

**BAZI ESER ELEMENTLERİN ALUMİNYUM OKSİT/TEK DUVARLI
KARBON NANOTÜP VE ZİRKONYUM OKSİT/BOR OKSİT NANO
MALZEMELERİ KULLANILARAK KATI FAZ ÖZÜTLEME TEKNİĞİ İLE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ**

Özcan YALÇINKAYA

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2010
ANKARA**

Özcan YALÇINKAYA tarafından hazırlanan BAZI ESER ELEMENTLERİN ALUMİNYUM OKSİT/TEK DUVARLI KARBON NANOTÜP VE ZİRKONYUM OKSİT/BOR OKSİT NANO MALZEMELERİ KULLANILARAK KATI FAZ ÖZÜTLEME TEKNİĞİ İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile KİMYA Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mürvet VOLKAN

(Kimya Anabilim Dalı, ODTÜ)

Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

(Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi)

Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN

(Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi)

Doç. Dr. Adalet TUNÇELİ

(Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi)

Doç. Dr. M. Sayım KARACAN

(Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi)

Tarih: 30/06/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Özcan YALÇINKAYA

**BAZI ESER ELEMENTLERİN ALUMİNYUM OKSİT/TEK DUVARLI
KARBON NANOTÜP VE ZİRKONYUM OKSİT/BOR OKSİT NANO
MALZEMELERİ KULLANILARAK KATI FAZ ÖZÜTLEME TEKNİĞİ İLE
ZENGINLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ
(Doktora Tezi)**

Özcan YALÇINKAYA

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2010

ÖZET

Bu çalışmada, nano B_2O_3/ZrO_2 ve tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT)/ Al_2O_3 , eser elementlerin zenginleştirilmesi için nanosorbent olarak sentezlendi. Nano malzemelerin kristal yapıları x-ışını kırınımı (XRD) tekniği kullanılarak, fiziksel görünümü ve boyutları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirgenlik elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak araştırıldı. TEM görüntülerinden malzemelerin 100 nm'den küçük tanecikler içerdiği belirlendi. Yapıları ve boyutları belirlenen nano malzemelerin eser elementlerin zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla sürekli (kolon) ve kesikli yöntemler kullanıldı. TDKNT/ Al_2O_3 nano malzemesi kullanılarak kurşun, kobalt ve bakırın, B_2O_3/ZrO_2 nano malzemesi kullanılarak kadmiyum, kobalt ve bakırın; pH, numune akış hızı, geri alma çözeltisi tipi ve numune hacmi gibi zenginleştirme koşulları araştırıldı. Adsorbanların belirtilen analitleri tutma kapasiteleri kesikli yöntem uygulanarak belirlenirken en uygun zenginleştirme koşulları kolon tekniği kullanılarak belirlendi. Tayin edilen elementlerin geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi ve adsorbanın tekrar kullanılabilirliğinin etkisi de araştırıldı. Her element için gözlenebilirlik sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve doğrusal çalışma aralığı gibi bazı analitik değişkenler de belirlendi. Yöntemin doğruluğu belgeli referans maddeler

(CRM) ve katkılı örnekler analiz edilerek kontrol edildi. Yöntemin kesinliğinin analitik amaçlar için yeterli olduğu görüldü. Geri kazanma veriminin bağıl standart sapması %10'dan küçüktür. Yöntem, çeşitli su, çay ve kil örneklerine uygulandı. Tayin edilen elementler, çeşitli örneklerde %10'dan düşük bağıl hatalar ile tayin edildi.

Bilim Kodu : 201.1.004

Anahtar Kelimeler : Nano malzeme, zenginleştirme, eser element, adsorpsiyon, katı faz özütleme, atomik absorpsiyon spektrometri

Sayfa Adedi : 138

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Ali Rehber TÜRKER

**DETERMINATION OF SOME TRACE ELEMENTS AFTER
PRECONCENTRATION BY SOLID PHASE EXTRACTION THECNIQUE
USING ALUMINUM OXIDE/SINGLE WALLED CARBON NANOTUBE
AND ZIRCONIUM OXIDE/BORON OXIDE NANO MATERIALS
(Ph.D. Thesis)**

Özcan YALÇINKAYA

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2010**

ABSTRACT

In this study, nano B_2O_3/ZrO_2 and single walled carbon nanotube (SWCNT)/ Al_2O_3 materials were synthesized as nanosorbent for the preconcentration of trace elements. Crystal structures of the synthesized materials were determined by using x-ray diffraction (XRD) patterns, the physical appearance and dimensions of nano materials were investigated by using scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) images. It was found that the materials contained particles of which sized below 100 nm from TEM images. In order to demonstrate the usability of these synthesized materials as an adsorbent for the trace metal adsorption, continues (column) and batch methods were used. The effect of pH, sample flow rate, eluent type and sample volume etc. have been determined on the recovery of lead, copper and cobalt by using SWCNT/ Al_2O_3 , and cadmium, copper and cobalt by using nano B_2O_3/ZrO_2 . While the adsorption capacity of the adsorbents has been determined by applying batch method, optimum enrichment conditions have been determined by applying column technique. The effect of foreign ions and column reusability on the recovery of the analytes has also been investigated. Some analytical parameters such as limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and linear dynamic range of the method

have also been determined. The accuracy of the method has been checked by analyzing certified reference materials (CRM) and spiked samples. The precision of the method has also determined and found that it was sufficient for analytical purposes. Relative standard deviation of the recoveries are lower than 10 %. The developed method has been applied water, tea and clay samples. The analytes have been determined in various samples with a relative error less than 10 %.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Nano material, preconcentration, trace metal, adsorption, solid-phase extraction, flame atomic absorption spectrometry

Page Number : 138

Adviser : Prof. Dr. Ali Rehber TÜRKER

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca benden, değerli vaktini, engin bilgi birikimini ve tecrübelerini esirgemeyen, akademik hayatımın gelişmesinde ve olaylara daha çok boyutlu bakmamda rehberlik eden danışman hocam sayın Prof. Dr. Ali Rehber TÜRKER'e,

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübeleriyle bana ufuk açan tez izleme komitesi üyeleri sayın Prof. Dr. Mürvet VOLKAN'a ve Doç. Dr. Adalet TUNÇELİ'ye,

Yine bilgileri ve tecrübeleriyle beni yalnız bırakmayan sayın Prof. Dr. Orhan ACAR'a,

Tez çalışmama 106T668 nolu projeyle destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a,

Eğitim ve çalışma hayatım boyunca hep yanımda olan ve desteğini esirgemeyen sayın Araş. Gör. Serkan YAVUZ'a, aynı laboratuvarında beraber çalıştığım ve desteğini esirgemeyen sayın Dr. Orhan Murat KALFA'ya ve sayın Hakan ERDOĞAN'a

Her daim yanımda olan, sevgisini, maddi ve manevi desteğini bir an olsun esirgemeyen biricik eşim Selvihan YALÇINKAYA'ya, doğduğum günden bu güne maddi ve manevi desteğini esirgemeyen annem Sultan YALÇINKAYA'ya, babam Erdal YALÇINKAYA'ya ve kardeşlerim Sıla İrem ve Özhan YALÇINKAYA'ya,

Teşekkürü bir borç bilirim

Özcan YALÇINKAYA

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayinleri.....	5
2.1.1. Eser elementler	5
2.1.2. Eser elementlerin zenginleştirilmesi ve ayrılması	6
2.1.3. Katı faz özütleme yöntemi	8
2.2. Eser Elementlerin Adsorpsiyonu ve Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona Etkisi	21
2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Yöntemi.....	24
2.3.1. Temel kurallar	24
2.3.2. Atomik absorpsiyon spektrometreleri.....	26
2.3.3. Işık kaynakları.....	28
2.3.4. Atomlaştırıcılar	31
2.3.5. Monokromatör.....	40

Sayfa

2.3.6. Dedektör	40
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	41
2.4.1. Fiziksel girişimler	41
2.4.2. Kimyasal girişimler	41
2.4.3. İyonlaşma girişimi.....	42
2.4.4. Spektral girişimler	43
2.4.5. Zemin girişimi	44
2.5. AAS Yöntemi ile Nicel Tayin.....	44
2.5.1. Kalibrasyon yöntemi	45
2.5.2. Standart ekleme yöntemi.....	45
2.6. AAS'nin Analitik Performansı ile ilgili Terimler	46
2.6.1. Duyarlık	46
2.6.2. Doğruluk	47
2.6.3. Kesinlik	47
2.6.4. Gözlenebilme sınırı	48
2.6.5. Tayin sınırı	49
2.7. X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi.....	49
2.8. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Yöntemi	53
2.9. Geçirgenlik Elektron Mikroskop (TEM) Yöntemi	55
3. DENEL KISIM	57
3.1. Cihazlar ve Malzemeler	57
3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi.....	57
3.1.2. X ışını kırınım (XRD) cihazı.....	59

	Sayfa
3.1.3. SEM cihazı	59
3.1.4. TEM cihazı	59
3.1.5. Yüzey alanı analizi cihazı	60
3.1.6. pH metre	60
3.1.7. Çalkalamalı su banyosu	60
3.1.8. Cam kolonlar	60
3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Kimyasal Maddeler	60
3.2.1. Tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT)	60
3.2.2. Kadmiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	61
3.2.3. Kurşun stok çözeltisi, 1000 mg/L	61
3.2.4. Kobalt stok çözeltisi, 1000 mg/L	61
3.2.5. Nikel stok çözeltisi, 1000 mg/L	61
3.2.6. Sodyum stok çözeltisi, 5000 mg/L	61
3.2.7. Potasyum stok çözeltisi, 5000 mg/L	62
3.2.8. Mangan stok çözeltisi, 1000 mg/L	62
3.2.9. Magnezyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	62
3.2.10. Çinko stok çözeltisi, 1000 mg/L	62
3.2.11. Kalsiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	62
3.2.12. Bakır stok çözeltisi, 1000 mg/L	62
3.2.13. Amonyak çözeltisi, 0,1 mol/L	62
3.2.14. Hidroklorik asit çözeltisi, 0,5 mol/L	63
3.2.15. Hidroklorik asit çözeltisi, 1,0 mol/L	63
3.2.16. Nitrik asit çözeltisi, 0,5 mol/L	63

Sayfa

3.2.17. Nitrik asit çözeltisi, 1,0 mol/L	63
3.2.18. Hidroflorik asit çözeltisi.....	63
3.2.19. Hidrojen peroksit çözeltisi	63
3.2.20. Sodyumflorür çözeltisi, 0,1 mol/L	64
3.2.21. Zirkonyumoksi klorür	64
3.2.22. Etanol, susuz(Mutlak) etanol (J.T. Baker)	64
3.2.23. Metanol(Carlo Erbaa)	64
3.2.24. Triton X-100, (Acros Organics).....	64
3.2.25. Triton X-114, (Fluka).....	64
3.2.26. Borik asit, %99,5 (m/m)'lik, (Carlo Erba)	64
3.3. Örnek Çözeltilerin Hazırlanması.....	64
3.3.1. Su örneklerinin hazırlanması	64
3.3.2. Çay örneklerinin hazırlanması	64
3.3.3. Kil örneklerinin hazırlanması.....	65
3.3.4. Belgeli referans çay yaprağı (GBW-07605) örneğinin hazırlanması...	65
3.3.5. Belgeli referans kil (Silty clay 7003) örneğinin hazırlanması	66
3.4. Adsorbanların sentezi ve karakterizasyonu.....	66
3.4.1. Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT) üzerinde nano boyutta Al_2O_3 sentezi	66
3.4.2. Nano boyutta B_2O_3/ZrO_2 sentezi.....	67
3.5. Katı Faz Özütleme (SPE) ile Genel Zenginleştirme Yöntemi	67
3.5.1. Kolonun hazırlanması	68
3.5.2. Zenginleştirme ve tayin yöntemi.....	68

Sayfa

3.5.3. Adsorpsiyon kapasitesi ve tayin yöntemi.....	68
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	70
4.1. Tek Duvarlı Karbon Nano Tüp (TDKNT)/Al ₂ O ₃ Malzemesinin Karakterizasyonu.....	70
4.1.1. Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT)/Al ₂ O ₃ malzemesinin XRD analizi	70
4.1.2. Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT)/Al ₂ O ₃ malzemesinin SEM analizi	71
4.1.3. Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT)/Al ₂ O ₃ malzemesinin TEM analizi	75
4.1.4. Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT)/Al ₂ O ₃ malzemesinin yüzey alanı analizi	77
4.2. Nano Boyutta B ₂ O ₃ /ZrO ₂ Kompozit Malzemesinin Karakterizasyonu	77
4.2.1. Nano Boyutta B ₂ O ₃ /ZrO ₂ Kompozit malzemesinin XRD analizi	77
4.2.2. Nano Boyutta B ₂ O ₃ /ZrO ₂ Kompozit malzemesinin SEM analizi	80
4.2.3. Nano Boyutta B ₂ O ₃ /ZrO ₂ Kompozit malzemesinin TEM analizi	82
4.3. Sentezlenen Nano Malzemelerin Eser Element Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması	85
4.3.1. Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT)/Al ₂ O ₃ malzemesinin kurşun, kobalt ve bakır zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği.....	86
4.3.2. Nano Boyutta B ₂ O ₃ /ZrO ₂ Kompozit malzemesinin kadmiyum, bakır ve kobalt zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği	100
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	116
5.1. Genel Değerlendirme	124
5.2. Öneriler	125
KAYNAKLAR	127
ÖZGEÇMİŞ	137

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı alev türlerinin özellikleri	32
Çizelge 3.1. Kadmiyum ve kobalt elementleri için ETAAS deneysel parametreler.....	58
Çizelge 3.2. Kadmiyum, kurşun bakır ve kobalt elementleri için FAAS deneysel parametreler.....	59
Çizelge 4.1. Nano malzemelerin özgül yüzey alanı değerleri.....	77
Çizelge 4.2. Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} ’ın geri kazanma verimine geri alma çözeltisi cinsi, hacmi ve derişiminin etkisi.....	88
Çizelge 4.3. TDKNT/nano Al_2O_3 ’ün Langmuir değerleri	91
Çizelge 4.4. Pb, Co ve Cu’ya farklı elementlerin girişim etkisi	94
Çizelge 4.5. NaF ve EDTA varlığında Fe ve Ni’nin girişim etkileri	95
Çizelge 4.6. Kurşun, bakır ve kobaltın TDKNT/nano Al_2O_3 dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler	98
Çizelge 4.7. Belgeli referans madde (CRM) analizi	99
Çizelge 4.8. Su örneklerinde Pb, Co, Cu tayini	99
Çizelge 4.9. Kuru çayda Pb, Cu ve Co tayini.....	100
Çizelge 4.10. Mihalliççık klinde Pb, Cu ve Co tayini.....	100
Çizelge 4.11. Geri alma çözeltisinin cinsi ve derişiminin Cd(II), Cu(II) ve Co(II)’nin geri kazanma verimine etkisi	102
Çizelge 4.12. Nano B_2O_3/ZrO_2 ’ün Langmuir değerleri	105
Çizelge 4.13. Cd, Co ve Cu’ya farklı elementlerin girişim etkisi	108
Çizelge 4.14. Kadmiyum, bakır ve kobaltın B_2O_3/ZrO_2 dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler	113
Çizelge 4.15. Belgeli referans madde (CRM) analizi	114

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.16. Çeşme suyunda kadmiyum, bakır ve kobalt tayini	114
Çizelge 4.17. Kuru çayda kadmiyum, bakır ve kobalt tayini.....	114
Çizelge 5.1. Kadmiyum, kurşun, bakır ve kobaltın farklı adsorbanlar ile zenginleştirilmesi çalışmalarında elde edilen LOD, adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin karşılaştırılması	121

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterilişi	28
Şekil 2.2. Oyuk katot lambasının şematik gösterilişi	30
Şekil 2.3. Ön karıştırmasız alev başlığının şematik gösterilişi	33
Şekil 2.4. Ön karıştırılmalı alev başlığının şematik görünüşü	34
Şekil 2.5. MX çözeltisinin alevde atomlaşması ve uyarılması.....	35
Şekil 2.6. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü	37
Şekil 2.7. Standart katma eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin (C_x) bulunması için bir grafik örneği	46
Şekil 2.8. Bir X-ışını tüpünün şematik gösterimi.....	50
Şekil 2.9. (a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi	52
Şekil 2.10. Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi	54
Şekil 2.11. Geçirgenlik elektron mikroskopunun şematik yapısı	55
Şekil 4.1. Li ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada elde ettikleri XRD deseni	70
Şekil 4.2. Sentezlenen TDKNT/ Al_2O_3 malzemesinin XRD deseni	71
Şekil 4.3. TDKNT'ün 200 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.....	72
Şekil 4.4. TDKNT'ün 500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü	72
Şekil 4.5. TDKNT/ Al_2O_3 malzemesinin 200 kez büyütülmüş SEM görüntüsü	73
Şekil 4.6. TDKNT/ Al_2O_3 malzemesinin 500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü	73
Şekil 4.7. TDKNT/ Al_2O_3 malzemesinin 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü ...	74

Şekil	Sayfa
Şekil 4.8. TDKNT/ Al_2O_3 malzemesinin 1500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü ...	74
Şekil 4.9. TDKNT/ Al_2O_3 'e ait TEM görüntüsü.....	75
Şekil 4.10. TDKNT/ Al_2O_3 'e ait farklı açıdan TEM görüntüsü.....	76
Şekil 4.11. Nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozit malzemesine ait XRD deseni.....	79
Şekil 4.12. Nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozit malzemesine ait EDS-SEM analizi sonucu.....	80
Şekil 4.13. Nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozit malzemesine ait SEM görüntüsü	81
Şekil 4.14. Nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozit malzemesine ait farklı bir açıdan SEM görüntüsü	82
Şekil 4.15. Nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozit malzemesine ait TEM görüntüsü	83
Şekil 4.16. Nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozit malzemesine ait farklı bir açıdan TEM görüntüsü	84
Şekil 4.17. Nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozit malzemesine ait farklı bir açıdan TEM görüntüsü	85
Şekil 4.18. Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} 'nin geri kazanma veriminin pH ile değişimi.....	87
Şekil 4.19. Akış hızının Pb^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi	89
Şekil 4.20. Örnek hacminin Pb^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi.....	90
Şekil 4.21. TDKNT/nano Al_2O_3 'de Co(II) için doğrusallaştırılmış Langmiur eşitliğinin grafiği	91
Şekil 4.22. TDKNT/nano Al_2O_3 'de Pb(II) için doğrusallaştırılmış Langmiur eşitliğinin grafiği	92
Şekil 4.23. TDKNT/nano Al_2O_3 'de Cu(II) için doğrusallaştırılmış Langmiur eşitliğinin grafiği	92
Şekil 4.24. Cu(II) için Kalibrasyon grafiği	96
Şekil 4.25. Co(II) için Kalibrasyon grafiği	97
Şekil 4.26. Pb(II) için Kalibrasyon grafiği.....	97

Şekil	Sayfa
Şekil 4.27. pH'nın Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} 'ın geri kazanma verimine etkisi	101
Şekil 4.28. Akış hızının Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} 'nın geri kazanma verimine etkisi ...	103
Şekil 4.29. Örnek hacminin Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} 'nın geri kazanma verimine etkisi	104
Şekil 4.30. Nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 'de Cd^{2+} için doğrusallaştırılmış Langmiur eşitliğinin grafiği	106
Şekil 4.31. Nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 'de Cu^{2+} için doğrusallaştırılmış Langmiur eşitliğinin grafiği	106
Şekil 4.32. Nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 'de Co^{2+} için doğrusallaştırılmış Langmiur eşitliğinin grafiği	107
Şekil 4.33. Cd(II) için kalibrasyon grafiği	112
Şekil 4.34. Cu(II) için kalibrasyon grafiği	112
Şekil 4.35. Co(II) için kalibrasyon grafiği	113

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

b	Langmiur sabiti
N	Ölçüm sayısı
Q₀	Adsorpsiyon kapasitesi
C_e	Denge derişimi

Kısaltmalar

Açıklama

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nano Tüp
UV	Ultraviyole
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
CRM	Sertifikalı referans madde
TSA	Tayin sınırının altında
s	Standart sapma
EDS	Enerji Dağılımlı X ışını Spektrometresi
SPE	Katı faz özütleme

1. GİRİŞ

Eser metal iyonlarının canlı organizmalarda oldukça önemli rolleri vardır. Canlı organizmalarda herhangi bir işlevin yerine getirilebilmesi için organizmada eser elementlerin belirli miktarlarda olması gerekir. Elementlerin bu miktarlardan az veya çok olması canlı organizma için zararlıdır. Bu nedenle, su, gıda, doku, çevre gibi örneklerde eser metallerin tayini ve bu tayinler için yöntemlerin geliştirilmesi analitik kimya dalının en yaygın çalışma konularından biridir [Oliveira ve ark., 2000, Chen ve Teo, 2001, Petit de Pena ve ark., 2001, Moreda-Pineiro ve ark., 2002, Nunez ve ark., 1999].

