespit edilmiştir. Hesaplanan değerler Çizelge 5.6' da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazı için tespit edilen kesinlik değerleri.

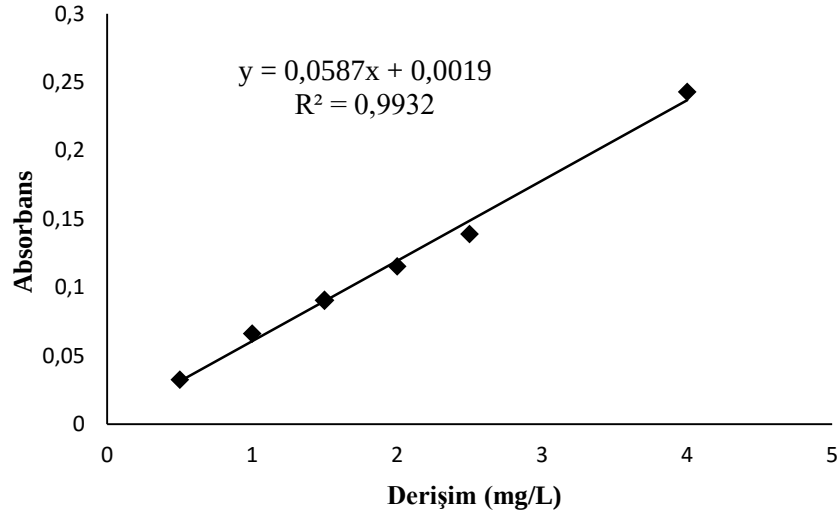
Parametre	Değer
% Ortalama geri kazanım	98,60*
Standart sapma	±0,05
% Bağıl standart sapma (%RSD)	±1,74
% Bağıl hata	-1,40
Ölçüm sayısı	5

* $x \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$, N = 5, %95 Güven seviyesi

Çizelge 5.6' de verilen standart sapma ve bağıl standart sapma değerleri %95 güven seviyesine göre hesaplanmıştır ve elde edilen değerlerin uygunluğu ispatlanmıştır. Dolayısıyla bu şartlar altında Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının zenginleştirme şartlarının doğruluğu kabul edilmiştir.

Kalibrasyon grafiği

Bu çalışmada, 1000 mg/L kobalt(II) çözeltisinden uygun miktarlarda alınarak 0,5 mg/L, 1 mg/L, 1,5 mg/L, 2 mg/L, 2,5 mg/L ve 4 mg/L derişimlerine sahip standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu standart çözeltiler FAAS cihazında okunduktan sonra elde edilen absorbans değerleri ile bir grafik çizilmiştir. Çizilen grafik Şekil 5.21' de verilmiştir.



Şekil 5.21. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazı için kalibrasyon grafiği.

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)

Bu çalışmanın amacı, katı fazı zenginleştirmeksizin uygulanan yöntemin analitik olarak performansının ve geçerliliğinin saptanmasıdır. Yöntemin LOD ve LOQ değerlerinin elde edilebilmesi için pH' ı 6 ya şartlanır ve kobalt iyonuna ait sinyal alabilmek için içerisine 2 damla kobalt iyonu çözeltisi eklenmiş 25 mL örnek çözeltisi geçirilip 25 mL 0,5 M HCl çözeltisi ile geri alınır. Bu standart işlem 30 kere tekrarlanmıştır. FAAS' de okunan absorbans değerlerinin ortalama geri kazanımlarından standart sapma (σ_b) değeri hesaplanarak; LOD için $3\sigma_b/m$, LOQ için $3\sigma'$ ya karşılık gelen değerlerin zenginleştirme faktörüne oranından elde edilen değerlerdir. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazı için belirlenen en uygun şartlar çerçevesinde analitik değişkenler Çizelge 5.7' de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazından elde edilen analitik değerler.

Parametre	Değer
Aletsel gözlenebilme sınırı (LOD), $\mu\text{g/L}$ (N=30)	20,4
Analitik gözlenebilmesi sınırı, $\mu\text{g/L}$ (LOD/Zenginleştirme faktörü)	0,41 (20,4/50)
Tayin sınırı (LOQ), $\mu\text{g/L}$ (N=30) (LOQ=LODx3)	61,2 (20,4x3)
Analitik tayin sınırı, $\mu\text{g/L}$ (LOQ/Zenginleştirme faktörü)	1,22 (61,2/50)

Doğrusal çalışma aralığı

Bu çalışmada, tespit edilen verilere dayanılarak çizilen kalibrasyon grafiğinin eğiminden yola çıkılıp hesaplamalar yapılmıştır. Çizelge 5.7’ de verilen değerlerde tayin sınırı (LOQ) hesaplanmıştır. Bu değer, doğrusal çalışma aralığının alt sınırı olup üst sınır ise FAAS cihazını üreten firmanın önerdiği değer kabul edilmiştir. Doğrusal çalışma aralığı aşağıdaki Çizelge 5.8’ de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının doğrusal çalışma aralığı.

Parametre	Değer
Doğrusal çalışma aralığı, $\mu\text{g/L}$	61,2- 3000*

* Cihazın önerdiği teorik veridir.

5.4.8. Yöntemin seçiciliği tayini

Yöntemin seçiciliğinin çalışılmasının amacı, Co(II) iyonunun yanında kendisine yakın yarıçapa sahip yabancı iyonunun varlığında, sentezlenen katı fazların davranışlarının tespit edilmesidir. Yakın yarıçapa sahip yabancı iyonlar periyodik tablodaki komşu iyonlar olarak seçilmiştir. Tayin elementi olan Co(II) 152 pm yarıçapa sahiptir, kendisinden daha büyük yarıçapa sahip Fe(III) 156 pm ve kendisinden daha küçük yarıçapa sahip Ni(II) 149 pm’ dir. Seçilen Ni(II) ve Fe(III) yabancı iyonlarının tayin elementinin derişiminden küçük, aynı ve büyük olmak suretiyle (0,1-0,5-1 mg/L) farklı derişimleri ile kolon sisteminde yarışmalı adsorpsiyon çalışması yapılmış ve sonuçları incelenmiştir.

Bu çalışmada, seçicilik yöntemi konu başlığında anlatıldığı şekilde bir yöntem izlenmiştir (Bkz: 5.3.3. Yöntemin seçiciliği). Öncelikle 25 mL' lik balon joje içerisine 0,5 mg/L Co(II) iyonları ve sırasıyla farklı derişimlerde (0,1-0,5-1 mg/L) olacak şekilde Ni(II), Fe(III) yabancı iyonları ilave edilerek çözeltiler hazırlanmıştır. Bu örnekler, Co(II)-FH-BÇDKNT ve Co(II)-FH-NÇDKNT katı fazlarının doldurulduğu ve pH şartlaması ve optimum koşullara ayarlanmış cam kolonlardan geçirilmiştir. Sonrasında ise kolonlarda tutunan iyonlar 10 mL 0,5 mol/L HCl asit çözeltisi ile geri alınmıştır.

Bu numuneleri FAAS cihazında tayin edildikten sonra elde edilen veriler ile 5.3.3. Seçicilik yöntemi başlığında verilen eşitlikler yardımıyla hesaplamalar yapılarak tayin elementi ve yabancı iyonların birbirine etkisi saptanmıştır. Elde edilen veriler, Çizelge 5.9' da verilmiştir.

