

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE BAZI METAL
İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Duygu HASERCAN ŞAHİNBAŞ**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

Yüksek Lisans Tezi

**Ağustos 2011
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE BAZI METAL
İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Duygu HASERCAN ŞAHİNBAŞ**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBY-10-3079 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ağustos 2011
KAYSERİ**

“Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi” adlı Yüksek Lisans, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Duygu HASERCAN-ŞAHİNBAŞ

Danışman

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

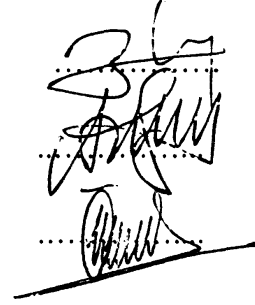
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK danışmanlığında Duygu HASERCAN ŞAHİNBAŞ tarafından hazırlanan “Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ:

Danışman :Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Jüri :Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

Jüri :Doç. Dr. İ. Özer İLHAN



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 23/08/2011 tarih ve 2011./29...10. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...23../08.../..2011



Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve çalışmalarım sırasında bana destek ve emeğini esirgemeyen, değerli hocam sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' a sonsuz saygı ve içten teşekkürlerimi sunarım.

“Katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi (FBY-10-3079)” başlık ve numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürler ederim.

Laboratuar çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerinden dolayı Arş.Gör.Erkan YILMAZ' a, Dr. Ali DURAN' a, doktora öğrencisi Y. Emre ÜNSAL' a, yüksek lisans öğrencileri İpek MURAT' a, Zeynep CİHAN' a, Zeynep TOPALAK' a, Nebiye KIZIL' a ve Ayşe AYDIN' a teşekkürler ederim.

Her zaman ilgi ve desteklerini yanımda hissettiğim eşim ve aileme teşekkür ederim.

Duygu HASERCAN ŞAHİNBAŞ

Kayseri, Ağustos 2011

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve çalışmalarım sırasında bana destek ve emeğini esirgemeyen, değerli hocam sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' a sonsuz saygı ve içten teşekkürlerimi sunarım.

“Katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi (FBY-10-3079)” başlık ve numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürler ederim.

Laboratuar çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerinden dolayı Arş.Gör.Erkan YILMAZ' a, Dr. Ali DURAN' a, doktora öğrencisi Y. Emre ÜNSAL' a, yüksek lisans öğrencileri İpek MURAT' a, Zeynep CİHAN' a, Zeynep TOPALAK' a, Nebiye KIZIL' a ve Ayşe AYDIN' a teşekkürler ederim.

Her zaman ilgi ve desteklerini yanımda hissettiğim eşim ve aileme teşekkür ederim.

Duygu HASERCAN ŞAHİNBAŞ

Kayseri, Ağustos 2011

KATI FAZ EKSTAKSİYONU İLE BAZI METAL İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Duygu HASERCAN ŞAHİNBAŞ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2011

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Bu çalışmada, Fe(III), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini gerçekleştirilmiştir. Metal iyonları pH 6' da kolonda çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutunduktan sonra 2 M HNO₃ ile elüe edildi ve kantitatif olarak adsorpsiyon sağlandı. Tayinler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Yöntemin optimizasyonu için örnek çözeltisinin pH' ı, elüent türü ve derişimi, elüent hacmi, örnek ve elüent akış hızı, örnek hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi değişik analitik parametrelerin etkisi değerlendirildi. Matriks iyonlarının etkileri de araştırılmıştır. Alevli AAS ile tayinlerde gözlenebilme sınırları Fe(III), Pb(II) ve Cu(II) için sırasıyla 5,9 µg/L, 2,8 µg/L, 6,0 µg/L olarak bulunmuştur. Ortalama geri kazanma değerleri genelde %95-105 aralığındadır. Geliştirilen yöntem çeşitli örneklerle uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ekstraksiyon, Katı Faz Ekstraksiyonu, Eser Metaller, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

PRECONCENTRATION OF HEAVY METAL IONS BY SOLID PHASE EXTRACTION METHOD

Duygu HASERCAN ŞAHİNBAŞ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, August 2011

Supervisor of Thesis: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

In this study, a solid phase extraction method for preconcentration of Fe(III), Pb(II) and Cu(II) ions prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations has been investigated. Adsorption is achieved quantitatively on multiwalled carbon nanotube at pH 6, then metal retained on the column were quantitatively eluted with 2 M HNO₃. flame atomic absorption spectrometry is used for the determinations. The effect of various analytic parameters such as; the pH of the sample volume and the effect of different ions were evaluated for the optimization of the method. The influences of the matrix ions were also examined. The detection limits for Fe(III), Pb(II) and Cu(II) were found as 5,9 µg/L, 2,8 µg/L, 6,0 µg/L respectively. The average recoveries were in the range of 95-105 %. The presented procedure was applied to difference samples.

Keywords: Extraction, Solid Phase Extraction, Trace Metals, Atomic Absorption Spectrometry

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI.....	iii
KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

1.1. Eser Element ve Önemi.....	4
1.2. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi	5
1.3. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği	7
1.4. Zenginleştirme Yöntemlerinde Sınırlamalar	9
1.5. Zenginleştirme Metotları	10
1.5.1. İyon Değiştirme.....	11
1.5.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	11
1.5.3. Sıvı Sıvı Ekstraksiyon	12
1.5.4. Uçurma.....	12
1.5.5. Elektrolitik Biriktirme.....	13
1.6. Katı Faz Ekstaksiyonu	13
1.6.1. Katı Faz Ekstaksiyon Teknikleri	18
1.7. Analit Elementler ve Önemleri	20
1.7.1. Demir.....	20
1.7.2. Bakır.....	22
1.7.3. Kurşun	23

2. BÖLÜM

KARBON NANOTÜPLER

2.1. Karbon Nanotüpler ve Özellikleri	25
2.2. Karbon Nanotüplerin Yapısı	27
2.3. Karbon Nanotüplerin Kimyasal Özellikleri	28
2.4. Karbon Nanotüplerin Özellikleri Fiziksel Özellikleri	33
2.4.1. Mekanik Özellikleri	33
2.4.2. Isısal Özellikleri	34
2.4.3. Elektriksel Özellikleri	34
2.5. Karbon Nanotüp Çeşitleri	35
2.5.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp	36
2.5.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp	37
2.6. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları	37
2.7. Katı Faz Ekstraksiyon Çalışmalarında Karbon Nanotüpler	39

3. BÖLÜM

DENEYSEL BULGULAR

3.1. Gereç	43
3.1.1. Kullanılan Cihazlar	43
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Hazırlanışlar	44
3.2. Yöntem	48
3.2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu.	49
3.2.3. Geri Kazanıma Ligant Miktarı Etkisi	50
3.2.4. Geri Kazanıma Örnek Hacmi Etkisi	51
3.2.5. Örnek Akış Hızının Etkisi	52
3.2.6. Elüent Akış Hızının Etkisi	53
3.2.7. Geri Kazanıma Elüent Tipi Etkisi	54
3.2.8. Geri Kazanıma Matriks İyonlarının Etkisi	54
3.2.9. Gözlenebilme Sınırı	55
3.2.10. Çeşitli Doğal Su Örneklerinden Fe (III), Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanılması	56
3.2.11. Gübre ve Çay Örneklerine Ekleme Çalışmaları	57

3.2.12. Standart Referans Madde Analizi.....	58
3.2.13. Yöntemin Bazı Gübre Ve Çay Örneklerle Uygulanması.....	59

4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	72

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2. 1. Karbon İzomerlerine Ait Fiziksel Özellikler	25
Tablo 2. 2. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları	32
Tablo 3. 1. Alevli AAS için aletsel değişkenler	43
Tablo 3. 2. AAS’de Kullanılan Standartlar	43
Tablo 3. 3. Örnek akış hızının geri kazanıma etkisi(N:3).....	52
Tablo 3. 4. Elüent akış hızının geri kazanıma etkisi(N:3).....	53
Tablo 3. 5. Elüent türü, derişimi ve hacminin geri kazanıma etkisi(N:3).....	54
Tablo 3. 6. Geri Kazanıma Matriks İyonlarının Etkisi(N:3).....	55
Tablo 3. 7. Doğal sularda Fe, Pb ve Cu İyonlarının Geri Kazanılması(N:5)	56
Tablo 3. 8. Gübre ve çay örneklerinden Fe(III), Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanılması(N:5).....	57
Tablo 3. 9. Standart referans madde analiz sonuçları(N:3).....	59
Tablo 3. 10. Bazı gübre ve çay örneklerinde analit içerikleri	60

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 1. Katı Faz Ekstraksiyonu İşlem Basamakları[14]	15
Şekil 1. 2. Katı Faz Ekstraksiyonu Kolonu[14]	19
Şekil 2. 1. Grafit Yüzeyin Katlanması[3].....	27
Şekil 2. 2. Karbon Malzemelerin Kimyası[33]	29
Şekil 2. 3. Karbon Nanotüplerin Bazı Kimyasal Uygulamaları[57].....	32
Şekil 2. 4. Grafit, Grafen ve Karbon Nanotüp[60].....	36
Şekil 2. 5. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp[61].....	37
Şekil 2. 6. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp Çeşitleri[61].....	38
Şekil 2. 7. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp[33].....	39
Şekil 2. 8. HNO_3 İle Yükseltgenmiş Karbon Nanotüp Yüzey Yapısı[62].....	41
Şekil 3. 1. Pirokatekol Viyole Kimyasal Yapısı[71].....	45
Şekil 3. 2. Elementlerin geri kazanım değerlerine pH 'nın etkisi(N:3).....	50
Şekil 3. 3. Elementlerin geri kazanım değerlerine ligant miktarının etkisi(N:3).....	50
Şekil 3. 4. Geri kazanım değerlerine örnek hacmi etkisi(N:3).....	51
Şekil 3. 5. Geri kazanım değerlerine örnek akış hızının etkisi(N:3).....	52
Şekil 3. 6. Geri kazanım değerlerine elüent akış hızının etkisi(N:3).....	53

GİRİŞ

İnsanın doğa ile mücadelesi, teknolojideki büyük gelişmeler ve beraberindeki hızlı endüstrileşme bir yandan insanoğlunun yaşam düzeyinin yükselmesini sağlarken diğer yandan da doğal kaynakların yok olmasına, çevre kirliliğinin insan sağlığını ve doğayı tehdit edecek boyutlara ulaşmasına neden olmaktadır. Tüm bu gelişmeler, yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artmasına doğal olarak da eser element analizlerinin önemini ortaya çıkarmaktadır. Nükleer endüstriden çevre çalışmalarına, insan sağlığından uzay ve yarı iletken teknolojisine kadar birçok alanda eser düzeydeki metal iyonlarının analizi kullanılmaktadır [1].

Eser element terimi, genel olarak katılarda 10^{-2} nin altındaki derişimde çözeltilerde mg/L veya $\mu\text{g/L}$ düzeyindeki derişimde bulunan elementler için kullanılır. Eser düzeydeki elementlerin doğal çevreye ve canlı organizmaları üzerine yaptıkları etkileri miktarlarına rağmen sanıldığından çok daha fazladır. Bu elementler zararlı ve toksik özellikler gösterebildikleri gibi bazıları ise organizma için son derece önemli işlevleri vardır. Örneğin: Demir, bakır, mangan, çinko, molibden, krom ve selenyum canlılar için gerekli bazı elementlerdir. Eser elementlerin günlük gereksinimleri μg dan mg' a kadar değişebilmektedir. İnsan vücudu için gerekli olan ve olmayan metaller, başta besinler olmak üzere su ve hava gibi diğer yollarla alınmaktadırlar ve böylece "vücut metal yükü" oluşmaktadırlar. Alüminyum, kurşun, kadmiyum gibi bazı metaller ise toksik etki göstermektedirler. Bu metallere zaman içerisinde maruz kalındığı takdirde vücutta birikerek derişimlerini arttırmaktadırlar. Vücut için yaşamsal öneme sahip olan elementlerin de gereğinden fazla alınması vücuda toksik etki yaparken, yetersiz alınması durumunda ise eksikliklerinden kaynaklanan birçok hastalık ve gelişim bozukluklarına neden olmaktadır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Tüm

bu etkilerinden dolayı hava, toprak, su, bitki, kan, idrar, saç ve daha birçok örneklerde eser element tayinleri yapılması da bir gereklilik olmuştur. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmış olup günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir [2].

Eser element tayini terimi, büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Eser elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), atomik emisyon spektrometresi (AES), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) ve indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi enstrümantal yöntemler kullanılmaktadır [3].

Eser elementler, analit içinde bulunduğu ortamdan ayırma işlemiyle izole edilip, bilinen daha uygun bir ortam içerisine alınarak sonrasında zenginleştirme işlemleri ile de analiz derişimi arttırılarak aletsel tekniklerle analiz edilebilecek hale getirilir [3].

Eser elementler için en çok kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında: Katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrokimyasal biriktirme, birlikte çöktürme iyon değiştirme, membran filtrasyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu vb. yöntemler yer almaktadır [4,5]. Bu yöntemler arasında katı faz ekstraksiyonu en yaygın kullanılan teknikler arasında yer almaktadır. Katı faz ekstraksiyon tekniği, daha az organik çözücü kullanılması, hızlı olması, büyük hacimli çözeltilerle çalışma olanağı sağlaması, kullanılan katı fazın örnek başına çok küçük miktarlarda ve defalarca kullanılabilmesi gibi üstünlüklere sahiptir. Ayrıca, akışa enjeksiyonlu sistemlerle de kolaylıkla kombine edilebilmektedir [6]. Teknik, bir katı faz üzerinde uygun bir forma dönüştürülen analitlerin adsorpsiyonu ve sonrasında uygun elüsyon çözeltisi ile katı faz üzerinden desorpsiyonunu esas alan zenginleştirme yöntemi olup, çalkalama ve kolon tekniği olarak iki farklı şekilde uygulanabilir. Çalkalama tekniğinde, analitin içinde bulunduğu çözeltiye katı faz maddesi konarak belirli bir süre birlikte mekanik veya ultrasonik olarak çalkalanır, tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltiden katı faz, süzme veya dekantasyon ile ayrılır, katı fazdaki elementler uygun çözücü ile desorbe edilerek ya da doğrudan katı faz teknikleriyle tayin gerçekleştirilir. Kolon tekniğinde ise, kolonda katı

faz maddesi olarak genelde adsorpsiyon ile tutma kuvvetlerine sahip çeşitli polimerik maddeler, inorganik ve organik katı maddeler kullanılır. Adsorbanların çoğu polimerik maddelerdir. Adsorbanlar eser elementleri şelat veya inorganik kompleksleri şeklinde tutabilmektedir. Kolon uygulamasında, metallerin adsorban üzerinde biriktirilmeleri farklı tekniklerle sağlanabilmektedir. Bu tekniklerden birisi immobilizasyon tekniğidir. Bu teknikte, adsorban kompleks yapıcı ajan ile muamele edilerek, metalin immobilize edilmiş adsorban üzerinde tutunması sağlanır. Daha sonra adsorban üzerinde tutunan metaller elüe edilerek uygun bir teknikle analizi yapılır [2]. Diğer bir işlem ise doyurma tekniğidir. Adsorban liganın aşırısı ile doyurulur ve metallerin bu adsorban üzerinde tutunması sağlanır [1].

Yüksek lisans tez çalışmasında gerçek örneklerde bulunan eser metal iyonlarının tayini için katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmış ve tayinler alevli AAS ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada katı faz ekstraksiyon kolonuna yerleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) üzerine eser düzeyde bulunan Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının pirokatekol viyole kompleksleri halinde ayrılma ve zenginleştirilmesi geliştirildi. Yöntemin optimizasyonu için, pH' ın, ligant miktarının, elüent türü ve derişiminin, örnek hacminin, örnek ve elüent akış hızının ve ortam bileşenlerinin geri kazanımına etkileri incelendi. Yöntemin kesinliği ve gözlenebilme sınırı belirlendi. Geliştirilen yöntem optimum şartlarda musluk suyu, kaynak suyu, ırmak suyu örneklerine ve yöntemin doğruluğunu test etmek için sertifikalı referans maddelere uygulandı. Yöntem kullanılarak optimum şartlarda çeşitli gübre ve çay örneklerinin analit içerikleri belirlendi.

1. BÖLÜM

ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

1.1. Eser element ve Önemi

19. yüzyılda aletli analiz yöntemleri henüz gelişmeye başladığında mevcut yöntemlerle örneklerdeki düşük derişimlerde bulunan elementler kalitatif olarak tayin edilmesine rağmen derişimlerini tayin etmek mümkün değildi. Böyle düşük derişimlerdeki elementleri ifade etmek için “eser” terimi kullanılıyordu. Günümüzde yeni analitik tekniklerin geliştirilmesiyle birlikte çok düşük derişimler tayin edilebilmektedir [7].

Eser element terimi, genel olarak katılarda % 10^{-2} nin altındaki derişimde, çözeltilerde mg/L veya $\mu\text{g/L}$ düzeyindeki derişimde bulunan elementler için kullanılır. Düşük derişimlerde olmalarına rağmen eser elementler pek çok alanda önemli rol oynamaktadır. Metal, yarı iletken, seramik ve nükleer endüstride bazı kullanım alanları içerisinde yer almaktadır. Jeoloji alanında yapılan çalışmalarda ise taş ve su örneklerinde bulunan eser elementlerin tayini önem taşır [8].

Eser elementler canlı organizmalar için çok önemlidir. Canlı vücudundaki temel elementler C, O, H, N ve P’ dur. Diğer önemli elementler Ca, Mg, S, Na, K ve Cl’ dur. Bunların dışında yaklaşık 40 element insan vücudunda eser düzeyde bulunur. Yetişkin bir insan vücudunda bulunan toplam eser element miktarı yaklaşık 10 g’ dır. Bunlardan bazıları Cr, Co, Fe, Mn, Cu, Zn ve Se’ dur. Cd, Hg ve Pb gibi bazı elementler vücut için eser düzeyde dahi toksik etki gösterir. Eser elementler insan vücudunda özellikle enzim sistemlerinde önemli rol oynarlar. Metaller enzim molekülleri ile birleşerek molekülün kararlılığına ve aktivitesine etki eder. Eser elemenler ayrıca proteinlerin ve nükleik asitlerin sentezinde görev alır [7].

1.2. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Günümüzde analitik kimyanın en önemli uğraşlarından biri haline gelen eser element analizleri, eser elementlerin değişik alanlardaki fonksiyonları anlaşıldıkça önem kazanmıştır. Teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, öte yandan hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple çevre kirliliğinden elektronik sanayine kadar birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmış, günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir [9,12]. Metaller, mineraller, bileşikler, çözeltiler, biyolojik ve organik maddeler vb. çeşitli ortamlarda bulunan eser element analizlerinin yapılabilmesi, analiz yöntemlerine bağlı olarak yeterli sinyallerin alınabilmesi ve eser elementlerin konsantrasyonlarının belli bir düzeyin üzerinde olmasıyla mümkündür. Analiz elementi dışındaki diğer bileşenler eser element tayinine olumsuz etki yapabilir ve farklı büyüklükte analitiksel sinyallerin oluşmasına neden olabilirler. Bunun sonucunda yeterince duyarlık, kesinlik ve doğrulukta sonuç alınamaz [13]. Eser elementin spektroskopik aletlerle doğrudan tayini genelde zordur. Bu sınırlamalar sadece düşük duyarlılıktan değil, aynı zamanda analitin içinde bulunduğu matriks etki ile de alakalıdır. Bu nedenle eser elementlerin öncelikle matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesine ihtiyaç duyulur [14].

Aletsel yönetime göre eser element tayininde karşılaşılan problemleri genel olarak şu şekilde sıralayabiliriz:

1. Eser element derişiminin doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması,
2. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
3. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması,

4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük bir hacimde toplanması [16-19].

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) ve Uluslararası Standartlar Teşkilatı (ISO) önerilerine göre bütün analitik spektroskopik metotlarda (alev emisyon, atomik absorpsiyon ve atomik floresans) kullanılan, analitin performansı ile ilgili terimler maddeler halinde kısaca açıklanmıştır [20].

Tekrarlanabilirlik: Aynı numune için paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliğidir. Ortalama değerden sapma şeklinde tanımlanır. Standart sapma, bağıl standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma olarak verilir [21].

Doğruluk: Ölçülen sonuçlar, doğal olarak “gerçek” ile aynı olmalıdır; ancak analitik işlemlerde çeşitli hataların olması sebebiyle gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Doğruluk, ölçülen bir değer “gerçek” değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değer “gerçek” değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans maddeleri kullanılarak veya bağımsız ve farklı analitik metotların uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir [22].

Kesinlik: Aynı yolla elde edilen deneysel verilerin arasındaki uyum derecesine analitik verilerin kesinliği adı verilir. Art arda ölçümlerdeki sonuçların tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsü olarak da ifade edilebilir. Çalışma koşullarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinlik aynı zamanda rastgele ya da belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik için sayısal ölçütler, mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans olarak sayılabilir [23].