Genellikle alkali metaller dışındaki metal iyonları toprak, su, gıda ve biyolojik örneklerde düşük derişimlerde yani eser miktarda bulunurlar. Eser elementlerin bu örneklerde yüksek doğruluk ve kesinlikle tayini aşağıdaki nedenlerden dolayı oldukça zordur: (1) Derişimlerin doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması, (2) Örneğin fiziksel halinin tayin yöntemine uygun olmaması, (3) Ortamda bulunan diğer element veya bileşiklerin bozucu etkileri olması. Bu nedenle, belirtilen zorlukların giderilmesi ve bilinen yaygın tayin yöntemlerinin kullanım alanlarının genişletilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar başlıca iki başlık altında toplanabilir: (1) Tayin öncesi örnek üzerinde yapılan deneysel işlemler, (2) Deney cihaz ve aletlerinin geliştirilmesi [Welz ve Sperling, 1999, Dos Santos ve ark., 2005].

Alet tekniğinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar hem ileri teknoloji hem de yüksek maliyet gerektiren çalışmalar olup Türkiye’de bu konuda pek fazla çalışma yapılmamaktadır. Tayin öncesi örnek üzerinde yapılan ön işlemler ise daha basit ve daha az maliyet gerektirdiğinden bu konuda daha fazla çalışma yapılmaktadır. Tayin öncesi yapılan ön işlemler, örneğin analize hazırlanması, çözülmesi, girişimlerin azaltılması veya giderilmesi için bileşenlerin birbirinden ayrılması, tayin sınırını düşürmek için eser elementlerin deriştirilmesi ve tayin için uygun ortama alınması gibi işlemleri kapsar.

Eser elementlerin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması işlemine “zenginleştirme” veya “önderiştirme” denir. Eser düzeydeki elementlerin zenginleştirilmesinde sıvı-sıvı özütleme, iyon değiştirme, adsorpsiyon (katı faz özütleme), flotasyonla zenginleştirme, bulutlanma noktası ile özütleme, elektrolitik biriktirme, birlikte çöktürme ve uçurma ile zenginleştirme teknikleri kullanılır. Ayırma ve zenginleştirme, tıp, tarım, gıda, eczacılık, çevre kirliliği, savunma ve birçok sanayi alanında doğru tayinlerin yapılabilmesi için en çok uygulanan analitik ön işlemlerden biridir. Zenginleştirme ve/veya ayırmanın temel amacı, düşük derişimdeki eser metalleri karmaşık örnek ortamlarından ayırmak, bilinen bir ortama almak ve bu arada deriştirerek tayin yöntemi için girişimlerin olmadığı bir ortamda duyarlı olarak tayin etmektir. Eser metalin ana ve yan bileşenlerden ayrılması yanında büyük hacimdeki örnek çözeltisindeki elementler daha küçük hacimlere alınabildiği için tayin elementinin derişimi tayin sınırına getirilmekte ve böylece yöntemin duyarlılığı artırılmakta, gözlenebilme sınırı değerleri (LOD) düşürülebilmektedir. Katı faz özütleme (SPE) tekniği özellikle kolon sistemine uygulandığında oldukça basit ve hızlı olabilmektedir. SPE sisteminin prensibi, adsorbanın metali yeteri kadar ve hızlı bir denge ile tutması, geri alma çözeltisinin (eluent) de tutunan metali kolaylıkla ve hızlıca geri alabilmesidir. Bunun için adsorbanın adsorplayıcı bileşenlerinin kimyasal yapısı ve adsorpsiyon kapasitesi önem kazanmaktadır. Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi onun kimyasal olduğu kadar fiziksel yapısına da bağlıdır. Kimyasal yapıyı değiştirmek ve adsorpsiyonu artırmak için adsorbanlara şelat oluşturuvcu ligantlar takılmakta veya adsorbanın sentezi sırasında adsorbana adsorplayıcı uçların eklenmektedir. Fiziksel olarak da adsorbanın yüzey alanını genişletmek için gözenekli yapılar oluşturulmakta ve adsorbanın tane büyüklüğü değiştirilmektedir. Son yıllarda nano teknolojinin gelişmesiyle, hazırlanan nano malzemelerin bir kısmı adsorban olarak kullanılmaya başlanmış ve normal boyuttaki adsorbanlara göre bazı üstünlükleri literatürde gösterilmiştir [Kalfa, 2009, Lemos ve ark., 2008, Zhang ve ark., 2008, Cui ve ark., 2006, Wang, 2000, Kim ve ark., 2004, Huang ve Chen, 2008, Abu-Daibes ve Pinto, 2005, Zhang ve ark., 2008, Wu ve ark., 2007]. Nano malzemelerin yüzey alanlarının geniş olması, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yüksek kimyasal aktiviteye sahip olmalarını sağlamaktadır [Türker, 2007, Lemos ve ark., 2005, Zhang ve ark., 2008,

Lemos ve ark. 2008]. Nano malzemeler bu özelliklerinden dolayı organik maddelerin ve eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılmaya başlanmıştır [Zhou ve ark., 2007, Salam ve Burk, 2008, Cui ve ark., 2006; Wang, 2000].

Son yıllarda zenginleştirme çalışmalarda karbon nano tüplere sıkça rastlanmaktadır [Stafiej ve Pyrzynska, 2008, Tüzen ve ark., 2008, Ding ve ark., 2006]. Karbon nano tüpler grafit yapraklarının oyuk silindirik şeklinde olan şeklidir. Bu tüpler çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) ve tek duvarlı karbon nano tüpler (TDKNT) olarak sınıflandırılmaktadır [Lijima, 1991]. Karbon nanotüpler yüksek hidrofobik yüzeylerinden dolayı yüksek absorpsiyon özelliklerine sahiptir. Bundan dolayı eser element analizlerinde adsorban olarak kullanılmaktadır [Tüzen ve ark., 2008, Afzalı ve Mostafavi, 2008, Tüzen ve Soylak, 2007].

Son yıllarda, nano metal oksit malzemeler, klasik malzemelerle (normal boyuttaki titanyum dioksit, alümina vb.) karşılaştırıldığında, daha gelişmiş kimyasal aktiviteleri ve gözenek boyutları nedeniyle metallerin zenginleştirilmesi ve/veya ayrılması amacıyla adsorban olarak kullanılmaktadır [Türker, 2007, Lemos ve ark., 2005, Zhang ve ark., 2008, Suleiman ve ark., 2007, Cui ve ark., 2006; Wang, 2000].

Karbon nano tüpler ve nano metal oksit malzemeler ayrı ayrı kullanılabildiği gibi, bunların karışımları ve bunların kompozitleri de nano sorbent olarak kullanılmaktadır [Kalfa ve ark., 2009, Amas ve ark., 2007, Li ve ark. 2009]. Bu şekilde hem karbon nano tüpün özelliklerini hem de nano metal oksitin özelliklerini gösteren nano sorbentler elde ediliyor. Bu şekilde hem karbon nano tüp kolonlara daha iyi doldurulmakta hem de nano metal oksitlerin kolonlardan aşağıya akması sağlanmaktadır.

Bu tez kapsamında, farklı nano malzemeler sentezlenerek, eser elementler için seçiciliği ve absorpsiyon kapasitesi yüksek adsorbanların elde edilmesi amaçlanmıştır. Böylece, çeşitli örnek ortamlarında tayin elementine girişim yapabilecek türlerin etkisinin kaldırılması ve/veya tayin elementinin zenginleştirilmesi hedeflenmiştir. Hazırlanan adsorbanların yukarıdaki amaç

doğrultusunda en uygun adsorplama şartları belirlendikten sonra gerçek örneklerde eser metallerin tayininin yapılması ve sonuçların standart yöntemlerle elde edilen sonuçlarla uyumlu olup olmadığının karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında, literatürde yer almayan yeni nano maddeler (nano boyutta B_2O_3/ZrO_2 ve TDKNT/nano Al_2O_3) sentezlenmiştir. Nano malzeme karışımlarında kullanılan karbon nano tüpler ise piyasadan temin edilmiştir. Zenginleştirme yöntemi olarak kolon ve ya kesikli yöntemler uygulanmıştır. Bu doğrultuda, zenginleştirme sürecinde kolon yöntemi için pH, örnek çözelti akış hızı, örnek çözeltisi hacmi, geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi gibi faktörlerin etkisi incelenerek eser metallerin sentezlenen adsorbanlar üzerinde en uygun tutunma koşulları belirlenmiş ve belirlenen bu en uygun koşullarda çeşitli gerçek örneklerde eser metal zenginleştirilmesi ve ardından tayinleri yapılmıştır. Tayinin doğruluğu, kesinliği, standart referans maddeler kullanılarak ve bilinen istatistik yöntemler uygulanarak gösterilmiştir. Tayinler alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ve elektrotermal atomlaştırıcılı atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS) kullanılarak yapılmıştır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarla, üzerinde birçok kez çalışılmış bir konu olan eser element zenginleştirilmesi, günümüzün yaygın çalışma alanlarından olan nano bilim ile birleştirilmiş ve eser element zenginleştirilmesine yeni bir boyut kazandırılmıştır. Bu tez çalışmasının Türkiye’de yeni gelişmekte olan nano bilim ve nano teknolojinin, analitik kimya alanında da kullanılabilirliğinin sağlanması için örnek teşkil edecek bir çalışma olduğu söylenebilir. Bu tez çalışması ile ayrıca, Türkiye’deki nano bilim çalışmalarına katkı sağlandığı ve yeni çalışmalara zemin oluşturulduğu düşünülebilir. Çünkü, sentezlenen nano malzemelerin güneş pilleri gibi başka alanlarda da kullanılabilme olasılığı söz konusudur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Tayini

2.1.1 Eser elementler

Bir sistemde, diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere “*eser element*” denir. Atomik absorpsiyon spektrometrisi, plazma emisyon spektrometrisi, nötron aktivasyon analizi, polarografi, voltametri, gaz kromatografi ve kütle spektrometrisi gibi tayin sınırları çok düşük olan analitik yöntemlerin gelişmesinden önce eser element tanımı oldukça belirsizdi. Eser olarak kabul edilen derişimler, genellikle tayin edilemediği için, sadece elementin varlığı tespit edilebiliyordu.

Günümüzde “Eser derişim” olarak % 10^{-2} – 10^{-6} (100-0,01 µg/g) derişim aralığı, ultra eser olarak da % 10^{-6} (10 ng/g)’ın altındaki derişimler kabul edilmektedir.

Son yıllarda ng/g ve pg/g mertebesinde elementler uygun analitik yöntemler ile yüksek doğruluk ve güvenilirlikte tayin edilebilmektedir. Ancak, birçok ortamda bu derişimdeki elementlerin tayini oldukça zor olmaktadır. Aynı derişimde bulunan bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmaya neden olan etkiye “ortam etkisi” denir. Bu durum, tayinin duyarlılığına ve doğruluğuna etki eder. Hatta bazı hallerde tayin bile yapılamaz. Girişimlerin olmadığı ortamlar, eser element tayini için uygun ortamlardır. Eser element tayinlerinde kullanılan aletli analiz yöntemleri, bağıl yöntemler olduğundan girişim etkilerinin giderilmesi için standartlar ile örneklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin mümkün olduğu kadar birbirine benzetilmesi gerekmektedir. Bunun için, tayin basamağında kullanılacak standartların hazırlanması eser element tayinlerinde karşılaşılan önemli problemlerden birisidir. Örnek ortamına benzer ortamlarda standart hazırlanabilmesi için, tayin elementini bilinen bir ortama alınması söz konusu problemin çözümünü kolaylaştırır. Ayırma ile bir taraftan ortam etkileri azaltılırken, diğer taraftan tayin elementinin daha küçük hacme alınmasıyla elementin derişimi de artırılmaktadır.

2.1.2 Eser elementlerin zenginleştirilmesi ve ayrılması

Karmaşık ortamlarda bulunan eser elementlerin doğrudan tayini, düşük derişim ve girişim etkileri sebebi ile çoğu zaman mümkün değildir. Bu nedenle, eser element tayini yapılmadan önce bir ayırma-zenginleştirme basamağının uygulanması zorunlu hale gelir. Eser elementin içinde bulunduğu ortamın tayin tekniğine uygun olmaması, yani ortamın bozucu etki göstermesi ve bu ortamda eser element derişiminin yöntemin tayin sınırının altında olması halinde zenginleştirme işlemi kaçınılmazdır. Zenginleştirme işlemleri ile tayin edilecek madde hem tayin tekniğine uygun olan ortama alınır hem de daha küçük hacim içerisinde toplanarak deriştirilir.

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır.

Eser element tayinlerinde eser bileşenler katı veya çözünmüş örneklerden ayrılırken, ana bileşen çözeltide kalır. Eser elementlerin birbirleri üzerine girişimleri (spektral girişim gibi) varsa, eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılmaları da gerekebilir.

Eser element tayinlerinde kullanılan ayırma-zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında sağlanan iyileştirmeler şunlardır;

1. Eser element derişimi artırılarak yöntemin duyarlılığı artırılır.
2. Eser elementler bilinen ve uygun bir ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.
3. Büyük örnek hacimleri ile çalışılabildiği için örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
4. Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
5. Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.

Genellikle bir zenginleştirme tekniğinin kullanılabilirliği üç ölçütte belirlenir:

1. Zenginleştirme faktörü (P)
2. Geri kazanma verimi (R)

$$R = \frac{W_f}{W_0} \times 100$$

$$P = \frac{C_f}{C_0} = \frac{W_f}{W_0} \times \frac{M_0}{M_f}$$

Burada;

W_0 : Zenginleştirilme yapılmadan önce ilgilenilen türün örnek içindeki miktarı, g,

W_f : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün miktarı, g,

M_0 : İlgiilenilen türün içinde bulunduğu örneğin başlangıç kütlesi, g,

M_f : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün içinde bulunduğu örneğin kütlesi, g,

C_0 : Zenginleştirme yapılmadan önce ilgilenilen türün örnek içindeki derişimi, mol/L,

C_f : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün son ortam içindeki derişimi, mol/L dir.

Zenginleştirme basamağının esas amacı, gözlenebilme sınırını düşürmek, girişimlerden kurtulmak ve tayin edilecek türün derişimini artırmaktır. Derişimin artırılması basamağında zenginleştirme faktörü devreye girer. Zenginleştirme faktörü, tayin edilecek türün orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hâle getirildiğinin ölçüsüdür. Bazı durumlarda bu amaçlar birbirleri ile çelişebilirler. Örneğin, çöktürme ile zenginleştirme yönteminde çöktürücü reaktifin fazlası kullanılır. Çöktürücü reaktifin fazlası geri kazanılan türün miktarını artırırken, tanık sinyalinin büyümesinden dolayı gözlenebilme sınırının artmasına neden olabilir. Çöktürme ile zenginleştirme yöntemlerinde bu iki faktör arasında en uygun koşulun belirlenmesi gereklidir. En uygun koşulların belirlenmesi, zenginleştirme yönteminin ve tayin yönteminin tipine bağlıdır [Alfassi ve Wai, 1992].

İdeal bir ayırmada geri kazanma verimi, % 100 olmalıdır. Fakat uygulamada % 99'dan daha iyi geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerde çalışıldığında, % 90 veya % 95'lik geri kazanma verimleri analitik amaçlar için yeterli kabul edilmektedir [Mizuike, 1983].

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden yaygın olarak kullanılanlar aşağıda sıralanmıştır. Bu çalışmada katı faz özütleme tekniği kullanıldığından sadece bu teknik hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir.

1. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi
2. Elektroliz ile biriktirme yöntemi
3. Uçuculaştırma yöntemi
4. İyon değiştirme yöntemi
5. Birlikte çöktürme yöntemi
6. Flotasyon yöntemi
7. Katı faz özütleme yöntemi

2.1.3 Katı faz özütleme yöntemi

Katı faz özütleme yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan tayin edilecek türün katı bir faz üzerinde toplanmasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem ile tayin edilecek element hem kendi ortamından uzaklaştırılabilir hem de zenginleştirilebilir. Zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme yöntemi, basit, hızlı ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en etkili zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Son yıllarda sıvı-sıvı özütlemesi yerine katı faz özütlemesi eser elementlerin zenginleştirilmesinde daha fazla tercih edilmektedir. Bu yöntemin sıvı-sıvı özütlemesine göre birçok üstünlükleri vardır. Bu üstünlükler şunlardır:

- Katı faz özütlemesi kolonda yapıldığında, analizi yapılacak örnek çözeltisi katı faz özütleme kolonu içinden hızlıca geçebilir. Tutunan türler bir organik çözücü veya bir başka uygun geri alma çözeltisinin küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınır. Bunun aksine, basit sıvı-sıvı özütleme yöntemi, özütleme sıvısının eklenmesi,

çalkalanması, emülsiyonun ayrılmasının beklenmesi ve iki sıvı fazın dikkatlice ayrılması gibi elle yapılan önemli işlem basamakları içerir.

- Katı faz özütleme yönteminde geri alma çözeltisi olarak inorganik (çoğunlukla) ve organik çözücüler kullanılır. Geri alma çözeltisi olarak kullanılan çözelti miktarı genellikle 10 mL'yi aşmaz. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin büyük miktarlarının kullanılması önemli çevresel sorunlar doğurur. Ayrıca, organik çözücüler nispeten büyük hacimlerde kullanıldığı zaman, tayin edilecek türün kirlenme riski artar.
- Katı faz özütleme yönteminin diğer bir üstünlüğü katı fazın tekrar tekrar kullanılabilmesidir. Halbuki sıvı-sıvı özütlemesinde sıvı faz her defasında yenilenmelidir.
- Katı faz özütleme yöntemi yüksek zenginleştirme faktörüne sahiptir.
- Katı faz özütleme işlemleri, akışa enjeksiyon tekniği ile kolaylıkla birleştirilebilmektedir. Bu nedenle zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır.

Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı fazın karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu anlamda katı faz özütleme yöntemi genelde iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır. Zenginleştirme ve ayırma işlemlerinde katyon ve anyon değiştirici reçineler kullanıldığı gibi şelat yapıcı iyon değiştiriciler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex-100, C-18, oktadesil bağlı silika-jel, selülozik iyon değiştiriciler sayılabilir [Kendüzler, 2003, Janoš ve ark., 1992, Pozebon ve ark., 1998].

Kolon işlemlerinde yukarıda değinilen iyon değiştiricilerin kısıtlayıcı özellikleri sebebi ile polar olmayan veya orta polariteli adsorbanlar tercih edilir. Özellikle geniş

yüzey alanlı adsorbanlarla yüksek kapasiteye ulaşılabilirdi gibi hızlı tutunma dengesine ulaşılır. Seçimlilik farklı komplekslerin kullanımı, pH kontrollü ve maskeleye ile sağlanır. Böylece tayin edilecek türler, istenmeyen türlerden ayrılabilir. Katı-sıvı özütlemesinde katı faz olarak C-18 [Karamfilov ve ark., 1996, Threeprom ve ark., 2007], aktif karbon, selüloz ve polimerik esaslı adsorbanlar kullanılmıştır. Son yıllarda ise nano boyuttaki malzemeler, örneğin karbon nano tüpler ve özellikle de nano boyutta metal oksitler tercih edilmektedir.

Zenginleştirme ve ayırma işlemlerinde katı faz özütleme yöntemi genelde üç farklı şekilde uygulanır. Bunlar, kolon tekniği, çalkalama (kesikli sistem) tekniği ve yarı geçirgen süzgeç ile süzme tekniğidir.

Katı faz özütleme yöntemi, yukarıda bahsedilen üç teknikten hangisi kullanılırsa kullanılsın, dört temel işlem basamağını içerir [Poole ve Poole, 1997]. Katı faz ile örnek temas ettirilmeden önce, katı faz pH, iyonik şiddet, polarite gibi özellikler yönünden örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin (tanık çözelti) temas ettirilmesi ile şartlandırılır. Bu basamağın eksik veya yetersiz uygulanması genellikle tayin edilecek türün zayıf alıkonması ile sonuçlanır. Daha sonra tayin edilecek türü içeren örnek çözeltisinin temas ettirilmesi ile analitin katı faz üzerinde adsorplanması sağlanır. Üçüncü basamak olarak diğer bileşenlerin adsorbandan veya katı fazdan uzaklaştırılması için katı faz uygun bir çözücü ile muamele edilir. Bu basamak için çözücünün seçimi önemlidir. Çözücü tayin edilecek türü etkilemeksizin diğer bileşenleri önemli ölçüde sökebilmelidir. Son basamakta tayin edilecek türler, bunları katı fazdan sökmek için küçük hacimde bir çözelti veya bir saf çözücü ile muamele edilir.

Kolon tekniği (Sürekli sistem)

Katı faz özütleme yönteminde en yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. Eser element zenginleştirmelerinde genellikle 100–500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Bazı katı faz özütleme tekniklerinde kullanılan kolonlar camdan yapılmış musluklu bir boru olup, musluğun üstünde katı faz tutucusu gözenekli disk veya cam pamuğu

desteği bulunur. Bu destek üzerine sabit faz olarak katı madde yerleştirilir. Genellikle sabit faz olarak kullanılacak bu katının üzerine de cam pamuğu desteği konulur. Sabit fazın kolonda iyice yerleşmesi hareketli sıvı fazın kolondan geçmesi ile sağlanır. Kolon tanık çözeltili ile şartlandırıldıktan sonra hazırlanan örnek çözeltisi kolondan belirli akış hızı ile geçirilir. Kolonda tutunan tayin elementlerini geri kazanmak için kolona küçük bir hacimde (5-10 mL) çözücü (geri alma çözeltisi) ilave edilir ve bir ölçülü balonda toplanır. Kolondan geri kazanılan tayin elementleri uygun bir analiz yöntemi ile tayin edilir. Böylelikle 1000 kata varan zenginleştirmeler yapılabilir.

Çalkalama tekniği (kesikli sistem)

Tayin edilecek elementin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi (adsorban) katılarak belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik olarak yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, süzme veya dekantasyon ile çözeltiden ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri kazanıldıktan sonra tayin edilir. Katı fazdaki eser elementler, geri kazanılmadan doğrudan da tayin edilebilir. Bu tür tayinlerde adsorbanın uygun bir çözücü ile çözelti haline dönüştürölmesi gereklidir.

Yarı geçirgen süzgeç (membran) ile süzme tekniği

Yarı geçirgen süzgeç ile süzme tekniğinde örnek çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir yarı geçirgen süzgeçten süzölür. Süzgeçte tutunan elementler uygun bir geri alma çözeltisi ile geri alınır ve tayin edilir. Bu teknik, büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlere uygulanır.

Katı faz özütleme ile ilgili yapılan çalışmalar

Katı faz özütleme, eser element zenginleştirmesinde en fazla kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde çok farklı maddeler katı faz olarak kullanılmaktadır. Polimerik reçineler, farklı şekillerde modifiye edilmiş (mikroorganizma veya

kompleksleştiriciler ile) polimerik reçineler, çeşitli biyokütleler ve son yıllarda popüler olan nano boyutta malzemeler (karbon nano tüpler, modifiye edilmiş karbon nano tüpler, nano boyutta metal oksitler) eser element zenginleştirilmesinde katı faz olarak kullanılmaktadır.

Duran ve ark., XAD-2000 kullanarak Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Cd(II)'yi çevre örneklerinden ayırarak zenginleştirmişler ve FAAS ile tayin etmişlerdir. Bu çalışmada geri kazanma verimi elementler için sırasıyla %95, %97, %96 ve % 98; zenginleştirme faktörü 100; gözlenebilme sınırı sırasıyla 0,21 µg/L, 0,23 µg/L, 0,14 µg/L ve 0,07 µg/L ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 6,1 mg/g, 6,4 mg/g, 6,2 mg/g ve 6,3 mg/g'dır [Duran ve ark., 2009]. Yine Duran ve ark.'nın yaptığı bir çalışmada; çevresel örneklerdeki Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'un FAAS ile tayini için XAD-2010 katı faz özütleyicisi olarak kullanılmıştır. Analiz edilecek elementler sodyum dietilditiyokarbamat ile kompleksleştirildikten sonra adsorbana tutturulmuş ve asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ ile geri alınmış ve FAAS ile tayin edilmiştir. Bu çalışmada geri kazanma veri elementler için sırasıyla %101, %99, %98, %100, %97 ve %97; zenginleştirme faktörü 100; gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,10 µg/L, 0,18 µg/L, 0,15 µg/L, 0,12 µg/L, 0,08 µg/L ve 0,26 µg/L; adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 5,9 mg/g, 6,0 mg/g, 6,1 mg/g, 6,3 mg/g, 6,0 mg/g ve 5,7 mg/g'dır [Duran ve ark., 2009]

Madrakian ve ark., silika jeli 2,4,6-trimorfolin-1,3,5-triazin ile modifiye ettikten sonra Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Zn(II)'nin zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için katı faz özütleyicisi olarak kullanmışlardır. Geri alma çözcüsü olarak 2 mL 1 M HCl kullanmışlardır. Yöntemin geri kazanma verimi tüm elementler için %99, zenginleştirme faktörü Ni ve Co için 100, Cd ve Zn için 50, gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,23 µg/L, 0,20 µg/L, 0,29 µg/L ve 0,34 µg/L; adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 670 µg/g, 833 µg/g, 590 µg/g ve 526 µg/g'dır [Madrakian ve ark., 2008].

Soylak ve ark., Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin çevresel örneklerdeki analizi FAAS ile yapmak için Diaion SP-850'yi katı faz özütleyicici

olarak kullanmışlardır. Analit iyonlar alfaoksimle kompleks hale getirildikten sonra kolonda tutunmakta ve 1 M HNO₃ ile geri alındıktan sonra FAAS ile tayin edilmektedir. Tüm elementler için geri kazanma verimi %95'ten büyüktür. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü 50; gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,65 µg/L, 0,42 µg/L, 0,28 µg/L, 0,73 µg/L, 0,30 µg/L, 0,47 µg/L ve 0,50 µg/L; adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 0,08 mmol/g, 0,11 mmol/g, 0,10 mmol/g, 0,07 mmol/g, 0,09 mmol/g, 0,06 mmol/g ve 0,02 mmol/g'dır [Soylak ve Tüzen, 2006].

Mikula ve Puzio, katı faz olarak aktifleştirilmiş karbonu kullanarak Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II)'yi zenginleştirmiş, ICP-OES ile tayini için yöntem geliştirmiştir. Bu çalışmada, geri kazanma verimi elementler için sırasıyla %100,8, %97,2, %99,6, %94,6 ve %100,0; zenginleştirme faktörü her element için 50; gözlenebilme sınırı elementler için sırasıyla 5,8 µg/L, 6,7 µg/L, 24,6 µg/L, 10,8 µg/L ve 70,8 µg/L'dir [Mikula ve Puzio, 2007].

Cui ve ark., silika jeli p-diaminobenzaldehit ile modifiye ettikten sonra Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II)'nin seçici olarak zenginleştirilmesi ve bu elementleri ICP-OES ile tayinleri için yöntem geliştirmiştir. Bu çalışmada, geri kazanma verimleri tüm elementler için %95'ten fazladır, zenginleştirme faktörü 125, gözlenebilme sınırları elementler için sırasıyla 1,10 µg/L, 0,69 µg/L, 0,99 µg/L, 1,10 µg/L ve 6,60 µg/L'dir [Cui ve ark., 2007].

Burham, Pb(II) ve Cd(II)'nin zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için geliştirmiş olduğu yöntemde 2-aminostiltiliyofenol ile modifiye edilmiş poliüretan köpüğü katı faz olarak kullanmıştır. Bu çalışmada, geri kazanma verimi Pb için %96, Cd için %96,5; zenginleştirme faktörü Pb için 167, Cd için 250; gözlenebilme sınırları Pb için 0,066 µg/L, Cd için 0,048 µg/L; adsorpsiyon kapasitesi Pb için 10,75 mg/g, Cd için 10 mg/g'dır [Burham, 2009].

Yang ve ark., MCI GEL CHP 20Y'yi katı faz olarak kullanmış ve Ni(II), Ag(I), Co(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) zenginleştirirerek ETAAS ile tayin etmiştir.

Geliştirilen yöntemde elementleri geri kazanma verimlere %95'den fazla; zenginleştirme faktörü 300, gözlenebilme sınırları 0,85-1,4 ng/L arasındadır [Yang ve ark., 2009].

Chen ve ark., çevresel örneklerdeki V, Cu, Pb, Cd ve Hg nin on-line yöntemle zenginleştirilmesi ve ICP-OES ile tayini için geliştirdiği yöntemde kitosan modifiyeli mezoporus silikayı katı faz olarak kullanmıştır. Geliştirilen yöntemde geri kazanma verimi, tüm elementler için %90'dan fazla, zenginleştirme faktörü 20; gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,33 µg/L, 0,30 µg/L, 0,96 µg/L, 0,05 µg/L ve 0,93 µg/L; adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 16, 3 mg/g, 21,7 mg/g, 22,9 mg/g, 12,2 mg/g ve 13,5 mg/g'dır [Chen ve ark., 2009].

Gama ve ark., poliüretan köpük ve 2-(6'-metil-2'benzotiazol)kromotropik asit'i kolona karıştırarak koymuş ve bu maddeyi on-line sistemde Cd ve Pb'nin zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için katı faz özütleyicisi olarak kullanmıştır. Geliştirilen yöntemde, geri kazanma verimi her iki element için %95'ten fazla; zenginleştirme faktörü Cd için 22, Pb için 37; gözlenebilme sınırları Cd için 2,04 µg/L, Pb için 0,81 µg/L'dir [Gama ve ark., 2006].

Narin ve ark., Cu(II), Mn(II), Co(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Cr(III)'ün zenginleştirilmesi ve tayini için bu elementlerin prokatekolviole komplekslerini aktif karbonda tutturmuş ve 1 M HNO₃ ile geri almış ve FAAS ile tayin etmiştir. Geliştirilen yöntemde geri kazanma verimi %95'ten fazla, tayin sınırları 70 ng/L'den düşük; zenginleştirme faktörü 100'dür [Narin ve ark., 2000].

Ngeontae ve ark., Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II)'un zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için geliştirilen yöntemde aminotiyoamidoantrokinon ile modifiye edilmiş silika jel adsorban olarak kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem için, geri kazanma verimleri %95'ten fazla, zenginleştirme faktörü Cu(II) için 20, Cd(II) için 10, Pb(II), Ni(II) ve Co(II) için 5; gözlenebilme sınırı sırasıyla 22,5 µg/L, 1,0 µg/L, 2,9 µg/L, 0,95 µg/L ve 1,1 µg/L'dir [Ngeontae ve ark., 2007].

Lemos ve Baliza, XAD-2 yi 2-aminotiyofenol ile modifiye ederek on-line sistemde Cu(II) ve Cd(II)'nin zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için geliştirilen yöntemde katı faz olark kullanmıştır. Geliştirilen yöntemde, zenginleştirme faktörü Cu(II) için 35, Cd(II) için 74, gözlenebilme sınırı Cu(II) için 0,54 µg/L, Cd(II) için 0,14 µg/L'dir [Lemos ve Baliza, 2005].

Sharma ve Pant, Amberlite XAD-16'yı gallik asit ile modifiye ederek şelatlaştırıcı adsorban elde etmişlerdir. Hazırlanan adsorban Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'nin zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayininde kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemde, geri kazanma verimleri tüm elementler için %95'ten fazla, zenginleştirme faktörleri sırasıyla 300, 200, 400, 285,7, 300 ve 400, adsorpsiyon kapasitesi elementler için sırasıyla 216 µmol/g, 180 µmol/g, 403 µmol/g, 281 µmol/g, 250 µmol/g ve 344 µmol/g'dır [Sharma ve Pant, 2009].

Kartal ve ark., Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II)'nin o-aminofenol ile modifiye edilmiş XAD-1180 ile zenginleştirildikten sonra FAAS ile tayini için yöntem geliştirmiştir. Geliştirilen yöntemde, geri kazanma verimi çalışılan iyonlar için %92-106 arasında, zenginleştirme faktörü 12,5; gözlenebilme sınırı 0,9-4,3 µg/L arasındadır [Kartal ve ark., 2007].

Tunçeli ve Türker, katı faz olarak Amberlite XAD-16 kullanarak gümüş elementini zenginleştirmiş, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini için yöntem geliştirmiştir. Bu çalışmada, geri kazanma verimi %99,20, zenginleştirme faktörü 75, gözlenebilme sınırı 0,047 mg/L ve adsorpsiyon kapasitesi de 4,66 mg/g olarak bulunmuştur [Tunçeli ve Türker, 2000]. Tunçeli bir başka çalışmasında yine Amberlite XAD-16 kullanmış ve bu kez suda Cr(III) ve Cr(VI) türlemesini, Cr(VI)'nın 1,5-difenilkarbazon kompleksini zenginleştirerek gerçekleştirmiştir. Çalışmada, Cr(IV) için geri kazanma verimi %99,7, zenginleştirme faktörü 25, gözlenebilme sınırı 45 µg/L ve kullanılan reçinenin adsorpsiyon kapasitesi de 0,4 mg/g olarak bulunmuştur [Tunçeli ve Türker, 2002].

Tüzen ve ark., Dowex M 4195 kullanarak Au(III)'ün katı faz özütlemesini gerçekleştirmiştir. Kullanılan şelatlaştırıcı reçinenin 100'den fazla çevrime dayanıklı olduğu gözlenmiştir. Geri kazanma verimi %95'den büyük olup, yöntemin gözlenebilme sınırı 1,61 µg/L, zenginleştirme faktörü ise 31 olarak bulunmuştur [Tüzen ve ark., 2008 a]. Ayrıca bir başka çalışmasında da Dowex V-493'ü *Bacillus thuringiensis israelensis* ile modifiye etmiş ve bakır, demir ve çinkonun katı faz özütlemesinde kullanmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Cu, Fe ve Zn için sırasıyla 1,14 µg/L, 2,01 µg/L ve 0,14 µg/L, zenginleştirme faktörü ise 37 olarak bulunmuştur [Tüzen ve ark., 2008 b]. Kendüzler ve Türker, Amborsorb 572'yi 1-nitrozo-2-naftol-3,6-disülfonik asit ile modifiye ederek çeşitli örneklerde eser bakırın atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini için yöntem geliştirmiştir. Çalışmada 200 gibi yüksek bir zenginleştirme faktörü elde edilmiş, bakırın gözlenebilme sınırı da 0,34 µg/L olarak bulunmuştur [Kendüzler ve Türker, 2003].