Yapılan işlemler ve hesaplamalar her iki katı faz (Co(II)-FH-BÇDKNT ve Co(II)-FH-NÇDKNT) içinde ayrı ayrı yapılmıştır. Co(II)-FH-BÇDKNT ve Co(II)-FH-NÇDKNT katı fazlarının hem kobalt için hem de yabancı iyonlar için dağılım katsayıları (K_d), bu dağılım katsayılarıyla seçicilik katsayıları (k) hesaplanmıştır. Baskılanmış katı fazının seçicilik katsayısının (k), baskılanmamış katı fazının seçicilik katsayısına (k) oranı alındığında bağıl seçicilik katsayılarını (k') vermektedir. Elde edilen değerler Çizelge 5.9' da ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 5.9. Co(II) iyonunun baskılanmış ve baskılanmamış katı fazlarının seçicilik katsayıları.

Metaller	İyon derişimi (µg/mL)	Katı faz türü	K _d		k	k'
			K _d (Co)	K _d (X)		
Co(II)/Ni(II)	0,5/0,1	B*	12,25	0,77	15,91	1,82
		N*	5,76	0,66	8,73	
Co(II)/Ni(II)	0,5/0,5	B	15,40	0,80	19,25	11,00
		N	1,00	0,57	1,75	
Co(II)/Ni(II)	0,5/1,0	B	6,85	0,72	9,51	3,77
		N	1,21	0,48	2,52	
Co(II)/Fe(III)	0,5/0,1	B	34,472	1,0 x 10 ⁻³	34472,00	20,96
		N	1,644	1,0 x 10 ⁻³	1644,00	
Co(II)/Fe(III)	0,5/0,5	B	0,052	0,254	0,205	1,74
		N	0,035	0,243	0,144	
Co(II)/Fe(III)	0,5/1,0	B	34,472	0,190	181,43	5,32
		N	3,00	0,088	34,10	

B*: İyon baskılanmış katı faz

N*: İyon baskılanmamış katı faz

Çizelge 5.9' a bakıldığında baskılanmış katı fazının seçicilik katsayısının (k), baskılanmamış katı fazının seçicilik katsayısından (k) büyük olduğu görülmüştür. Bu baskılanmış katı fazının baskılanmamış katı fazdan daha seçici olduğu anlamına gelmektedir. Bunun nedeni baskılanmış katı fazda Co(II) iyonu için özel boşlukların bulunmasıdır. Bu yüzden Co(II) iyonuna karşı daha seçicidir. Seçicilik katsayısı da bunu net olarak göstermektedir. Bağlı seçicilik katsayılarına bakıldığında ortama 0,1 mg/L Ni(II) iyonları ilave edildiğinde bu iyonların Co(II) iyonundan daha düşük yarıçapa ve daha düşük derişime sahip olması sebebiyle katı faza tutunması daha fazladır. Bu yüzden k' 1,82 değerine sahiptir. Fakat ortama tayin elementi Co(II) iyonu ile aynı derişimde Ni(II) iyonları ilave edildiğinde k' değeri 11,00 olarak bulunmuştur. Bu bizim için önemli bir değerdir. Aynı derişime sahip Ni(II) iyonlarına karşı katı fazın Co(II) iyonları için 11 kat daha seçici olduğu anlamına gelmektedir. Yine ortama 1 mg/L derişime sahip Ni(II) iyonları ilave edildiğinde bu katsayı 3,77' ye düşmüştür. Bunun sebebi ortamdaki Ni(II) iyonlarının miktarının fazla olması ve yarıçapının Co(II) iyonlarından küçük olması ile boşlukları doldurarak Co(II) iyonlarının tutunmasını engellediği düşünülmektedir (Turan, vd., 2018). Fe(III) iyonu için bağlı seçicilik katsayısına bakıldığında Ni(II) iyonu ile benzer bir durum olmamakla birlikte bunun Fe(III) iyonunun yarıçapının daha büyük (156 pm) olmasının sebep olduğu düşünülmektedir. Ortama 0,1 mg/L Fe(III) iyonu ilave edildiğinde yarıçapının büyük olmasından dolayı Co(II) iyonlarının boşluklara tutunmasına engel olmamış ve 20,96 k' değeri ile katı fazın bu ortamdaki Fe(III) iyonuna karşı gayet yüksek oranda seçici olduğu belirlenmiştir. Ortamdaki Fe(III) iyonları miktarı Co(II) iyonu miktarı ile aynı olduğunda ise Fe(III) iyonunun çapının büyük olması nedeniyle Co(II) iyonunun tutunmasını engellemiştir. Bu durumda k' değeri önemli oranda düşmüştür. Daha yüksek derişimde (1,00 mg/L) Fe(III) iyonları ilave edildiğinde bu değer 5,32' ye yükselmiştir. Bu durumun sebebi, fazla miktardaki Fe(III) iyonlarının kendi aralarındaki yarışmaları sebebi ile Co(II) iyonlarının kendi boşluklarına yerleşmesi daha kolay olduğu düşünülmektedir.

5.4.9. Yöntemin doğruluğu ve sertifikalı referans madde tayini

Katı fazın, sentezlenme amacına uygun bir malzeme olup olmadığını tespit etmek adına sertifikalı referans maddeden (SRM) kullanmak gerekmektedir. Yapılan bu çalışmada kullanılan SRM' nin ismi "Simulated fresh water" ürün kodu ise "NIST-1643e" olan bu su örneğinin içindeki tüm metallerin toplam konsantrasyonları, ürünün kılavuzunda yazmaktadır. Bu çalışma için kullanılacak olan metalin konsantrasyonundan gidilerek hesaplamalar yapılmıştır. Bu

hesaplamalar ışığında saptanan değer ile Co(II)-FH-BÇDKNT dolgulu kolondan ne kadarının geri kazanıldığı FAAS ile tayin edilmiştir.

Yapılan bu çalışmada SRM' den 5 mL alınıp 25 mL' lik balon jojeye aktarılmıştır. SRM içerisinde 0,027 µg/mL Co(II) iyonu bulunmaktadır. Bu miktar, 5 kat zenginleştirildiğinde cihazda okunması gereken değer 0,135 µg/mL olacaktır. Sonra üzerine 0,3 µg/mL yani zenginleştirme işlemini tamamladıktan sonra FAAS cihazında okunacak değer 5 kat (0,3x5=1,5 µg/mL) zenginleşmiş hali olacak şekilde Co(II) çözeltisinden ilave edilmiştir. SRM içine Co(II) çözeltisinden ilave etmenin sebebi ise SRM örneğinin içerisindeki kobalt miktarının FAAS' de okunamayacak kadar düşük olmasıdır. En sonda ise SRM ve Co(II) çözeltisinin olduğu 25 mL' lik balon jojenin üzeri ultra saf su ile tamamlanmıştır. 25 mL' lik bu çözelti pH' ı 6' ya ayarlandıktan sonra pH' ı şartlandırılmış Co(II)-FH-BÇDKNT dolgulu kolondan geçirilmiştir. Sonrasında ise geri alma işlemi için kolondan 5 mL 0,5 mol/L HCl asit geçirilmiştir. Elde edilen bu süzüntü ve geri alma örnekleri FAAS ile tayin edilmiştir. Çıkan sonuç Çizelge 5.10.' da verilmiştir.