Duyarlılık: Duyarlılık en düşük analit derişimini algılayabilme kabiliyetidir. Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Analitik duyarlılık, tayin edilen elementin cinsine, cihaza ve tayindeki bazı fiziksel ve kimyasal etkenlere bağlıdır. Sisleştirme verimi, molekölün atoma dönüşme oranı ve temel seviyedeki atom sayısı, duyarlılığı belirleyen en önemli etkenlerdendir. Atomik

absorpsiyonda duyarlılık özel olarak analiz elementinin net % 1' lik absorpsiyonuna veya 0,0044' lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır [24].

Geri Kazanım: Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değerin başlangıç değerine oranı olarak tanımlanır. Geri kazanma verimi yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanılır. Geri kazanma verimi aşağıdaki şekilde formüle edilebilir [3].

$$\% \text{ Geri kazanım} = \frac{\text{Tayin ile bulunan derişim}}{\text{Teorik olarak bulunan derişim}} * 100$$

Gözlenebilme ve Tayin Sınırı: Genel olarak gözlenebilme sınırı % 95 ihtimalle belirlenebilen element derişimi veya miktarıdır. Tanık veya buna yakın bir derişimdeki bir çözelti için bulunan değerlerin standart sapmasının iki veya üç katıdır. “GS” ile gösterilir.

% 99,7 güven seviyesinde gözlenebilme sınırı (X),

$$X = X_{\text{kör}} + 3S_{\text{kör}}$$

eşitliği ile verilir. Burada, $X_{\text{kör}}$ kör deneme yapılan çözeltinin absorbansı, $S_{\text{kör}}$ ise, kör çözelti ölçümlerinin standart sapmasıdır. Genel olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılmaz. Tayinin yapılabileceği gözlenebilme sınırının 5-10 katı olarak alınır. Bu değere de tayin sınırı denir ve “LOQ” ile gösterilir [20].

1.3. Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği

Analizi yapılacak olan örnek miktarının küçük olması ve örnek içerisinde tayini yapılacak olan eser elementlerin çok düşük derişimlerde olması analiz öncesinde zenginleştirme yöntemlerinin kullanılmasını gerektirmektedir. Zenginleştirme terimi analitin derişiminin artırılarak analiz edilebilecek düzeye çıkarılması için yapılan işlemler için kullanılmaktadır. Zenginleştirme işlemi neticesinde analit derişimi arttırılırken aynı zamanda örnek içinde bulunan ve analitin tayininde bozucu etkiye

neden olan ortam bileşenlerinden uzaklaştırılması sağlanarak bir ayırma işlemi de yapılmış olur [8].

Zenginleştirme yöntemleri tayin basamağında birçok kolaylık sağlar. Bunları genel olarak şöyle sıralayabiliriz [25]:

1. Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi arttırılır.
2. Eser elementler uygun ortama alınmasıyla ortamdan gelebilecek girişimler de giderilmiş olur. Böylece yöntemin duyarlılığı artar.
3. Büyük numune miktarları ile çalışılabilindiğinden, örneğin homojen olmamasından kaynaklanan hatalar önlenir.
4. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen bir matriks içine alınır. Bunun sonucunda doğruluk artar.
5. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçimlilik artar.

Bütün bu alternatifleri sağlamak amaçlı eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin uygulamalarını üç farklı şekilde sınıflandırabiliriz:

1. Eser bileşenler, katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözültide kalır (Mikro- Makro ayırma)
2. Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken eser bileşenler çözültide kalır (Makro mikro- ayırma).
3. Eser bileşenler, diğer eser bileşenlerden ayrılır (Mikro-mikro ayırma)

Eser element analizinde, özellikle birinci uygulama çok fazla kullanılmaktadır. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisiyle analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Üçüncü uygulama ise eserlerin birbiri üzerinde girişimi söz konusu ise (spektral girişimler gibi) bu sorunu ortadan kaldırmayı sağlayacak bir uygulamadır [25].

1.4. Zenginleştirme Yöntemlerinde Sınırlamalar

Zenginleştirme teorik olarak sonsuz küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesi şeklinde düşünölebilir. Ancak pratikte aşığıda açıklanan bir takım sınırlamalar vardır [26-28].

Kirlenme: Ayırma sırasında örneğe değişik kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Basitçe kirlenme olarak adlandırılan bu olay, eser analizde karşılaşılan önemli problemlerden biridir. Bu problem, reaktiflerden, kullanılan kaplardan, ayırma için kullanılan diğer cihazlardan, hatta laboratuvar atmosferinden dahi gelebilir. Kirlenmeyi belirlemek amacı ile örnek olmaksızın ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek “ kör deneme ” yapılır.

Tekniğin Basitliği ve Hızı: Analit derişimi ne kadar düşük olursa, gerek tayin gerekse ön işlemlerin uygulanmasında çeşitli güçlüklerle karşılaşılır. Ayrıca, uygulanacak işlemlerin artan sayısı zaman kayıplarını ve daha fazla reaktife olan ihtiyacı artırır. Fazla reaktif kullanımı ise kirlenme riskini artırır. Yöntemin yavaş yürüyen basamaklar içermesi, kap çeperi ile çözeltilerin etkileşimlerine yol açar.

Element Kaybı: Eser elementlerin, zenginleştirilmesinde geri kazanma değeri, ayırma basamaklarında meydana gelen eser element kaybı nedeniyle genellikle % 100’den daha azdır. Bu kayıplar, uygulanan zenginleştirme yöntemleri boyunca meydana gelen buharlaşma, tam olamayan ayırma, araştıracının dikkatsiz çalışması ve çalışmada kullanılan beher vb. malzemelerin çeperlerindeki adsorpsiyon sonucu olur. Genelde çok düşük derişimlerdeki eser elementlerin kaybı bağıl olarak daha fazla olur. Bu kayıplar, radyoaktif eser tekniklerin kullanımı ile araştırılabilir.

Örnek Miktarı: Pratikte alınan örneğin maksimum miktarı, örnekleme güçlükleri yüzünden sınırlıdır. Ultrasaf metaller ve bileşiklerle, diğer nadir bulunan doğal ve yapay maddeler gibi bazı örnek türleri yalnız küçük miktarlarda mevcut olup çok pahalıdır. Gerekli olan örnek büyüklüğü kullanılacak olan yöntem kadar, istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağımlıdır. ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayini için kullanılan örnek miktarı 0,1-10 gramdır. Bu miktar sıvı örnek için genelde 10-1000 mL’dir. Ancak bugün akışa enjeksiyon ve probe tekniklerinde örnek miktarı

mikrolitre mertebesine kadar düşürülmüştür. Artan örnek miktarı, daha fazla reaktif gerektirdiğinden kontaminasyon riskini artırır.

1.5. Zenginleştirme Metotları

Eser element analizlerinde zenginleştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulmasının nedenleri arasında, analit miktarının aletin gözlenebilme sınırının altında olması, analitin bulunduğu matriks ortamın tayin için uygun olmaması, örneğin doğrudan tayinler için fiziksel ve kimyasal bakımdan uygun olmaması örnek verilebilir [8].

Zenginleştirme, ya matriksi uzaklaştırarak ya da eser elementi ayırarak yapılır. Bir numunede bulunan eser elementler yerine ortamdaki matriks uzaklaştırılıyor ve eser element sulu fazda kalıyor ise buna matriks ayırması denir. Bir tayinde matriks ayırmasının mı yoksa eser element ayırmasının mı seçileceği numunenin yapısına ve seçilen zenginleştirme metoduna bağlıdır. Matriks basit bir yapıdaysa bu durumda matriks ortamdan uzaklaştırılır. Eğer matriks; mineraller, alaşımlar ve topraklar gibi çok fazla element içeriyorsa bu durumda eser elementler zenginleştirilir [29]. Zenginleştirme yönteminin seçiminde verim alabilmek adına aşağıdaki bilgiler göz önünde bulundurulmalıdır [30].

1. Ayırmayı izleyen tayin yöntemi
2. İstenilen eser element sayısı
3. Eser element geri kazanma ve ayırma faktörü
4. Örneğin büyüklüğü (hacim ve kütle bakımından)
5. Analiz edilecek örnek sayısı
6. Eser element türü
7. Ayırma için istenilen süre
8. Laboratuvar imkanları ve maliyet

Eser elementlerin zenginleştirilmesi için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler aşağıdaki başlıklar halinde sıralanabilir.

1.5.1. İyon Değişirme

İyon değişirme ile yapılan zenginleştirmede, katı maddenin yapısında bulunan iyonlar, çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla yer değiştirirler. İyon değişirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler daha küçük hacimden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan eser elementler küçük hacimli bir elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir [31].

Bu yöntemde matriks elementin dağılma katsayısının küçük, eser elementin dağılma katsayısının büyük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde; değişirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seçimliliği ve uygun elüent bulunması dikkate alınmalıdır [3].

1.5.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Eser elementlerin ve bazı organik kimyasal maddelerin deriştirilmesinde yüzey aktif maddelerin kullanıldığı ekstraksiyon yöntemidir. Son yıllarda analitik kimyanın önemli uygulamalarından biri haline gelmiştir.

Yüzey aktif madde monomerlerinin misel oluşturmada sulu fazda kalabileceği en düşük konsantrasyona kritik miseller konsantrasyonu (CMC) denilir. Bu noktada çözeltideki monomerlerin kimyasal potansiyelleri maksimuma ulaşır. Sulu çözeltide bulunan yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça yüzey gerilimi azalır ve kritik miseller konsantrasyonuna yaklaştıkça da en düşük seviyeye ulaşır. Düşük sıcaklıklarda yüzey aktif maddeler kristaller halinde çöker. Sıcaklık arttıkça kristaller monomerler halinde çözeltiye geçer ve misel oluşumu başlar. Yüzey aktif madde monomerlerinin kritik miseller konsantrasyonuna ulaştığı sıcaklığa ‘Kritik Miseller Sıcaklığı’ (CMT) adı verilir. Kristal katı faz, monomer faz ve misel fazının denge halinde bulunduğu sıcaklığa ise ‘Kraft Noktası’ denir.

Yüzey aktif kökenli bileşiklerden miseller ve vesiküller analitik kimyada en çok araştırılan konulardan biridir. Miseller, çok seyreltik çözeltilerde monomerler halinde bulunurlar ancak konsantrasyonları kesin bir alt sınır değerinin üzerine çıkarıldığında (kritik miseller konsantrasyonu) monomerler birleşip “misel” adı verilen kolloidal yapıları oluştururlar. Hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplara sahip amfifilik

moleküllerdir. Dip kısımlar molekülün hidrofobik kısmı, üst kısımlar hidrofilik kısımdır [28-32].

1.5.3. Sıvı Sıvı Ekstraksiyon

Çözücü (sıvı-sıvı) ekstraksiyonu, çözeltide bulunan bileşiklerden birinin, suya göre daha kolay çözüldüğü ve suyla karışmayan bir çözücü yardımıyla çözeltiden çekilmesine dayanan bir metottur. Bir bileşiğin sulu çözeltisinden su ile karışmayan bir çözücü yardımıyla çekilmesi, ayırma hunisinde çözücü ile bir çözeltinin çalkalanmasıyla yapılır. Bir reaktifin yardımıyla meydana gelen bileşik, sulu çözeltisinden organik çözücüye geçer. Böylece miktarı tayin edilmek istenen iyon, tayini bozacak diğer iyonlardan ayrılır ve derişik hale getirilir [28].

Bu yöntem, basitliği, hızlı olması ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Bu yöntemde birbiri ile karışmayan iki sıvı faz kullanılır. Bunlardan birisi genelde su, diğeri ise uygun bir organik çözücüdür. Yöntemde sulu fazdaki eser metaller, çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Eser analiz çalışmalarında, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle şelat sistemleri tercih edilir. Eser element analizinde ekstraksiyon yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Diğeri uygulamada ise ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken eserler sulu fazla bırakılır. Eser element analizlerinde yaygın uygulama şekli birincisidir. Ekstraksiyon sistemlerinde seçimlilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır [3].

1.5.4. Uçurma

Uçuculuğu çok yüksek olan ve bunun yanı sıra matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkının da yüksek olduğu bazı elementler için uygulanabilen bir yöntemdir. İki şekilde yapılmaktadır. Ya matriks eser elementten uçurularak, ya da eser element matriksten uçurularak ayrılır. Prensip olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur. AAS' de kullanılan hidrür tekniği eser elementlerin uçurulması prensibine dayanan bir tekniktir.

Arsenik, selenyum, tellür, antimon gibi uçuculukları yüksek olan elementler hidrürlerine dönüştürülerek tayin edilirler. İnorganik eser analizlerinde metallerin uçurma ile zenginleştirme teknikleri çok yaygın olarak kullanılmamaktadır [33].

1.5.5. Elektrolitik Biriktirme

Uygun şartlar sağlanılarak eser metallerin bir elektrod üzerinde elektrolizle biriktirilip sonrasında küçük hacimler içine sıyrılarak alınması ile yapılan zenginleştirme yöntemidir. Metal iyonlarının elektrolitik biriktirilmelerine elektrodun türü ve şekli, elektroliz hücresi ve şekli, örneğin bileşimi etki eder. Çalışma elektrodu olarak civa elektrodu, platin elektrodu kullanılabildiği gibi, platin alaşımları karbon çubuk elektrodlar da kullanılmaktadır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra anodik sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrod üzerinde toplanan metaller, anodik sıyırma ya da fiziksel ve kimyasal işlemlerle çözülerek ayrılır. Anodik sıyırma işleminde elektrod uygun hacimdeki bir elektrolit çözeltisine daldırılır. Burada elementin biriktirildiği elektrod anot olarak bağlanır. İkinci yöntemde ise elektrod yüzeyinde biriken elementler asit yardımıyla çözülerek elektrottan ayrılır [31].

1.6. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu, özellikle çevre ve gıda, analitik biyokimya, farmasotik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik, organik sentez vb. alanlarında yaygın olarak kullanılan metodlardan birisi haline gelmiştir [34]. Farmokoloji ve toksikoloji bilimleri kapsamında gıda numuneleri, su, toprak gibi çevresel, kan, serum, idrar gibi biyolojik örneklerdeki kirleticiler ile ilaç ve zehir analizleri katı faz ekstraksiyonu yönteminin en önemli kullanım alanlarıdır. Bunların yanı sıra, içerdikleri kimyasal ve biyolojik kirleticilerin tespit edilmesinde de kullanılan önemli bir yöntemdir. Çevresel örneklerde, en çok sudaki $\mu\text{g/L}$ ve daha az düzeylerde bulunan organik kirleticilerin ve eser düzeydeki ağır metallerin ayrılıp zenginleştirilmeleri için bu yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda pek çok tıbbi bitkinin ekstraksiyonunda da yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmiştir [33]. Analiz yapılması istenen, plazma, serum, idrar gibi biyolojik, su, toprak, hava gibi çevresel ve gıda, farmasotik ürünler gibi çeşitli numuneler, genellikle aranan maddenin dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir

matriks içerirler. Bu nedenle kompleks matrikslerdeki eser elementlerin bu ortamlardan ayrılması ve deriştirilmesi çok önemli bir basamaktır. Ayırma işlemi ile analitin analizine bozucu etki yapabilecek veya analiz cihazlarının kirlenmesine neden olabilecek kirliliklerin uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla çeşitli kimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında adsorpsiyona dayalı katı faz ekstraksiyonu en çok tercih edilen zenginleştirme yöntemlerinden biri halini almıştır [35].

Prensip olarak sıvı sıvı ekstraksiyona benzer olan katı faz ekstraksiyonunda fazlardan biri katı diğeri sıvıdır ve bu fazlar arasındaki etkileşime dayanır. Bu uygulama yöntemi, örnek içinde bulunan analit iyonlarının katı faz üzerinde tutunması ile saflaştırma ve deriştirme sağlar. Yöntem genellikle sıvı haldeki örneğin analitleri tutan bir katı içeren bir kolon, kartuş yada diskten geçirilerek uygulanır. Örneğin tamamı katı fazdan geçirildikten sonra analitler uygun bir çözücü yardımıyla katı fazdan çekilir [8].

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değışmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı ya da herhangi bir çözeltiden çözüneneye ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artışı durumuna pozitif adsorpsiyon, azalışı durumuna da negatif adsorpsiyon denir [3].

Katı yüzeylerde adsorpsiyon çok karmaşıktır ve tam olarak anlaşılamamıştır. Buna rağmen katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon olayı fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban yüzeyinde van der Waals kuvvetleri etkindir ve katının tüm yüzeyinde gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonda moleküller adsorbanın yüzeyine kovalent kuvvetlerle tutunur ve belli bir aktivasyon enerjisi gerektirdiği için yavaştır. İyonik adsorpsiyon ise, yüzeydeki yüklü bölgelere, çözeltideki iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu oluşur [28].

Yöntemi dört basamakta özetlemek mümkündür.

1. İlk basamakta, katı faz şartlandırıcı adı verilebilecek olan uygun bir çözücü ile yıkanarak hem istenmeyen safsızlıklar giderilmiş olur, hem de dolgu maddesinin ıslanması sağlanır. Şartlandırma işlemi, kolondan uygun madde geçirilerek tutucu maddenin aktif hale getirilmesi ve matriksteki maddeler ile tekrarlanabilir etkileşim için

gerekli ortamın sağlanabilmesi amacıyla yapılmaktadır. Polar olmayan tutucu maddeler, kolon hacminin 2-3 katı miktarda suyla karışabilen metanol, tetrahidrofuran, izopropanol gibi polar çözücüler ile, polar tutucu maddeler ise polar olmayan çözücülerle şartlandırılmaktadır. Bu amaçla genel olarak metil alkol, su ve ardından örnekle aynı pH' daki tampon çözeltiler kullanılır [36].

2. İkinci basamakta, örnek yer çekimi kuvvetiyle ya da pompa vasıtasıyla kolondan geçirilir. Örneğin kolondan akış hızı, analitlerin etkin olarak tutunmasını sağlayacak kadar yavaş, zaman kaybına neden olmayacak kadar da hızlı olmalıdır.

3. Üçüncü basamakta, uygun bir çözücü ile katı faz yıkanarak, katı faz üzerinde olabilecek matriks iyonları uzaklaştırılmış olur.

4. Dördüncü basamakta, kolondan uygun bir elüent geçirilerek, analit iyonları elüe edilir. Elüasyon için genelde şelatın yapısını bozan ve eser elementi serbest hale getiren bir asit kullanılmaktadır. Eğer ortamda, katı faz üzerinde analitten daha kuvvetli bir şekilde tutunabilecek türler varsa, elüasyondan önce uygun bir çözücü ile yıkanarak uzaklaştırılır [37,38]. Bu işlemler kısaca Şekil 2.1'deki gibi gösterilebilir [14].

Katı faz olarak, adsorblama kapasitesi yüksek adsorbanlar kullanılır. Adsorblama kapasitesi yüksek olan doğal katılara örnek olarak kömür, kil, zeolit ve çeşitli metal filizleri verilebilir. Kullanılan adsorbanlar, inorganik ve organik bazlı olmak üzere iki sınıfa ayrılabilirler.

En önemli inorganik bazlı adsorbanlar, silika jel, gözenekli cam, C₁₈ bağlı silikajel, floorisil alumina ve diğer inorganik oksitlerdir. İnorganik bazlı adsorbanlarda istenmeyen yapılar oluşabildiği için organik bazlı adsorbanlar daha yaygın olarak kullanılır. Organik bazlı olanlar polimerik olan ve polimerik olmayan adsorbanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Polimerik olanlar eser element çalışmalarında daha çok tercih edilirler. Polimerik olmayan organik bazlı adsorbanlar için, aktif karbon, naftalin ve grafit örnek olarak verilebilir. Polimerik olan organik esaslı adsorbanlara ise polistiren divinilbenzen, polimetilmetakrilat, divinilbenzen, vinil prolidin, vinil piridin ve poliüretan polimerleri örnek olarak verilebilir. Bunlar eser analizlerde yaygın olarak kullanılan polimerik adsorbanlardır [39].

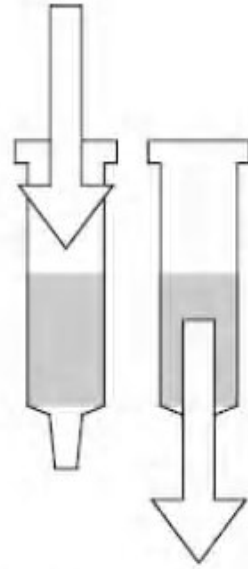
Eser elementlerin bu adsorbanlara tutunabilmesi için örnek çözeltisine ligant ilave edilip metal şelatları oluşturulur ve bu metal şelatları adsorbandan geçirilir. Ayrıca adsorbanın yüzeyi ligantlarla etkileştirilerek metallerin bu adsorban üzerinde tutunması sağlanır. Bunlar, kimyasal immobilizasyon ve doyurma olarak da adlandırılan fiziksel adsorpsiyondur. Kimyasal immobilizasyonda adsorbanın yüzeyindeki gruplarla organik bileşikler arasında kimyasal bağ oluşur. Fiziksel adsorpsiyonda organik bileşik doğrudan adsorbanın yüzeyindeki gruplara adsorbe olur. Bu teknikte, öncelikle şelat yapıcı, reçine ile etkileştirilerek reçine üzerinde tutunması sağlanır. Daha sonra metal çözeltisi bu adsorbandan geçirilerek, metallerin reçine üzerinde toplanması sağlanır. Uygun elüsyon çözeltisi kullanılarak reçine üzerinde tutunan metal şelatları elüe edilir [14].