Katı faz özütleme çalışmalarına bakıldığında doğal maddelerin de (kil ve pamuk gibi) doğrudan ya da modifiye edilerek kullanıldığı görülmektedir. M. Faraji ve ark., pamuğu sulardaki bakırın zenginleştirilmesi ve ICP-OES ile tayini için katı faz özütleyicisi olarak kullanmışlardır. Bakır kromazural ve setiltrimetil amonyumbromür ile kompleksleştirdikten sonra pamuk dolu mikro kolondan geçirerek tutturmuşlar ve 1-propanol içerisinde hazırlanmış 0,5 M HNO₃ ile geri almışlardır. Yöntemin geri kazanma verimi % 94, zenginleştirme faktörü 500, gözlemenebilme sınırı 0,04 µg/L'dir [Faraji ve ark., 2009]

Türker ve ark., sepioliti kullanarak demir ve kurşunun alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayinleri için yöntem geliştirmiştir [Türker ve ark., 1997]. H. Bağ, sepiolit üzerine *Escherichia coli* immobilize etmiş ve bu adsorbanı bakır, çinko, demir, nikel ve kadmiyumun alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayinlerinde katı faz özütleyicisi olarak kullanmıştır. Elde ettiği geri kazanma verimleri Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd için sırasıyla %99,1±0,6, %98,2±0,6, %98,1±0,5, %97,2±0,8 ve %98,2±0,4'tür. Yine Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd için sırasıyla adsorpsiyon kapasite değerleri ise 0,148, 0,064, 0,098, 0,134 ve 0,088 mmol/g'dır [Bağ ve ark.,

2000]. Bağ ve ark., bir başka çalışmasında yine sepioliti bu kez *Saccharomyces cerevisiae* ile modifiye ederek katı faz ztleyicisi elde etmiş, demir ve nikelin alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayinleri için kullanmıştır. Fe ve Ni için geri kazanma verimleri 95 ± 1 ve $99,5\pm0,1$; gözlenebilme sınırı 0,065 ve 0,087 $\mu\text{g/mL}$ olarak bulunmuştur [Bağ ve ark., 1998].

Biyo kütlelerin katı faz özütleyicisi olarak kullanılarak eser elementlerin biyosorpsiyonlarının incelendiği çalışmalar da mevcuttur. A. S. zcan, *Capsicum annuum* tohumlarını katı faz özütleyicisi olarak kullanmış ve kurşun iyonunun adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyon kapasitesi $1,87\times10^{-4}$ mol/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin de incelendiği çalışmada, Gibbs serbest enerji değerleri 20 ve 50°C sıcaklıklarında -26,92 ve -30,77 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [zcan ve ark., 2007]. Akar ve ark., kurşunun *Fungus Aspergillus parasiticus* zerinde biyosorpsiyonunu incelemiştir. Bisorpsiyon dengesi 70 dakikada kurulmuş ve biosorpsiyon kapasitesi $4,02\times10^{-4}$ mol/g olarak bulunmuştur [Akar ve ark., 2007]. abuk ve ark., *Pinus nigra* biyokütlesi zerine *Saccharomyces cerevisiae* immobilize ederek yeni bir katı faz elde etmiş ve kurşunun biyosorpsiyonunu incelemiştir. Bisorpsiyon dengesi 30 dakikada kurulmuş ve biosorpsiyon kapasitesi $1,45\times10^{-4}$ mol/g olarak bulunmuştur [abuk ve ark., 2007]. Mendil ve ark., Sepabeads SP 70 zerine *Penicillium italicum* immobilize etmiş ve bakır, kadmiyum, kurşun, mangan, demir, nikel ve kobaltın biyosorpsiyonunu incelemiştir. Geri kazanma verimleri %95–102 arasında, gözlenebilme sınırları ise, 0,41 $\mu\text{g/L}$ ve 1,60 $\mu\text{g/L}$ arasında değişmektedir [Mendil ve ark., 2008].

Son yıllarda nano teknoloji ve nano bilimin gelişmesiyle, eser elementlerin zenginleştirilmesinde katı faz olarak nano malzemelerin yaygın şekilde kullanıldığı görülmektedir.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde nano boyut malzemelerin kullanımı literatürlerden incelenecek olursa; nano boyutta malzemelerin doğrudan eser element zenginleştirme çalışmalarında kullanılması ve nano boyutta malzemeler üzerine

organik ya da inorganik maddelerin tutturulmasının ardından eser element zenginleştirme çalışmalarında kullanıldığı birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Bunların içerisinde nano boyut karbon malzemelerin (fullerenler, karbonnanotüpler) birçok organik ve inorganik ayırma ve tayin işlemlerinde kullanıldığı görülmektedir [Valcárcel ve ark, 2008, Salam ve Burk, 2008].

Nano boyutta malzemelerin en önemli özelliklerinden birisi, nano boyuttaki malzemelerin yüzeylerinde çok sayıda atom olmasıdır. Yüzey atomları doymamıştır ve statik elektriklenme yoluyla diğer iyonlarla etkileşebilme özelliğine sahiptirler [Hang ve ark., 2002]. Nano boyuttaki malzemeler yüksek kimyasal aktiviteye ve pek çok metal iyonuna karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Sonuçta, nano boyut malzemeler yüksek adsorplama hızlarıyla metal iyonlarını adsorplayabilirler. Ağırlıklı olarak adsorban olarak kullanılan nano malzemeler, karbon nano tüpler ve nano boyutta sentezlenmiş metal oksitlerdir (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 ve ZnO).

Nano malzemeler, kimyasal buhar depolama ve sol-jel yöntemi gibi çeşitli yöntemler kullanılarak hazırlanabilir [Kalfa, 2009, Kim ve ark., 2004, Wu ve ark., 2001, Thiruchitrambalam ve ark., 2004].

Tüzen ve Soylak, çok duvarlı karbon nano tüpü katı faz olarak kullanmış ve çevre örneklerinde krom türlemesi gerçekleştirmiştir. Yöntem Cr(VI) 'ın çok duvarlı karbon nano tüp üzerinde amonyum pirolidin ditiyokarbamat kompleksi olarak tutunmasına dayanmaktadır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Cr(VI) için $0,90 \mu\text{g/L}$, adsorpsiyon kapasitesi ise $9,50 \text{ mg/g}$ 'dır [Tüzen ve Soylak, 2007]. Tüzen ve ark., çok duvarlı karbon nano tüpü katı faz olarak kullandığı bir başka çalışmasında, çevre örneklerinde bakır, kadmiyum, kurşun, çinko, nikel ve kobalt gibi ağır metallerin katı faz özütlemesini incelemiştir. Yöntem, çalışılan elementlerin çok duvarlı karbon nano tüp üzerinde amonyum pirolidin ditiokarbamat kompleksleri olarak tutunmasına dayanmaktadır. Analiz elementleri için gözlenebilme sınırı $0,30\text{-}0,60 \mu\text{g/L}$ arasında değişmektedir [Tüzen ve ark., 2008]. Tüzen ve ark., çok duvarlı karbon nano tüp üzerine *Pseudomonas aeruginosa* immobilize ederek yeni bir katı faz elde etmiş ve kobalt, kadmiyum, kurşun, mangan, krom ve nikelin

biyosorpsiyonlarını incelemiştir. Analiz elementleri için gözlenebilme sınırı 0,43-2,60 µg/L arasında değişirken, adsorpsiyon kapasite değerleri de 5,25-6,18 mg/g arasında değişmektedir [Tüzen ve ark., 2008].

Yin ve ark. nano boyutta sentezledikleri Al₂O₃ kullanılarak V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ve Pb gibi eser elementlerin zenginleştirme şartlarını belirlenmişlerdir. Geliştirilen yöntemde, zenginleştirme faktörü 5, adsorpsiyon kapasitesi 10-18 mg/g arasında, gözlenebilme sınırları 6-79 µg/L arasındadır [Yin ve ark., 2005].

Yang ve ark., on-line sistemde biyolojik örneklerdeki metallerin zenginleştirilmesi ve tayini için PAN ile modifiye edilmiş nano boyut TiO₂'yi mikro kolonda katı faz olarak kullanmışlardır. Geliştirilen yöntemde, Cu(II), Co(II), Cr(III), Y(III), Yb(III) ve Bi(III) %95 fazla geri kazanma verimiyle elde edilmiş ve ICP-AES ile tayin edilmiştir. Yöntemde zenginleştirme faktörü sırasıyla 75, 37,5, 62,5, 75, 75 ve 62,5; gözlenebilme sınırları sırasıyla 2,8 µg/L, 12,7 µg/L, 3,5 µg/L, 0,5 µg/L, 0,6 µg/L ve 17,9 µg/L; adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 4,73 mg/g, 4,52 mg/g, 18,57 mg/g, 3,81 mg/g, 6,14 mg/g, 20,35 mg/g'dır [Yang ve ark., 2004].

Amais ve ark., çok duvarlı karbon nanotüp-nano alumina kompoziti hazırlayarak su numunelerindeki Ni'in zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanmıştır. Geliştirilen yöntemde, geri kazanma verimi %99, zenginleştirme faktörü 20,9, doğrusal çalışma aralığı 13,6-230 µg/L, gözlenebilme sınırı 4,1 µg/L'dir [Amais ve ark., 2007].

Ding ve ark., çok duvarlı karbon nanotüpü Ag(I) iyonunun zenginleştirilmesinde ve FAAS ile tayin edilmesinde katı faz özütleyicisi olarak kullanmıştır. Geliştirilen yöntemde gümüşün geri kazanma verimi pH 7-9 arasında % 95'ten fazla, gözlenebilme sınırı 0,60 µg/L, zenginleştirme faktörü 50, adsorpsiyon kapasitesi 8,08 mg/g olarak belirlenmiştir. Yöntem jeolojik numunelere ve su numunelerine başarı ile uygulanmıştır [Ding ve ark., 2006].

Liu ve ark., nano boyutta TiO_2 'yi silika jel üzerine tutturarak elde ettiği kompozit malzemeyi Cd, Cr, Cu ve Mn'nin zenginleştirilip ICP-OES ile tayin edilmesinde katı faz özütleyicisi olarak kullanmıştır. Geliştirilen yöntemde, geri kazanma verimleri sırasıyla %98,4, %94,2, %95,3, %95,6; zenginleştirme faktörü Cd ve Cr için 50, Cu için 100, Mn için 150; gözlenebilme sınırı sırasıyla 48 ng/L, 36 ng/L, 21 ng/L ve 24 ng/L; adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 2,93 mg/g, 2,11 mg/g, 6,69 mg/g ve 2,47 mg/g'dir [Liu ve ark., 2005]. Liu ve Liang, nano boyutta TiO_2 'yi silika jel üzerine tutturarak elde ettiği kompozit malzemeyi Pb'nin zenginleştirilip ETAAS ile tayin edilmesinde katı faz özütleyicisi olarak kullanmıştır. Geliştirilen yöntemde Pb, pH 4-7 arasında kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı 9,5 ng/L, zenginleştirme faktörü 50, adsorpsiyon kapasitesi 3,16 mg/g'dır [Liu ve Liang, 2008].

Liang ve ark., çokduvarlı karbon nanotüpü mikro kolona doldurarak jeolojik örneklerdeki altının zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için adsorban olarak kullanmıştır. Geliştirilen yöntemde, geri kazanma verimi %98,6, zenginleştirme faktörü 75, gözlenebilme sınırı 0,15 $\mu\text{g/L}$, adsorpsiyon kapasitesi 14,8 mg/g'dır [Liang ve ark., 2008].

Shamspur ve Mostafı, modifiye edilmiş karbon nano tüpü Mn(II) ve Au(III) zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için katı faz özütleyicisi olarak kullanmıştır. Geliştirilen yöntemde, geri kazanma verimi sırasıyla %98,1 ve %97,3; zenginleştirme faktörü 250; gözlenebilme sınırı sırasıyla 0,03 $\mu\text{g/L}$ ve 0,01 $\mu\text{g/L}$; adsorpsiyon kapasitesi 7,5 mg/g ve 75 mg/g'dır [Shamspur ve Mostafı, 2009].

Suleiman ve ark., çevresel örneklerdeki eser Cr, Cu ve Pb'nin zenginleştirilmesi ve ICP-OES ile tayini için bizmitol-II-immobilizeli manyetik nanopartikülleri adsorban olarak kullanmıştır. Geliştirilen yöntemde, zenginleştirme faktörü sırasıyla 96, 95 ve 97, gözlenebilme sınırı sırasıyla 0,043 $\mu\text{g/L}$, 0,058 $\mu\text{g/L}$ ve 0,085; adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 8,6 mg/g, 5,3 mg/g ve 9,4 mg/g'dır [Suleiman ve ark., 2009].

Zang ve ark., çokduvarlı karbon nano tüpü etilen diamin ile modifiye etmiş ve Cr(III), Pb(II) ve Fe(III)'ün zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanmıştır. Geliştirilen yöntemde, adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 39,58 mg/g, 28,69 mg/g ve 54,48 mg/g, gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,24 µg/L, 0,19 µg/L ve 0,33 µg/L olarak bulunmuştur [Zang ve ark., 2009].

Literatürde farklı nano malzemeleri kullanarak eser elementlerin zenginleştirilmeleri ve tayinleri daha da fazla çeşitlendirilebilir [Zhu ve ark., 2008, Zhou ve ark., 2009, Suleiman ve ark., 2007, Haider ve Park, 2009, Liang ve ark., 2000, Liang ve ark., 2001, Liang ve ark., 2004, Li ve Deng, 2002, Li ve ark., 2003].

2.2. Eser Elementlerin Adsorpsiyonu ve Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona Etkisi

Gaz, sıvı ya da herhangi bir çözeltiden çözünene ait molekül ya da iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesi olayına adsorpsiyon denir. Olayda tutunan maddeye adsorplanan, adsorplayan katı maddeye de adsorban denir.

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğu için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi ΔG daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiklerinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS de daima negatif işaretlidir. Bu durum;

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin de negatif işaretli olmasını gerektirmektedir. Bu bize adsorpsiyon olayının her zaman ısı veren (ekzotermik) olduğunu göstermektedir [Sarıkaya, 2006]. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde, moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş

olmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon entalpisi de katı yüzeyindeki denkleşmemiş kuvvetler ile adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden ileri gelir.

Adsorpsiyon entalpisi – 20 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, – 200 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun fakat zayıf olan van der Waals bağları, dipol-dipol etkileşimi ve hidrojen bağları oluşumu etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise, tanecikler ile yüzey arasında genellikle kovalent bağ olmak üzere bir kimyasal bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilir. Diğer taraftan fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyon çoğunlukla tersinmezdir [Sarıkaya, 2006]. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun yavaş olmasından dolayı, eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için kimyasal adsorpsiyon çok uygun değildir.

Adsorpsiyon olayı bir kolonda gerçekleşiyor ise, buna kolon kromatografisi de denir. Kromatografinin bilimsel temellerinin 1900’lü yılların başında Tswett ve Day tarafından yapılan deneylerde atıldığı kabul edilir. Kromatografi, çeşitli maddelerin hareketli bir faz yardımı ile sabit bir faz içinde değişik hızlarla hareket etmeleri esasına dayanır. Bu yöntemlerle birbirinden ayrılmaları çok zor olan maddeleri saf olarak ayırmak mümkündür.

Kromatografi çalışmaları, gözenekli katı doldurulmuş bir cam boruda, bir sıvı karışımındaki bileşenlerin farklı adsorpsiyon kabiliyetlerine göre ayrılmalarının incelenmesi şeklinde başlamış olup, bu yöntemler günümüzde de hemen her tür örnek karışımının ayrılması ve zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon olayını etkileyen etmenlerin başında adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleridir. Yapay katılar ise, aktif kömürler, moleküler elekler, silika jeller, metal oksitleri ve özel polimerlerdir [Sarıkaya, 2006].

Adsorplayıcı maddeler polar (silika jel, Amberlit XAD reçineleri, alümina, zeolitler) ve apolar (kömürler, plastikler, grafit, parafin) olabilir. Polar adsorplayıcılarda elektriksel etkileşimler etkili olurken, apolar adsorplayıcılarda daha çok dispersiyon kuvvetleri etkili olmaktadır. Adsorplanan maddelerin elektriksel yükleri, polar olup olmayışları, iyon veya molekül çapları adsorpsiyon olayında etkilidir. Polar adsorbanlar doymamış veya polar molekülleri adsorplar. Polar adsorbanlar, yüzey pH'sına bağlı olarak asidik veya bazik olarak sınıflandırılır. Bazik adsorbanlar (alümina), asidik maddeleri adsorplarken, asidik adsorbanlar (silika) büyük ölçüde bazik maddeleri adsoplar [Kendüzler, 2003].

Polar adsorbanlar için yüzey aktivitesi adsorbanın su içeriği ile ilişkilidir. Polar adsorbanların tamamına yakını ısıtılınca su kaybeder. Hidratlanmış adsorbanın 100–150 °C sıcaklıkta ısıtılması, adsorplanmış suyun uzaklaştırılmasına yardım eder. Bu su, daha güçlü olan adsorban merkezlerinde seçimli olarak adsorplandığından dolayı, yüzeyin aktivitesi adsorplanan su içeriğinin azalması ile artar [Kendüzler, 2003].

Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektriksel yükü, polar karakteri, iyon ve molekül çapları da önemli faktörler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri ve çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri adsorpsiyon verimini etkiler.

Adsorbanın bağıl yüzey alanı, kromatografik ayırmalarda önemli ölçütlerden birisidir. Eser element zenginleştirme ve ayırmalarında kullanılan adsorbanların yüzey alanları çoğunlukla 50 m²/g'dan daha büyüktür. Adsorbanın seçimliliği doğrudan yüzey alanı ile ilişkili değildir. Ancak, artan yüzey alanı adsorplama kapasitesini artırır [Kendüzler, 2003].

Adsorbanın tanecik boyutu da ayırma tekniklerinde etkilidir. Adsorbanın tanecik boyutunun azalması kolonun etkinliğini (ayırma gücünü) artırır. Fakat adsorbanın tanecik boyutunun azalması hareketli fazın akışı için bir engeldir. Bu nedenle, kolonlarda kullanılan adsorbanın tanecik boyutu için bir sınırlama vardır.