Çizelge 5.10. SRM (Simulated fresh water NIST-1643e) tayin sonucu.

Element	Sertifikalı Değer (µg/mL)	Bulunan Değer* (µg/mL)	Geri Kazanım (%)	Bağlı Hata (%)
Kobalt	0,135±1,50 ilave Co(II)=1,51	1,30±0,14	86,0	-14

$$*\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad N=6, \%90 \text{ Güven seviyesi}$$

NIST-1643e Simulated fresh water sertifikalı referans maddesi kullanılarak elde edilen tayin sonucuna göre geri kazanım %85 olarak saptanmıştır. Burada bağlı hata %-14 olmasına rağmen yöntemin doğruluğu %80 güven seviyesi kapsamında kabul edilmiştir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında amaç; eser miktarda bulunan kobalt elementinin ÇDKNT gibi bir yüzeye baskıladıktan sonra kolon tekniği ile eser miktardaki kobalt metalini, kullanılan zenginleştirme katsayısına bağlı oranda arttırmaktır. Kısacası büyük hacme sahip örneği zenginleştirme katsayısına orantılı şekilde daha küçük bir örnek haline getirmektir. ÇDKNT üzerine, Co(II)-fenilhidrazin şelatı baskılanmıştır ve katı faz özütleme yöntemi için elde edilen Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının kolona doldurulmasıyla zenginleştirme işlemleri yapılmıştır. Sentezlenen katı fazın karakterizasyon işlemleri için SEM, SEM-EDX ve FT-IR yöntemleri kullanılarak yapılar aydınlatılmış ve FAAS ile örnek çözeltilerin içerisindeki kobalt metal iyonu miktarı tayin edilmiştir. Elde edilen tayin sonuçları karşılaştırılarak sentezin doğru şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Zenginleştirme çalışmaları ise benzer literatür çalışmalarına uygun analitik performanslar elde edilinceye kadar devam edilmiştir.

Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazı için zenginleştirme şartlarının belirlenmesi pH, eluentin cinsi ve derişimi, örnek hacmi, akış hızı gibi parametreler titizlikle çalışılmış olup elde edilen verilerin geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Ayrıca bu yöntem için LOD, LOQ sınır değerleri hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemin geçerliliğinin ispatlanması için sertifikalı referans maddesinin bulunduğu bir Co(II) çözeltisi kolondan geçirilmiş olup eluentle de geri kazanım verimi tespit edilmiştir.

Zenginleştirme çalışmalarındaki geri kazanımları etkileyecek parametreler pH, eluentin cinsi ve derişimi, kullanılan çözeltilerin ve kimyasal maddelerin tazeliği, cam kolona doldurulmuş olan katı fazın ömrü, kullanılan cam malzemelerin temizliği, kullanılan ultra saf suyun iletkenlik değeri, pH metrenin kalibrasyonu, otomatik pipetlerin ve uçlarının kalibrasyonu, vb. dir. Bu tür çalışmalarda öncelikle katı fazın hangi pH değerlerinde en iyi geri kazanım değerini verebiliyor o saptanmalıdır öyle ki pH, adsorpsiyon değerini oldukça fazla etkilemektedir. Bu tez çalışmasında en iyi geri kazanım verimi pH 6' da sağlanmıştır. Bundan sonra tüm zenginleştirme çalışmaları için kolondaki pH' ın 6' ya şartlanması sağlanmıştır. pH değerinin asidik bölgede iyi verimle çalışıyor olması bazik çözeltilerin hidroksit çözme riskini de engellemiştir. Daha sonra geri alma çözeltisinin derişimi ve cinsi saptanmalıdır. Bu çalışmada HCl ve HNO₃ için ikişer farklı derişimler kullanılmıştır. Bu tez çalışması için %100 geri kazanım değerini 1,0 mol/L HCl asit sağlamıştır. Ancak, geri kazanım verimi %98 olmasına rağmen düşük derişimli inorganik bir asit kullanmanın hem ekolojik dengeye hem de insan sağlığına daha az zararı olduğu düşünüldüğü için bu tez çalışmasında 0,5 mol/L HCl

tercih edilmiştir. Bu tez kapsamında kullanılan yöntem için en önemli kriterlerin pH ve eluent cinsi ve derişiminin doğruluğudur. Zenginleştirme çalışması yapmak isteyen bilim insanları için oldukça önemlidir. Diğer önemli bir zenginleştirme parametresi de akış hızıdır. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazı için beş farklı hızda zenginleştirme işlemi yapılmıştır ve en iyi geri kazanım verimi sunan 2 mL/min hızı olmuştur. Tüm çalışma boyunca bu hız kullanılmıştır. Ayrıca, hızlı akış sağlandığında element tutunamayabilir veya kolondaki katı faz, yıkama işleminde iyi temizlenmeyebilir. Bu yüzden işlem ne kadar yavaş ilerlerse o kadar iyi verim elde edilmektedir. Diğer zenginleştirme parametresi ise örnek çözelti hacmi çalışmasıdır. Derişimi çok düşük olan kobalt iyonunun çok büyük hacimlerde kolondan geçirildiğinde kobalt iyonunun zenginleştirme yapılıp yapılamayacağı ile ilgili çalışmadır. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazı için en fazla 250 mL çözelti içindeki Co(II) metal iyonunun zenginleştirilmesini sağladığı görülmüştür. Yalnız çözelti hacimleri değişirken Co(II) metal iyon miktarı (12,5 µg) sabit tutulmuştur. Aslında bu koşul için iyon miktarı sabit tutulurken çözeltiyi tamamlamak için kullanılan su miktarı arttığı için çözelti derişimi de değişmektedir. Bu parametre sayesinde çalışmanın zenginleştirme faktörü de hesaplanmıştır. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazı için zenginleştirme faktörü (ZF) 50 olarak bulunmuştur. Ayrıca 12,5 µg'lık Co(II) iyonunun çözelti hacmine oranı çözeltinin derişimini vermektedir. Böylece 250 mL'lik çözeltideki derişim 0,05 µg/mL olarak bulunmuştur. Co(II) iyonu için FAAS cihazında bu konsantrasyonları okumak alevli atomik absorpsiyon spektrometrinin tayin sınırının altında olduğu için oldukça zordur. Bundan dolayı teorik olarak yapılan hesaplamalar kapsamında konsantrasyon miktarları artırılmalıdır. Zenginleştirme işleminin işte bu yüzden yapılmaktadır. Katı faz özütleme tekniği ile 25 mL 0,5 mg/L kobalt iyonu çözeltisi zenginleştirilip 5 mL 0,5 mol/L HCl çözeltisi ile geri alındığı için 5 kat daha zenginleştirilmiş şekilde elde edilebilmektedir.

Kolon içindeki katı faz kullanıldıkça ömrünü tamamlamakta olup her malzemenin ömrünü tamamlama süresi farklıdır. Bu çalışma için kolon çevrimi en az 120 tur olarak tespit edilmiştir. Kolon çevrimi 120 turun üzerine çıkarıldığında kolonda içindeki katı fazın geri kazanım verimi %50' lere kadar düştüğü görülmüştür.