Şelat bileşikleri, organik bileşiklerle metal iyonları arasında olur. Oluşan kompleks nötr olabildiği gibi yüklü de olabilir. Organik bileşiklerde bulunan fonksiyonel gruplar asidik, bazik ya da yüksüz olabilir. Şelatlar, renkli olmaları nedeniyle fotometrik tayinlerde de kullanılmaktadır.

Adsorblanan madde miktarı, katı maddenin yüzey büyüklüğüne ve gözenek çapına bağlı olarak değişir. Adsorbsiyon olaylarında adsorban maddenin özelliği önemli olduğu kadar adsorblanan maddenin elektriksel yükü, polaritesi, iyon ve molekül çapları, kullanılan çözücünün özelliği, çözücü ve adsorban arasındaki etkileşimler de önemli diğer faktörlerdendir [14].

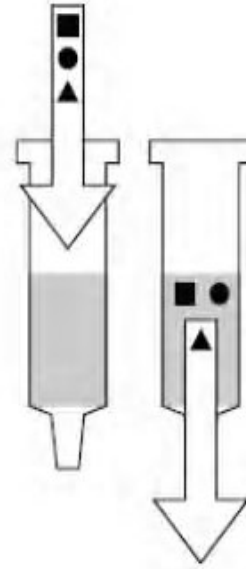
Metallik türlerin etkin bir şekilde katı faz üzerinde tutunması için adsorbanın yapısı ve özellikleri çok önem taşır. Adsorban seçiminde önemli parametreler;

1. Geniş bir pH aralığında çok sayıda analitin seçimli olarak ayrılması,
2. Kantitatif adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması,
3. Kinetik açıdan hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları oluşumu sağlaması,
4. Rejenere edilebilir olması,
5. Yüksek tutunma kapasitesi,
6. Mekaniksel ve kimyasal kararlılığının olmasıdır [8].



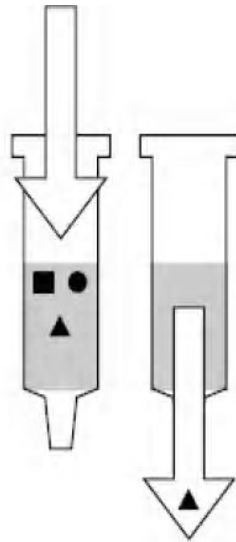
Şartlandırma

Analit iyonları geçirilmeden önce, katı faz uygun bir çözelti (genelde örnekle aynı pH'taki tampon çözelti) ile şartlandırılır.



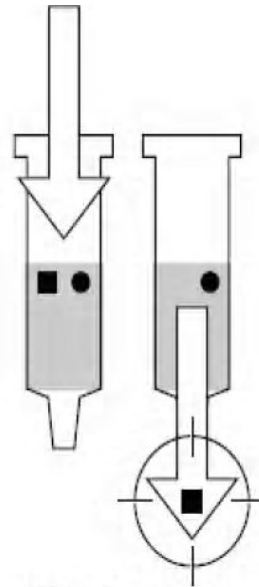
Tutunma (analitin geçirilmesi)

- Adsorblanan analit iyonları
- İstenmeyen matriks bileşenleri



Yıkama

- ▲ İstenmeyen matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması için kolon yıkanır.



Elüsyon

- Kolonda tutunan istenmeyen bileşenler
- Analize hazır saflaştırılmış ve zenginleştirilmiş

Şekil 1.1. Katı Faz Ekstraksiyonu İşlem Basamakları [14]

Zenginleştirme yöntemleri kıyaslandığında katı faz ekstraksiyonunun oldukça önemli avantajları söz konusudur.

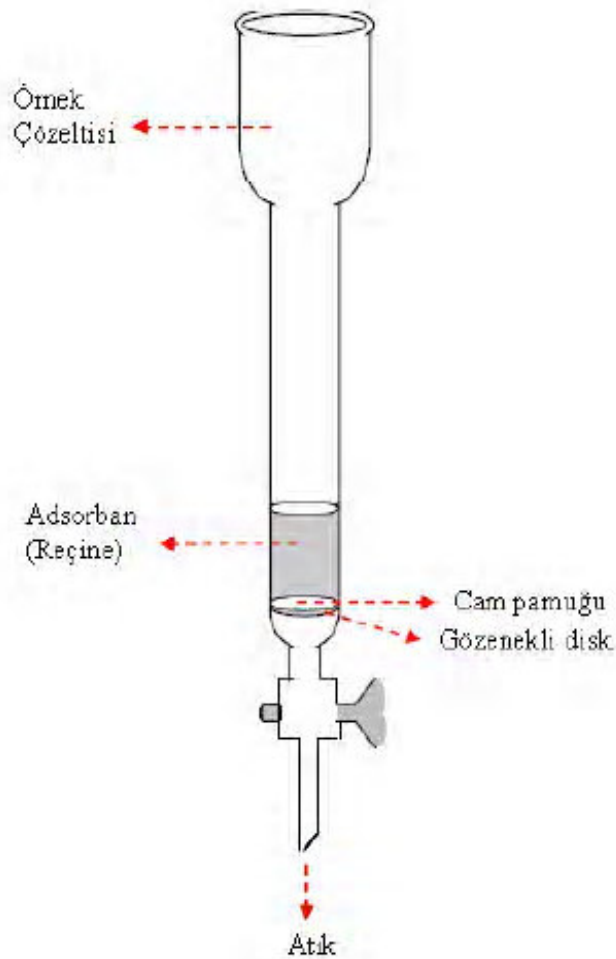
1. Diğer yöntemlerle kıyasla daha hızlı bir yöntemdir. Örnek hazırlama süresi daha kısadır. Katı faz üzerine tutunan analit hızlı bir şekilde elüe edilerek daha küçük bir hacme alınır.
2. Zenginleştirme faktörü, analitin deriştirilme miktarının bir ölçüsüdür.
3. Harcanan reaktif miktarı daha az olduğu için maliyeti düşüktür. Ayrıca katı faz tekrar tekrar kullanılabilir.
4. Katı faz ekstraksiyonu tekniğinde kullanılan çözücü miktarı çok az olduğundan çevreyi kirletme riski daha düşüktür.
5. Katı faz ekstraksiyonu işlemleri, akış enjeksiyon tekniklerinden olan on-line zenginleştirme tekniklerine de kombine edilerek kolaylıkla kullanılabilir [33].

1.6.1. Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri

Çalkalama Tekniği: Çalkalama tekniğinde, analitin içinde bulunduğu çözeltiye katı faz maddesi konarak belirli bir süre birlikte çalkalanır. Çalkalama, mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, çözeltiden katı faz, süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler, uygun çözücü ile desorbe edilerek tayin gerçekleştirilir. Katı fazdaki eser elementler desorbe edilmeden doğrudan katı faz teknikleriyle de tayin edilebilir. Bu teknik, dağılma katsayıları büyük olan eser elementlerin zenginleştirilmesinde daha yaygın olarak kullanılır [33].

Kolon Tekniği: Katı faz ekstraksiyonu tekniklerinden kolon tekniği, çalkalama tekniği ile kıyaslandığında daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte, genellikle 0,5-1 cm çapında 10-15 cm uzunluğunda musluklu mini kolonlar kullanılır. Eser metalleri tutacak olan adsorban kolona doldurularak örnek çözeltisinin kolondan geçirilmesi için hazır hale getirilir. Adsorbanın hareket edip etkisini kaybetmemesi maksatlı olarak kolon içerisinde alt ve üst kısımlardan cam pamuğu ile desteklenebilir. Asıl işlem öncesinde örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin kolondan geçirilmesi ile şartlandırma

yapılabilir. Hazırlanan kolondan örnek çözeltisi geçirilerek eser elementlerin kolonda tutunması sağlanır. Eser elementi içeren çözeltinin pH ayarlaması, uygun şelatlaştırıcının eklenmesi vb. gibi gerekli ön işlemlerin ardından, örnek kolondan geçirilerek metal iyonlarının adsorban üzerinde tutunmaları sağlanır. Adsorban üzerinde tutunmuş istenmeyen maddeler varsa uygun bir çözelti kullanılarak, yıkama sayesinde uzaklaştırılır. Burada kullanılan çözücü, analiti etkilemeden sadece matriks bileşenlerini önemli ölçüde desorbe edebilmelidir. Katı faz üzerinde adsorblanan analit iyonları, kolondan eluent denilen uygun bir çözücünün geçirilmesi ile daha küçük bir hacme alındıktan sonra analit derişimi tayin edilir [2]. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan kolon Şekil 2.2’de gösterilmiştir [14].



Şekil 1.2 Katı faz ekstraksiyonu kolonu [14]

1.7. Analit Elemenler ve Önemleri

1.7.1. Demir

Demirin çeşitli biyolojik olaylarda oynadığı önemli roller nedeniyle son yıllarda demir şelatlanması ve şelat oluşturuvcu sistemlerin geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yürütölmektedir. Oksijene karşı yüksek ilgisi ve girdiğı yükseltgenme indirgenme reaksiyonları, demiri tüm yaşam formları için kritik bir element haline getirmektedir.

Demir, elektron transferi, oksijen taşınması, aktivasyonu, azot sabitleştirmesi ve DNA sentezi gibi çok sayıda biyolojik işlemlerde gerekli bir elementtir. Besinlerden yetersiz demir alınmasının demire bağılı enzimatik reaksiyonların inhibisyonu ile sonuçlanacağı açıktır. Fizyolojik pH değeriinde demir hidroksitlerin çökmesi, demirin canlılar tarafından alınıp kullanmasını güçleştirmektedir, bu nedenle, demirin çözünür ve biyolojik olarak kullanılabilir formda kompleksleştirilip taşınması için doğa özel sistemler geliştirmiştir. Ayrıca demir potansiyel toksisitesi nedeniyle de kompleksleştirilmelidir. Hücre içerisinde çok az miktarlarda serbest veya zayıf bağlanmış demirin verdiği zararlar bilinmektedir [44].

İnsan vücudunda demirin normal miktarı, 3-5 g arasındadır. Demir dengesi, temel olarak demirin absorpsiyonunun düzenlenmesi ile sağlanır. Normal olarak günde 1-2 mg demir absorplanır ve aynı miktarda demir de boşaltım yoluyla organizmadan atılır. Ne yazık ki insan, demir dengesini sağlamakta güçlük çeken tek memeli organizmadır. ve hem demir eksikliği hem de demir fazlalığı kolaylıkla oluşabilir. Dünya nüfusunun Yaklaşık % 30' u anemiktir ve dünyada yılda 40.000' in üzerinde çocuk talasemi majör (demirin gereğinden fazla olması nedeniyle oluşan bir hastalıktır.) hastası olarak doğmaktadır. Hastalığın tek tedavisi sık ve sürekli kan nakilleridir. İnsan için öldürücü dozun vücut ağırlığı başına 200-250 mg demir olduğu rapor edilmiştir. Demir fazlalığı için kullanılan yöntem şelasyon tedavisidir [44].

Demirin fazla bir şekilde depolanması sorun olacaktır. Karaciğer tahribatı ve kalp krizi riskini artıran bir olaydır. Aynı zamanda hipofiz bezinde fazla demir birikimi nedeniyle kısa boyla beraber büyüme hormonu eksikliğine yol açar. Kemiklerde demir birikimi kalsiyum ve fosfor dengesinin ve D vitamini metabolizmasının bozulmasına neden olur.

Ciddi kas ağrıları ve kas krampları demir birikimi nedeniyle gerçekleşen etkilerdendir. Deride birikimi bronz renkte pigmentleşmeye ve erken yaşlanmaya neden olur [40]. Aslında kan kaybı olmadığı takdirde dışarıdan alınması gereken demir miktarı oldukça azdır. Her gün kanımızdaki hücrelerin %1'i ömürlerini doldurarak parçalanır. Bunlardan elde edilen demir ile yenileri üretilir. Günlük gereksinimin %90'ı bu yola sağlanabilir.

İnsan vücudunda 4 g kadar bulunmasına karşın biyolojik yönden oldukça önemli ve eksikliğinde ciddi sorunlara yol açan bir elementtir. Bu özelliği uzun yıllardır bilinmektedir. Eksikliği özellikle büyümenin hızlı olduğu küçük, çocukluk ve ergenlik çağı ile hamilelik döneminde ortaya çıkar. Ayrıca yiyeceklerin demir içeriğinin düşük ve emiliminin de güç olması eksikliğin ortaya çıkışını kolaylaştıran faktörlerdir. Alınan demirin emilime oranı vücut açısından iki mekanizma belirler. Bunlardan birincisi vücut depolarının doygunluk derecesidir, diğeri de kemik iliğinin aktivite hızıdır. Yani vücuttaki demir depoları yeterince dolu değilse ve kemik iliğinde aktivite artmışsa bağırsaklardan emilim oranı artar. Demirin emilme işlemi 2 ile 4 saat süren yavaş bir eylemdir. Fe^{+2} ve Fe^{+3} e göre daha iyi emilmektedir. C vitamini Fe^{+3} ü Fe^{+2} ye çevirerek emilimin daha iyi olmasını sağlar. Emilen demir transferin denilen bir kas proteinine bağlanarak kemik iliği ile dalak ve karaciğere gider. Kan plazmasının total demir bağlama kapasitesi ile 100ml de 300mg kadardır. Eğer kararsızlık varsa demir düşük denir, bağlama kapasitesi yüksek olacaktır [40].

Emziren bir anne sütüyle günde 1-2 mg kaybeden gebelik süresine bebeğe geçen demir miktarı 500-1000mg kadardır ki bunun 500-700mg kısmı son aylarda olmaktadır. Annenin demir depolarının toplam 1g kadar olduğu düşünülürse bu miktarın anlamı daha iyi anlaşılır. Besinlerle ve ilaç olarak dışarıdan alınmadığında gebeler ciddi sorunlarla karşılaşır [41].

Beslenme alışkanlığı ve sosyo-ekonomik yapının eser elementlerin, büyüme ve hematolojik parametrelerde meydana getirebileceği etkilerin belirlenmesi adına yapılan çalışmalarda sosyo- ekonomik durumu düşük ve tahıl ağırlıklı beslenen çocukların demir düzeylerinin düşük olduğu tespit edilmiştir [42].

1.7.2. Bakır

Bakır, doğadaki neredeyse tüm canlılar için yaşamsal önemi olan bir eser elementtir. Bitkiler fotosentez ve oksidatif solunum için, hayvanlar ise oksidasyon olaylarında enzimlerin kontrollü çalışması için bakıra ihtiyaç duyarlar. Birçok ilkel deniz canlısında hemosiyanin yapısında bulunan bakır kanın rengini verir. Eser miktarda bakır özellikle bakır-protein bileşikleri şeklinde enzim etkisini yükseltir. Enzim bileşeni olarak çeşitli madde dönüşüm işlemlerinde görev alır. Süper oksidismutas, sitoksidaz, monoamin oksidaz, tirosinas depamin B hidroksilas, serloplasmin, S amino levulinat dehidratas gibi enzimlerin bileşimidir [33].

Vücuda alınan miktara göre esansiyel ya da toksik etki gösteren bakırın, ince bağırsaklardan emilimi gerçekleşir. Bakır emilimini mide ve bağırsağın pH düzeyi bakırın bulunduğu kimyasal formu, aynı ortamdaki diğer besin maddeleri, yaş, ırk, ve fizyolojik durum gibi birçok faktör etkilemektedir. Emilen bakır serum albümin ve amino asitlerle etkileşerek tüm vücuda dağılır. Vücutta karaciğerde toplanan bakır buradan enzimlerin yapısına aktarılır. Bakır, başta dışkı olmak üzere safra ve az oranda da olsa ter ve idrar ile atılmaktadır [43].

Bakır hücre solunumu, kemik oluşumu, özel kalp fonksiyonları, bağ doku gelişimi omuriliğin miyelin oluşumu, keratinizasyon, doku pigmentasyonu için gereklidir ve hemoglobin yapımında demire eşlik eder. Bağışıklık sistemi fonksiyonları için önemlidir. Bakır içeren süper oksidismutas enzimi fagositoz yoluyla mikrobiyal sistemler üzerinde önemli rol oynar [44]. Bakır ve molibdenin aralarında besinsel ve biyokimyasal bir ilişki vardır. Bu nedenle genellikle birlikte bahsedilirler. Doğal toprak yapısına göre ton başına 0,5-80 g arası bakır içerir. En az kumda en çok da verimli humuslu toprakta bulunur. Deniz suları 5-34 mg/L bakır içerir. Bu miktar deniz derinliklerinde artabilir. Kanda 0,9 mg/L düzeyini geçmemelidir. Normal bir yetişkin insanda 100-150 mg kadar bakır bulunur. Bunun % 90 kadarı kas, kemik ve karaciğerde depolanmış haldedir. İçme sularında 0,05-1,5 mg/L WHO'nda belirlendiği sınır değeri olup, bazı ülkelerde sınırlama yoktur. Tozlu havada sınır değer 1 mg/m³ olup, normal havada 0,2 mg/m³ dür. Fındık, fıstık, kakao ve birçok sebzelerde yeterli bakır içerir. Başta karaciğer olmak üzere sakatat, balıklar ve deniz ürünleri bakırca zengindir [45].

İleri derecede beslenme ve bağırsakta Emilme bozukluğu olanlarda bakır eksikliği görülebilir. Bu durumda kansızlık, cilt ve kemik kusurları ve zeka gelişme bozuklukları görülür. Ev ve besi hayvanlarında bakır eksikliğinde büyümeleri yavaşlar. Yüksek miktarda vücuda bakır alınırsa öldürücü olur. Bu durumu tiksintili bir tad, kusma, ishal izler. Kanlı idrar ve koma durumu ve hatta 24 saat içinde ölüm olur. Ayrıca kan diyalizi yaptıranların eser bakırdan bile korunması gerekir. Wilson ve Menkers hastalığında ise bakır metabolizması zarar görür. Yeni doğanlar karaciğerlerinde metalloenzim şeklinde depolanmış bakırla yaşama başlarlar. Anne sütü yerine inek sütü ile beslenmede bakır seviyesi düşer. Ayrıca askorbik asit ve molibden bakır emilişini azalttığı için bu maddeler alındığında da bakır eksikliği görülür [33].

Bakır eksikliğinde demir hareketi azalacağı için kan formülü bozulur, anemi görülür. Ayrıca bağ dokusu hasarıyla osteoporos olur, saç ve deride renk kaybı, kilo kaybı, diyare ve eklem yerlerinde şişlikler gözlenir. Bakır eksikliği bakır-çinko süperoksit dismutaz aktivitesinin yetersizliği sonucu vücutta ökçe çatlaklarına, belirli yerlerde apselere, daha mikro sistem olan hücrede zar zayıflığına neden olabilir [46].

1.7.3. Kurşun

Çok uzun yıllardan beri kurşunlu malzeme kullanıldığı halde bunların güç çözülmesi ve güç emilmesi nedeniyle zehir etkisinin önemi üzerinde fazla durulmamıştır. Çünkü bu tür maddeler çok ender akut zehirlenme yapar. Ama “kurşun şekeri” olarak bilinen kurşun asetatın yüksek çözünürlüğü, organizma tarafından kolay absorplanması nedeniyle 10-20 gramı insanı öldürebilir. Düşük derişimde ve az miktarda bile uzun süre alındığı zaman kronik zehirlenme yapması kurşun için karakteristiktir. Eski Mısırlıların kurşunlu boya süslemeleri, Romalıların içme suyunu kurşunlu borulardan getirmesi, kurşunlu cam malzeme, seramik kaplar ve süs eşyaları yapıcıları ve kurşun madeninde çalışanlarda kurşundan kaynaklanan zehirlenmeler ve erken ölümlerden eski çağlarda bile söz edilmiştir. 1887-1929 yıllarında kurşunun kullanım alanlarına sınır getiren yasalar bile çıkmıştır. Kurşun işyerlerinden çevreye kurşun kirliliği geçmemesi için her ülke kesin kurallar koymuştur. Kurşun borulardan su geçirmeden, radyasyona karşı koruyucu olarak ve kaplama malzemesi olarak laboratuarda kullanılan kurşundan kaynaklanan rahatsızlık görülmemiştir.