Adsorbanlar, kuvvetli ve zayıf adsorban olarak değerlendirilebilirler. Kuvvetli adsorbanlar genellikle zayıf adsorplanan türlerin, kimyasal olarak inert bileşiklerin ayrılması için tercih edilir. Zayıf adsorbanlar ise, kuvvetli adsorplanan türler için daha uygundur.

2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Yöntemi

2.3.1. Temel kurallar

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz fazındaki serbest atomların üzerlerine düşen ışınları absorplamasının ölçümüne dayanır. E_0 temel enerji seviyesindeki bir atom, $h\nu$ enerjili bir foton absorplarsa, E_i uyarılmış enerji seviyesine geçer. Bu olaya atomun uyarılması denir ve geçişe ait enerji değeri Planck eşitliğiyle hesaplanır:

$$E_i - E_0 = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Burada;

h : Planck sabiti, $6,626 \cdot 10^{-34}$ J s,

c : Işık hızı, m/s,

ν : Absorplanan ışının frekansı, s^{-1} ,

λ : Absorplanan ışının dalga boyu, m dir.

Buna göre bir atomun absorpsiyon yapması için, temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına denk enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir. Diğer taraftan Lambert, homojen bir ortamdan geçen ışın şiddetinin, ışınların geçtiği yöndeki ortamın kalınlığıyla üstel şekilde azaldığını, ancak ortama gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranının gelen ışınların şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur.

$$I = I_0 e^{-k'd}$$

Burada;

I_0 : Ortama gelen ışının şiddeti,

I : Ortamı terk eden ışının şiddeti,

d : Ortamın kalınlığı (ışının ortamdan geçtiği yol),

k' : Absorpsiyon katsayısı, dalga boyuna ve ortama bağlı bir katsayıdır.

Üzerine ışının düştüğü ortam absorpsiyon yapan bir maddenin çözeltisi ise, absorpsiyon katsayısı derişim ile orantılıdır.

$$k' = k'' C$$

Lambert tarafından ortaya atılan ve Beer tarafından geliştirilen maddelerin ışın absorpsiyonuyla ilgili bu yasa,

$$\ln (I_0 / I) = k'' d C$$

$$k = k'' / 2,303 \quad \text{ise}$$

$$A = \log (I_0 / I) = k d C$$

şeklinde verilmekte ve günümüzde hala geçerliliğini korumaktadır.

Burada;

A : Absorbans,

C : Absorpsiyon yapan türün derişimi,

k : Absorpsiyon katsayısı (derişim molarite olarak alındığında molar absorpsiyon katsayısı, ϵ , adını alır)

dır.

Absorpsiyon, temel haldeki atomların enerji absorplayarak uyarılmış hale geçmeleri esasına dayandığından, absorpsiyon şiddeti de esas olarak temel haldeki atomların sayısına bağlı olarak değişir. Belirli bir sıcaklıkta gaz fazında bulunan atomlardan ne kadarının uyarılmış halde olduğu aşağıda verilen Boltzmann eşitliğiyle hesaplanır.

$$N_u = N_o \frac{g_u}{g_o} e^{-\Delta E / k T}$$

Burada;

N_u, N_o : Sırasıyla uyarılmış ve temel haldeki atomların sayısı,

k : Boltzmann sabiti,

ΔE : Uyarılmış ve temel haller arasındaki enerji farkı,

T : Mutlak sıcaklık,

g_u, g_o : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin istatistik ağırlıkları
dır.

Boltzmann eşitliğine göre ortamın sıcaklığı artarsa, temel seviyedeki atom sayısı azalır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinde, temel seviyedeki atom sayısının fazla olması istendiğinden, atomlaşma sıcaklığı belirlenirken, bu sıcaklığın çalışılan element atomlarını atomlaştırmasına fakat uyarmamasına dikkat edilmelidir. Genellikle, 3000 K'den düşük sıcaklıklarda uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Bu nedenle temel seviyedeki atom sayısı ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir.

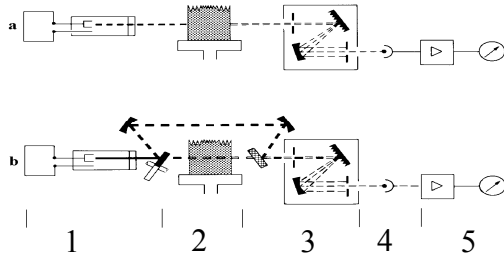
2.3.2. Atomik absorpsiyon spektrometreleri

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde, atomlaştırılan tayin elementi üzerine onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrometreleri temelde aynı bileşenlere sahiptir. Atomik absorpsiyonun ölçülmesinde kullanılan spektrometreler, esas olarak aşağıdaki bileşenlerden meydana gelir (Şekil 2.1).

1. Atomlar tarafından absorplanacak ışınları yayan ışın kaynağı,
2. Örnekten serbest atomların oluşmasını sağlayan atomlaştırmacı,
3. Dalga boyu seçicisi (monokromator),
4. Işın sinyallerini algılayan ve elektrik akımına dönüştüren elektronik devreler (dedektörler),
5. Bilgisayar vb. yardımcı donanımlar

Atomik absorpsiyon cihazlarının en önemli kısımlarından biri absorplanacak ışınları yayan ışın kaynaklarıdır. Bu kaynaktan atomlaştırmacı ortamına tek dalga boylu ışın gönderilmesine rağmen, atomlaştırmacı ortamından ilâve ışınların yayılması nedeniyle çok dalga boylu ışınlar da oluşmaktadır. İdeal bir atomlaştırmacının emisyon yapmaması gerekirse de, bunun sağlanması pratik olarak pek mümkün değildir.

Absorpsiyon ölçümlerinde atomlaştırmacı tarafından yayılan ışınların etkisini gidermek için tek ışın demetli alternatif akımlı sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlerde; ışın kaynağı ile atomlaştırmacı arasına konan bir ışın kesici, kaynaktan gelen ışınları dedektöre kesikli olarak gönderirken, atomlaştırmacıda oluşan ışınlar dedektöre sürekli ulaşır. Kesikli gelen ışınlar dedektörde bir alternatif akım oluşturmakta ve elektronik devrelerde de sadece bu akım yükseltilmektedir. Böylece, ışın kaynağından gelen ışın şiddetinin yanında atomlaştırmacıdan kaynaklanan ışın şiddeti ihmal edilmektedir. Işın kaynaklarından kesikli ışınların gelmesi, kaynağa kesikli akım uygulamakla da sağlanabilir. Günümüzde kullanılan cihazlar bu sistemle çalışmaktadır (Şekil 2.1a).



Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterilişi

1. Işın kaynağı, 2. Atomlaştırıcı, 3. Monokromator, 4. Dedektör, 5. Ölçme sistemi. (a. Tek ışın yollu, alternatif akımlı, b. Çift ışın yollu, alternatif akımlı cihazlar.)

Işın kaynağından gelen ışınların kesikli hale getirilmesi yerine, ışın yoluna yerleştirilen aynalı ışık biçer yardımıyla ışınlar bir kere atomlaştırıcıdan ve bir kere de atomlaştırıcının dışından geçirilmek suretiyle de dedektöre ulaştırılabilir. Bu şekilde alternatif akımlı çift ışın yollu cihazlar yapılmaktadır. Her iki ışın şiddeti birbirine eşit olduğunda dedektörde herhangi bir akım meydana gelmemektedir. Absorpsiyon nedeniyle ışın şiddetlerinin oranı değiştiğinde dedektörde bir akım üretilmekte ve bu akım yükseltilerek ölçülmektedir. Bu sistemde çift ışın demeti kullanılması nedeniyle kararlılığı tek ışın demetli sistemlere göre daha iyi, fakat ışın demetinin ikiye ayrılması yüzünden yayılan ışın şiddetinin azalması nedeniyle de analitik duyarlık daha düşüktür (Şekil 2.1b).

2.3.3. Işın kaynakları

Atomik absorpsiyon hatlarının çok dar (0,002–0,005 nm) olması ve her elementin kendisine has elektronik geçiş enerjilerinin bulunması atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemi oldukça seçici yapmaktadır.

Atomik absorpsiyon çalışmalarında kullanılan ışın kaynaklarına ait emisyon hatlarının hat genişliğinin atomik absorpsiyon hattının hat genişliğine eşit veya daha

dar olması istenir. Bu nedenle atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemde absorpsiyon piklerinden daha dar bant genişliği olan ışın kaynakları kullanılır.

Her tayin elementi (bazen element grupları) için ayrı bir lamba gerektirmesi bu yöntemin en büyük yetersizliğidir. Ancak son yıllarda sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı güçlü monokromatörlere sahip cihazlar ticari olarak piyasaya sunulmuştur.

Atomik absorpsiyon ölçmelerinde kullanılan ışın kaynakları aşağıda listelenmiştir:

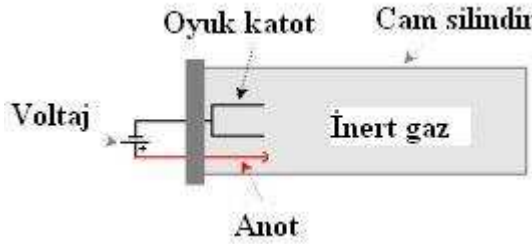
1. Oyuk katot lambaları (OKL)
2. Elektrotsuz boşalım lambaları (EBL)
3. Buhar boşalım lambaları
4. Alev
5. Sürekli ışın kaynakları

Oyuk katot lambaları (OKL)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en kullanışlı ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır (Şekil 2.2). Bu kaynak 1-5 torr arasında basınca sahip argon gibi bir inert gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten veya nikel bir anot ve silindir şeklinde bir katottan ibarettir. Katot, analiz elementinin metalinden veya o metalin uygun bir alaşımından yapılmıştır.

Elektrotlar arasında uygulanan 300 V kadar bir potansiyel, inert gazın iyonlaşmasını ve inert gaz iyonları ile elektronların elektrotlara yönelişinden doğan 5-10 mA'lık bir akımı oluşturur. Potansiyel yeterince büyük ise, inert gaz katyonları katota yeterli bir enerji ile çarparak metal atomlarının bazılarını yerinden sökerek bir atom bulutu oluşturabilir; bu işleme sıçratma adı verilir. Sıçratılan metal atomlarından bazıları uyarılmış halde olup temel hale dönerken karakteristik dalga boyundaki emisyonu neden olurlar. Emisyonun oluşturulduğu lambadaki atomların, alevdeki analit atomlarına göre önemli ölçüde daha düşük sıcaklıkta olmasıdır. Böylece, lambanın

emisyon çizgileri, alevdeki absorpsiyon piklerine göre daha az genişler. Lambadaki sıçratılan metal atomları sonunda katot yüzeyine veya lambanın iç çeperlerine dönerek buralarda toplanırlar [Skoog ve ark., 1999].



Şekil 2.2. Oyuk katot lambasının şematik gösterilişi

Elektrotsuz boşalım lambaları (EBL)

Elektrotsuz boşalım lambası, atomik çizgi spektrumu için yararlı bir kaynak olup aynı element için yapılmış oyuk katot lambalarına göre 10- 100 kat fazla ışın şiddeti sağlayabilir. Tipik bir lamba, birkaç torr basınçlı argon gibi bir inert gaz ortamında, analiz elementini metal veya bir tuzu şeklinde içeren kapalı bir kuvars borudur. Bu kaynak elektrot içermez; bunun yerine şiddetli radyo frekansı veya mikrodalga ışıyım alanı ile gerekli enerji sağlanır. Bu alanda inert gaz iyonlaşır; iyonlar alanın yüksek frekanslı bileşeni ile hızlandırılırlar ve böylece spektrumu istenilen metalin atomlarını uyaracak enerjiye ulaşırlar [Skoog ve ark., 1999].

Sürekli ışık kaynakları

Hat kaynakların aksine sürekli kaynaklar geniş bir dalga boyu aralığında ışın yayarlar. Bununla birlikte sürekli kaynaklar bir monokromatör kullanıldığında hat kaynak, monokromatör kullanılmadığında sürekli kaynak olarak kullanılabilir. Temel çalışma prensibi olarak, akkor lambalar, kuvars halojen lambalar, çeşitli ark lambalar ve döteryum veya ksenon doldurulmuş lambalar, yüksek çözünürlüklü sürekli kaynak AAS (HRCRAAS)'ler de kuvvetli bir monokromatör varlığında sürekli kaynak olarak kullanılabilirler. Işın kaynağının

seçimindeki en önemli değişken bu işık kaynaklarının yaymış oldukları işınların dalga boylarının 190 nm – 800 nm arasında olmasıdır. Aksi takdirde hat kaynaklı cihazlarla rekabet edemez. Bu lambalar geleneksel ark lambalara benzemesine rağmen belli bir bölgede işın yoğunluğu yüksek olduğu için “sıcak nokta modu” olarak isimlendirilmiştir. Sürekli işın kaynakları 300 W’lık bir anma geriliminde (20 V, 15 A) ve doğru akım kullanılarak çalıştırılır. Sürekli işın kaynaklı AAS’lerde iki ayrı monokromatör kullanılır. Bunlardan bir tanesi işın kaynağı ile atomlaştırıcının arasında diğeri de atomlaştırıcı ile dedektör arasında bulunur. Işın kaynağı ile atomlaştırıcı arasında kullanılan monokromatör kuvvetli bir ayırma gücüne sahiptir, diğeri ise hat kaynaklı AAS’lerdeki monokromatörler kadar güçlüdür [Welz, 2004].

2.3.4. Atomlaştırıcılar

Atomik spektroskopide atomlaştırıcılar, çözeltideki analiz elementinin serbest atomlarının oluşmasını temin ederler. Absorpsiyon şiddeti gaz fazındaki serbest atom derişimiyle doğru orantılı olduğundan, AAS’de atomlaştırıcıların çok önemli bir fonksiyonu vardır. Atomlaştırıcılar, genellikle alevli, elektrotermal, hidrür sistemli ve soğuk buhar sistemli olmak üzere dörde ayrılır.

Alevli atomlaştırıcılar

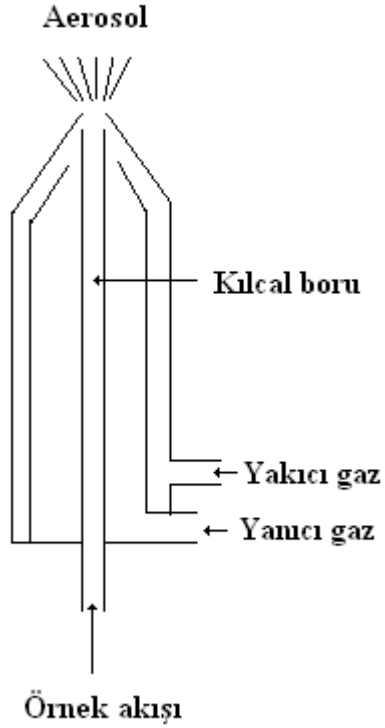
Örnekteki analiz elementini atomlaştırmak için uygun alev başlıklarıyla, çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı atomlaştırıcılardır. Genellikle alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinde yakıcı gaz olarak hava, oksijen ve N₂O, yanıcı gaz olarak da H₂, C₂H₂ ve propan gazı kullanılır. Bazı alev türlerinin özellikleri izelge 2.1’de verilmiştir [Haswell, 1991].

Çizelge 2.1. Bazı alev türlerinin özellikleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Alev Sıcaklığı, (°C)	Yanma Hızı, (cm/s)
Asetilen	Hava	2300	160
Hidrojen	Hava	2050	320
Propan	Hava	1930	45
Hidrojen	N ₂ O	2650	390
Asetilen	N ₂ O	2950	285
Asetilen	Oksijen	3180	1130

Alevli atomlaştırıcılarda ön-karıştırmalı ve ön-karıştırmaz olmak üzere iki tür alev başlığı kullanılır.

Ön-karıştırmaz (türbülent akımlı) alev başlıkları, nebülizörle birlikte imal edilmiştir (Şekil 2.3). Örnek çözeltisi kapiler bir borudan yanıcı ve yakıcı gazların sağladığı venturi etkisi ile emilir. Genellikle örnek akış hızı dakikada 1–3 mL’dir. Bu başlıkların en önemli avantajı aleve daha çok örnek çözeltisinin gitmesini ve böylece daha temsili bir analizin yapılmasını sağlamasıdır. Ön-karıştırmalı alev başlıklarına göre patlama ve geri saçılma ihtimali daha azdır. Alev yolunun kısa olması ve bekin tıkanma ihtimalinin fazlalığı ise önemli dezavantajlarıdır. Gürültülü çalışan bu atomlaştırıcılar emisyon ve floresans çalışmalarında tercih edilirken, ışık yolunun kısa olmasından dolayı absorpsiyonda kullanılmazlar.