Yöntemin seçiciliği çalışmasında, periyodik tabloda kobalt elementinin bir sağında ve bir solunda bulunan demir ve nikel elementleri ile çalışılmıştır. Co(II)-FH-BÇDKNT ve Co(II)-FH-NÇDKNT katı fazlarının hem kobalt için hem de tercih edilen diğer metal (yabancı iyon) için ayrı ayrı dağılım katsayıları (K_d), FAAS' de tayin edilen absorbans değerlerinden hesaplamalarla elde edilmiştir. Elde edilen dağılım katsayılarıyla seçicilik katsayıları (k) ayrı

ayrı hesaplanmıştır. Çıkan değerlere bakıldığında Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının seçicilik katsayısının (k), Co(II)-FH-NÇDKNT katı fazının seçicilik katsayısından (k) büyük olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının Co(II)-FH-NÇDKNT katı fazına göre daha seçici olduğu görülmüştür. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının seçicilik katsayısının (k), Co(II)-FH-NÇDKNT katı fazının seçicilik katsayısına (k) oranı alındığında bağıl seçicilik katsayıları (k'); Co(II)_{0,5}/Ni(II)_{0,1} için 1,82; Co(II)_{0,5}/Ni(II)_{0,5} için 11,00; Co(II)_{0,5}/Ni(II)_{1,0} için 3,77; Co(II)_{0,5}/Fe(III)_{0,1} için 20,96; Co(II)_{0,5}/Fe(III)_{0,5} için 1,74; Co(II)_{0,5}/Fe(III)_{1,0} için 5,32 elde edilmiştir. Bu parametreler arasında Co(II)_{0,5}/Fe(III)_{0,1} için 20,96 bağıl seçiciliğe sahip çalışmanın, Co(II)-FH-NÇDKNT katı fazın seçiciliğinin, Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazın seçiciliğinden daha büyük olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak, Fe(III) iyonunun yarıçapının daha büyük olması Co(II) iyonlarının kendi özel boşluklarına tutunmasına engel olmamış ve katı fazların bu ortamdaki Fe(III) iyonuna yüksek oranda seçici olduğu belirlenmiştir. Bir diğer sonuç ise, kobalt metal iyonunun; baskılandığı katı faz üzerinde, yabancı iyonun adsorpsiyon kapasitesinin, baskılanmamış katı faz üzerindeki yabancı iyonun adsorpsiyon kapasitesinden daha büyük olduğu görülmüştür. Böylelikle kobalt metal iyonu, örnek çözelti ortamında demir ve nikel iyonlarının olması halinde dahi tespit edilebilmektedir.

Katı fazın analitik performans ölçümünde, kesinlik parametresi için aynı şartlarda yani pH' ı 6' ya şartlandırılmış kolondan, pH' ı 6 ya ayarlanmış 25 mL 0,5 mg/L Co(II) çözeltisi geçirilip ardından 25 mL HCl asit çözeltisi ile geri alma işlemi beş kez tekrarlanmıştır. Bu tekrarların sonunda %95 güven seviyesinde ortalama geri kazanım verimi %98,60 olarak elde edilmiştir. % Bağıl standart sapma (%RSD) değeri de $\pm 1,74$ olarak hesaplanmıştır. Kesinlik için elde edilen değer oldukça yüksek olduğu ve bu şartlarda deneyin tekrarlanabilir olduğunun kanaatine varılmıştır. Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazı için uygulanan çalışmalarda aletsel gözlenebilme sınırı (LOD); otuz ölçüme göre elde edilen değeri 20,4 $\mu\text{g/L}$, analitik gözlenebilme sınırı ise (LOD/ZF) 0,41 $\mu\text{g/L}$ ve tayin sınırı (LOQ); (LOD $\times 3$) 61,2 $\mu\text{g/L}$, analitik tayin sınırı ise (LOQ/ZF) 1,22 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. Yöntemin analitik gözlenebilme sınırının 0,41 $\mu\text{g/L}$ kadar düşük bir seviyede olması daha düşük derişimlerde dahi rahatlıkla çalışılabileceğinin göstergesidir. Ayrıca analitik tayin sınırı da 1,22 $\mu\text{g/L}$ olarak gayet düşük bir değere sahiptir. En son bütün bu çalışmaların sonunda geliştirilen yöntemin doğruluğunu tespit etmek adına NIST-1643e Simulated fresh water sertifikalı referans maddesi kullanılarak su ile tamamlanmış olan 25 mL çözeltinin kolondan geçirilip 5 mL asitle geri alma işlemi yapıldıktan sonra elde edilen tayin sonucuna göre geri kazanım %86 olarak saptanmıştır. Burada bağıl hata %-14 olmasına rağmen yöntemin doğruluğu %90 güven seviyesi kapsamında kabul edilmiştir.

Bu çalışmanın düşük verimle sonuçlanmasının sebebi olarak katı fazın kullanım ömrünün tamamlanmış olma ihtimali olduğu söylenebilir.

Tez kapsamında Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının amacı kobalt için seçiciliği ve adsorpsiyon kapasitesi yüksek, tekrar tekrar kullanılabilen bir malzeme olmasıdır. ÇDKNT yapısına iyon baskılama işlemi yapılarak elde edilen Co(II)-FH-BÇDKNT katı fazının karakterizasyonuna ve elde edilen analitik performans değerlerine bakıldığında istenilen düzeyde geri kazanım verimleri sağlanmıştır. Böylelikle geliştirilen yöntem kirli suların arıtılması için filtre olarak ve su analizlerinde kullanıma uygunluk sağlamaktadır. Co(II) iyonunun modifiye edildiği bazı zenginleştirme çalışmaları Çizelge 6.1’ de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Co (II) iyonunun kullanıldığı bazı benzer çalışmaları.

Sorbent	Çevrim	Akış Hızı mL/min	Örnek hacmi (mL)	ZF	Teknik	LOD µg/L	Seçicilik	Referans
Co(II)-BAK	En az 80	4	150	30	HR-CS-AAS	0,066	Co(II)/Ni(II) _{0,1} 6,67 Co(II)/Ni(II) _{0,5} 13,7 Co(II)/Ni(II) _{1,0} 1,18 Co(II)/Mn(II) _{0,1} 3,39 Co(II)/Mn(II) _{0,5} 12,01 Co(II)/Mn(II) _{1,0} 4,98 Co(II)/Cu(II) _{0,1} 4,01 Co(II)/Cu(II) _{0,5} 17,73 Co(II)/Cu(II) _{1,0} 9,54	Turan, vd., 2018
Kitosan, [Co(II)-IP]	-	2	-	-	FAAS	-	Co(II)/Pb(II) 11,5 Co(II)/Cu(II) 6,1 Co(II)/Ni(II) 13,8 Co(II)/Sr(II) 9,4 Co(II)/Cs(I) 8,1	Liu, vd. 2010
Fe ₃ O ₄ @ TiO ₂ @ SiO ₂ -IIP	7	-	-	-	FAAS	0,15	Co(II)/Pb(II) 1,88 Co(II)/Ni(II) 3,07 Co(II)/Cd(II) 1,65	Khoddami ve Shemirani, 2016
ISG(Co(II), silikajel)	-	-	-	-	FAAS	0,51	Co(II)/Cu(II) 6,27 Co(II)/Ni(II) 10,55	Tarley, vd., 2011
Co(II)-XAD (SCHD)	-	-	-	100	UV-VIS ICP-MS	8,4	-	Topuz, vd., 2018
Co(II)- APDC	-	2	400	80	FAAS	0,40	-	Tüzen, vd., 2007
Co(II)-FH- BÇDKNT	En fazla 120	2	250	50	FAAS	0,41	Co(II) _{0,5} /Ni(II) _{0,1} 1,82 Co(II) _{0,5} /Ni(II) _{0,5} 11,00 Co(II) _{0,5} /Ni(II) _{1,0} 3,77 Co(II) _{0,5} /Fe(III) _{0,1} 20,96 Co(II) _{0,5} /Fe(III) _{0,5} 1,74 Co(II) _{0,5} /Fe(III) _{1,0} 5,32	Bu çalışma