Son yıllarda kurşunun gerçek tehlikesinin buhar, toz ve duman şeklindeki kurşun ve bileşikleriyle çevre kirlenmesi olduğu, kurşunlu benzinlerin de bunda büyük paya sahip olduğu anlaşılmıştır. Benzin katkısı olarak kullanılan tetra etil ve tetra metil kurşun en toksik kurşun bileşikleridir. Bunlar yağda çözünerek kolaylıkla deri ve kana geçtikleri için çok tehlikelidir. Tetra bileşikleri karaciğerde tri bileşiklerine dönüşerek beyine ulaşır ve beyini etkiler. Hayvan deneyleri 0,1 mL tetra etil kurşunun at derisine verilmesiyle 8-24 saatte bunları öldürdüğünü göstermiştir. Ama korkulduğunun aksine kurşunlu benzinin tetra etil kurşun ve tetra metil kurşun gibi zehirli olmadığı, benzinden kaynaklanan zehirlenmeye rastlanmadığı birçok araştırmacı tarafından belirtilmektedir. Buna sebep ise benzin içinde ancak % 0,05 oranında var olmasıdır ve bu da yanma olayında başka bir kurşun bileşiğine dönüşmektedir. Otoyol ve ana caddeler boyunca havaya geçen ve çayır ve otlarda kalan kurşun zararlı etki yapar. Otoyolların 1-10 m kenarlarındaki çayırlarda 80-60 ppm, orta refüjde 260 ppm kurşun (kuru çayıra göre) ölçülen çalışmalar mevcuttur. Tetraetil kurşun zehirlenmesi, merkezi sinir sistemini etkileyerek yorgunluk, uykusuzluk ve ileri safhada işitme-görme bozukluğu, kramp ve komaya, hatta ölüme neden olur. Ölüm olmayan ağır zehirlenmede iyileşme haftalar aylar alabilir. Bazı hallerde ise topallama benzeri sakatlık yıllarca sürebilir. Ürpertici rüya, uykusuzluk, sürekli ağırlık kaybı, düşük kan basıncı tipik kronik kurşun zehirlenmesi belirtileridir. Anorganik kurşun bileşikleri ve metalik kurşunla zehirlenmeler daha az zararlı atlatılabilir. Kurşun işyerlerine, kronik kurşun zehirlenmelerinin hangi biyolojik değişikliğe neden olabileceği ilanının asılması mecburiyeti vardır. Kurşun, kalsiyum metabolizmasına etki ederek vücut tarafından kalsiyum iyonu gibi algılanarak kemiklerde birikir ve toksik etki gösterir [47].

Doktorlar eleme tarama testi denen kontrollerle kurşun zehirlenmesini tespit ederler. Kurşun zehirlenmesinde “eritrosit farelenmesi” denen kanda hemoglobin ve eritrosit düşmesi olur. En iyisi idrar ve kanda kurşunun nicel tayinidir. Yalnız kurşunun serum yerine tam kanda tayin edileceği unutulmamalıdır. Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) içme sularında kurşun sınır değerini 0,005 mg/L olarak belirlemiştir. Sert ve kireçli suların kurşun boru ile taşınmasında hiçbir sakınca yoktur. Asidik ve yumuşak sular için ise sakıncalı olabilir. Havada sınır değeri olarak 0,2 mg/m³ (ABD gibi bazı ülkeler ise 0,15 mg/m³) kabul edilmiştir [48].

2. BÖLÜM

KARBON NANOTÜPLER

2.1. Karbon Nanotüpler ve Özellikleri

Canlı organizma yapısının temel taşlarından biri olan karbon doğada doğal olarak bulunduğu gibi nanoteknoloji çağıyla birlikte laboratuvar şartlarında da üretilmektedir. Karbon sağlam yapılara sahip olmasından dolayı ayrıcalıklı bir elementtir ayrıca periyodik cetveldeki elementler içinde sıfır boyuttan üç boyuta kadar izomeri bulunan tek elementtir [33].

Karbonun izomerlerine ait boyut ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir [49].

Tablo 2.1. Karbon izomerlerine ait fiziksel özellikler [49]:

Boyut	0B	1B	2B	3B
İzomer	Fulleren	Nanotüp	Grafit	Elmas
Bağ şekli	sp^2	$sp^2 (sp^1)$	sp^2	sp^3
Yoğunluk (g/cm^3)	1,72	1,2-2,0	2,26	3,515
Bağ uzunluğu(A^0)	1,40(C=C)	1,44(C=C)	1,42 (C=C)	1,54(C-C)
Elektronik özellikleri	Yarı iletken	Metal veya yarı iletken	Yarı metal	Yalıtkan

Karbonun genel yapıları grafit, elmas, karbon nanofiber, camsı karbon, siyah karbon karbin, karbolit, amorf karbon, sıvı karbon, fulleren (C60) ve karbon nanotüp şeklindedir. Grafitte, plakalar halindeki karbon atomları birbirleri ile sp^2 şeklinde bağlıdır. Grafit doğal olarak bulunabildiği gibi laboratuarda da üretilebilir. Elmas ise, atomları birbirleri ile sp^3 şeklinde bağlanmış en iyi bilinen kristal yapısıdır. Gafite benzer bir şekilde doğal olarak bulunabildiği gibi laboratuvar şartlarında da üretilebilir. Sert bir yapıya sahip olduklarından yaygın olarak kullanılırlar. Karbon nanofiberler belli bir yönde yerleştirilmiş grafit parçalardan oluşmuştur. Yüksek mekanik dayanım özellikleri gösteren bir karbon türüdür. Camsı karbon, polimerimsi ve/veya gözenekli yapıda olan ve hazırlanış şartlarına göre farklı özellikler gösterebilen sert özellikte bir malzemedir. Siyah karbon genellikle hidrokarbonlardan hidrojen çıkarılması ile elde edilen karbon topağı şeklindeki yapılardır. Endüstride bazı malzemelerin mekanik elektriksel ve optik özelliklerinin düzenlenmesi için geniş kullanım alanı bulmuştur [33].

Nano kelimesi, yunanca ‘cüce’ anlamındaki ‘nanos’ tan gelmekte olup, herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamındadır. Uzunluk olarak yaklaşık 10^{-9} metreye karşılık gelmektedir. İnsan saç telinin çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılmaktadır. Bir başka deyişle bir nanometre içine yan yana yaklaşık 2-3 atom dizilebilmektedir ve yaklaşık olarak 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturmaktadır [50].

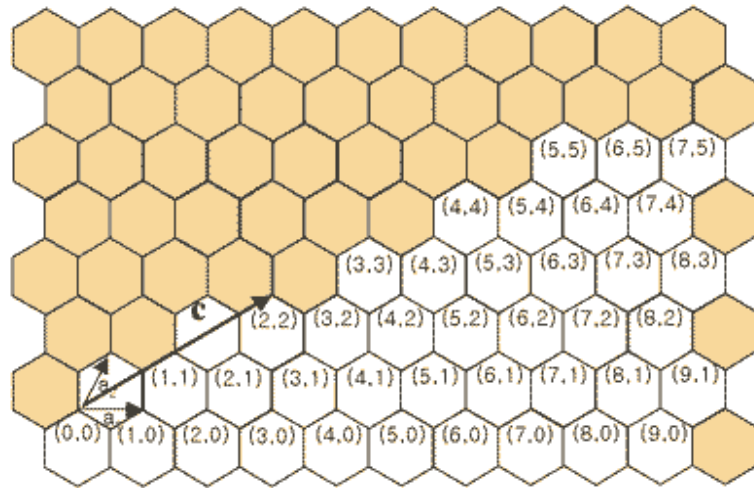
Nanoteknoloji maddenin, atomik – moleküler boyutta mühendisliği yapılarak ve yepyeni özellikleri açığa çıkarılarak, nano boyuttaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir. Bütün bu gelişmeler 19. Yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren sanayi devrimine eşdeğer bir bilimsel ve teknolojik bir devrim başlatmıştır [50].

Bu gelişmeden sonra birçok laboratuvar sıcak karbon buharını yoğunlaştırarak futbol topu şeklindeki molekülleri elde etmeye çalışmış, bu elde etme işleminden küçük değişikliklerle çeşitli şekil ve boyutlarda küreye benzer yapılar elde edilmiştir. Hem

uygulamalı hem de kuramsal birçok çalışmada karbon nanotüpler, nanoteknoloji için bir “model sistem” olmuştur. 1993’ te tek katmanlı nanotüplerin elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük bir aşama olmuştur. 1996’ da Rice Üniversitesi Araştırma Grubunun tek katmanlı nanotüp grupları oluşturmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp deneylerinin önü açılmıştır. Karbon nanotüpler 1200°C fırında karbonun lazer buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir [51-53].

2.2. Karbon Nanotüpün Yapısı

Karbonun tüp şeklinde yapı oluşturabileceği ilk defa 1991 yılında Lijima tarafından deneysel olarak fark edilmiştir. Grafitten lazer buharlaştırma yöntemiyle elde edilen tüpler, grafit tabakaların kıvrılarak silindir şekline gelmesiyle içi boş boru halini almaktadır [3].



Şekil 2.1. Grafit yüzeyin katlanması [3]

Diğer bir deyişle karbon nanotüpler karbon atomlarının çapı 1 mm’ den küçük olan silindir şeklinde ve uzunluğu birkaç mikrondan birkaç nanometreye kadar olabilen ve sadece karbon atomlarından meydana gelen yapılardır [33].

Farklı çap ve boyda olabilen bu yapıların uçları açık ya da kapalı, duvarları tek veya iç içe geçmiş silindirler halinde olabilir. Grafit plakanın kıvrılma yönüne göre nanotüpler değişik mekanik ve elektronik özellikler göstermektedirler. Küçük çaplı (yaklaşık 1-2

nm) tüplerden oluşmuş bir demeti koparabilmek için uygulanan çekme kuvveti yaklaşık 36 gigapaskaldır. Buna göre nanotüplerin gerilmeye karşı çok sağlam bir malzeme özelliği vardır. Hasarsız bir karbon nanotüp kendi ağırlığının yaklaşık 300 milyon katı bir ağırlığa dayanabilecek sağlamlıktadır [50].

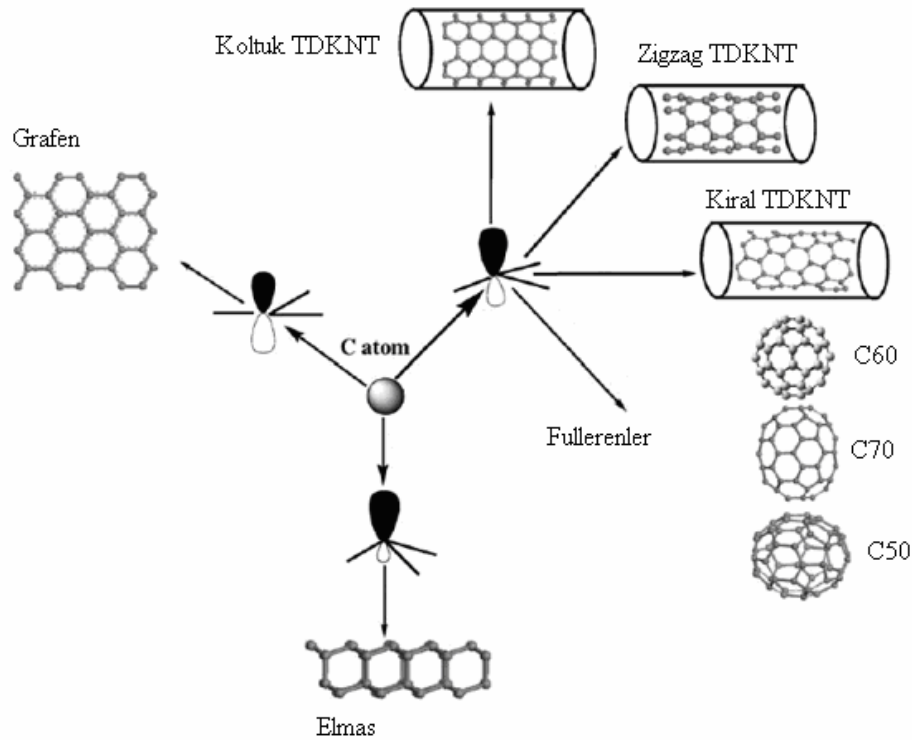
Karbon nanotüplerin çapları nanometre, boyları mikrometre düzeyinde olabilmektedir. Nanotüplerin çapları şimdiye kadar üretilebilen en ileri yarı iletken aygıtlarınkinden çok daha küçüktür. Tüpün geometrisine (çapına ve silindir yüzeyin kıvrımına göre) bağlı olarak nanotüpler metal ve yarı iletken özelliği gösterirler. Örneğin koltuk modeli karbon nanotüp metal özellik gösterirken, zikzak modeli yarı metal özellik göstermektedir. İdeal durumda, bir karbon nanotüp tek katmanda oluşabildiği gibi çok katmanlı silindirik grafit tabakasından da oluşabilmektedir [50].

Çok katmanlı karbon nanotüplerde katmanlar arasındaki mesafe 0,34-0,36 nm civarındadır. C-C bağları 0,14 nm uzunluğunda olup bunlar elmastaki bağlardan daha kısadır. Bu durum nanotüpün elmastan daha güçlü bir materyal olduğunu göstermektedir [50].

2.3. Karbon Nanotüpün Kimyasal Özellikleri

Kullanım alanları çok büyük önem taşısa da karbon nanotüplerin kimyası halen tam olarak anlaşılamamıştır. Bu durumun nedeni nanotüplerin keşfedildikleri ilk zamandan itibaren bir molekül olmasından ziyade, bir malzeme olarak görülmesinden kaynaklandığı düşünülebilir. Nedeni ne olursa olsun, nanotüplerin mekanik uygulamalarında bile kimyasal davranışlarının denetlenebilecek kadar öğrenilmiş olması gerektiği bir gerçektir ve bu alanda çok daha ciddi çalışmaların gerektiği açıktır [33].

Karbon malzemelerin kimyası Şekil 2.2’de görüleceği üzere, saf elementli diğer malzemelere göre olağanüstü özelliklere sahip olmaktadır [54]. Grafit, elmas, fullerenler, karbon nanotüpler gibi farklı allotroplar ile camsı yapılar içeren karbon lifleri, karbon siyahı ve camsı karbon gibi malzemeler birbirlerinden tümüyle farklı davranışlardadır.



Şekil 2.2. Karbon malzemelerin kimyası; TDKNT: Tek duvarlı karbon nanotüp [33].

Yalın hali ile ideal TDKNT'ler, düz grafenden, eğrilikleri sebebi ile daha reaktif olmakla beraber bazı yapılara göre de inerttir [55]. Nanotüplerin reaktifliği π -orbitallerinin yönlenmesi ve kimyasal bağların geometrik piramitleşmesi ile belirlenir. Bununla birlikte “bağ-eğriselliği” yaklaşımı karbon nanotüplerin reaktivliklerini açıklamada çok başarılıdır [54].

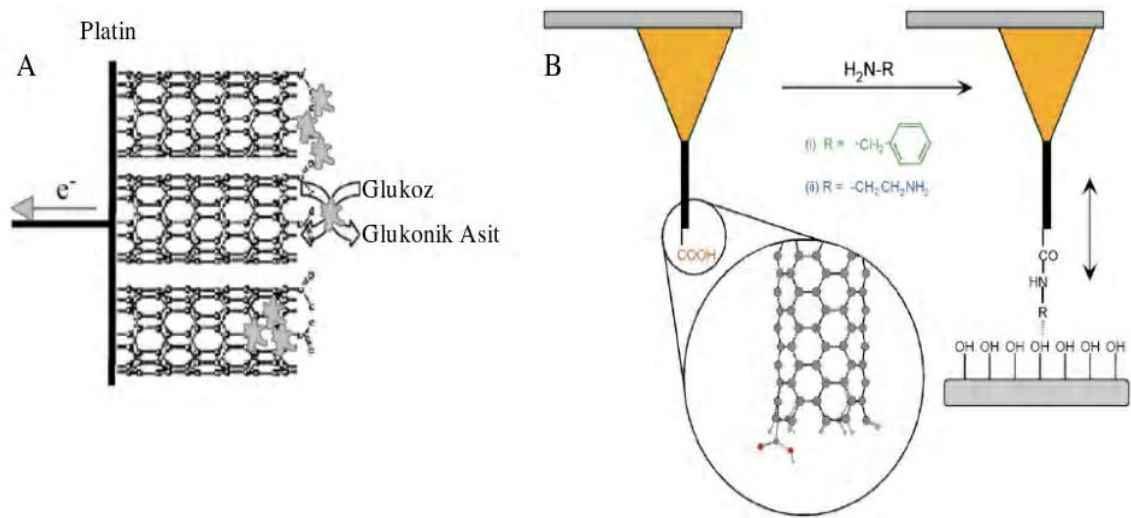
Kimyasal açıdan bakıldığında bir karbon nanotüp, uç ve gövde duvarları olmak üzere iki kısımdan oluşur. Uçlar, yüksek eğrisellikli geometrisi ile fullerenlere benzerler ve daha yüksek reaktivlik gösterir. Gövde duvarları ise daha inerttir. Bununla birlikte pratikte nanotüpler duvarlarında ciddi oranlarda kristal kusuru barındırabilir. Sıradan bir numunede, karbon nanotüpdeki karbon atomlarının % 1-3' ü kusurlu yerlerdedir. Gövde duvarlarındaki kusurlar sp^3 hibritleşmeleri ve örgü yapısında boşluklar biçiminde olabilir. Bu tür kusurlar kimyasal olarak bilinçlice de oluşturulabilir [33].

TDKNT'lerin birçok uygulamasında kimyasal modifikasyon gereklidir. Kompozitlerde dispers etme ve matriksle bağlanma; sensör uygulamalarında ortamdaki türleri tespit

edecek türleri yüzeylere tutturma; gaz depolama ve lityum katkılama çalışmalarında duvarlarda delikler açma vb. amaçlarla kimyasal modifikasyon zorunludur. Bu bakımdan düşünülünce TDKNT duvarlarına yan grupların denetimli ve sistematik biçimde bağlanması başarılabilirse bunun birçok uygulamanın önünü açabileceği açıktır. İşlevsellendirme, kovalent ya da kovalent olmayan yollarla gerçekleştirilebilir. Kovalent olmayan işlevsellendirmenin ana üstünlüklerinden biri TDKNT' nin elektronik yapısına zarar vermemesidir. Kovalent olmayan işlevsellendirmeye örnek olarak TDKNT' leri çizgisel polimerlerle sararak suda çözünür hale getirme verilebilir. Polimerlerle sarmanın yanında, özel biyolojik moleküllerin TDKNT yüzeylerine adsorplanması sağlanarak da işlevsellendirme yapılmıştır. Kovalent işlevsellendirme, bu tür modifikasyon yaklaşımlarına nazaran TDKNT özellikleri ve yapısının ayarlanmasında müthiş bir esneklik sağlar. TDKNT' ler çok yüksek oranlarda işlevsellendirilebilse de yan duvarlara gerçekleşen kovalent bağlanma, elektronik yapıyı bozar. Bu tür kovalent bağlanmalarla TDKNT' lerin burkulma dayanımının % 15' e kadar düşeceği tahmin edilmiştir. Benzer biçimde, sadece % 1 oranında fenil grubu bağlı TDKNT' lerin ısı iletkenlik katsayısı üçte birine ineceği hesaplanmıştır.

Kesilerek kısaltılmış karbon nanotüplerin uçlarına uzun zincirli hidrokarbonlar bağlanarak organik çözücülerde çözünürlük sağlanabilir. Suda çözünürlüğü artırmak için de farklı kimyasal gruplar bağlanabilir. TDKNT' lerde yüzey alanı $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine kadar çıkar. Ayrıca karbon esaslı malzemelerin katalizör destek malzemesi olarak, asit ve bazlara olan dayanımları, yüzey kimyası ve özelliklerinin denetlenebilirliği, geri dönüşümlerinin basitçe yakma ile sağlanabilmesi gibi üstünlükleri bilinmektedir. Bu bakımdan nanotüplerin katalizör destek malzemesi olarak kullanılmasının yolları aranmıştır. Destek malzemesi uygulamalarında TDKNT' lerin metal koordinasyon bileşiklerine karşı olan reaktivliği büyük önem taşır. Karbon nanotüp ucu ve kusurlu noktalarındaki oksijenli işlevsel gruplarla yapılacak metal koordinasyon etkileşimleri, bu noktalardan nanotüpe metal kümecikleri ve nanotanecikleri tutturabilme olanağı sağlar. Genel olarak da bakıldığında, karbon nanotüp esaslı katalizör destek malzemeleri, aktif karbona göre, işlevini kaybetmeden uzun ömürlü çalışma, mezogözenekli yapı ve metalle kendine has etkileşimleri gibi üstünlükler göstermektedir [56].

Karbon nanotüplerdeki tüm atomlar aslında yüzey atomu olduğundan nanotüpler kimyasal sensör yapımı için önemli yapılardır. Karbon nanotüp sensörler, kendisine adsorplanan molekülün iletkenliğinde yol açtığı değişimin tespit edilmesi esasına göre işler. Karbon nanotüpler, yüksek elektron aktarım hızları ile, çözelti ortamlarında çalışacak amfoterik elektrokimyasal sensörler ve özellikle biyosensörler için de çok uygundurlar. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ucu özel kimyasal işlevsel gruplarla modifiye edilir. Böylece incelenen yüzeyin kimyasal özelliklerine bağlı bir görüntü elde edilebilir. Görüntü sinyali, uç ile numune arasındaki yapısal etkileşimden oluşur. Geleneksel silisyum ve silisyum nitrür uçlarla çalışılan kimyasal kuvvet mikroskopisinde hayli yol kat edilmiş ise de bu uçların eğrilik yarıçaplarının yüksek olması ve tehisi sağlayacak işlevsel grubun uç üzerinde bağlanacağı noktanın denetimli olmaması pratikte ciddi sınırlamalar getirmektedir. Ancak karbon nanotüp uçlar kullanarak bu sorunlar aşılabılır. Nanotüp uçların eğrilik yarıçapı çok küçük olup işlevsel grubun uca bağlanacağı yer neredeyse tümüyle bellidir [56]. Karbon nanotüplerin bazı kimyasal uygulamaları Şekil 2.3’de gösterilmektedir [57].