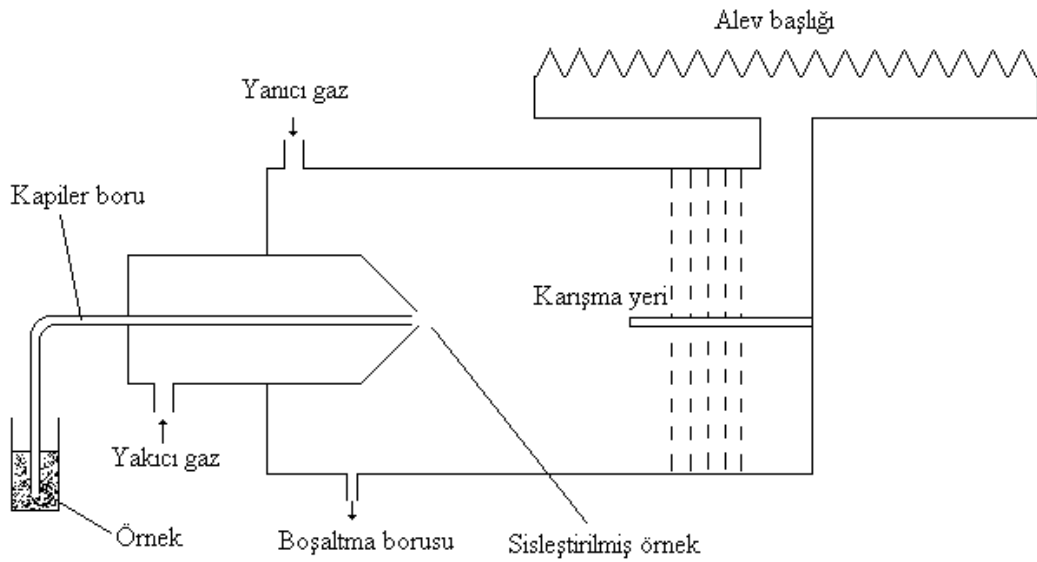


Şekil 2.3. Ön-karıştırmasız alev başlığının şematik görünüşü [Robinson, 1990]

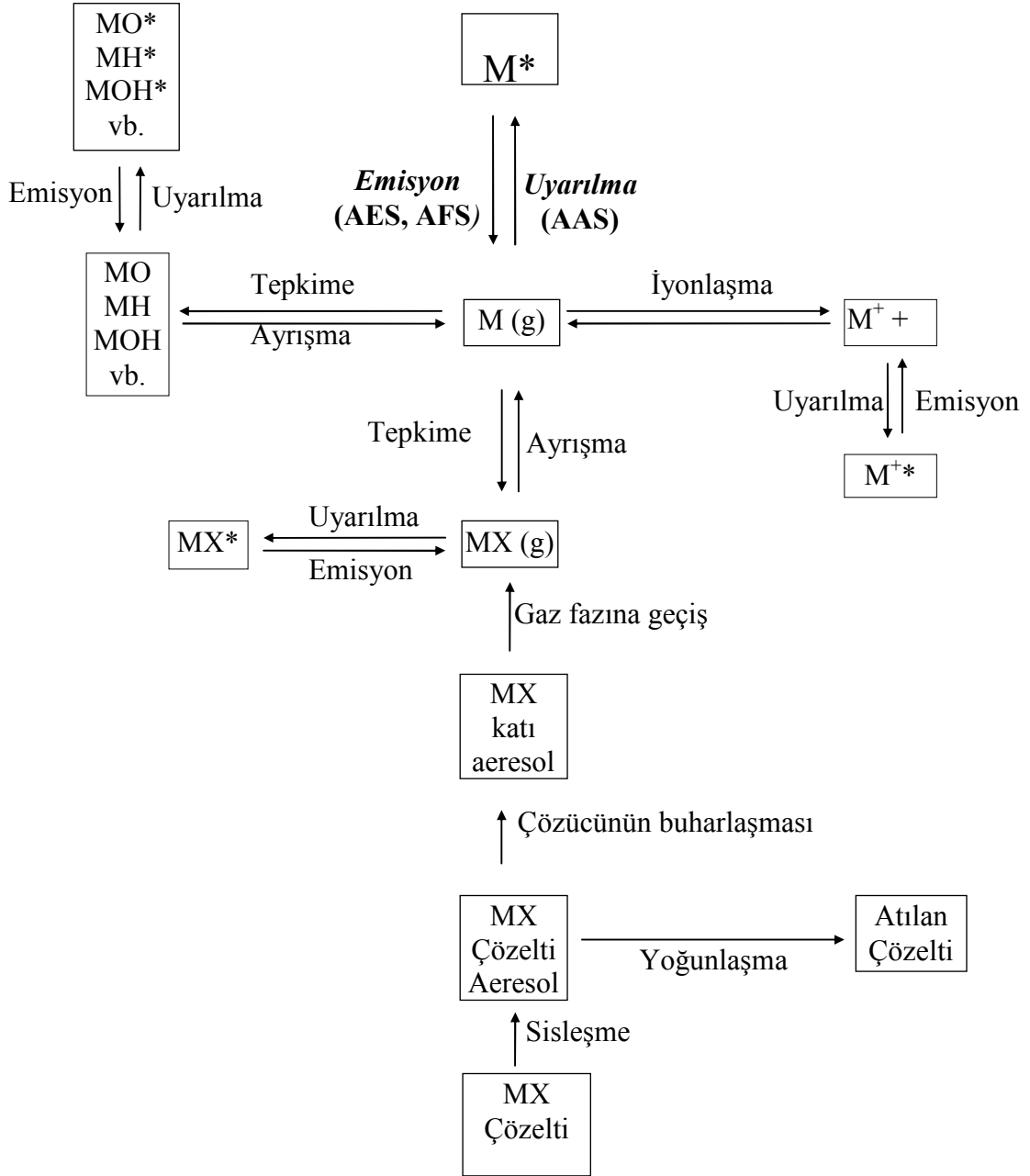
Ön-karıştırmalı (laminer akımlı) alev başlıklarında (Şekil 2.4) örnek çözeltisi yakıcı gazın yardımıyla kılcal borudan emilir [Ebdon, 1982]. Örnekten gelen aerosoller muhtelif engellere çarparak sis haline getirilir ve yakıt gazları ile birlikte aleve taşınır. Örneğin büyükçe bir kısmı aleve taşınamaz ve dışarı atılır. Ön-karıştırmalı alev başlıklarının ışıın yollarının daha uzun olması sebebiyle duyarlık ve tekrarlanabilirlik daha iyidir. Örnek emiş hızının ve aleve taşınma oranının düşüklüğü bu beklerin yetersizliğidir.

Yakıcı gaz yardımı ile emilen çözeltinin aleve ulaşma oranı ve çözücünün buharlaşma hızı örnek ve standart çözeltilerinin yoğunluk, viskozite ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleriyle atomlaştırıcıda kullanılan sisleştiricinin yapısına bağlı olarak değişir.

Sis halinde alev ortamına ulaşan çözeltideki çözünmüş maddeler ısı etkisiyle çözücü buharlaştıktan sonra, kurur ve katı tanecikler oluşur. Çözücünün buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücünün türüne bağlıdır. Katı tanecikler alevin sıcaklığına bağlı olarak çeşitli değişikliklere uğrar. Organik maddeler yanar, inorganik maddeler ise birbirleriyle veya alevdeki gazlarla tepkimeye girer. Alev ortamında oluşan analiz elementinin tuzları sıcaklığın etkisiyle serbest atomlarına dönüşür. Bu serbest atomlar kaynaktan gelen ışınları absorplayarak uyarılırlar. Alev ortamında meydana gelen kimyasal olaylar çok karmaşıktır. Çözelti halinden absorpsiyona kadar alev ortamında meydana gelen olaylar Şekil 2.5’de basit olarak gösterilmiştir [Kendüzler, 2003].



Şekil 2.4. Ön-karıştırmalı alev başlığının şematik görünüşü



Şekil 2.5. MX çözeltisinin alevde atomlaşması ve uyarılması

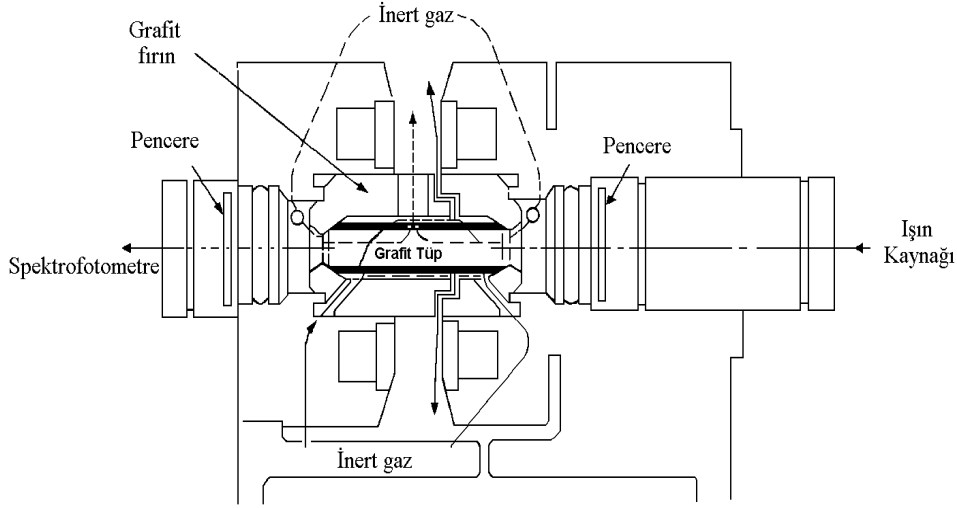
Alevli AAS’de kesin ve doğru analizler yapabilmek için alev şartlarının doğru olarak tespiti gerekir. Bek alevlerinde yükseklik ve genişliğe bağlı olarak alevin sıcaklığı ve bileşimi değişir. Bu nedenle tayin elementinin serbest atomlarının ve oksitlerinin oluşumuna ve çözeltideki anyonlara bağlı olarak absorpsiyonun ölçüleceği uygun

alev profili seçilir. Absorpsiyon ölçümü kolaylıkla serbest atomları oluşturulan ve hemen yükseltgenen elementler (Mg gibi) için bekin dip kısmında, serbest atomların oluşumu ve yükseltgenmeleri geç olan elementler (Ag gibi) için alevin üst kısmında ve diğer elementler için de bu özelliklerine bağlı olarak alevin uygun bölgesinde yapılır.

Alevi oluşturan gazların oranının da absorpsiyon ölçmelerinde büyük bir önemi vardır. Alevlerde genellikle yakıcı gaz stokiyometrik orandan fazla kullanılmakta ve bu durumda ortamda fazla oksijen bulunmaktadır. Kararlı oksitlerinin oluşumu nedeniyle atomlaşma verimi azalan elementlerin analizine ortamda oksijenin kalmaması için, yakıcı gaz stokiyometrik orandan daha az kullanılmalı ve yakıtın tamamı yanmayacağı için de gerekli önlemler alınmalıdır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcıların ön-karıştırmalı alev başlıklarında örneğin küçük bir kısmının aleve taşınması, ön-karıştırmaz alev başlıklarında da yeterli atomlaşmanın olmaması ve atomların alev içindeki ışın yolunda kalma sürelerinin çok kısa (10^{-4} s) olması bu atomlaştırıcıların önemli dezavantajlarıdır. Bu mahsurları gidermek için 1970'li yıllarda elektrotermal atomlaştırıcılar kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 2.6). Bu atomlaştırıcılarda atomlaşma süresinin çok kısa ve atomların ışın yolunda kalma sürelerinin daha uzun olmasından dolayı duyarlık; alevli yöntemlerden çok daha iyidir.



Şekil 2.6. Grafite fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü

Günümüzde en çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcılar grafit fırınlardır. Bu fırınlar, genellikle 5–10 mm çapında, 20–30 mm uzunluğunda ve 1 mm kalınlığında iki ucu açık silindir görünümündedir.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda atomlaşma bir kaç ön basamaktan sonra gerçekleşir. Birkaç mikrolitre hacmindeki örnek elektrik akımıyla ısıtılan karbon, tantal veya iletken bir yüzey üzerinde düşük sıcaklıkta kurutulur (çözücü buharlaştırılır), sonra sıcaklık yükseltilerek örnek kül edilir. Küllendirmeden sonra mümkün olan en kısa sürede akım artırılarak sıcaklık atomlaşma sıcaklığına yükseltilir ve tayin elementinin serbest atomlarının oluşması sağlanır. Atomlaşma basamağı dışındaki tüm ısıtma basamaklarında grafit tüpün iç ve dış kısmından inert bir gaz geçirilerek tüpün yanması engellenir. Atomlaşma kademesinde inert gazın kesilmesinin sebebi; oluşan serbest atomların ışın yolunda daha uzun süre kalmalarını sağlayarak duyarlılığı artırmaktır.

Grafite fırınlı atomlaştırıcıların, grafit fırının ısıtılması için ayrı bir güç kaynağına ihtiyaç duyulduğundan daha pahalı olmasına rağmen, alevli atomlaştırıcılara göre bir çok üstünlükleri bulunmaktadır. Bunlar;

- Atomlaştırmacıda oluşan serbest atom buharlarının ışın yolunda kalma süreleri alevde kalma süresinden çok fazla olduğundan, duyarlık alevli atomlaştırmacılara göre 10^2 - 10^5 kat daha yüksektir. Dolayısıyla alevli atomlaştırmacılarla $\mu\text{g/mL}$ seviyesinde tayin yapılırken elektrotermal atomlaştırmacılarla ng/mL seviyesinde tayin yapılır.
- Çok küçük örnek hacimleri tayin için yeterli olmaktadır. Genellikle bir ölçüm için 5-50 μL kullanılmaktadır.
- Vakum UV bölgede spektrum veren elementlerin tayinleri için kısmen uygundur. Argon gazı vakum UV bölgede absorpsiyon yapmazken alev gazları yapar.
- Grafit fırında elde edilen atomik buhar kimyasal ve ısısal olarak daha iyi kontrol edilebilir.
- Aleve püskürtülmesi güç olan viskozitesi yüksek sıvıların analizi mümkündür.
- Toksik maddelerle çalışıldığında, çok az örnek kullanıldığından, daha az toksik buhar oluşur
- Grafit fırınlı atomlaştırmacılarda, tekrarlanabilirliği düşük olmasına rağmen, katı numunelerin de doğrudan analizi yapılabilir.
- Otomatik örnek verme sistemi kullanılması ile sürekli ve kesintisiz analiz yapılabilir.
- Yanıcı gazlar kullanılmadığı için laboratuvar güvenliği bakımından uygundur.

Elektrotermal atomlaştırmacının bu üstünlüklerinin yanında aleve göre bazı yetersizlikleri de vardır:

- Analiz süresi daha uzundur. Tipik bir grafit fırın ısıtma programı yaklaşık iki dakika sürerken alevde analiz süresi 15 saniyedir.
- Zemin absorpsiyonu yüksek ve girişim daha çoktur.
- Kül etme basamağında tayin elementi kaybı olabilir.
- Kesinlik zayıftır. Özellikle elle örnek verme durumunda tekrarlanabilirlik iyi değildir.
- Deneysel koşulların ayarlanması aleve göre daha zordur.
- Pahalıdır.

Hidrür sistemli atomlaştırıcılar

Hidrür sistemli atomlaştırıcılar, arsenik, kalay, selenyum, bizmut, germanyum ve kurşun gibi hidrürleri oluşturulabilen elementler için kullanılır. Bu yöntemde tayini yapılacak elementler bir indirgeyici ile (NaBH_4 , Zn) uçucu hidrürlerine dönüştürülür ve aleve ya da ısıtılmış kuvars tüpe yollar. Aleve girişimin çok olmasından dolayı genellikle ısıtılmış kuvars tüp tercih edilir [Skoog ve ark.,1998]. Bu sistemde sabit hızda akan numune çözeltisi yine sabit hızda akan tetrahidroborat ve taşıyıcı gaz ile karıştırılır. Sıvı ve gaz ayrıldığında gaz fazındaki metal hidrür, hidrojen gazı ve taşıyıcı gaz atomlaştırıcıya gönderilir. Sıvı ise atık kısmından yer çekimiyle veya pompa yardımıyla atılır. Bu işlem bu elementler için gözlenebilme sınırını 10 ile 100 kat azaltır. Bu türlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle, düşük derişimlerin tayini oldukça önemlidir. Aleve ya da kuvars tüpe taşınma inert bir gaz (Ar, He) yardımıyla yapılır. N_2 kullanılmaz çünkü hidrür yerine nitrür oluşabilir ayrıca tayin elementlerinin bazılarının absorpsiyon yaptığı dalga boyunda absorpsiyon yapabilir [Berkkan, 2004].

Soğuk buhar sistemli atomlaştırıcılar

Soğuk buhar tekniği, yalnızca cıva tayinine uygulanan bir atomlaştırma tekniğidir, çünkü cıva, düşük sıcaklıklarda yeterli buhar basıncına sahip olan tek metalik elementtir. Çeşitli organik cıva bileşiklerinin zehirli olması ve çevredeki geniş dağılımları sebebiyle, birçok numunede cıva tayini hayati öneme sahiptir. Bu analiz için seçilen yöntem, soğukta buharlaştırma ve sonra da atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmedir. Bu yöntemde cıva, önce bir yükseltgen karışımla muamele edilerek Hg(II) haline dönüştürülür; sonra SnCl_2 ile metalik hale indirgenir. Elementel cıva, olduğu karışımdan inert bir gaz akımıyla uzun absorpsiyon tüpüne sürüklenir. Burada 253,7 nm’de sinyal okunarak tayin tamamlanır [Skoog ve ark.,1998].

2.3.5. Monokromatör

Oyuk katot lambalarından tek dalga boyulu ışınlar gelmesine rağmen, atomlaştırıcı ortamında birden fazla dalga boyunda ışınlar meydana gelmektedir. Bu nedenle atomlaştırıcıdan sonra tayin elementi hattının diğer hatlardan ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla AAS cihazlarında monokromatör adı verilen ve prizma veya optik ağ içeren düzenekler kullanılmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde spektral hatların ayrılması sadece monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının emisyon hattı genişliğine (yaklaşık 0,002 nm) ve tayin elementinin rezonans absorpsiyon hattı genişliğine (yaklaşık 0,005 nm) bağlıdır. Yapılan araştırmalardan spektrumu en karmaşık elementler için bile, 0,2 nm ayırıcılığa sahip monokromatörlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi için yeterli olduğu görülmüştür.

2.3.6. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Foto çoğaltıcı tüpler, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot), oluşan gerilimi artıran emisyon katotları (dinotlar) ve anottan ibaret bir vakum fotoselidir.

Monokromatörden gelen bir foton fotokatot yüzeyine çarparak bir elektron koparır ve bu elektron uygulanan gerilim farkı ile birinci dinota doğru çekilir ve dinot üzerine gerilimle orantılı kinetik enerji ile çarpar. Bu dinotdan çok sayıda ikincil elektron fırlar. Bu ikincil elektronlar hızlandırılarak ikinci dinoda çarparlar ve çok fazla sayıda elektron fırlatırlar. Bu işlem devam ederken sonuçta çok sayıda elektron anoda ulaşır ve devreden okunabilecek seviyede akım geçer. Devreden geçen akım, dedektöre düşen ışık şiddeti ile orantılıdır.

Fotoçoğaltıcıların kullanıldığı spektral bölge, katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakanın ve ışığı geçiren malzemenin cinsine bağlıdır. En çok kullanılan malzeme Cs-Sb türü

katottur. Yazıcı veya bilgisayarlar ile dedektörlerden alınan sinyal, tayin elementinin absorbandsı, derişim vb. şeklinde okunur.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Bir örnekte tayin edilecek elementle birlikte başka elementler, moleküller ve iyonların varlığı nedeniyle atomlaştırıcıda oluşan serbest atomların sayısının değişmesi ve hatların monokromatörün ayıramayacağı kadar yakın olması halinde analiz sonuçları doğru değerden sapma gösterir. Tayini yapılan örneğin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile içinde bulunan türlerin absorpsiyon veya emisyon hatlarından kaynaklanan bu olaylara “girişim” denir.