Çizelge 6.1' de verilen literatür çalışmalarında, katı fazlar sentezlenme amaçları doğrultusunda başarılı sonuçlar vermiştir. Bu katı fazlar, zenginleştirme çalışmalarında birbirleriyle birçok farklılığa sahiptir. Her bir farklılık sentezlenen katı fazların, seçicilik çalışmasında kullanılan farklı metallerin, farklı ligantların kullanılmasına dayanan özelliklerdir. Bu tez çalışmasını diğer literatür çalışmaları ile kıyaslama yapılırsa, LOD değerinin 0,41 µg/L olması iyi bir gözlenebilme sınırına sahip, seçiciliğinin ise Fe(III) ve Ni(II) iyonları için derişime bağılı olarak farklı sonuçların elde edildiğı, kolon çevrim sayısının oldukça yüksek miktarda olması, akış hızı parametresinin Co(II) iyonunun kolona rahatlıkla tutunabileceğı bir hızda oluşu, örnek çözelti hacminin 250 mL' ye kadar arttırılabildiğı dolayısıyla zenginleştirme faktörünün örnek çözelti hacmine bağılı olarak 50 bulunduğı bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntemin diğer katı fazlara göre daha avantajlı olduğı söylenebilmektedir. Sonuç olarak geliştirilen bu katı fazın zenginleştirme işlemlerinde kullanılması taktirde başarılı sonuçlar elde edilebileceğı tespit edilmiştir.

Öneriler

- Sentezlenen katı faz için, seçicilik çalışmasında kullanılan metallerin dışında farklı metaller, farklı ligantlar ve farklı derişimler kullanılabilir.
- Sentezlenen katı fazda kullanılan metalin farklı yükseltgenme basamağına sahip metal iyonu kullanılarak yöntem seçiciliğı, adsorpsiyon kapasitesi, zenginleştirilme şartları araştırılabilir.
- Katı faz sentezinde kullanılan ÇDKNT yerine farklı bir malzeme kullanılarak yöntemin geçerliliğı ya da farklılıkları araştırılabilir.
- Sentezlenen katı fazın, ekolojik kirliliğın ve insani hastalıklar gibi çevresel faktörlerin ortadan kaldırılması adına birçok fayda sağlayacağı düşünülmektedir.

Sentezlenen katı fazın atık sularda bulunan ağır metallerin giderilmesi için önemli bir ayrıntı olduğı söylenebilir. Bu yüzden su arıtma tesislerine geliştirilen bu yöntem ile bir düzenek kurulması önerilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Aeungmaitrepirom, W., Ngeontae, W., Tuntulani, T., (2009). Silica gel chemically modified with ethyl-2-benzothiazolylacetate for selective extraction of Pb(II) and Cu(II) from real water samples, *J-Stage Dergisi*, 25(12), 1477-1482.

Afzal, A., Dickert, F. L., (2018). Imprinted Oxide and MIP/Oxide Hybrid Nanomaterials for Chemical Sensors, *Nanomaterials*, 8(257), 2-27, <https://doi.org/10.3390/nano8040257>.

Ahn, S. H., Hwang, J. Y., Kim, S. M., Lee, Y. J., Kim, W. J., Kim, H. S., Shin, S. U., Knowles J. C., Kim W. H., Hyun, K. J., (2015). Carbon-nanotube-interfaced glass fiber scaffold for regeneration of transected sciatic nerve, *Science Direct*, 13, 324-334. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.11.026>

Ali, R., Rao, K., Khatoon, A., (2016). Adsorption characteristics of chemically modified *Caryota urens* seeds for the removal of Cu(II) from aqueous solution: Isotherms and kinetic, *Studies Groundwater for Sustainable Development*, 2(3), 42-52.

Alkış, İ. M., (2011). Türk şaraplarında ağır metallerin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi FEN Bilimleri Enstitüsü, 67s.

Ando Y., Zhao X., Sugai T., Kumar M., (2004). Growing carbon nanotubes, *Mater. Today*; 7(10):22-29.

Arısoy, K., Şener A., (1994). Katı faz özütlemesi. *Çevre Dergisi*, 12, 16-20.

Armbruster, D. A., Pry, T., (2008). Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation, *Clin Biochem*, 49-52.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease, Registry), (2004), Toxicological profile for cobalt., United States Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.

Aydemir, N., (2009). Karbon nanotüplere tutturulmuş *escherichia coli* ile bazı eser elementlerin ayrılması / zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 59s.

Bakırcıoğlu, Y., Bakırcıoğlu, D. ve Akman, S., (2004). Use of a packed minicolumn connected to a syringe for determination of trace elements in biological and water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Microchimica Acta*, 148(3-4), 191-197.

Bandow S., Asaka S., Saito Y., Rao, A. M., Grigorian L., Richter E., Eklund PC., (1998). Effect of the growth temperature on the diameter of distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett*; 80(17): 3779.

Barceloux, D. G., Dr. Barceloux, D., (1999). Cobalt, *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2), 201-216.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Barwick, V., Bravo, P., Ellison, S., Engman, J., Gjengedal, E., Lund, U., Müller, H., Patriarca, M., Pohl, B., Robouch, P., Sibbesen, L., Theodorsson, E., Vanstapel, F., Vercruysse, I., Yilmaz, A., Omeroglu, P., Örnemark, U., (2014). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics* (İkinci Baskı), Eurachem Guide, www.eurachem.org.

Bethune, D.S., Klang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R., (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature* 363(6430), 605-607.

Biju, V.M., Gladis, J.M., Rao, T.P., (2003), Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications, *Anal Chim Acta* 478(1), s.43-51.

Blanchard, N.P., Hatton, R.A., Silva, S.R.P., (2007). Tuning the work function of surface oxidized multi-wall carbon nanotubes via cation exchange, *Chem. Phys. Lett.* 434, 92–95.

Boğa, A., Tuncay, F. Ö. ve Binokay, S., (2007). Ağır Metallerin Özellikleri ve Etki Yolları, <https://www.researchgate.net/publication/289964291>

Bozkaya, Y., (2006). Nanoteknoloji ve uygulamaları. İleri Teknolojiler Araştırma Birimi, Anadolu Üniversitesi, <http://www.robotlar.com/Nanoteknoloji>.

Braun, R.D., (1987). *Introduction to Instrumental Analysis*, McGraw-Hill International Editions, Singapur, 175-217.