Şekil 2.3. Karbon nanotüplerin bazı kimyasal uygulamaları [57]

A) Glukoz tespiti için biyosensör

B) Karbon nanotüp uç ile kimyasal kuvvet mikroskopisi

Tabloda karbon nanotüplerin kimyasal uygulama alanları özet olarak verilmiştir [33].

Tablo 2.2. Karbon nanotüplerin kimyasal uygulama alanları

Uygulama	Kimyasal modifikasyonun işlevi
Nanoelektronikler	Elektronik bant yapısının lokal modifikasyonu
(Biyo-) kimyasal sensörler	Analit moleküllerinin seçimli tespiti
Katalizör destek malzemeleri	Moleküllerin veya metal nanotaneciklerin tutturulması
Kompozit malzemeler	Matrisle bağlanma
Kimyasal kuvvet mikroskopisi	Yüzeylerle kimyasal açıdan seçimli etkileşim
Alan emisyonu	Tüp uçlarındaki iş fonksiyonunun düşürülmesi
Nanofiltrasyon	Moleküllerin veya iyonların sterik engellerle seçimli geçişi
Yapay kaslar	Çapraz bağlanma ile nanotüp filmlerin kararlılıklarını artırmak
Denetimli ilaç salımı	Biyouyumluluk, hedef moleküllerin tespiti
Farmakoloji	Enzim inhibisyonu, hücre zarındaki iyon kanallarının bloke edilmesi
Hücre büyümesi	Hücre yüzeyleri ile özel etkileşimler

Karbon nanotüplerin yüksek yüzey alanları ve düşük dirençleri elektrokimya alanında muazzam bir ilgiye yol açmıştır. Karbon nanotüplerin yakıt hücrelerinde metal desteği olarak kullanılan geleneksel karbon siyahının yerini alabileceği belirtilmiştir. Bunun

yanı sıra, karbon nanotüpler birim ağırlık başına en yüksek iletkenlik değerine sahip olmaları ve yüksek yüzey alanları ile süperkapasitörler için ideal bir elektrod malzemesidir. Amorf karbon elektrodlarla kıyaslayınca karbon nanotüpler, yüksek iletkenlik, yapısal dayanıklılık ve bağlayıcı gerektirmeden film hazırlayabilme gibi üstünlükler göstermektedir [56].

2.4. Karbon Nanotüplerin Fiziksel Özellikleri

2.4.1. Mekanik Özellikleri

Karbon nanotüpler arasındaki C-C bağları 0,14 nm uzunluğunda olup bunlar elmastaki bağlardan daha kısadır. Bu durum nanotüpün elmastan daha güçlü bir materyal olduğunu göstermektedir. Grafit tabakasındaki karbonlar arası kimyasal bağ doğada bilinen en güçlü bağlardan olduğundan, karbon nanotüplerin çok iyi mekanik özelliklere sahip olması beklenmektedir. Bu durumda bileşik malzemelerin güçlendirilmesinde karbon nanotüpler önemli bir potansiyele sahiptir [33].

Oldukça yüksek mekanik özelliklere karşın ağırlıkları da oldukça düşük olan karbon nanotüplerin üretimi ve saflaştırma teknikleri, bu malzemeleri polimer vb. materyaller için iyi birer katkı maddesi olma ihtimalinin olduğunu göstermektedir [33].

2.4.2. Isısal Özellikleri

Karbon nanotüplerin özgül ısı, ısısal iletkenlik ve ısısal güç gibi ısısal özelliklerinin oldukça özel olmalarına rağmen, elektronik özellikleri veya mekanik özellikleri kadar geniş olarak incelenmemiş olmasının nedeni kısmen bu çalışmalar için gereken tekniklerin gelişmelerin ilerisinde olmasından kaynaklanmaktadır [56].

Nanotüplerin gerçek ısısal iletkenliklerinin ve termoelektrik güçlerinin incelenmesi ve ölçümleri tek bir nanotüp düzeyinde yapılmalıdır. Yapılan çalışmalar sonucu karbon nanotüplerin çok yüksek ısısal iletkenliğe sahip olmaları çok büyük Young modülüne sahip olmalarıyla ilişkili olduğu ifade edilmiştir. Fakat bu tür ölçümler teknik olarak oldukça zor olduklarından dolayı bu alandaki çalışmalar sadece teori üzerinde görülmektedir [56].

2.4.3. Elektriksel Özellikleri

Karbon nanotüpler üzerindeki elektron dalgaları birbirlerini yok edecek ya da destekleyebilecek biçimde girişim yapabileceğinden ancak doğru dalga boyundaki elektronlar ilerleyebilir. Bu bakımdan, bir düz grafen levhadaki tüm olası elektron dalga boylarından veya kuantum durumlarından, çap ve kiralliğe bağlı olarak yalnızca bazıları nanotüpte oluşabilir. Nanotüplerin yapısı değiştikçe iletkenlik band davranışı metallere silisyuma kadar değişir ki bilinen hiçbir malzemede elektronik davranış bu kadar kolay ayarlanamaz. Kristal kusuru barındırmayan nanotüplerde elektronlar, elektriksel direnç kavramının temelini oluşturan saçılımlar göstermeden seyahat edebilirler. Çok duvarlı karbon nanotüplerde (ÇDKNT) her bir katman farklı kristal yapısında olduğundan davranışları oldukça karmaşıktır [33].

Metalik nanotüpler gerçekten çok iyi iletkenlerdir. Bir karbon nanotüp demeti 1×10^9 A/cm² yoğunluğunda akım taşıyabilirken bakır tellerde bu değer 1×10^6 A/cm² seviyesine iner. TDKNT' lerde 20 µA civarında doygunluğa ulaşan bir elektronik akım ölçülmüş ise de düşük kusurlu ÇDKNT' lerde 1 mA' e kadar çıkılabilmektedir. Karbon nanotüplerin üstün iletkenlik gösterebileceği deneysel olarak ilk kez 1999 yılında gösterilmekle birlikte karbon nanotüplerin elektronik özelliklerinin harici manyetik alanlar vasıtası ile denetlenebileceği rapor edilmiştir [33].

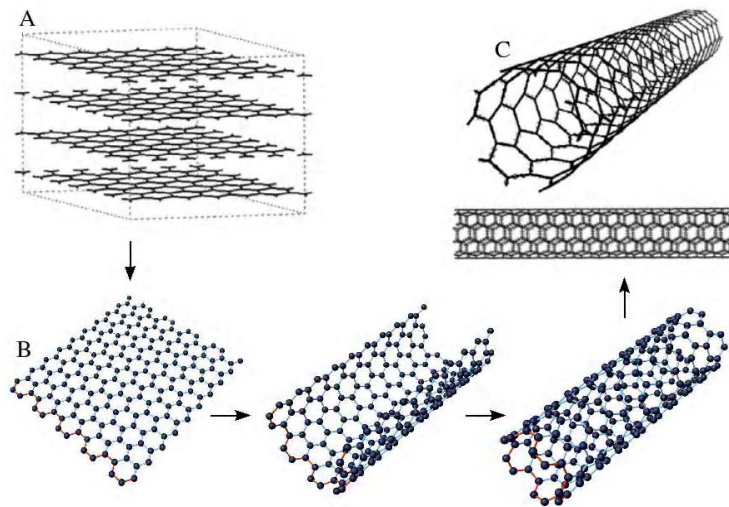
Karbon nanotüplerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini aşağıda belirtildiği gibi özetleyebiliriz [3]:

1. Bağ tipi polar olmadığı için, nanotüpler suda çözünmezler.
2. Genellikle kimyasal müdahaleler olmadığı sürece bir çözücüde çözünmezler.
3. TDKNT' ler toluen, dimetil formamit ve tetrahidrofuran gibi organik çözücüler ile kararlı çözeltiler oluşturabilir.
4. Vakumda 1500 °C' ye, açık havada ise 750 °C' ye kadar kararlı halde durabilirler.
5. Yüzey alanı-hacim oranı yüksektir. (Katı faz ekstraksiyonunda tercih edilmelerinin en önemli sebebi budur.)

6. Nanotüpler bükülebilir, halka haline getirilebilir.
7. Sıkıştırıldıkları zaman, tekrar eski haline dönerler.
8. Aşırı sıkıştırılmada bükülme kalıcı olur.
9. Gerilme direnci açısından en sert malzemelerdir. Sebebi ise karbon atomları arasındaki sp^2 bağıdır.
10. Aşırı çekilmede ise plastik bozulma görülür.

2.5. Karbon Nanotüp Çeşitleri

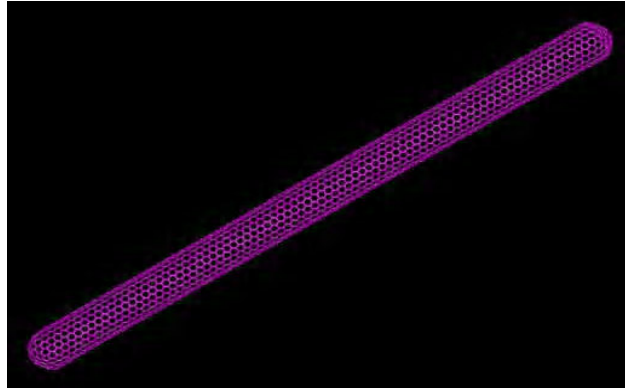
Düzgün karbon nanotüp yapılarda atomlar birbirleri sp^2 şeklinde bağlanır, her atomun sadece üç komşusu bulunur ve altıgen geometri oluşturur. Tek bir grafit levhanın sarılmasından oluşan tüpler, tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) olarak adlandırılır. Nanotüplerin eş eksenli olarak iç içe yapılanması sonucu oluşan çoklu karbon silindirlere, çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) adı verilir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır. ÇDKNT' ler büyük yarıçaplarından dolayı tek duvarlı karbon nanotüplere oranla daha az eğilebilir. ÇDKNT' lerin en büyük avantajı üretiminin ucuz olmasıdır. Üretim yöntemi ve şartlarına bağlı olarak çok farklı olabilen karbon nanotüplerin boyları ise yüzlerce μm ' den cm mertebesine kadar çıkabilir. Şekil 2.4'de farklı karbon yapıları görülmektedir [60].



Şekil 2.4. A) Grafit B) Grafen levha C) Karbon nanotüp [60]

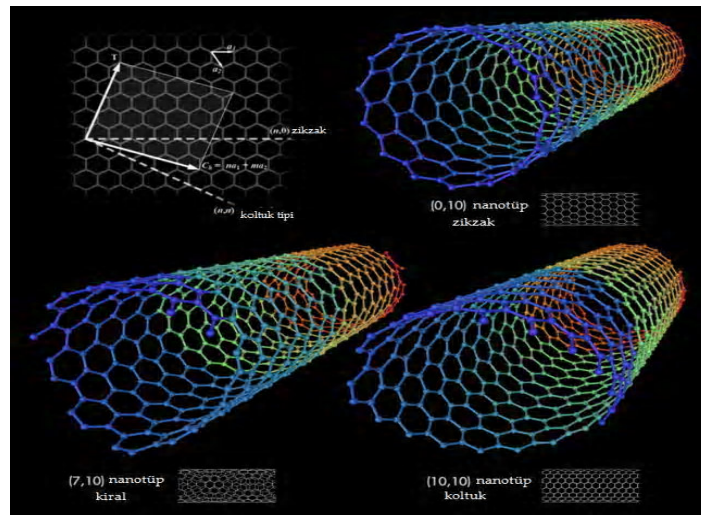
2.5.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp

Tek duvarlı karbon nanotüpler her iki ucu kapatılmış grafit tüpleri şeklindedir ve 1-2 nm aralığında değişen çap değerlerine sahiptir. Kullanım alanlarını genişletmek üzere, zeolit gözenekleri içerisinde sentezlenmeleri ile 0,4 nm kadar küçük çaplı TDKNT' ler de üretilebilmiştir [33]. Şekil 2.5'de tek duvarlı karbon nanotüp gösterilmiştir [61].



Şekil 2.5. Tek duvarlı karbon nanotüp [61]

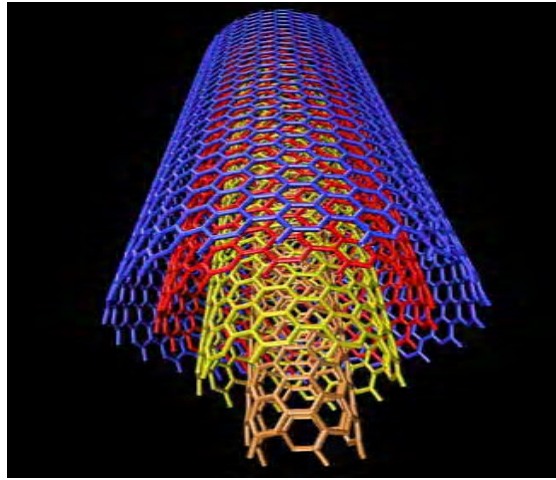
Genellikle altıgen paketlenmiş kristalli demetler halinde bulunan TDKNT' ler bükülebilir, düzleştirilebilir veya kırılmadan küçük daireler haline getirilebilir. Katlanma yerlerine göre değişiklik gösteren 3 tip karbon nanotüp vardır. Bunlar “koltuk”, “zıkzak” ve “kiral” şeklinde ifade edilir [61]. Şekil 2.6'da tek duvarlı üç tip nanotüp de görülmektedir [61].



Şekil 2.6. Tek duvarlı karbon nanotüp çeşitleri (TDKNT) [61]

2.5.2.Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler

Çok duvarlı karbon nanotüpler farklı çaplardaki tek duvarlı karbon nanotüplerin iç içe geçmiş halidir ve tek duvarlı karbon nanotüplerden farklı özellikler gösterirler. ÇDKNT, ikiden fazla grafen çepere sahip nanotüplerdir. ÇDKNT' lerin iç çapları 0,4 nm' ye kadar inebilmekle beraber 5 nm civarındadır. Dış çapları ise yaklaşık 15 nm olarak gösterilmiştir [61]. Şekil 2.7'de çok duvarlı karbon nanotüp görülmektedir [33].



Şekil 2.7. Çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) [33]

2.6. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Depolamada: Karbon nanotüplerde lityum atomlarının depolanabildiğinin bulunmasından sonra, karbon nanotüplerin pil yapımında kullanılması üzerine çalışmalar devam etmektedir. Ancak bu geçişi engelleyen iki durum mevcuttur; birincisi TDKNT' ler sabit bir voltajla yüklerini boşaltamamakta, ikincisi yüksek miktarda lityum depolanamadığı için ağırlık açısından verim düşük olmaktadır. Hidrojen enerjisini kullanmada en büyük engellerden biri de hidrojenin depolanmasıdır. Günümüzde birçok araştırmacı karbon nanotüpler sayesinde hidrojen depolanmaya çalışmaktadır ve şu ana kadar istenilen performansı sağlayan bir sistem üretilmemiştir [3].

Yapı malzemesi ve elektronikte: Karbon nanotüpler in elektronik malzeme olarak manyetik ve optik nanoaygıt yapımında, ayrıca hafıza elemanı, kapasitör, transistör,

diyot, mantık devresi ve elektronik anahtar yapımında kullanım alanları bulunmaktadır. Atomik kuvvet mikroskopunda uç malzeme olarak kullanılmaktadır [50] .

Diğer yapı malzemesi kullanım alanları ise tekstil malzemeleri, savunma malzemeleri, köprülerin çelik halatları (bir parmak kalınlığındaki karbon nanotüpün, şimdiki kalın çelik halatların yerini alacağı düşünülmektedir) ve spor malzemelerinde hafif ve dayanıklı malzeme üretimi için örneğin tenis raketi yapımında kullanılmaktadır [3].

Filtre ve sensör yapımında: Karbon nanotüplerin yüksek yüzey alanı, mekanik kuvvet gibi özelliklerinden dolayı su hava ve diğer malzemeleri temizlemede kullanılan filtrelerde kullanılması düşünülmektedir. Karbon nanotüpler belli gazlarla temasa geçtiklerinde iletkenlikleri değişmektedir. Karbon nanotüpten yapılmış ve CO gazına hassas bir sensör ile soba zehirlenmelerinin azaltılabileceği, ya da fabrikalardaki tehlikeli maddelerinin sızıntıları anında tespit edilebileceği belirtilmektedir [3].

Havacılık ve uzay araçları yapımında: Havacılık ve uzay araçlarının yapımı hem maliyetli hem de kullanılan malzemeler ağır olması açısından sıkıntı yaratmaktadır. Nanoteknoloji maliyeti azaltıp, malzeme ağırlığını düşürmesi açısından oldukça avantajlıdır. Roket yakıtının yüzde 90'ı ilk birkaç yüz kilometrede harcanmaktadır. Bu yakıt problemine çözüm olarak ise uzay asansörü yapılması düşünülmektedir. Nanotüpler, uzaydan sarkıtılıp dünyanın dönmesine karşı direnebilen bir malzeme olduğu için (örneğin çelik buna direnememektedir) nanotüpten yapılan bir asansörle uzaya çıkılabileceği düşünülmektedir [33].

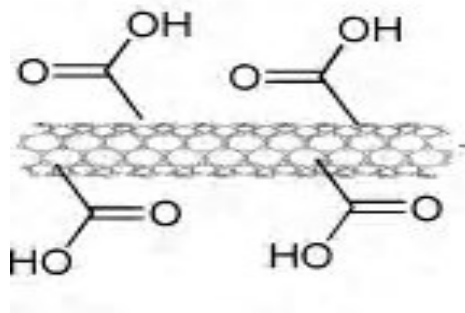
Tıp ve sağlık sektöründe : Yaşayan organizmalar ile moleküler düzeyde etkileşime geçebilecek araçlar birçok teşhis ve tedavi yönteminde avantaja sahiptir. Dış yüzeyinin fonksiyonlaştırılması sonucu, nanotüplerin tıbbi uygulamalarda kullanılması düşünülmektedir. Sadece hastalığın yayıldığı veya bulunduğu bölgeyi algılayıp, nanotüplerle ilaç taşıma yapılarak tedavi yöntemi uygulanmak istenmektedir. Fakat insan sağlığı açısından uygun olup olmadığı halen araştırılmaktadır [3].

2.7. Katı Faz Ekstraksiyon Çalışmalarında Karbon Nanotüpler

Eser analizlerde önemli araştırma alanlarından biride, yeni zenginleştirme yöntemlerinde ve katı faz ekstraksiyonunda kullanılmak üzere yeni adsorbanların

geliştirilmesidir. Özellikle geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı karbon nanotüpleri, katı faz ekstraksiyonunda yeni nesil sorbentler olarak kullanmaya yöneltmiştir [33].

Yapılan pek çok çalışmada karbon nano tüplere kimyasal ve ısısal işlemlerin uygulanması sonucu metal iyonlarının adsorplama kapasitelerinin arttığı belirtilmektedir. Çünkü karbon içerikli malzemelerin adsorpsiyon performansları büyük oranda yüzey fonksiyonel grupların yapısına ve miktarına bağlıdır. Aktif karbonun uygun reaktifler ile oksidasyonu sonucunda hidroksit ve karbonil yüzey guruplarında artış olduğu bilinmektedir. Benzer şekilde karbon nanotüplerin nitrik asit ile etkileştirilmesi sonucu yapıdan amorf karbon ve karbon partikülleri uzaklaştırılmakta ve buna ek olarak karbon yüzeyinde büyük oranda oksijenli fonksiyonel grupların oluşması ve hidrofilik özellik kazanması sağlanmaktadır. Bu durum ise karbon materyallerinin iyon değişim özelliklerini arttırmaktadır. Çok duvarlı karbon nanotüplerin yüzeyinde karboksilik asit gruplarının oluşturulması amacıyla sülfürik asit ve nitrik asit karışımının kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Bu çalışmalarda da araştırmacılar karbon nanotüpün duvarları boyunca karboksilik asit gruplarının oluştuğunu göstermişlerdir. Ancak derişik nitrik asit ile uzun süreli etkileşiminde yüzeydeki asidik grupların bozunduğu da belirtilmektedir. Şekil 2.9’da HNO_3 ile yükseltgenmiş karbon nanotüp yüzey yapısı görülmektedir [62].



Şekil 3.8. HNO_3 ile yükseltgenmiş karbon nanotüp yüzey yapısı [62]

Metal iyonlarının adsorpsiyonunda en önemli parametrelerden biri bilindiği üzere pH’ dır. Yüzeyin yükü çevrili olduğu elektrolitin pH’ sına bağlıdır. Net yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerine “Sıfır Yük Noktası” (PZC) adı verilir. Yapılan çalışmalarda, nitrik

asit ile etkileştirilmiş karbon nanotüplerin sıfır yük noktalarının düşük pH değerlerinde olduğu saptanmıştır. Bu durumda düşük pH değerleri yüzeyde oluşan asidik grupların kanıtıdır [62].