2.4.1. Fiziksel girişimler

Deneylerde kullanılan standart ve örnek çözeltilerinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması halinde; birim zamanda alev taşıyan çözelti hacmi, sisleşme verimi ve alevin sıcaklığı değişir. Bu değişiklik, birim hacimde çözelti başına alevde elde edilen serbest atomların sayısının değişmesine neden olur. Bu nedenle karşılaştırılabilir sonuçlar alınamaz.

Fiziksel girişimler örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek azaltılabilir. Bu da örneğin seyreltilmesiyle veya standart çözeltilerin de aynı ortamda hazırlanması ile sağlanabilir. Bunun yanında analiz elementi özütleme, iyon değiştirme, çöktürme gibi yöntemlerle ayrılarak fiziksel özellikleri standart çözeltilerinkine benzeyen bir ortama da alınabilir ve fiziksel girişimler azaltılabilir. Fiziksel girişimlerden kurtulmanın en iyi yöntemlerinden birisi de standart ekleme tekniğini kullanarak tayin yapmaktır.

2.4.2. Kimyasal girişimler

Kimyasal girişimler, atomlaştırıcının yüzeyindeki katı fazda veya elementin atomlaşması esnasında gaz fazında absorbands değerini değiştiren çeşitli kimyasal

tepkimelerin oluşması ile ortaya çıkar. Tayin elementinin moleküler halde zor ayrılan, zor buharlaşan bileşik oluşturması veya oluşan element atomlarının ortamdaki diğer atomlarla veya radikallerle tepkimeye girerek kolay buharlaşan bileşik oluşturması sonucu kimyasal girişimler gözlenir.

Birçok kimyasal girişim atomlaşma sıcaklığını artırarak veya kimyasal çevreyi değiştirerek giderilebilir. Böylece güç atomlaşan bileşenler parçalanabilir ve düşük sıcaklıkta girişim oluşturan bileşenler yok edilebilir.

Kimyasal girişimleri gidermenin diğer yolları şöyledir:

1. Tayin elementinin özütlemeye, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi yöntemlerle girişim yapan örnek ortamından ayrılması,
2. Örnek ve standart çözeltilerin ortamlarının (matrikslerinin) birbirine benzetilmesi
3. Girişim yapan iyonlarla daha sağlam yapı oluşturan maddeler katılarak tayin elementinin serbest kalmasının sağlanması,
4. Tayin elementi ile daha kararlı yapı oluşturarak onun atomlaşmasını engelleyen türlerden korunmasını sağlayan kompleks oluşturunucuların katılması,
5. Standart ekleme yönteminin uygulanması

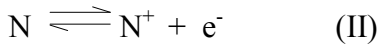
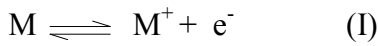
Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan, alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler bunlarda görülmez.

2.4.3. İyonlaşma girişimi

Tayin edilecek elementler, atomlaştırıcının sıcaklığı ve iyonlaşma gerilimine bağı olarak iyonlaşabilirler. İyonlaşma, temel haldeki serbest atom sayısını değiştirir. İyonlarla temel haldeki atomların spektral özellikleri aynı olmadığı için iyon lambadan gelen ışınları absorbe edemez ve tayin elementinin sinyali beklenenden küçük olur.

Yakıcı gaz olarak N₂O veya oksijenin kullanıldığı yüksek sıcaklık alevlerinde önemli oranlarda iyonlaşma meydana gelirken, hava-asetilen gibi daha düşük sıcaklıklarda iyonlaşma daha azdır. Bu nedenle, iyonlaşmanın etkisi düşük sıcaklıklı alevler kullanılarak azaltılabilir. Fakat bu yöntem bütün elementler için uygun değildir. Çünkü düşük sıcaklıklı alevde de kimyasal girişimler artabilir.

İyonlaşma etkisi, ortama analiz elementinden daha kolay iyonlaşabilen başka elementler (K, Cs gibi) katılarak giderilebilir. Böylece, öncelikle iyonlaşan element nedeniyle ortamın elektron yoğunluğu artacağından, tayin elementinin iyonlaşması engellenir. Tayin elementi M ve katılan element N ise;



II. denge tepkimesiyle elde edilen elektronlar, I. denge tepkimesinin sola kaydırır ve tayin elementinin iyonlaşması azaltılabilir.

2.4.4. Spektral girişimler

Spektral girişimler, analiz elementi dışındaki türlerin absorpsiyon veya emisyon hatlarının, tayin elementinin hattı ile üst üste çakışması veya monokromatorün ayıramayacağı kadar yakın olması halinde ortaya çıkar. Oyuk katot lambalarının emisyon hatları çizgisel olduğundan hatların çakışması neticesinde bozucu etkinin meydana gelmesi çok nadir bir olaydır. Bu etkiler genellikle hatların 0,01 nm'den daha yakın olması durumunda ortaya çıkar. Örneğin 308,211 nm'de hattı olan vanadyum, 308,215 nm'de hattı olan alüminyum tayinini bozar. Bu durumda alüminyum 309,270 nm'de tayin edilerek bozucu etki giderilir. Genel olarak spektral girişim varsa, tayin elementinin bir başka hattı seçilir.

2.4.5. Zemin girişimi

Atomlaştırıcı ortamında oluşan molekül ve radikallerin absorpsiyon ve emisyon yapması ve küçük taneciklerin ışınları saçması nedeniyle tayin elementinin dalga boyunda ölçülen absorbans değerlerinde artışlar meydana gelir. Zemin absorpsiyonu olarak adlandırılan bu etkiler mutlaka düzeltilmelidir. Zemin absorpsiyonunu düzeltmekte kullanılan bütün yöntemlerde toplam absorbans değeri ölçülür ve zemin girişiminden kaynaklanan absorbans değeri, toplam absorbans değerinden çıkarılır.

Zemin girişimi bazı zemin düzeltme yöntemleri kullanılarak giderilebilir. Bu yöntemler:

- Dalga boyu değiştirme,
 - Sürekli ışın kaynağı kullanma,
 - Zeeman yöntemi,
 - Smith-Hieftje yöntemi
- dir.

Ticari aletlerde daha çok sürekli ışın kaynağı (alevli AAS) ve Zeeman yöntemi (grafit fırın AAS) kullanılmaktadır.

2.5. AAS Yöntemi ile Nicel Tayin

AAS yöntemi ile metalik özellik gösteren yaklaşık 70 kadar elementin nicel tayinini yapmak mümkündür. Serbest haldeki tüm element atomları, üzerlerine düşen kendilerine özgü dalga boylarındaki ışınları absorplarlar. Spektroskopik tayinlerde elementin bu absorpsiyon dalga boylarından biri kullanılır. Genellikle seçilen dalga boyu, absorpsiyonunun en şiddetli olduğu dalga boyu olup ve bu dalga boyu rezonans dalga boyudur. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir. Tayin ortamında elementin rezonans hattıyla spektral girişim oluşturan element veya moleküller varsa, girişimin olmadığı fakat absorpsiyon şiddetinin derişim tayini için yeterli olabileceği başka bir absorpsiyon hattı seçilir.

AAS yönteminde bir elementin nicel tayini, derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbanslarıyla örnek çözeltilisinin absorbansı karşılaştırarak yapılır. Katı veya sıvı örnekleri atomlaştırmadan önce, uygun çözeltileri hazırlanır. Örnek çözeltileri hazırlanırken tayin elementinin atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyen, girişimlerin olmadığı ve yeterli absorpsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları ayarlanmalıdır. Örnek ve standartların absorbansları, cihazın bütün parametreleri ayarlandıktan sonra aynı şartlarda ara verilmeden ölçülmelidir. AAS’de örnek çözeltilisinin derişimini belirlemek amacıyla aşağıdaki iki farklı yöntem izlenir.

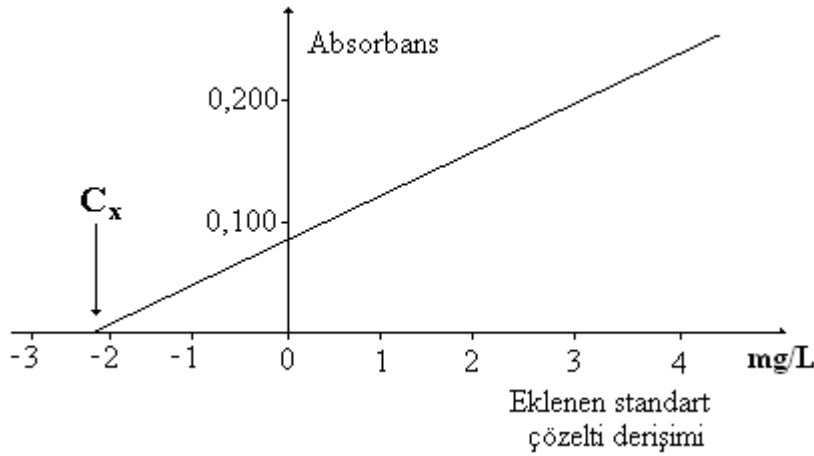
2.5.1. Kalibrasyon yöntemi

Lambert-Beer kanununa göre teorik olarak absorbans, derişimle doğru orantılı olarak değişir. Bu yöntem için, tayin edilecek elementin standart çözeltilerinden belirli derişimlerde en az üç kalibrasyon çözeltisi hazırlanır. Kalibrasyon ve örnek çözeltilerinin absorbansları önceden belirlenen dalga boylarında ölçülür. Kalibrasyon çözeltilerinin derişimlerine karşılık absorbansları grafiğe geçirilir ve elde edilen noktalar birleştirilerek bir doğru çizilir. Bu grafiğe “kalibrasyon eğrisi” denir. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak, örneğin absorbans değerlerine karşılık gelen derişim bulunur. Örnek çözeltilerinin absorbansları kalibrasyon eğrisinde absorbansın derişimle doğrusal olarak değiştiği aralıkta olmalıdır. Örnek çözeltilerinin absorbansları bu aralığın dışında ise, seyreltme veya deriştirme yolu ile bu aralığa çekilmelidir. Çok sayıda örnek çözeltilisine uygulanabilmesi bu yöntemin üstünlüğüdür.

2.5.2. Standart ekleme yöntemi

Genellikle tayini yapılacak örnek çözeltilerinin zengin bir analiz ortamına sahip olması, kalibrasyon çözeltilerinin ise, benzer ortama sahip olmaması veya benzetilememesi tayinler için önemli bir sorundur. Böyle çözeltilerin analizinde ortamdan kaynaklanabilecek olan girişimler nedeniyle doğru sonuçlara ulaşmak oldukça güçtür. Böyle durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılarak daha doğru sonuçlara ulaşmak mümkündür.

Standart ekleme yönteminde tayini yapılacak örnekten en az üç eşit kısım alınır. Birinci kısma yalnızca çözücü, diğerlerine ise, artan miktarlarda kalibrasyon çözeltileri katılıp her biri çözücü ile eşit hacme tamamlanır. Çözeltilerin absorbensları okunur ve katılan elementin derişime karşı absorbens grafiğı çizilir. Elde edilen doğrunun derişim eksenini kestiğı noktanın absorbens eksenine olan uzaklığı örneğın derişimine karşılık gelir (Şekil 2.7). Bu yöntem, analiz edilecek örneklerin sayısının fazla olması halinde, kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması için çok fazla zaman gerektirmesi ve analiz süresinin uzaması sebebiyle kolay değildir.



Şekil 2.7. Standart katma eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin (C_x) bulunması için bir grafik örneğı

2.6. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO'nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre analitik spektroskopik yöntemlerde kullanılan analitik performansla ilgili bazı terimler ve tanımları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.6.1. Duyarlık

Okunan absorbens değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğı geçirilmesi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda ise, özel olarak duyarlık, tayin elementinin net % 1'lik

absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbands değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmaktadır. Duyarlık, ışık kaynağı, alev sistemi ve atomlaşma verimi gibi faktörlere bağlıdır.

2.6.2. Doğruluk

Doğruluk, “gerçek” veya gerçek kabul edilen değere yakınlık olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeni ile gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Tayin elementi için ölçümün doğruluğu, standart referans maddeler veya bağımsız analitik yöntemler kullanılarak kontrol edilir.

2.6.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı, kesinliği belirler.

Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır (σ). Standart sapma, ölçüm sayısı 20'den büyükse, aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

Burada;

μ : Tüm ölçümlerin ortalaması,
 x_i : Her bir ölçümün sonucu,
 n : Ölçüm sayısı
 dır.

2.6.4. Gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırı (LOD), tayin elementini içermeyen tanık örneklerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının üç katına karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Derişim, elde edilen sinyal büyüklüğünün bir ölçüsü olduğundan gözlenebilme sınırı duyarlığa bağlıdır. Ayrıca, genellikle gürültü diye tanımlanan, zemindeki değişmeler olarak isimlendirdiğimiz ikinci bir değişkene de bağlıdır. Duyarlık çoğunlukla doğal bir sabitken, gürültü alete bağlı olarak ortaya çıkar.

Gözlenebilme sınırı aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$C_{LOD} = \frac{1}{m} \cdot k \cdot \sigma$$

Burada;

- m : Yöntemin duyarlılığı (kalibrasyon doğrusunun eğimi),
 - σ : Tanık deney ölçümlerinden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapması,
 - k : Bir katsayı
- dır.

k, genellikle istatistiksel kesinliğe bağlı olarak % 95 veya % 99,7 güven düzeyinde sırası ile 2 veya 3 olarak alınır.

Zenginleştirme işlemlerinin en önemli amaçlarından biri de çalışılan analitin gözlenebilme sınırını düşürmektir. Bu nedenle, zenginleştirme çalışmalarında tayin elementi için zenginleştirme yapılmadan bulunan gözlenebilme sınırı, analiz elementi için bulunan zenginleştirme katsayısına bölünerek zenginleştirme yapılmış yöntemin gözlenebilme sınırı bulunur [Sahayam, 2002].

2.6.5. Tayin sınırı

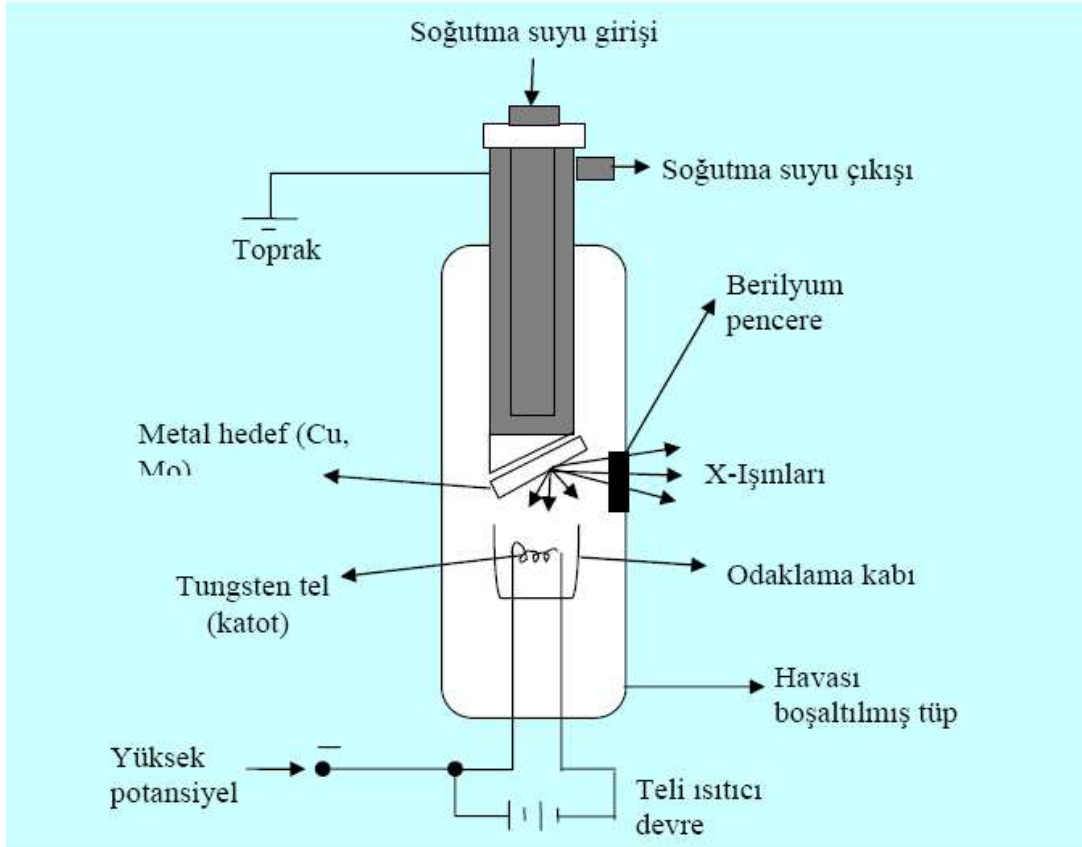
Tayin sınırı (LOQ), kullanılan yöntemin performansı ile ilgili son yıllarda önem kazanan bir terimdir. Doğal olarak gözlenebilme sınırı yakınlığında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim, gözlenebilme sınırının hesaplandığı formülde $k=10$ alınarak bulunur. Sağlıklı tayinler için örnekteki analit derişimi en az tayin sınırı değeri kadar olmalıdır.

2.7. X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı x-ışınları kırınımı (XRD) kristal bileşiklerin nitel olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışını kırınımı, aşırı miktarlardaki x-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X-ışınının içinden geçtiği maddenin yapı taşları arasındaki etkileşme neticesinde saçılma oluşur. x-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık x-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırınım meydana gelir. XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit x-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak x-ışını tüpleri kullanılmaktadır (Şekil 2.8). Dalga boyu sabit x-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısının uyarması ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anodun elektron kabuklarına girerler [Skoog ve ark., 1998]. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

bağıntısıyla belirlenir. Burada; h: Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c: ışık hızı (3×10^8 m/s), λ ise, x-ışınının dalga boyudur.