Cantle, J. E., (1986). *Atomic Absorption Spectrometry*, Elsevier, 1-18

Çakır O, Bakhshpour M, Yılmaz F ve Baysal Z, (2018). Pestisit tayini için nanopartiküllerle duyarlılığı artırılmış moleküler baskılama temelli yüzey plazmon rezonans sensörlerin hazırlanması. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8(3): 219-226.

Çakır, O., (2019). Moleküler Baskılama Temelli Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM) Sensörler ile Klorpirifos Tayini, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(1): 48-56.

Çıtak, D., (2010). Katı faz özütleme, birlikte çöktürme ve bulutlanma noktası özütleme ile bazı metallerin zenginleştirilmesi ve türlemesi, *Doktora Tezi*, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 121s.

Dalcı, K., B., (2014). Sulu örneklerde eser düzeydeki ağır metal iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için katılaştırılmış yüzen organik damla mikroözütleme tekniği ile önderiştirilmesi/determination of trace heavy metal ions in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with solidified floating organic drop microextraction technique, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 76s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Dalkılıç, Z., (2014). Dikey karbon nanotüp üretimi ve çeşitli uygulamalar için yüzey özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, 86s.

Demirci, Ş., Özkan, G. A., (1998). Analitik Kimya Temel Kavramlar, Ankara Üniversitesi Yayınları, 324-325.

Denizli, A. (2007). Moleküler Baskılama Teknolojisi, Sunum. http://maycalistaylari.comu.edu.tr/calistay2007/sunumlar/konferans/adil_denizli1.pdf [29 Mart]

Dere, N., (2013). Cu²⁺ baskılanmış polimerler ve potansiyometrik mikrosensör uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 98s.

Dolak, İ., Teğin, İ., Güzel, R., Ziyadanoğulları, R., (2010). Removal and preconcentration of Pb(II), Cr(III), Cr(VI) from the aqueous solution and speciation of Cr(III)-Cr(VI) by using functionalized amberlite XAD-16 resin with dithioethylenediamine, Asian Journal of Chemistry, 22(8), 6117-6124.

Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. (1995). Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego.

Ebbesen T. W., Ajayan P. M., (1992). Large scale synthesis of carbon nanotubes, Nature; 358(6383):220-222

Falahnejad, M., Mousavi, Z. H., Shirkhanloo, H., Rashidi, A. M., (2016). Preconcentration and separation of ultra-trace amounts of lead using ultrasound-assisted cloud point-micro solid phase extraction based on amine functionalized silica aerogel nanoadsorbent, Microchemical Journal, 125, 236-241

Froudakis, G. E. (2001). Hydrogen Interaction with Single-walled Carbon Nanotubes: A Combined Quantum Mechanics Molecular Mechanics Study. Nano Lett, 1, 179.

Gang X., Shenli J., Jian X., Zongqian S., (2007). Analysis of carbon Nano- structures formation in liquid arcing, Plasma Sci. Technol.; 9 770- 773.

Gerçek, A. Ç., (2018). Co-Mo/MgO katalizörü ile yüksek verimli karbon nanotüp sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, 69s.

Ghasemian, E., Palizban, Z., (2016). Comparisons of azo dye adsorptions onto activated carbon and silicon carbide nanoparticles loaded on activated carbon, International Journal of Environmental Science and Technology, 13(2), 501-512

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Giovana, F., Lima, M. O., Ohara, D. N., Clausen, D. R., Nascimento, E. S., Ribeiro, M. G., Segatelli, M. A., Bezerra, C. R., Tarley, T., (2012). Flow injection on-line minicolumn preconcentration and determination of trace copper ions using an alumina/titanium oxide grafted silica matrix and FAAS, *Microchimica Acta*, 178(1–2), 61–70.

Gogoasa, I., Violeta, J., Maria, A. L., Ariana, V., Maria, R., Alda, S., Claudia, S., Maria, D. B., Gergen, I., (2013). Mineral Content of Some Medicinal Herbs, *JOURNAL of Horticulture, Forestry and Biotechnology*, 17(4), 65- 67.

Greenwood, H. W., (1875). *A Manual of Metallurgy: Copper, lead, zinc, mercury, silver, gold, nickel, cobalt and aluminium*, London and Glasgow: William Collins, Sons, Company, 333-334.

Gülmez, Ş., (2010). Altın-APDC birlikte çöktürme yöntemiyle bazı eser elementlerin deriştirilmesi ve AAS ile tayinleri, *Yüksek Lisans Tezi Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 67s.

Gültekin A, Ersöz A, Denizli A ve Say R, (2012). Preparation of new molecularly imprinted nanosensor for cholic acid determination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 162: 153-158.

Güven, G., Söyleyici, H. C., (2017). İzonitrosoasetofenon antranolhidrazin ile modifiye edilmiş silika jel kullanılarak Cu(II) iyonunun zenginleştirilmesi, *Araştırma Makalesi*,

Hiraide, M., Sorouradin, M. H., Kawaguchi, H., (1994). Immobilization of Dithizone on Surfactant-Coated Alumina for Preconcentration of Metal Ions, *J-Stage Analytical Sciences*, 10(1), 125-127.

Höl, A. (2005) İnorganik arsenik deriştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli*, 94s

Hubalek, J., Prasek, J., Huska, D., Adamek, M., Jasek, O., Adam, V., Trnkova, L., Horna, A., Kizek, R., (2009). Modification of Working Electrode Surface with Carbon Nanotubes as an Electrochemical Sensor for Estimation of Melting Points of DNA, *Science Direct*, 1011-1014.

Hussain, S., Jha P., Chouksey A., Raman R., Islam S.S., Islam T., Choudhary P.K., (2011). Spectroscopic investigation of modified single wall carbon nanotube (SWCNT) *Journal of Modern Physics*, 2, 538-543.

ICH Topic Q 2 (R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, June 1995.

Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergis. / Research Article, *Iğdır University Journal of Institue Science and Technic*, 7(4), 141-149.

Iijima, S., (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, s.56-58.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Iijima, S., Ichihashi, T., (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, Nature 363(6430), 603-605.

In: Bernstein E R, Editors, (1990). Atomic and Molecular Clusters, Elsevier Science B V; New York, 69.

Ishigami M., Cumings J., Zettl A., Chen S., (2000). A simple method for the continuous production of carbon nanotubes, Chem. Phys. Lett. ;319(5-6): 457-459.

Kalfa, O.M., Yalçınkaya, O., Türker, A.R., (2009), Synthesis of nano B₂O₃/TiO₂ composite material as a new solid phase extractor and it's application to preconcentration and separation of cadmium, J. Hazard. Mater. 166(1), s.455-461.

Kamal K. Kar, (2011). A textbook on “Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization & Application”, Research Publishing Sigapore

Karadaş, C., (2012). Yeni modifiye amberlit XAD-4 reçineleri ile bazı ağır metallerin on-line akışa enjeksiyon alevli AAS ile tayini, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 155s.

Karbon Nanotüp Nedir. (2018). <http://www.ceyrekmuhendis.com/karbon-nanotup-nedir/> [27 Mart].