Çalışılan metal iyonlarına ait çözeltilerin pH' sı karbon nanotüpün sıfır yük noktası pH değerinden büyük ise yüzeydeki negatif yükler sayesinde elektrostatik etkileşim sağlanır ve katyonik türler adsorplanır. pH' nın düşmesi yüzey yükünü nötralize edeceğinden katyonik türlerin adsorpsiyonunun düşük oranlarda olması beklenir. Bu durumda bazik koşullarda elde edilen adsorpsiyon oranının asidik koşullarda elde edilen adsorpsiyon oranından daha büyük olduğu literatürde belirtilmektedir. Ancak pek çok metal iyonu genelde pH 8' den daha düşük pH değerlerinde katyonik halde bulunurlar, daha büyük pH değerlerinde ise hidroksitleri halinde çökerler. Bu durumda karbon nanotüplere metal iyonlarının bazik koşullardaki adsorpsiyonu ancak adsorpsiyon ve çökmenin birlikte gerçekleştiği bir durum olarak açıklanabilmektedir [33].

Liang ve arkadaşları, katı faz ekstraksiyon sorbenti olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanarak kadmiyum, mangan ve nikel iyonlarının zenginleştirilmesi için üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu mikro kolonda yapılan çalışmada metaller pH 8,0'de kantitatif sonuç vermiş ve 0.5 mol/L HNO₃ kullanılarak tamamen elüe edilmiştir. Tayinler ICP-AES cihazı ile gerçekleştirilmiştir [63].

Tarley ve arkadaşları, basit bir akışa enjeksiyonlu mikrokolon zenginleştirme sisteminde çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlar ve Cd(II)' yi ng/L seviyesinde tayin edebilmişlerdir, sistemin zenginleştirme faktörünü 51 olarak tespit etmişlerdir [64].

El-Sheikh ve arkadaşları, farklı boyutlardaki çok duvarlı karbon nanotüplerin doğal sularda bulunan farklı elementlerin zenginleştirme verimleri üzerine etkilerini incelemişler, bazik ortamda gerçekleştirilen çalışmalarda 20 zenginleştirme faktörüne ulaşmışlardır [65].

Tüzen ve arkadaşları çok duvarlı karbon nanotüp üzerine immobilize edilmiş *Pseudomonas Aeruginosa*'yı biyosorbent olarak kullanmış ve bazı çevre örneklerinde Co(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III) ve Ni(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sistemde alkali, toprak alkali ve bazı geçiş metallerinin analit

iyonlarının biyosorpsiyonu üzerine etkileri de araştırılmıştır. Analitlerin kantitatif biyosorpsiyon koşullarının incelenmesi amacıyla sulu çözeltinin pH'ı, elüent tipi ve hacmi, örnek hacmi gibi değişkenler incelenmiştir ve bazik ortamda 50 zenginleştirme faktörüne ulaşmışlardır [66].

Tüzen ve arkadaşları, amonyum pirolidin ditiyokarbamatı (APDC) ligand olarak seçtikleri bir katı faz ekstraksiyon sisteminde, çok duvarlı karbon nanotüpü katı faz sorbenti olarak kullanmışlar ve bu sistemde Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyon sisteminde mikrodalga ile çözünürleştirme işlemi sonrasında optimize edilen çeşitli gıda ve çevre örneklerine uygulamışlardır [67].

Tüzen ve Soylak, doğal su örneklerinde krom türlemesi amacıyla bir katı faz ekstraksiyon prosedürü ortaya koymuşlardır. Sistem, Cr(VI)'nın çok duvarlı karbon nanotüp üzerine amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) şelatı şeklinde katı faz ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Çalışmada asidik ortamda 100 zenginleştirme faktörüne ulaşmışlardır [68].

Ercan, yaptığı çalışmada ekstraktör olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullandığı katı faz ekstraksiyon kolonunda ligant kullanmaksızın Cu(II) zenginleştirme işlemi gerçekleştirmiş, geliştirilen yöntemin optimizasyonu için pH'nın, elüent türü ve derişiminin, örnek hacminin, örnek ve elüent akış hızının ve ortam bileşenlerinin geri kazanmaya etkisi incelenmiştir ve zenginleştirme faktörünü 60 olarak bulmuştur. Geliştirilen yöntem optimum şartlarda musluk suyu, maden suyu örneklerine uygulanmıştır [3].

Yalçinkaya ve arkadaşları, içme sularındaki kurşunu, nano alümina kaplı tek duvarlı karbon nanotüp içeren kolonda zenginleştirdikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir. Çalışmada kurşun(II) iyonlarının adsorban içeren kolondaki kantitatif değerleri için uygun optimum şartlar belirlenmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, içme sularında ve maden suyu örneklerinde kurşun tayinine yönelik olarak uygulanmıştır. Ayrıca yöntemin doğruluğu, katkılı standart numune analizi ile kontrol edilmiştir. Örneklerdeki 0,2 mg/kg düzeyindeki kurşun % 1 bağlı

standart sapma ve % 5 bağıl hata ile tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntemde bir kompleksleştirici ilave edilmeden de yeterli geri kazanıma ulaşılmıştır [69].

Ünsal, anot çamuru ve maden örneklerinde eser düzeydeki altının tayini için katı faz ekstraksiyonuna dayanan bir zenginleştirme yöntemi geliştirmiş ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin gerçekleştirmiştir. Altın(III) iyonları çift duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon kullanılarak örneklerden ayrılmış ve zenginleştirilmiştir. Metal iyonları 0,1 M HCl ortamında kolonda çift duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutunduktan sonra asetonda 1 M HNO₃ ile elüe edilerek kantitatif geri kazanım sağlanmıştır. Alevli AAS ile tayinlerde altın (III) için gözlenebilme sınırı 1,5 µ/L olarak bulunmuştur [30].

Özcan, Fe(III), Cu(II), Mn(II) ve Pb(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için çok duvarlı karbon nanotüpleri bir mini kolona doldurmuş ve katı faz olarak kullanmıştır. pH, örnek akış hızı ve hacmi, desorpsiyon çözeltisi türü ve engelleme yapan iyonların etkisi gibi deneysel parametreleri incelediği çalışmada pH 8 ve pH 10 aralığında Fe(III), Cu(II), Mn(II) ve Pb(II) iyonları kantitatif olarak mini kolonda çok duvarlı karbon nanotüplere adsorplanmış ve ardından 1,0 M HNO₃-aseton karışımı ile desorbe edilmiştir. 100 mL' lik çözelti kullanılarak elde edilen gözlenebilme sınırı değerleri, Fe(III) için 4,9 µg/L, Cu(II) için 6,5 µg/L, Mn(II) için 3,5 µg/L ve Pb(II) için 8,0 µg/L olup en yüksek zenginleştirme faktörü 20 olarak bulunmuştur [70].

Duran, katı faz ekstraksiyon kolonuna yerleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Pb(II) metal iyonlarının zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp ve kompleksleştirici ajan olarak o-Cresolphthalein Complexone kullanılan çalışmada Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının optimum geri kazanımı için pH, ligant miktarı, elüent tipi, örnek hacmi, akış hızları ve matriks etkisi gibi değişkenler incelenmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla yöntem, standart referans maddeye uygulanmıştır. Yaş yakma ile çözünüleştirildikten sonra çeşitli çevre örneklerinin analizi başarıyla gerçekleştirilmiştir [33].

3. BÖLÜM

DENEYSEL BULGULAR

Bu çalışmada, doğal örneklerdeki eser düzeyde demir(III), bakır(II), kurşun(II) iyonlarının pirokatekol viyole kompleksleri halinde tayinini ve katı faz ekstraksiyonunu esas alan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bu amaçla adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanıldı. Karbon nanotüp dolgulu kolonda pirokatekol viyole şelatları halinde tutunan demir(III), bakır(II), kurşun(II) iyonları 2.0M HNO₃ ile elüe edilerek daha küçük bir hacme alınarak zenginleştirilmiş oldu. Elüsyon çözeltisindeki demir, bakır, kurşun iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.1. Gereç

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Alev olarak hava / asetilen alevi kullanıldı. Aletsel değişkenler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler

Element	Dalga boyu (nm)	Yarık genişliği (nm)	Lamba akımı (mA)	Alev gazları akış hızı (L/dk)	
				Hava	Asetilen
Cu	324,8	0,7	15	4	2
Fe	248,3	0,2	30	4	2
Pb	283,3	0,7	12	4	2

Analitik terazi: Kullanılacak kimyasalların tartımları 0.1 g duyarlılıktaki OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazide yapılmıştır.

pH metre: Çalışmalar esnasında çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için Sartorius marka PT-10 model pH metre kullanıldı.

Saf Su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan suyun elde edilmesinde Elga marka Elgastat Maxima model saf su cihazı kullanılmıştır.

Mikropipet: Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Microlit marka 20–200 µL 100–1000 µL arasında ayarlanabilen mikropipetler kullanılmıştır.

Etüv: Cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 200°C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Nüve marka FN 400 model etüv kullanılmıştır.

Buzdolabı: Deneylerde kullanılan çözeltilerin saklanması ve numunelerin soğutulma işlemlerinde AEG marka ARCTIS model buzdolabı kullanılmıştır.

Katı Faz Ekstraksiyon Kolonu: Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında iç çapı 1 cm ve uzunluğu 15 cm olan mini bir cam kolon kullanılmıştır. Temizlenmiş kolonun en altına bir parça cam pamuğu konularak, üzerine 200 mg kolon dolgu maddesi olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp yerleştirilmiştir. Yerleştirilen nanotüpün üzerine çalışmalar süresince taşmayı önlemek üzere tekrar cam pamuğu konmuştur. Nanotüp yerleştirilmiş kolon her kullanımdan önce sırasıyla 10-15 ml 2M HNO₃ ve 20-25 ml saf su ile yıkanmıştır. Ardından kolondan geçirilecek olan model çözeltinin pH'sına göre ilgili pH tamponu kolondan geçirilmiştir.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Hazırlanışları

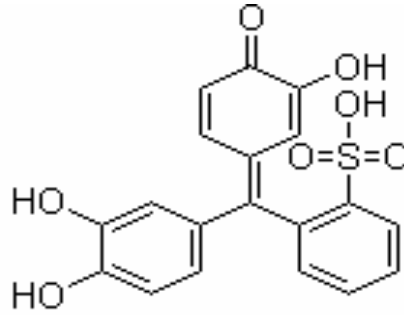
Çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler ve ters osmoz sistemi ile elde edilen saf su kullanıldı. Stok çözeltiler, incelenen her bir elementin analitik saflıktaki nitrat tuzlarından, derişimi 1000 µg/mL olacak şekilde ve % 1'lik HNO₃'de hazırlandı. Deneysel çalışmalarda, amaca göre bu stok çözeltilerden alınıp, seyreltmeyle istenilen derişime getirilerek kullanıldı.

Çok duvarlı karbon nanotüp: Çalışmalarda kolon dolgu maddesi olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp, Sigma Aldrich (katalog no: 677248-5G) firmasından temin

edilmiştir. Bazı özellikleri şöyledir: Dış çapı: 10-15 nm, İç çapı: 2-6 nm, Uzunluk: 0,1-10 μm , Erime noktası: 3652-3697 $^{\circ}\text{C}$, Yoğunluğu: 1,7-2,1 g/mL

Stok ve Ara Stok Çözelti: Stok çözelti tayin edilecek elementin nitrat tuzundan derişimi 1000 mg/L olacak şekilde % 1'lik HNO_3 ile hazırlandı. Günlük olarak kullanılan ara stok çözeltisi için; 1000 mg/L'lik metal stok çözeltisinden; Cu ve Fe için 625,0 μL ve Pb için 1565 μL alınıp 25,0 mL hacme tamamlanarak hazırlanmıştır.

Pirokatekol Viyole: Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında, kompleksleştirici ajan olarak Pirokatekol viyole (% 0,1 w/v) saf su içerisinde hazır hale getirilerek kullanılmıştır. Pirokatekol viyole, katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında ligant olarak kullanılmaktadır [71-73]. Pirokatekol viyole kimyasal formülü şekil 3.1'de gösterilmiştir [71].



Şekil 3.1. Pirokatekol viyole kimyasal formülü [71]

1 M HNO_3 çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO_3 'ten 6.9 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2 M HNO_3 çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO_3 'ten 13.8 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

1 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 g/mL olan %37'lik derişik HCl 'den 8.3 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 g/mL olan %37'lik derişik HCl 'den 16.6 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Asetonda 0.5 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 3.45 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL'ye tamamlandı.

Asetonda 1 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 6.9 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL'ye tamamlandı.

Asetonda 2 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 13.8 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL'ye tamamlandı.

Asetonda 2 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 17.25 mL alınıp aseton (yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL'ye tamamlandı.

Asetonda 3 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 20.7 mL alınıp aseton (yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL'ye tamamlandı.

Asetonda 1 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 g/mL olan %37'lik derişik HCl'den 8.3 mL alınıp aseton (yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL'ye tamamlandı.

1 M NH₃ çözeltisi: Yoğunluğu 0.91 g/mL olan % 25'lik derişik NH₃'dan 7.47 ml alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2 M NH₃ çözeltisi: Yoğunluğu 0.91 g/mL olan % 25'lik derişik NH₃'dan 14.94 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 2.0 tamponu: pH'sı 2 olan tampon çözelti hazırlamak için (d= 1.71g/mL) % 85'lik o-H₃PO₄'den 245 µL; NaH₂PO₄.2H₂O'dan 3.118 g alınarak karıştırılmış ve 100 mL'ye seyreltilmiştir.

pH 3.0 tamponu: pH'sı 3 olan tampon çözelti hazırlamak için %85'lik o-H₃PO₄ 'den 135 µL; 3.118 g NaH₂PO₄.2H₂O'dan alınarak karıştırılmış saf su ile 100 mL'ye seyreltilmiştir.

pH 4.0 tamponu: pH'sı 4 olan tampon çözelti hazırlamak için 15.4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 57.6 mL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 5.0 tamponu: pH'sı 5 olan tampon çözelti hazırlamak için 15.4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 8 mL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 6.0 tamponu: pH'sı 6,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 11.7 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ suda çözüldü, üzerine 500 μL 14.3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 7.0 fosfat tamponu: pH'sı 7 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.244 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1.067 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 8.0 tamponu: pH'sı 8 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü, üzerine 78 μL 14.7 M NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 9.0 tamponu: pH'sı 9 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü, üzerine 80 μL 14.7 M NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 10.0 tamponu: pH'sı 10 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü, üzerine 800 μL 14.7 M NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

AAS'de Kullanılan Standartlar: Çalışmada analitin artan miktarına göre hazırlanan 6 adet standart kullanılmıştır. Analit ve yabancı iyonlar için kullanılan çoğu elementin nitrat tuzlarının 1000 mg/L olacak şekilde % 1' lik HNO_3 ortamında hazırlandı.

Tablo 3.2. AAS'de Kullanılan Standartlar

Standart No	Cu ($\mu\text{g/mL}$)	Co ($\mu\text{g/mL}$)	Fe ($\mu\text{g/mL}$)	Pb ($\mu\text{g/mL}$)
1	0.5	0.5	0.5	1.0
2	1.0	1.0	1.0	2.0
3	2.0	2.0	2.0	4.0
4	3.0	3.0	3.0	6.0
5	4.0	4.0	4.0	8.0
6	5.0	5.0	5.0	10.0

3.2. Yöntem

3.2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme Yönteminin Optimizasyonu

Tezin bu kısmında yer alan çalışmalarda, katı faz ekstraksiyon yöntemiyle kolon tekniği kullanılarak Cu(II), Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının çok duvarlı karbon nanotüp

kullanılarak zenginleştirilmesi için bir yöntem geliştirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp ve kompleksleştirici olarak pirokatekol viyole kullanılan çalışmada Cu(II), Fe (III) ve Pb(II) iyonlarının optimum geri kazanımı için pH, ligant miktarı, elüent tipi, örnek hacmi, akış hızları ve matriks etkisi gibi değişkenler incelenmiştir.

Çok duvarlı karbon nanotüp dolgu kolon kullanılarak yapılan zenginleştirme yönteminin geliştirilmesinde model çözeltiler kullanılmıştır. Model çözelti, Cu(II), Fe(III) ve Pb(II) iyonlarını içerecek şekilde daha önceden hazırlanmış olan ara stok çözeltisinden 0,8 mL (20 µg Cu(II), 20 µg Fe(III) ve 50 µg Pb(II)) alınarak hazırlanmış, ardından ortama kompleksleştirici olarak % 0,1'lik pirokatekol viyole çözeltisinden 1,0 mL ilave edilerek çözelti çalışma pH' sına tamponlanmıştır. Yaklaşık 10-15 dk beklenmiş, metal iyonlarının komplekslerinin oluşması sağlanmıştır. Nanotüp ile doldurulmuş kolondan, model çözelti kolon musluğu ile kontrol edilebilen belirli bir akış hızında geçirilmiştir. Model çözeltinin geçişinden sonra, 10 mL 2 M HNO₃, elüent olarak kullanılarak kolonda tutunan elementler elüe edilmiştir. Çalışılan elementler 10 ml' lik son hacimde doğrudan AAS ile tayin edilmiştir.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemiyle analit iyonlarının geri kazanma veriminin pH değişimi, ligant miktarı, model çözelti akış hızları, elüent türü ve derişimi, örnek hacmi ve matriks etkisi gibi analitik değişkenlerle nasıl bir değişim gösterdiği incelendi. Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanıldı. Geri kazanma verimi:

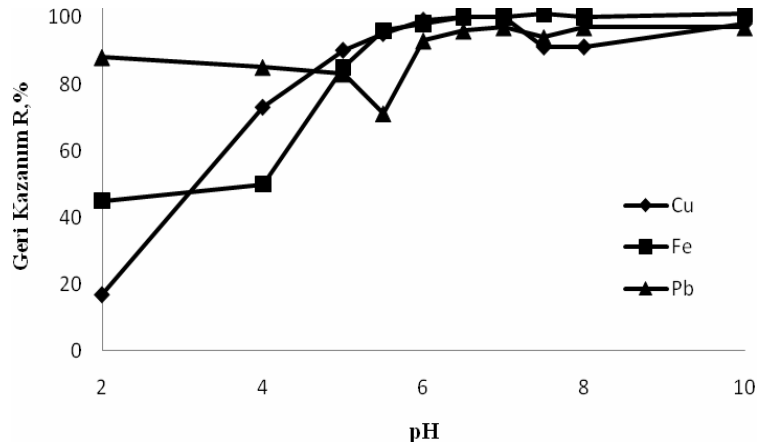
$$\% \text{ Geri Kazanma (R)} = \frac{\text{Tayin ile bulunan derişim} \times 100}{\text{Teorik olarak hesaplanan derişim}}$$

şeklinde ifade edilir. Burada bulunan derişim; kolondaki adsorban üzerinde tutunan ve 10,0 mL, 2,0 M HNO₃ ile elüe edilip 10,0 mL'lik hacme alınan çözeltideki bakır(II) demir(III) ve kurşun(III) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spetrometresinde (AAS) okunan derişimleridir. Teorik olarak bulunması gereken derişim ise; %100 olarak elüsyon gerçekleştirildiğinde AAS'de okunması gereken metal iyonu derişimidir.

Deneyssel olarak bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime bölünmesi ve 100 ile çarpılmasıyla % geri kazanım değeri hesaplanır.

3.2.2. Geri Kazanıma pH'nın Etkisi

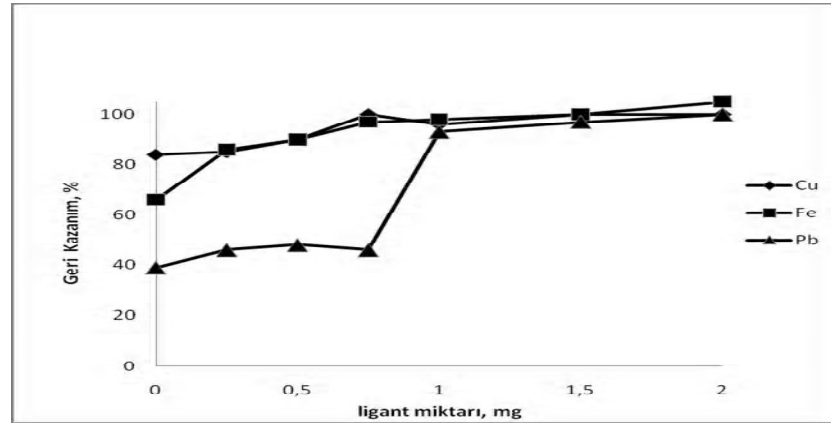
Katı faz ekstraksiyon işlemlerinde metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı açısından pH değerin önemi büyüktür. Cu(II), Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının pirokatekol viyole kompleksleri şeklinde çok duvarlı karbon nanotüp üzerine tutunmalarına pH etkisini incelemek üzere model çözeltilerin pH' ı 2,0 ile 10,0 aralığında ayarlanmış ve Şekil 3.2'de de görüldüğü üzere, yapılan deneyssel çalışmalarda Cu(II), Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının pH 6,0 ile 10,0 aralığında geri kazanım değelerinin kantitatif ($\% R \geq 95$) olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak bundan sonra yapılacak çalışmalara asetik asit-asetat tampon çözeltisi ile ayarlama yapılarak, pH 6,0'da devam edilmesi uygun görülmüştür.



Şekil 3.2. Elementlerin geri kazanım değerlerine pH'nın etkisi (N=3)

3.2.3. Geri Kazanıma Ligant Miktarı Etkisi

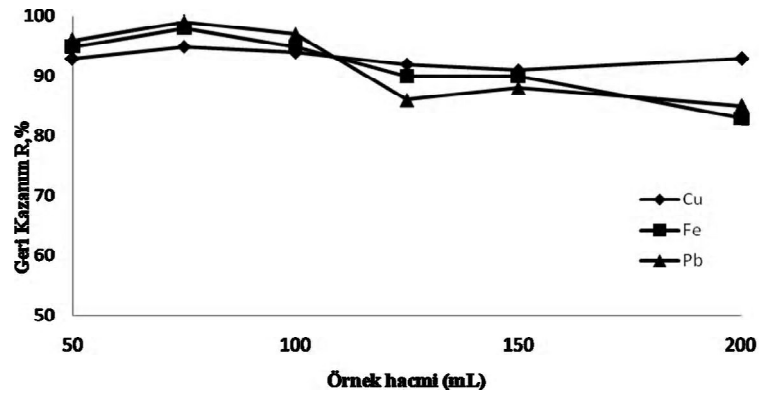
Bu çalışmada pirokatekol viyole, metal iyonları için ligant olarak kullanılmıştır. Metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı açısından kullanılan ligant miktarı da oldukça önemlidir. Farklı miktarlarda pirokatekol viyole çözeltisi (% 0,1, w/v), çok duvarlı karbon nanotüp üzerine metal iyonlarının geri kazanma verimlerinin incelenmesi amacıyla model çözeltilere eklenmiştir. Şekil 3.3'den de görüldüğü gibi 1,5–2,0 mg aralığında kantitatif geri kazanım değeleri elde edilmiştir. Bu değerele bağlı olarak sonraki deneylerde ligant miktarı 1,5 mg olarak çalışılmıştır.



Şekil 3.3. Elementlerin geri kazanım değerlerine ligant miktarının etkisi (N=3)

3.2.4. Geri Kazanıma Örnek Hacmi Etkisi

Katı faz ekstraksiyon işleminde örnek hacminin geri kazanıma olan etkisini incelemek amacıyla Şekil 3.4'te görülen değer aralığında örnek hacimleri çalışılmıştır. 100 mL'nin üzerindeki hacimlerde geri kazanım kantitatif değildir. Çalışılan en yüksek örnek hacmi olan 100 mL'nin elüent hacmi olan 5 mL'ye olan oranı ile de zenginleştirme faktörü 20 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.4. Geri kazanım değerlerine örnek hacmi etkisi (N=3)

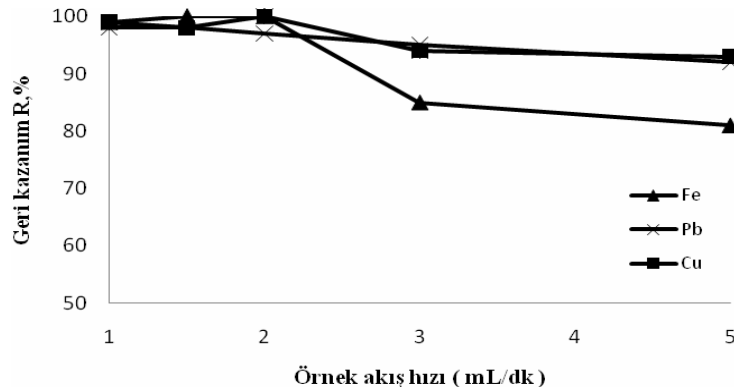
3.2.5. Örnek Akış Hızının Etkisi

Örnek akış hızının geri kazanım değerlerine olan etkisini görebilmek amacıyla pH'sı 6,0'ya ayarlanmış 25,0 mL hacmindeki model çözelti akış hızı dakikada 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 ve 5,0 mL olacak şekilde vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda tutunan

bakır, demir, kurşun iyonları 10,0 mL 2,0 M HNO₃ ile elüe edildi. 10,0 mL hacme alınan analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Akış hızı 1,0–2,0 mL/dk arasında tüm analitler kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Optimum geri kazanma değeri ise akış hızı 2,0 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3. Örnek akış hızının geri kazanıma etkisi (N=3)

Örnek akış hızı (mL/dk)	Geri kazanım (%) R		
	Fe	Pb	Cu
1.0	99 ± 1	98 ± 1	99 ± 1
1.5	100 ± 0	98 ± 1	98 ± 2
2.0	100 ± 0	97 ± 2	100 ± 1
3.0	85 ± 1	95 ± 1	94 ± 2
5.0	81 ± 1	92 ± 1	93 ± 1



Şekil 3.5. Geri kazanım değerlerine örnek akış hızının etkisi (N=3)

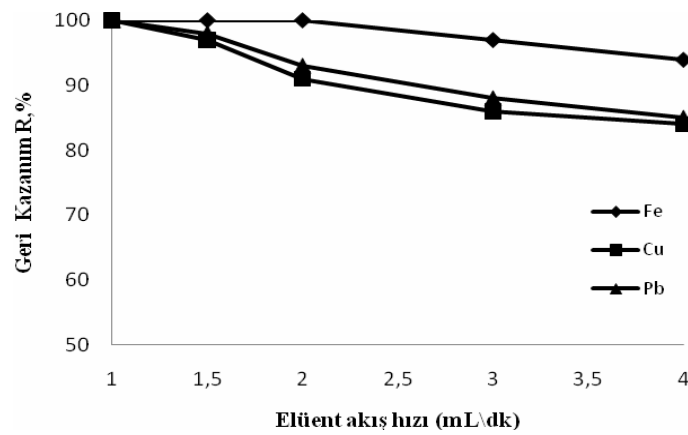
3.2.6. Elüent Akış Hızının Etkisi

Kolonda tutunan bakır(II), demir(III) ve kurşun(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için elüent akış hızının da iyi ayarlanması gerekir. Bu amaçla pH'sı 6,0'ya ayarlanmış olan 25,0 mL hacmindeki model çözeltiler 2,0 mL/dk akış hızı ile karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirildi. Kolonda tutunan analit iyonları 10,0 mL, 2,0 M HNO₃ ile akış hızı dakikada 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 ve 4,0 mL olacak şekilde elüe

edildi. Optimum geri kazanma değeri ise akış hızı 1,5 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.4’da verilmiştir.

Tablo 3.4. Elüent akış hızının geri kazanıma etkisi (N=3)

Elüent akış hızı (mL/dk)	Geri kazanım, (%) R		
	Fe	Pb	Cu
1,0	100 ± 1	100 ± 0	100 ± 1
1,5	100 ± 0	98 ± 1	97 ± 1
2,0	100 ± 1	93 ± 2	91 ± 1
3,0	97 ± 2	88 ± 2	86 ± 2
4,0	94 ± 1	85 ± 1	84 ± 1



Şekil 3.6. Geri kazanım değerlerine elüent akış hızının etkisi (N=3)

3.2.7. Geri Kazanıma Elüent Tipi Etkisi

En uygun elüent tipinin belirlenmesi için farklı derişimlerde HCl ve HNO₃ ile asetonda HCl ve HNO₃ çözeltileri elüent olarak denenmiş sonuçlar Tablo 3 .5’de verilmiştir. Yüksek geri kazanım değerleri elde edilen 2 mol/L HNO₃ çalışmanın devamında elüent

olarak kullanılmıştır. 5,0-10,0 mL arasında 2 mol/L HNO₃ kullanılarak elüent hacminde çalışılmış, 5,0 mL elüent hacminin uygun bir hacim olduğuna karar verilmiştir.

Tablo 3. 5. Elüent türü, derişimi ve hacminin geri kazanıma etkisi (N=3)

Elüent Türü	Elüent Derişimi(mol/L)	Elüent Hacmi(mL)	Geri Kazanım, (%) R		
			Fe	Cu	Pb
Asetonda HCl	1	10	100 ± 1	97 ± 1	78 ± 1
Asetonda HCl	2	10	101 ± 2	98 ± 1	86 ± 1
Asetonda HNO ₃	1	10	100 ± 1	100 ± 2	93 ± 1
Asetonda HNO ₃	2	10	99 ± 1	98 ± 1	97 ± 1
HCl	1	10	97 ± 2	101 ± 2	69 ± 3
HCl	2	10	98 ± 2	103 ± 3	73 ± 1
HNO ₃	1	10	97 ± 3	100 ± 1	94 ± 1
HNO ₃	2	10	99 ± 1	100 ± 1	98 ± 1
HNO ₃	2	5	99 ± 1	99 ± 1	97 ± 2

3.2.8. Geri Kazanıma Matriks İyonlarının Etkisi

Alevli AAS ile tayinlerde ortamda bulunabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metali ve anyon iyonlarının geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilen analitlerin geri kazanım değerlerine etkileri araştırılmış sonuçlar

Tablo 3.6'da verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere tolerans limitleri oldukça iyi düzeydedir, incelenen tüm matriks iyonları için belirtilen konsantrasyonlarda kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Tablo 3. 6. Geri Kazanıma Matriks İyonlarının Etkisi (N=3)

İyon	Derişim (mg/L)	Eklendiğı Madde	Geri Kazanım, (%) R		
			Fe	Cu	Pb
Na ⁺	20000	NaCl	101 ± 1	100 ± 1	101 ± 1
CO ₃ ²⁻	300	Na ₂ CO ₃	100 ± 1	95 ± 1	98 ± 2
Cu ²⁺	15	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	94 ± 1	-	98 ± 1
Cl ⁻	35000	NaCl	101 ± 1	100 ± 1	101 ± 1
SO ₄ ²⁻	500	Na ₂ SO ₄	101 ± 1	94 ± 2	99 ± 1
PO ₄ ³⁻	1000	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	100 ± 1	99 ± 1	102 ± 2
Fe ³⁺	20	FeCl ₃	-	100 ± 1	97 ± 1
Mn ²⁺	50	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	98 ± 2	95 ± 1	95 ± 1
Zn ²⁺	10	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	97 ± 2	96 ± 2	96 ± 1
Cd ²⁺	20	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	95 ± 1	100 ± 1	98 ± 1
Ni ²⁺	20	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	98 ± 2	95 ± 2	99 ± 1
Pb ²⁺	20	Pb(NO ₃) ₂	96 ± 1	100 ± 1	-
Co ²⁺	25	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	94 ± 2	94 ± 2	96 ± 1

3.2.9. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırının (GS) tayini için 10 paralel 100 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 5 mL'ye tamamlandı ve standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi ile (3s/b) hesaplanan gözlenebilme sınırı değeri hesaplandı. Yöntemin gözlenebilme sınırının hesaplanmasında, 20 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alındı. Geliştirilen yöntemde, Fe(III) iyonunun gözlenebilme sınırı 5,9 µg/L, Cu(II) iyonunun gözlenebilme sınırı 6,0 µg/L, Pb(II) iyonunun gözlenebilme sınırı 2,8 µg/L olarak bulunmuştur.

3.2.10. Çeşitli Doğal Su Örneklerinden Fe(III), Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanılması

Geliştirdiğimiz metodun doğruluğunu test etmek için gerçek örneklerle analit ilavesi yapıp, geri kazanabilirliğini test ettik. Gerçek örnek olarak Erciyes Üniversitesi araştırma laboratuvarı çeşme suyu, Kayseri- Erkilet Emmiler köyünden alınan kaynak suyu, Yozgat-Curali Kasabası Karaçay ırmak suyu kullanılmıştır. Örneklerden 100'er mL alınarak üzerine 10, 20, 40 ve 60µg Fe(III), Pb(II) ve Cu(II) eklendi. Yöntem her bir örnek için 5 paralel uygulandı ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS'de ölçüldü. Sonuçlar Tablo 3.7'de verilmektedir.

3.2.11. Gübre ve Çay Örneklerine Ekleme Çalışmaları

Yöntemin doğruluğunu tayin etmek için amonyum nitrat (NH_4NO_3) ve monopotasyumfosfat (MKP) adı altında satılan katı gübre örneklerine analit ilaveleri yapıldı. Gübre örnekleri 1.0 g hassas bir biçimde tartılarak beher içerisine alındı. 10 ml saf su ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C 'de çözülme işlemi tamamlandı. Daha sonra çözelti mavi band süzgeç kağıdında süzülüp, saf su ile 25 mL' ye tamamlanıp uygulamaya hazır hale getirildi.

Çay örneği ise 1.0 g hassas bir biçimde tartılıp behere alındıktan sonra üzerine 10ml HNO_3 eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C 'de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra örnek üzerine 10 ml HNO_3 ve 5ml H_2O_2 ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C ' de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra örnek bir miktar saf su ile alınıp, çözelti mavi band süzgeç kağıdında süzildükten sonra saf su ile 25 mL' ye tamamlanıp uygulamaya hazır hale getirildi. Çözünürleştirme işlemi tamamlandıktan sonra örneklerle 10, 20, 40 ve 60 µg Fe(III), Pb(II) ve Cu(II) iyonları eklendi ve yöntem her bir örnek için 5 paralel uygulandı. Son hacimde bulunan analit derişimleri AAS'de ölçüldü. Sonuçlar Tablo 3.8'da verilmektedir.

Tablo 3.7. Doğal sularda Fe, Pb ve Cu İyonlarının Geri Kazanılması (N=5).

Analit	Eklenen (µg)	Çeşme suyu bulunan (µg)	Geri Kazanım, (%) R	Kaynak suyu bulunan (µg)	Geri Kazanım, (%) R	İrmak suyu bulunan (µg)	Geri Kazanım, (%) R
Fe	0	1.7 ± 0.3	-	3.1 ± 0.1	-	3.5 ± 0.7	-
	10	11.2 ± 1.4	95 ± 1	12.8 ± 2.2	97 ± 2	13.1 ± 0.8	96 ± 2
	20	21.3 ± 0.5	98 ± 2	22.3 ± 0.8	96 ± 2	22.5 ± 1.1	95 ± 2
	40	41.5 ± 0.7	98 ± 1	42.7 ± 0.9	97 ± 1	42.2 ± 0.8	96 ± 2
	60	60.4 ± 0.6	97 ± 2	62.5 ± 0.4	99 ± 1	61.8 ± 0.7	97 ± 1
Cu	0	GSA	-	GSA	-	GSA	-
	10	9.7 ± 0.2	97 ± 2	9.5 ± 0.3	95 ± 2	9.7 ± 0.6	97 ± 1
	20	19.6 ± 0.3	98 ± 1	19.8 ± 0.2	99 ± 1	21.0 ± 1.1	101 ± 2
	40	39.2 ± 0.7	98 ± 1	40.2 ± 0.2	100 ± 1	40.1 ± 0.1	100 ± 1
	60	60.0 ± 0.1	100 ± 1	57.2 ± 0.5	95 ± 2	60.7 ± 0.6	101 ± 1
Pb	0	GSA	-	GSA	-	GSA	-
	10	9.4 ± 0.5	94 ± 1	9.7 ± 0.3	97 ± 1	9.6 ± 0.2	97 ± 3
	20	19.6 ± 0.2	97 ± 1	20.1 ± 0.1	100 ± 1	19.6 ± 0.4	98 ± 1
	40	38.4 ± 0.3	95 ± 1	38.7 ± 0.3	97 ± 1	39.3 ± 0.5	98 ± 1
	60	57.2 ± 0.2	95 ± 1	58.2 ± 0.3	97 ± 2	56.4 ± 0.6	94 ± 1

GSA: Gözlenebilme sınırının altında, $\bar{x}_{ort} \pm s$

Tablo 3. 8. Gübre ve çay örneklerinden Fe(III), Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Geri Kazanılması (örnek miktarı 1g, N=5)

Analit	Eklenen (μg)	NH_4NO_3 gübresi bulunan (μg)	Geri Kazanım, (%)R	MKP gübresi bulunan (μg)	Geri Kazanım, (%)R	Papatya çayı bulunan (μg)	Geri Kazanım, (%)R
Fe	0	33.6 ± 1.2	-	5.6 ± 0.4	-	107 ± 5	-
	10	43.5 ± 0.8	99 ± 2	15.3 ± 0.6	97 ± 2	117 ± 2	100 ± 1
	20	52.6 ± 1.0	95 ± 3	25.5 ± 1.3	99 ± 1	128 ± 2	103 ± 2
	40	73.3 ± 1.3	100 ± 2	44.5 ± 1.0	97 ± 2	147 ± 4	100 ± 1
	60	96.2 ± 1.1	103 ± 2	64.2 ± 1.2	98 ± 2	170 ± 2	105 ± 4
Cu	0	1.3 ± 0.1	-	GSA	-	7.4 ± 0.5	-
	10	11.1 ± 0.2	98 ± 1	9.8 ± 0.1	98 ± 2	16.8 ± 1.2	94 ± 2
	20	21.0 ± 0.0	99 ± 2	19.1 ± 0.3	96 ± 2	26.6 ± 0.8	97 ± 2
	40	39.1 ± 0.0	96 ± 1	38.2 ± 0.2	95 ± 3	46.5 ± 0.6	98 ± 1
	60	60.7 ± 0.1	101 ± 2	57.9 ± 0.5	97 ± 3	64.9 ± 1.3	96 ± 1
Pb	0	GSA	-	GSA	-	GSA	-
	10	9.5 ± 0.4	95 ± 3	9.8 ± 0.1	98 ± 1	9.6 ± 0.2	96 ± 2
	20	19.8 ± 0.6	99 ± 1	19.3 ± 0.8	97 ± 2	19.1 ± 0.6	96 ± 1
	40	39.5 ± 0.3	98 ± 2	38.6 ± 1.2	97 ± 1	40.3 ± 0.5	101 ± 2
	60	57.0 ± 2.3	95 ± 2	56.2 ± 0.7	94 ± 3	58.7 ± 1.2	97 ± 2

GSA: Gözlenebilme sınırının altında, $\bar{x}_{ort} \pm s$

3.2.12. Standart Referans Madde Analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntem standart referans TMDA-70 su ve spinach 1570A gıda standart referans maddeleri kullanılmıştır. Bu amaçla TMDA-70 örneğinin analizi için 25 ml'lik 3 paralel alınarak yöntem uygulandı. Tayinler gerekli seyreltmeler yapılarak gerçekleştirildi. Spinach 1570 A standart referans maddesi için ise, 1.0 g'lık miktar hassas bir biçimde tartıldı ve üzerine 15 ml derişik HNO_3 ilave edildikten sonra beher saat camı ile kapatılarak 100-150°C' de ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Soğutulup tekrar 15 ml

HNO₃ ve 5 ml derişik H₂O₂ karışımı eklenilip yine 100-150°C’ de ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğu yakın buharlaştırıldı. Soğutulduktan sonra karışım mavi band süzgeç kâğıdında süzöldü ve süzöntü saf su ile 25 ml'ye tamamlandı. Sonra geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulandı. Sonuçlar Tablo 3.9’da verilmiştir.

Tablo 3. 9. Standart referans madde analiz sonuçları (N=3)

Analit	TMDA-70 (µg/L)		Spinach 1570 A (µg/g)	
	Sertifika Değeri	Bulunan Değer	Sertifika Değeri	Bulunan Değer
Fe	918	872 ± 45	-	121 ± 10
Cu	995	964 ± 30	12.2	11.9 ± 0.2
Pb	1108	1048 ± 58	-	GSA

GSA: Gözlenebilme sınırının altında, $\bar{x}_{ort} \pm s$

3.2.13. Yöntemin Bazı Gübre ve Çay Örneklerine Uygulanması

Geliştirilen yöntem çeşitli gübre ve çay örneklerinin analit içeriklerinin belirlenmesine uygulanmıştır. Bu amaçla gübre örneklerden 1.0g hassas bir biçimde tartılarak beher içerisine alındı. Üzerine 10ml saf su ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C’de çözölme işleml tamamladı. Daha sonra çözelti mavi band süzgeç kâğıdında süzölüp, 25ml saf suya tamamlanıp uygulamaya hazır hale getirildi.

Kuşburnu çayı ise 1.0 g hassas bir biçimde tartılıp behere alındıktan sonra üzerine 10ml HNO₃ eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C’de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Örnek üzerine 10ml HNO₃ ve 5ml H₂O₂ ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C’de kuruluğa kadar yeniden buharlaştırıldı. Daha sonra saf su ile alınan örnek mavi band süzgeç kâğıdında süzölüp, 25ml saf suya tamamlanıp uygulamaya hazır hale getirildi. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile analiz edildi. Sonuçlar Tablo 3.10’da verilmiştir.