Kaya, F., N., D., Atakol, O.ve Doğan, S., (2014). Katı Faz Özütlemesi ile Bakır ve Nikelin Önderiştirilmesinde ONNO ve ONO Tipi Schiff Bazlarının Karşılaştırılması, SDU Journal of Science (E-Journal), 9(1): 176-185

Kenkel, J., (2013). *Analytical Chemistry for Technicians* (Dördüncü Baskı), CRC Press, 13-14.

Kılıç, Ü., (2006). 8-hidroksikinolin immobilize edilmiş silikon kolonun alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresine örnek sunumunda yeni bir yöntem olarak kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 39s.

Klinik Toksikoloji Nedir. <http://kliniktoksikolojidernegi.org/klinik-toksikoloji-nedir/> [26 Mart].

Kobalt, (2017). <http://www.metanikel.com.tr/kobalt-uretiyoruz> [25 Mart].

Khoddami, N., Shemirani, F., (2016), A new magnetic ion-imprinted polymer as a highly selective sorbent for determination of cobalt in biological and environmental samples, Talanta 146(s.244-252.

Konieczynski, P., Wesolowski, M., (2008). Determination of the water-extractable fraction of iron in selected medicinal plant raw materials: Folium Menthae, Folium Urticae and Folium Salviae, Chemical Speciation & Bioavailability, 20:4, 261-266

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Küçükyıldırım, B. O., Akdoğan, E. A., (2012). Karbon nanotüpler sentezleme yöntemleri ve kullanım alanları, Makinatek Dergisi, 53(630), 33-44.

Lauri, H. J., (1992), Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, Royal society chemistry, Lajunen University of Oulu, Finland, 43.

Little, T. A., (2015). Method Validation Essentials, Limit of Blank, Limit of Detection, and Limit of Quantitation, BioPharm International, 28(4), 48-51.

Marahel, F., Ghaedi, M., Montazerohori, M., Khodadoust, S., (2011). Trace metal enrichment using gold nanoparticle loaded on activated carbon modified with 1-((6-(2,4 dihydroxybenzylideneamino)) hexylimino) methyl) benzene-2, 4-diol, Indian Journal of Science Technology, 4(10), 1234-1240.

Marahel, F., Ghaedi, M., Montazerohori, M., Khodadoust, S., (2016). Mixed cloud point/solid phase extraction of Lead(II) and Cadmium(II) in water samples using modified-ZnO nanopowders, Process Safety and Environmental Protection, 99,175-185.

Maser WK., Munoz E., Benito AM., Maniette Y., Sauvajol JL, (1998). Production of high density SWNT material by a simple laser ablation method, Chem. Phys. Lett. 292(4-6): 587-593.

Millî Eğitim Bakanlığı, (2012). Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (524KI0268), T.C. Millî Eğitim Bakanlığı Kimya Teknolojisi s.7, Ankara.

Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybezynski, R., (1982). Seperation and preconcentration methods in inorganic trace analysis. USA: Ellis Horwood, 172-177, <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240060410>

Mohamed, M., Tripathy, M., Majeed, A. A., (2012). Studies on the thermodynamics and solute–solvent interaction of Polyvinyl pyrrolidone wrapped single walled carbon nanotubes (PVP-SWNTs) in water over temperature range 298.15–313.15 K, Arabian Journal of Chemistry, 10, 1726-1730.

Mosbach, K., (2006). The Promise of Molecular Imprinting, Scientific American, 295(4), 86.

Nano Malzemeler, (2017). <http://www.enteknomaterials.com/> [26 Mart].

Nishide, H.; Deguchi, J., Tsuchida, E. (1976). Selective Adsorption Of Metal İons On Crosslinked Poly(Vinylpyridine) Resin Prepared With A Metal İon As A Template. Chem. Lett., 5: 169-174.

Örs, A., (2009). Karbon Nanotüplerin Polimerler ile Fonksiyonlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, 108s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Özcan, A., (2010). Aletli Tayin, Atomik Spektroskopi Yöntemleri, Ünite 6, (Ed. Arzu Ersöz), Anadolu Üniversite Yayınları, Yayın No: 1120, Eskişehir.

Özkara, S.; Andaç, M.; Karakoç, V.; Say, R. ve Denizli, A. (2011). Ion-imprinted PHEMA based monolith for the removal of Fe^{3+} ions from aqueous solutions. J. Appl. Polym. Sci., 120: 1829-1836.

Pourreza, N., Naghdi, T., (2014). Silicon carbide nanoparticles as an adsorbent for solid phase extraction of lead and determination by flame atomic absorption spectrometry, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(5), 3502-3506.

Praveen, R. S., Naidu, G. R. K., Rao, P. T., (2007). Dithiocarbamate functionalized or surface sorbed Merrifield resin beads as column materials for on line flow injection–flame atomic absorption spectrometry determination of lead, Analytica Chimica Acta, 600(1-2), 205-213. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.01.012>

Prof. Dr. Soylak, M., (2009). Bazı eser ağır metal iyonlarının membran filtreler üzerinde zenginleştirilmesi. Erciyes Üniversitesi Fen Ed. Fak. Kimya Bölümü, YİBO Çalıştay TUSSIDE-Gebze

Prof. Dr. Vural, N., (2005). Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, No:73.

Prof. Dr. Beşergil, B., (2016). Enstrümantal Tayin, Türkiye: Gazi Kitabevi, bilsen.besergil@bayar.edu.tr

Purohit, R., Purohit, K., Rana, S., Rana, R. S., Patel, V., (2014). Carbon Nanotubes and Their Growth Methods (3rd International Conference on Materials Processing and Characterisation (ICMPC 2014)), Science Direct, 6, 716-728.

Rammika, M.; Darko, G., Torto, N. (2011). Incorporation of Ni(II)- dimethylglyoxime ion-imprinted polymer into electrospun polysulphone nanofibre for the determination of Ni(II) ions from aqueous samples. Water SA, 37: 539-546.

Rohsenow W. M., Hartnett J. P., Ganic E. N., (1985). Handbook of heat transfer Fundamentals, MacGraw-Hill book Co.; New York.

Saatcı A. D., (2011). Eser elementlerin atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayininde modifiye edilmiş nano malzemelerle ayrılması ve zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 67s.

Salam, M. A., Burk, R., (2017), Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes modified with octadecylamine and polyethylene glycol, Arabian Journal of Chemistry, 10, 921-927, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.12.028>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Saygılı, R., (2014), Grafen Oksit ile Modifiye Edilmiş Genleştirilmiş Perlit Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması, Doktora Tezi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

Saylan Y, Akgönüllü S, Çimen D, Derazshamshir A, Bereli N, Yılmaz F ve Denizli A, (2017). Development of surface plasmon resonance sensors based on molecularly imprinted nanofilms for sensitive and selective detection of pesticides. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241: 446-454.

Saylan Y. Üzek R, Uzun L ve Denizli A, (2014). Surface imprinting approach for preparing specific adsorbent for IgG separation. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 25: 881- 894.

Sert, R., (2011). Bazı eser metal iyonlarının 4-(2-piridilazo)-rezorsinol şelatları olarak amberlite XAD-7 kolonuyla önderiştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 55s.

Shemirani, F., Tahereh, B., Akhavi, S., (2001). Preconcentration and determination of trace cadmium using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (pan) immobilized on surfactant-coated alumina, *Journal Analytical Letters*, 34(12), 2179-2188.

Shrivastava, A., Gupta, V. B., (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods, *Review Article*, 2(1), 21-25.