Tablo 3.10. Bazı gübre ve çay örneklerinde analit içerikleri (N=3)

Örnek	Fe (µg/g)	Cu (µg/g)	Pb (µg/g)
NH ₄ NO ₃ Gübre 1	2.1 ± 0.4	GSA	GSA
NH ₄ NO ₃ Gübre 2	21.0 ± 1.0	GSA	GSA
NH ₄ NO ₃ Gübre 3	25.7 ± 1.0	3.3 ± 0.3	GSA
NH ₄ NO ₃ Gübre 4	16.5 ± 1.2	GSA	GSA
MKP gübresi 1	7.4 ± 0.7	GSA	GSA
MKP gübresi 2	2.8 ± 0.6	GSA	GSA
Kuşburnu çayı	132 ± 4	1.7 ± 0.7	GSA

GSA: Gözlenebilme sınırının altında, $\bar{x}_{ort} \pm s$

4. BÖLÜM

TARTIŞMA - SONUÇ VE ÖNERİLER

Yüksek matriks içerisindeki düşük konsantrasyondaki ağır metallerin atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinlerinde bazı problemler vardır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için ayırma-önderiştirme yöntemlerine sıkça başvurulur. İyon değiştirme, birlikte çöktürme, elektroanalitik teknikler, sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi zenginleştirme ve ayırma metotları bu sorunların giderilmesi için kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile sulu çözeltideki Cu (II), Fe (III) ve Pb (II) iyonlarının zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yapılan bu çalışmada katı faz yani adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanılmıştır. Tayinler alevli AAS ile gerçekleştirilmiştir.

Geliştirilen bu zenginleştirme yönteminde incelenen analitik parametreler; ortamın pH'sı, elüent türü ve derişimi, örnek ve elüent akış hızı, örnek hacmi ve yabancı iyon (matriks) etkileridir. Analitin kantitatif olarak tayinleri için analitik kriter olarak % 95 geri kazanma değeri alt sınır olarak kullanıldı. Geri kazanma (% R) değeri yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçü olarak kullanıldı. Geri kazanma değeri; tayin ile bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime oranının yüzdesi olarak ifadesidir.

Yöntem bir kolona yerleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) üzerinde Cu (II), Fe (III) ve Pb (II) metal iyonlarının zenginleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp ve kompleksleştirici olarak pirokatekol viyole kullanılan çalışmada Cu (II), Fe (III) ve Pb (II) iyonlarının optimum geri kazanımı için pH, ligant miktarı, örnek hacmi, elüent tipi, örnek ve elüent akış hızları ile matriks etkisi gibi değişkenler incelenmiştir.

Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında analitin kolonda tutunması ortamın pH'sına bağlı olduğundan, analit iyonlarının kolonda tutunması için pH'sının etkisi incelenmiştir. Bunun için analit metallerini ihtiva model çözeltilerde 2,0-10,0 aralığındaki pH değerleri çalışıldı. Geri kazanma değerlerinin pH ile değişimi Şekil 3.2' de verilmiştir. Her bir pH değeri için üç paralel çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre pH 6,0'dan sonra analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Optimum geri kazanma değeri pH 6,0'da elde edildiği ve bundan sonraki çalışmalarda pH değeri 6,0 olarak belirlenmiştir.

Metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı açısından kullanılan ligant miktarı da oldukça önem arz etmektedir. Farklı miktarlarda pirokatekol viyole çözeltisi (% 0,1, w/v), çok duvarlı karbon nanotüp üzerine metal iyonlarının geri kazanma verimlerinin incelenmesi amacıyla model çözeltilere ekleme yapılmıştır. Şekil 3.3'de de görüldüğü gibi 1,5–2,0 mg aralığında yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Bu değerlere bağlı olarak sonraki deneylerde ligant miktarı 1,5 mg olarak çalışılmıştır.

Örnek akış hızının geri kazanma değerlerine olan etkisini görebilmek amacıyla pH'sı 6,0'ya ayarlanmış 25,0 mL hacmindeki model çözeltiler akış hızı dakikada 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 ve 5,0 mL olacak şekilde vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda tutunan bakır(II), demir(III), kurşun(II) iyonları 10,0 mL 2,0 M HNO₃ ile elüe edildi. 10,0 mL hacime alınan analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Akış hızı 1,0–2,0 mL/dk arasında tüm analitler kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Optimum geri kazanma değeri ise akış hızı 2,0 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.3' de verilmiştir. Kolonda tutunan bakır(II), demir(III) ve kurşun(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için elüent akış hızının da iyi ayarlanması gerekir. Bu amaçla pH'sı 6,0'ya ayarlanmış olan 25,0 mL hacmindeki model çözeltiler 2,0 mL/dk akış hızı ile karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirildi. Kolonda tutunan analit iyonları 10,0 mL, 2,0 M HNO₃ ile akış hızı dakikada 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 ve 4,0 mL olacak şekilde elüe edildi. Optimum geri kazanma değeri ise akış hızı 1,5 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.4' da verilmiştir.

Çalışmada incelenen analit iyonlarının geri kazanma verimlerine elüent türü ve derişiminin etkisi için en uygun elüent tipinin belirlenmesi adına farklı derişimlerde HCl ve HNO₃, asetonda HCl ve HNO₃ çözeltileri elüent olarak denenmiş sonuçlar

Tablo 3.5’de verilmiştir. Yüksek geri kazanım değerleri elde edilen 2 mol/L HNO_3 çalışmanın devamında elüent olarak kullanılmıştır. 2,0-10,0 mL arasında 2 mol/L HNO_3 kullanılarak elüent hacmi de çalışılmış, 5,0 mL nin uygun bir hacim olduğuna karar verilmiştir.

Katı faz ekstraksiyon işleminde örnek hacminin geri kazanıma olan etkisini incelemek amacıyla Şekil 3.4’te görülen değer aralığında örnek hacimleri çalışılmıştır. 50,0-250,0 mL arasında değişen hacimlerde model çözelti ortamından analitin geri kazanma çalışması yapıldı. 100 mL’ nin üzerindeki hacimlerde geri kazanım kantitatif değildir. Çalışılan en yüksek örnek hacmi olan 100 mL’ nin elüent hacmi olan 5 mL’ ye olan oranı ile de zenginleştirme faktörü 20 olarak bulunmuştur.

Geliştirilen yöntem model çözelti ortamından eser düzeydeki analit iyonlarının geri kazanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fakat tayin edilecek olan elementin bulunduğu ortam model çözelti ortamından farklı olarak girişim yapan türler içermektedir. Bu nedenle alevli AAS ile tayinlerde girişim yaptığı düşünülen ve ortamda bulunabilecek doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden olan bazı alkali ve toprak alkali kanyonları ile bazı anyonların ve bazı eser metallerin, geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilen analit iyonlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırıldı. Girişim yaptığı düşünülen bu türler model çözeltilere eklenmiş ve pH’sı 6,0’ye ayarlandıktan sonra kolondan geçirilmiştir. Alevli AAS ile tayinlerde ortamda bulunabilecek alkali, toprak alkali ve geçiş metal iyonlarının, geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilen analitlerin geri kazanma değerlerine etkileri araştırılmış sonuçlar Tablo 3.6’da verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere tolerans limitleri oldukça iyi düzeydedir, incelenen tüm iyonlar için kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 10 paralel 100,0 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 10,0 mL ye tamamlandı ve standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değeri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Geliştirilen yöntemde, Fe (III) iyonunun gözlenebilme sınırı 5,9 $\mu\text{g/L}$, Cu (II) iyonunun gözlenebilme sınırı 6,0 $\mu\text{g/L}$, Pb (II) iyonunun gözlenebilme sınırı 2,8 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur

Gerçek örnek olarak Erciyes Üniversitesi araştırma laboratuvarı çeşme suyu, Kayseri-Erkilet Emmiler köyünden alınan kaynak suyu, Yozgat-Curalı köyünden alınan ırmak suyundan alınan su örnekleri kullanılmıştır. Örneklerden 100'er mL alınarak üzerine 10, 20 ,40 ve 60 μg Fe, Pb ve Cu iyonları eklendi. Yöntem her bir örnek için 6 paralel uygulandı ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS' de ölçüldü. Sonuçlar Tablo 3.7'de verilmektedir.

Yöntemin doğruluğunu tayin etmek adına amonyum nitrat ve monopotasyumfosfat (MKP) adı altında satılan katı gübre örneklerine eklemeler yapıldı. Örneklerden 1g tartılarak beher içerisine alındı. 10 ml saf su ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100^0 C ' de çözülme işlemi tamamlandı. Daha sonra çözelti mavi band süzgeç kağıdından geçirilip, 25ml saf suya tamamlanıp uygulamaya hazır hale getirildi. Üzerine 20, 40 ve 60 μg Fe, Pb ve Cu eklendi ve yöntem her bir örnek için 6 paralel uygulandı. Son hacimde bulunan analit derişimleri AAS' de ölçüldü. Sonuçlar Tablo 3.8'de verilmektedir.

Yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntem TMDA-70 ve Spinach 1570 A standart referans maddelerinin analizine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.9'da verilmiştir.

Bazı gübre ve çay örneklerinde analit iyonlarının derişimlerinin belirlenmesi amacıyla örnekler çözünürleştirildikten sonra geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemi uygulandı. Bu çalışmaya ait sonuçlar Tablo 3.10'da verilmiştir.

Geliştirilen yöntemle eser düzeyde bulunan demir(III),bakır(II) ve kurşun(II) iyonları bulundukları ortamdan daha derişik bir ortama alınarak zenginleştirilmiş, bozucu ortam bileşenlerinden (matriks) de bu sayede kurtararak ayrılmışlardır. Böylece geliştirdiğimiz yöntemin bir ayırma-zenginleştirme yöntemi olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Armağan, F., 2000. Kolonda Katı Faz Özütleme İle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri
2. Narin, İ., 2002. Bazı Eser Metal İyonlarının Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayinleri Öncesi Katı Faz Ekstraksiyonları, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi, Kayseri.
3. Ercan, Ö., 2008. Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
4. Mizuke, A., 1986. Preconcentration Techniques in Inorganic Trace Analysis, Fresenius Z. Anal. Chem., 324, 672-677,
5. Şahan, S., 2006. Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS İle Tayinleri, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 12 s.
6. Soylak, M., Elci, L., Dogan, M., 2001. Solid phase extraction of trace metal ions with amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis. **Journal of Trace and Microprobe Techniques**, **19** (3), 329-344.
7. Vandecasteele, C. and Block, C. B., 1997. Modern Methods for Traca Element Determination, p.1-8, John Wiley and Sons, Chichester.
8. Karatepe A., 2006. Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
9. Tuzen, M., Soylak, M., 2006. Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108. **Journal of Hazardous Materials**, **129** (1-3), 266-273.

10. Lim, S.R., Schoenung, J.M., 2010. Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays. **Journal of Hazardous Materials**, **177** (1-3), 251-259.
11. Ilyas, S., Ruan, C., Bhatti, H.N., Ghauri, M.A., Anwar, M.A., 2010. Column bioleaching of metals from electronic scrap. **Hydrometallurgy**, **101** (3-4), 135-140.
12. Mendil, D., Ünal, Ö.F., Tüzen, M., Soylak, M., 2010. Determination of trace metals in different fish species and sediments from the river Yeşilırmak in Tokat, Turkey. **Food and Chemical Toxicology**, **48** (5), 1383-1392.
13. Divrikli, D., 2001. Seryum Hidroksit Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
14. Aydın, F., 2008. Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri,
15. Soylak M., 1993. Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal İncelenmesi ve Tungsten Tayini İçin Yeni Bir Yaklaşım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
16. Narin İ., 1996. Çeşitli Sulu Ortamda Eser Düzeydeki Lityum, Stronsiyum ve Rubidyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Emisyon Modunda Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
17. Divrikli Ü., 1997. İdrarda İyodun Spektrofotometrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
18. Erdoğan N., 2005. Birlikte Çöktürme İle Eser Düzeydeki Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
19. Sungur Çay R., 2006. Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
20. Nişli, G. ve Ertaş, F.N., 2001. Eser Analizin Önemi ve Yöntem Seçimi. Eser Analiz Yaz Okulu, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, İzmir
21. Kuş, S., 1980. AAS ile P Etmenleri ve Spektral Girişim, Doçentlik Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Adana

22. Tunçeli A., 1998. Altın, Gümüş ve Palladyumun Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
23. Townshend, A., 1998. Trends and developments in on-line preconcentration, 1. Ege Analitik Kimya Günleri, 18-20 Kasım, 1998, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İzmir.
24. Kılınç, E. ve Köseoğlu, F., 1991. Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara.
25. Mincezweski J, Chwastowska J, Dybesynski R. 1982. Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd. New York, Chichester, 125-128
26. Morrison, G.H. (Editor), 1967. Trace Analysis Physical Methods, John Wiley and Sons, New York.
27. Tokaloğlu, Ş., 1997 Sultansazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
28. Aydın, A., 2010 Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi , Erciyes Üniversitesi, Kayseri
29. Zolotov, Y.A., Kuzmın N.M., 1990. Preconcentration of Trace Elements, Elsevier Science Publisher B.V., Netherland.
30. Ünsal, Y.E., 2009 Altının Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
31. Elçi, L., 2000 Zenginleştirme yöntemleri ders notları, Kayseri
32. Sürme Y., 2005 Sulu Ortamda Bulunan Kurşun (II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Niğde.
33. Duran A., 2010. AAS İle Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi Ve Türlendirmesi, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.
34. Fritz JS., 1999. Analytical Solid Phase Extraction , Wiley-VCH , New York, 2-14
35. Stevenson D., 2000 Immuno-affinity solid phase extraction. **Journal of Chromatography B**, **745**, 39-48.
36. Zief, M., 2005 Solid Phase Extraction for Sample Preparation. Phillipsburg, JT Baker.125-128.

37. Saraçoğlu, S., Soylak, M., Elçi, L., 2001. Enrichment and Separation of Trace of Cadmium, Chromium, Lead and Manganese Ions in Urine by using Magnesium Hydroxide Coprecipitation Method, **Trace Elements Electrolytes**, **18**, 129-133.
38. Özdemir N., 1999. Amberlit XAD-8 ile Dolgulu Bir Kolonda inorganik Sb(III) ve Sb(V) İyonlarının Türlemesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri .
39. Duran, A., Soylak, M., Tuncel, S.A., 2008. Poly(vinyl pyridine-poly ethylene glycol methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) beads for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, **155** (1-2), 114-120
40. Pietrangelo A., 2007. Iron chelation beyond transfusion iron overland. **American Journal of Hematology**, **82**, 1142-1146
41. [http:// www.lenntech.com/heavy-metals.htm](http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm)
42. Öktem F., Yavrucuoğlu H., Türedi A., Tunç B., 2005. Çocuklarda Beslenme Alışkanlıklarının Hemotolojik Parametreler Ve Eser Elementler Üzerine Etkisi **Süleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fak. Dergisi**, **12** (1),6-10.
43. Uyanık F., 2000. Bazı İz Elementlerin Organizmadaki Başlıca Fonksiyonları Ve Bağışıklık Üzerine Etkileri **Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi** Kayseri, **9** (2),49-58.
44. Akın I., 2004. İz elementler ve sığır tırnak hastalıkları **Veteriner Cerrahi Dergisi** , **10** (3-4), 54-61.
45. Tokman, N., 2007. Çeşitli Örneklerde Eser Element Analizinde Farklı Çözme Tekniklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
46. Demirel, Ş., 2006. Bazı Gıda Maddelerinde Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Eser Metal Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
47. Dökmeci İ., 2001. Zehirlenmelerde Tanı ve Tedavi, Toksikoloji, Nobel Kitapevleri İstanbul.
48. Çandır, S., 2007. Sulu Ortamdaki Bazı Eser Metal İyonlarının AAS ile Tayinleri Öncesi Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
49. Yang R.T., 2003. Adsorbents Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Inc., USA, 213-222

50. Özdoğan E., 2006. Demir A., Seventekin N., Nanoteknoloji Ve Tekstil Uygulamaları, Ege Üniversitesi, **Tekstil Ve Konfeksiyon**, **3**, 18-22
51. Ago, H., Petritsch, K., Shaffer, M.S.P., Windle, A.H., Friend, R.H., 1999. Composites Of Carbon Nanotubes And Conjugated Polymers For Photovoltaic Devices. **Advanced Materials**, **11** (15), 1281-1285.
52. Bhushan, B., 2004 Springer handbook of nanotechnology. Springer, Newyork
53. Dresselhaus, M.S., 1996. Dresselhaus, G., Eklund, P.C., Science of Fullerenes and Nanotubes. Academic Press, Boston.
54. Li, J., Jia, G., Zhang, Y., 2007. Chemical anisotropies of carbon nanotubes and fullerenes caused by the curvature directivity. **Chemistry - A European Journal**, **13** (22), 6430-6436.
55. Niyogi, S., Hamon, M. A., Hu, H., Zhao, B., Bhomwik, P., Sen, R., Itkis, M.E., Haddon, R.C., 2002. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, **35** (12), 1105-1113.
56. Mutlay, İ., 2007. Sürekli Karbon Nanotüp Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
57. Woolley, A.T., Cheung, C.L., 2000. Hafner, J.H., Lieber, C.M., Structural biology with carbon nanotube AFM probes. **Chemistry & Biology**, **7** (11), 193-204.
58. Yudasaka, M., Rie, K., Ohki, Y., Ota, E., Yoshimura, S., 1997. Behavior of Ni in carbon nanotube nucleation. **Applied Physics Letters**, **70** (14), 1817-1818.
59. Kocabaş, S., 2006. Karbon Nanotüpleri Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak.
60. Kuchibhatla, S.V.N.T., 2007. Karakoti, A.S., Bera, D., Seal, S., One dimensional nanostructured materials. **Progress in Materials Science**, **52** (5), 699-913
61. Ventra, M.D., 2004. Evoy, S., Heflin, J.R., Introduction to Nanoscale Science and Technology, Springer Science + Business Media, Inc., 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA, 322-364.
62. Lin Y., Rao A.M., Sadanadan B., Kenik E.A., Sun, Y.P, 2002. Functionalizing multiple-walled carbon nanotubes with aminopolymers. **The Journal of Physical Chemistry B**, **106** (6), 1294-1298
63. Liang P, Liu Y, Guo L, Zeng J, Lu H., 2004. Multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the preconcentration of trace metal ions and their

- determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **19**, 1489–1492
64. Tarley, C.R.T., Barbosa, A.F., Segatelli, M.G., Figueiredo, E.C., Luccas, P.O., 2006. Highly improved sensitivity of TS-FF-AAS for Cd (II) determination at ng L⁻¹ levels using a simple flow injection microcolumn preconcentration system with multi-wall carbon nanotubes, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **21**, 1305-1313
 65. El-Sheikh, A.H., Sweileh, J.A., Al-Degs, Y.S., 2007. Effect of dimensions of multi-walled carbon nanotubes on its enrichment efficiency of metal ions from environmental waters. **Analytica Chimica Acta**, **604**, 119-126.
 66. Tuzen, M., Saygi, K.O., Usta, C., Soylak, M., 2008a. Pseudomonas aeruginosa immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions. **Bioresource Technology**, **99** (6), 1563-1570.
 67. Tuzen M, Saygi K.O, Soylak M., 2008. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes, **Journal of Hazardous Materials**, **152**, 632–639
 68. Tuzen M, Soylak M., 2007. Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples, **Journal of Hazardous Materials**, **147**, 219-225.
 69. Yalçınkaya, Ö., Kalfa, M. O., 2008. Türker, R.A., Nano Alumina Kaplı Tek Duvarlı Karbon Nanotüp ile Kurşunun Zenginleştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini, IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Fırat Üniversitesi, Elazığ
 70. Özcan S.G., 2010 Karbon Nanotüpler Kullanılarak Metal İyonlarının Katı-Faz Ekstraksiyonu Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
 71. Tadao O., Ken N., Akio S., 1998. Determination of Trace Amount Of Molybdenum (VI) By Graphite – Furnace Atomik Absorption Spectrometry After Adsorption And Elution As A Molybdenum- Procatechol Violet Complex On Activated Carbon, **Analytical Sciences**, **14**, 621-624.

72. Narin İ., Soylak M., Elçi L., Doğan M., 2000. Detemination of Trace Metal İons by AAS İn Natural Water Samples After Preconcentration of Pyrocatechol Violet Complexes on an Activated Carbon Column, **Talanta**, **52**, 1041-1046.
73. Soylak M., Narin İ., Elçi L., Doğan M., 2001. Determination of Copper, Cobalt, Cadmium, Lead, Nickel and Chromium by Atomic Absorption Spectrometry in Bottled Mineral Water from Turkey after Preconcentration/Separation in Activated Carbon. **Asian Journal of Chemistry**, **3** (13), 1097-1100.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Duygu HASERCAN ŞAHİNBAŞ

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 07 Nisan 1983, Kayseri

Medeni Durumu: Evli

Tel: +90 506 580 47 46

Email: duyguhasercan@hotmail.com

Yazışma Adresi: Toki 6. Bölge Demokrasi Mah. C2/14 Melikgazi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2011
Lisans	GÜ Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü	2006
Lise	Sümer Lisesi	2000

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2007-2008	Tüm-Fen Dersanesi	Kimya-Fen Bilgisi Öğretmeni
2006-2007	Analiz Dersanesi	Kimya Öğretmeni

YABANCI DİL

İngilizce