Skoog, D.A., Holler, F. J., Crouch, S. R., (2013), *Enstrümental Tayin İlkeleri* (Altıncı Baskı), (çev: Kılıç, E., Yılmaz, H.), Bilim Yayıncılık, Ankara.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., (2001). *Principles of instrumental analysis* (Dördüncü Baskı), Saunders College Publishing, Bilim Yayıncılık, 192-227.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., (2007), *Analitik Kimya Temel İlkeler* (Cilt 1-2, 8. baskı), (çev: Kılıç, E., Yılmaz, H.), Bilim Yayıncılık, Ankara.

Sönmez, S., (2010). Klorür katkılı polipirolün eser düzeydeki bakırın katı faz özütlemesinde kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 51s.

Sözen, E., (2014). Zn(II) iyon baskılanmış polimer ve analitik uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 87s.

Spiteri, V. C., Kalinski, W., Hoffmann, R. V., (2005). Magnetic screening of a pollution hotspot in the Lausitz area, Eastern Germany: correlation analysis between magnetic proxies and heavy metal contamination in soils, *Environmental Geology*, 49(1), <https://doi.org/10.1007/s00254-005-1271-9>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tarley, C., Fernandes, F., Luccas, P., Segatelli, M., (2011). Enhanced Selectivity And Sensitivity For Flow Injection Spectrophotometric Determination Of Cobalt Using Solid Phase Extraction With A 2D Ion-Imprinted Adsorbent, *Analytical Letters*, 44 (1-3), 216-231, <https://doi.org/10.1080/00032719.2010.500756>.

Teğin, İ., Akdeniz, S., (2017). Amberlit XAD-4 Polimerinin Biyosorbent Katkı Malzemesi Badem Kabuğu Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cd Giderilmesi, İ. TEĞİN/APJES Dergisi, 5(2), 01-14.

Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y., Kim, S., Linzler, A., Colbert, D., Scuseria, G., Tomanek, D., Fischer, J., Smalley, R., (1996). Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes; *science*; 273(5274): 483-487.

Torkian, L., Amini, M. M., Gorji, T., Sadeghi, O., (2014). A simple, rapid and sensitive method based on modified multiwalled carbon nanotube for preconcentration and determination of lead ions in aqueous media in natural pHs, *Arabian Journal of Chemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.041>

TS (Turkish Standard) 266 (2005). Water intended for human consumption (in Turkish), Ankara.

Turan, K., (2016). Yüzey baskılanmış adsorban madde kullanılarak bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi ve HR-CS-AAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 115s.

Turan, K., Canlıdınç, R. S. ve Kalfa, O. M., (2018), Selective Preconcentration of Trace Amounts of Cu(II) With Surface-Imprinted Multiwalled Carbon Nanotubes, *Wiley-Clean Soil Air Water* 46(1), <https://doi.org/10.1002/clen.201700580>

Topuz, B., Pakdil, N. B., Solmaz, A., (2018). Kobalt(II)'nin Amberlit XAD-4/SCHD Reçinesi Kullanılarak Yeni bir Katı-Faz Ekstraksiyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini, *Dergipark- GÜFBED*, 8(2), 396-409, <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.363745>.

Turker, A. R., (2012), Separation, Preconcentration and Speciation of Metal Ions by Solid Phase Extraction , *Separation & Purification Reviews* 41, s.169–206.

Tuzen, M., Saygi, K., Soylak, M., (2007). Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes, *ScienceDirect- Journal of Hazardous Materials*, 152, 632-639, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.026>.

Uluözlü, Ö. D. (2010). Bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi, türleştirmesi ve biyosorpsiyonu, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 151s.

Welz, B., Sperling, M., (1976). *Atomic Absorption Spectrometry* (Üçüncü Baskı). Almanya: Wiley-VCH, 26-32.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wilson, M., Kannangara, K., Smith G., Simmons, S. (2012). Study the Nanotechnology, Basic Science and Emerging Technologies.

Xu, W., (2010). Adsorption of Cobalt(II) in Waste Water with Chitosan Modified by Molecular Imprinting Technique, Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 07.

Yavuz, H. ve Denizli, A., (2008, Kasım). Moleküler baskılama ve önemi, Bilim ve Teknik Dergisi, 82-87.

Yavuz, O., Aksoy, A., (2006). Örnek hazırlamada katı faz özütlemesi metodu. Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi, 20(3), 259-269.

Yetim, A., (2011). Karbon nanotüpler, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 82s.

Yılmaz, H., (2014). Molekül baskılanmış katı-faz özütleme tekniğini kullanarak telmisartanın çeşitli ortamlardan florimetrik yöntemle tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesisağlık Bilimleri Enstitüsü, 84s.

Yılmaz, V., Arslan, Z., Hazer, O., Yılmaz, H., (2014), Selective solid phase extraction of copper using a new Cu(II)-imprinted polymer and determination by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), Microchem J 114, s.66-72.

Yu, H., Pang, J., Wu, M., Wu, Q., Huo, C., (2014). Utilization of modified corn silk as a biosorbent for solid-phase extraction of Cr(III) and chromium speciation, J-Stage Analytical Sciences, 30(11), 1081-1087.

Yudasaka M., Yamada R., Sensui N., Wilkins T., Ichihashi T., Iijima S., (1999). Mechanism of the effect of Ni Co. N and Co catalyst s on the yield of single-wall carbon nanotubes formed by pulsed Nd:YAG laser ablation, J. Phys. Chem; 130(30): 6224-6229.

Zhang H., Ding Y., Wu C., Chen Y., Zhu Y., Zhong S., (2003). The effect of laser power on the formation of carbon nanotubes prepared in CO₂ continuous wave laser ablation at room temperature, Physics B.; 325: 224-229.

Zhang, Q. (Ed.). (2012). Carbon nanotubes and their applications. CRC Press.

Zhao, J., Han, B., Zhang, Y., Wang, D., (2007), Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application, Anal Chim Acta 603(1), s.87-92.

Zhenhua, L., Jingwen, L., Yanbin, W., Yajun, W., (2014). Synthesis and application of surface-imprinted activated carbon sorbent for solid-phase extraction and determination of copper (II), Elsevier, 117, 422-427.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhu, X., Yu, H., Jia, H., Wu, Q., Liu, J., Li, X., (2013). Solid phase extraction of trace copper in water samples via modified corn silk as a novel biosorbent with detection by flame atomic absorption spectrometry, *Analytical Methods*, 17, 4275-4522.

Zou, X., Huang, Y., (2013). Solid-phase extraction based on polyethyleneimine-modified eggshell membrane coupled with FAAS for the selective determination of trace Copper(II) ions in environmental and food samples, *Analytical Methods*, 22, 6249-6540.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Esra ÖZMEN
Doğum Yeri	Eskişehir
Doğum Tarihi	24.02.1990
Unvanı	Kimyager
Öğrenim Durumu	2009-2015 öğretim yılları arası Lisans, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 2015-2019 öğretim yılları arası Yüksek Lisans, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı
İş Deneyimi	2016-2017 yılında 9 ay kadar Havuz ve Endüstriyel sistem, temizlik ürünlerinin satılıp, su numuneleri alınıp tayinlerinin yapıldığı özel bir firmanın Eskişehir Bölge Sorumluluğu