Şekil 2.8. Bir X-ışını tüpünün şematik gösterimi [Şişman, 2006]

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen x-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir (Şekil 2.8). X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansması olayından çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Kristal düzlemine gelen x-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini söndürürler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım

(difraksiyon) piki gözlenmez. X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise, yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınımına uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda kırınım deseni oluşur. Kırınım deseni elde edebilmek için; x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir x-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, x-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 2.9a'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 2.9'deki MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 2.9b'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark

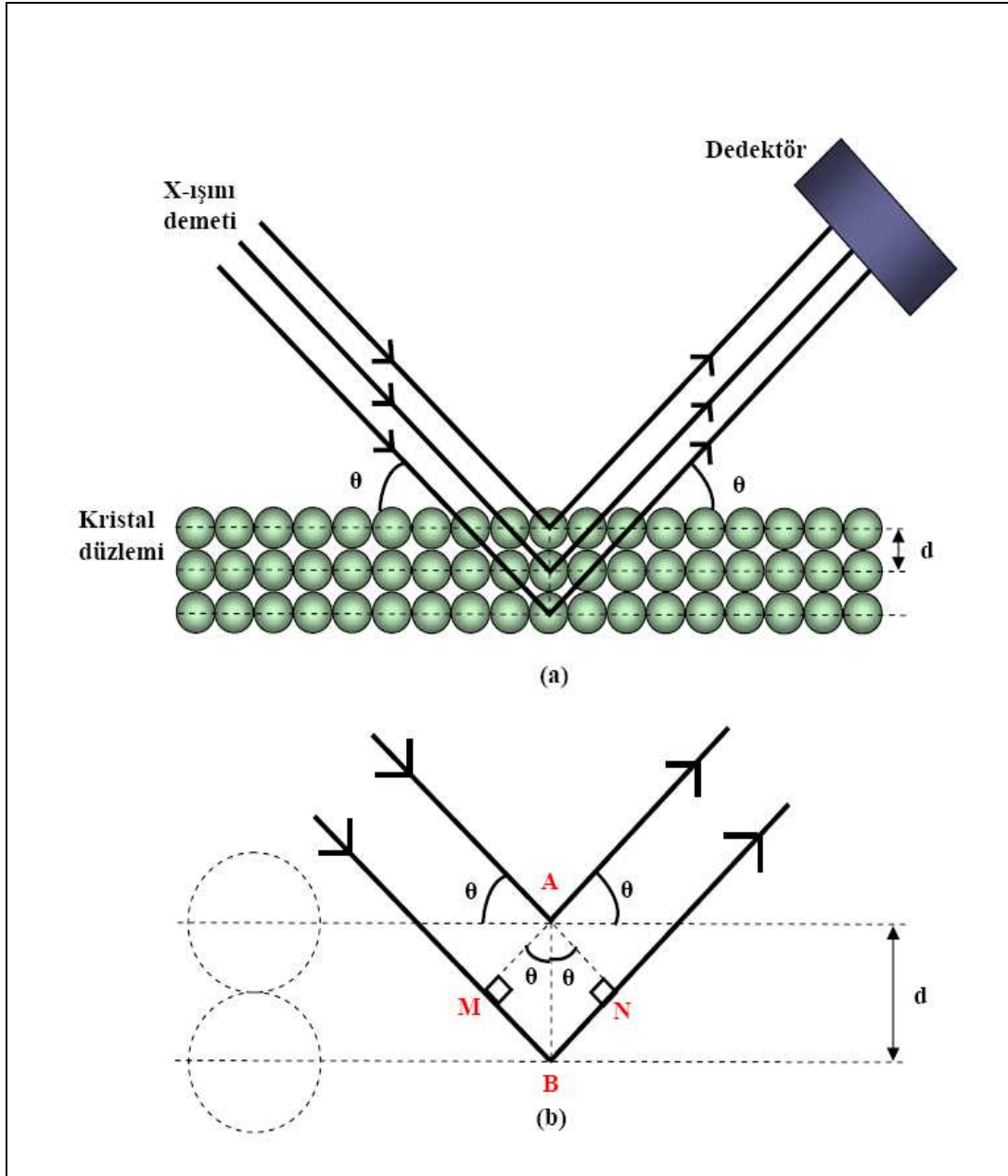
$$MBN = MB + BN$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin \theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d}$$

$$MB = BN = d \sin \theta$$

şeklinde yazılır.



Şekil 2.9.(a). Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi (b) kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi [Şişman, 2006]

Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin\theta$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ' 'nin tam katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle;

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan x-ışınının dalga boyu) bilinirse, d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder [Şişman, 2006].

2.8. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Yöntemi

Adından da anlaşılacağı gibi bu yöntemde elektron demeti kullanılır; elektron demeti incelenecek bölge üzerinde tarama yapacak şekilde gezdirilir. Bir elektron demeti bir malzemeye çarptığı zaman bir takım elektronlar ve ışınlar (radyasyon) yayar. Elektron-malzeme çarpışması sonucu yayılan ışınların ve elektronların kaynakları ve işlevleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

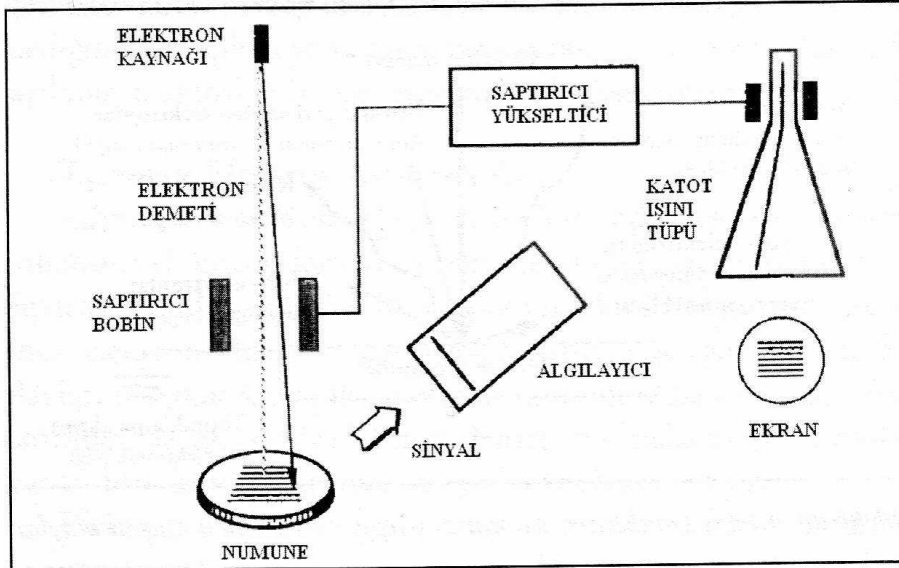
Katot ışıması: Malzeme atomlarının değerlik (dış kabuk) elektronlarının geçişleri sonucunda oluşan ışınlardır, malzeme atomlarının elektronik yapısı hakkında bilgi verir.

Birincil geri saçılan elektronlar: Elektron demetine ait elektronlardır, malzeme atomları ve yüzey yapısı hakkında bilgi verir.

İkincil elektronlar: Malzeme atomlarından gelen elektronlardır, malzeme yüzeyi hakkında bilgi verir.

Elektron demetindeki elektronların enerjisi 1–40 kV civarında değişebilir. Elektron demeti ile incelenecek malzeme vakumlu ortamda bulunmalıdır. Elektron kaynağından çıkan elektron demeti bir takım manyetik merceklerden geçtikten sonra odaklanmış olarak malzeme üzerine gönderilir. Gelen elektronlar ile malzeme arasında esnek olmayan çarpışma sonucu malzemedan bir takım elektronlar çıkar. Bu tür malzemedan çıkan elektronlara ikincil elektronlar denir. İkincil elektronlar algılayıcılarla (dedektör) tespit edilir. Algılayıcıya gelen elektronların oluşturduğu sinyal görüntüye dönüştürülür. Böylece incelenen malzemenin yüzeyi hakkında bilgi

edinilir. Elektron demetini üretmek için farklı yöntemler kullanılabilir; örneğin ısıtılmış tungsten telden, lantan-bor telden veya alan yayıcılarından elde edilebilir.



Şekil 2.10. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi [Erkoç, 2007]

Bu yöntemin uygulanabilmesi için malzemenin biraz iletken olması ve topraklanması, yüzeyin çok temiz olması gerekir. Bu yöntemle ağır atomlardan oluşmuş malzeme yüzeyleri (altın gibi) çok iyi görüntülenebilir, ancak hafif atomlardan oluşmuş malzemeler için görüntüler pek iyi olmaz.

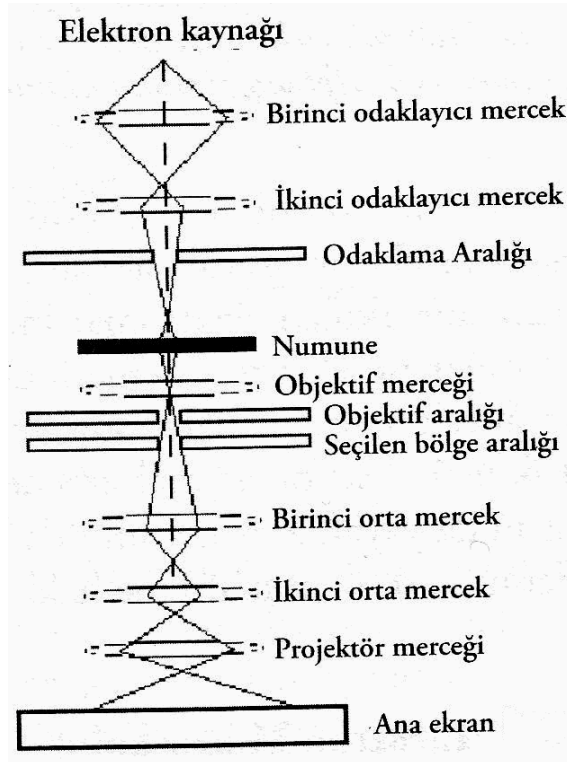
Bu yöntemde görüntü hassasiyeti, oluşturulacak elektron demetinin hassasiyeti ile orantılıdır. Çok dar bir bölgede oluşturulan elektron demeti ile daha hassas görüntü elde edilir. Ayrıca elektron demetindeki elektronların enerjisi de görüntüyü etkiler.

Taramalı elektron mikroskobunun iki türü vardır. Bunlardan birisi geri saçılan elektronları dikkate alır, diğeri ise ikincil elektronları dikkate alır. İkincil elektronlar malzemedan gelir, geri saçılan elektronlar ise, elektron demetinden gelir, malzemeye ait değildir. Ancak malzeme hakkında sınırlı da olsa bilgi verebilir. Ayrıca ikincil elektronlar malzemedan çıkarken onlarla beraber X-ışınları da yayınlanır. X-

ışınlarının dedektör yardımı ile incelenmesi sonucu malzeme hakkında ilave bilgiler edinilebilir [Erkoç, 2007].

2.9. Geçirgenlik Elektron Mikroskop (TEM) Yöntemi

TEM atom seviyesinde görüntü elde edebilen hassas bir yöntem ve cihazdır. Bu yöntemin SEM'den farkı (her iki yöntemde de elektron demeti kullanılır) TEM'de elektron demetinin numune malzemesinin içinden geçerek yol almasıdır. Malzemenin içinden geçen elektronlar bir ekranda izlenerek malzemenin yapısı ile ilgili görüntü oluştururlar. Bu yöntemde kullanılan elektron demetindeki elektronların enerjisi 100–500 kV civarındadır. Yüksek enerjili elektron demeti, birtakım mercek sistemlerinden geçtikten sonra numune üzerine odaklanır, malzemedan geçtikten sonra yine birtakım mercek sistemlerinden geçer ve ekrana yansıtılır. TEM'in yapısı şematik olarak Şekil 2.11'da gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Geçirgenlik elektron mikroskobunun şematik yapısı [Erkoç, 2007]

TEM ile görüntü alabilmek için malzemenin ince olması gerekir, çünkü elektronlar içinden geçip gidecektir. Malzeme kalınlığı birkaç yüz nanometreyi geçmemelidir. Dolayısı ile TEM görüntüsü alınacak numuneler özenle hazırlanmalıdır.

TEM'in birkaç çeşidi vardır. Bunlardan birisi elektron enerjisi kaybını dikkate alan spektroskopi yöntemidir. Bu yöntemde malzemedan geçip giden elektronların enerjisine bakılarak numunenin elektronik yapısı hakkında bilgi edinilir. Diğer bir yöntem de Lorentz mikroskobu olarak adlandırılır, numuneden geçip giden elektronların dağılımına bakarak (girişim vs.) malzemenin manyetik yapısı hakkında bilgi edinilir [Erkoç, 2007].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Cihaz ve Malzemeler

3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada, Varian 240FS alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile Varian 240Z elektrotermal atomlaştırıcılı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Belgeli referans madde olarak çay yaprağı (GBW-07605) kullanıldığında, çalışılan elementler Co ve Cd belgeli değerleri, tez çalışmasıyla geliştirilen yöntemle zenginleştirildikten sonra bile alevli AAS ile tayin edilemeyecek miktarda olduğundan, tayin basamağında elektrotermal atomlaştırıcılı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Elektrotermal atomlaştırıcılı atomik absorpsiyon spektrometresi için aletsel koşullar ve sıcaklık programı Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Aletsel parametreler cihazların kataloğunda verilen değerlere ayarlandı. Işın kaynağı olarak Varian marka oyuk katot lambaları ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde zemin absorpsiyonunu düzeltmek için döteryum lambası, elektrotermal atomlaştırıcılı atomik absorpsiyon spektrometresinde ise Zeeman zemin düzeltme sistemi kullanıldı. FAAS de atomlaştırma ortamı olarak hava-asetilen alevi kullanıldı. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde çalışan elementler için deneysel parametreler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kadmiyum ve kobalt elementleri için ETAAS deneysel değişkenleri

Elektrotermal AAS Aletsel Koşullar	Element	
	Cd	Co
Argon akışı, mL/min	0,3	0,3
Örnek hacmi, µL	20	20
Lamba akımı, mA	4	7
Grafit Fırın Sıcaklık Programı, °C (artış süresi (s), kalma süresi (s))		
Kurutma 1	60 (5, 20)	85 (5)
Kurutma 2	85 (5)	95 (5)
Kurutma 3	95 (15, 15)	120 (30)
Kurutma 4	150 (15, 15)	150 (20)
Kül etme	800 (10, 15)	750 (5, 8)
Atomlaşma	1800 (1, 3)	2300 (0,8, 2,8)
Temizleme	2500 (1, 2)	2600 (2)

Çizelge 3.2. Kadmiyum, kurşun, bakır ve kobalt elementleri için FAAS deneysel değişkenler

Element	Çalışan dalga boyu, nm	Yarık genişliği, nm	Lamba akımı, mA	Asetilen akış hızı, L/min	Hava akış hızı, L/min	Zemin Düzeltme esi
Cd	228,8	0,5	4,0	13,5	2,00	Var
Pb	217,0	1,0	10,0	13,5	2,00	Var
Co	240,7	0,5	7,0	13,5	2,00	Var
Cu	324,8	0,5	4,0	13,5	2,00	Var

3.1.2. X-ışını kırınım (XRD) cihazı

XRD analizleri, Bruker D8 Discover marka cihaz ile ($\text{CuK}\alpha$ ışımalı; tüp voltaj/akım, 20 kV/30 mA; tarama aralığı (2θ), 5 – 80°, tarama hızı, 5°/min) Türkiye Atom Enerjisi Kurumu laboratuvarlarında yapılmıştır.

3.1.3. SEM cihazı

SEM görüntüleri, Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Bölümünde, JEOL LV6060 marka EDS aygıtlı SEM ve Bilkent Üniversitesi UNAM’da, QUNTA 200 FEG marka SEM ile alındı.

3.1.4. TEM cihazı

TEM görüntüleri Anadolu Üniversitesi BİBAM’da, Tecnai G² TEM cihazı (120 kV) ve Bilkent Üniversitesi UNAM’da, Tecnai G² F30 (300 kV) TEM cihazı ile alındı.

3.1.5. Yüzey alanı analizi cihazı

Yüzey alanı analizi, Nova 2200e Yüzey alanı ve gözenek çapı analiz cihazı ile Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde ölçülmüştür.

3.1.6. pH metre

Bu çalışmada pH ölçümleri için, WTW marka 720 model dijital pH metre kullanıldı.

3.1.7. Çalkalamalı su banyosu

Bu çalışmada kesikli sistem çalışmaları için Nüve marka ST 402 model çalkalamalı su banyosu kullanıldı.

3.1.8. Cam kolonlar

Çalışılan elementlerin zenginleştirilmesi, sentezlenen ilgili nano boyutta adsorbanların dolgu malzemesi olarak kullanılmasıyla adsorpsiyon tekniği ile yapıldı. Bu amaçla, çözelti haznesi hacmi 250 mL ve iç çapı 10 mm olan 15 cm uzunluğunda cam kolonlar kullanıldı.

3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan çözeltiler, analitik saflıkta metal tuzları ve ultra saf su (18,3 MΩ.cm) kullanılarak hazırlandı.

3.2.1. Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT)

Bu çalışmada, Materials and Electrochemical Research (MER) Corporation, Tucson, Arizona, ABD'den satın alınan tek duvarlı karbon nano tüp kullanılmıştır.

3.2.2. Kadmiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, kadmiyum stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 100 ve 10 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.3. Kurşun stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, kurşun stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 100 ve 10 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.4. Kobalt stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, kobalt stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 100 ve 10 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.5. Nikel stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, nikel stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 100 ve 10 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.6. Sodyum stok çözeltisi, 5000 mg/L

4,6213 g NaNO_3 (Carlo Erba) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltildi. 1000, 500, 50 ve 5 mg/L'lik çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.7. Potasyum stok çözeltisi, 5000 mg/L

3,2326 g KNO_3 (Merck) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltildi. 1000, 500, 50 ve 5 mg/L'lik çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.8. Mangan stok çözeltisi, 5000 mg/L

Bu çalışmada, mangan stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 100 ve 10 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.9. Magnezyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

2,5338 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltildi. 500, 100, 50, 5 ve 1 mg/L'lik çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.10. Çinko stok çözeltisi, 1000 mg/L'lik

0,8338 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltildi. 100, 50 ve 5 mg/L'lik çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.11. Kalsiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

1,4754 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Baker) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltildi. 500, 100, 50, 25, 5 ve 1 mg/L'lik çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.12. Bakır stok çözeltisi, 1000 mg/L

0,9820 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltildi. 100, 50, 10, 5 ve 1 mg/L'lik çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.13. Amonyak çözeltisi, 0,1 mol/L'lik

Yoğunluğu 0,91 g/mL olan % 25'lik (m/m) amonyak çözeltisinden (Merck) 0,75 mL alınarak su ile toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

3.2.14. Hidroklorik asit çözeltisi, 0,5 mol/L

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Merck) 20,7 mL alınarak su ile toplam hacim 500 mL'ye tamamlandı.

3.2.15. Hidroklorik asit çözeltisi, 1,0 mol/L

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Merck) 41,4 mL alınarak su ile toplam hacim 500 mL'ye tamamlandı.

3.2.16. Nitrik asit çözeltisi, 0,5 mol/L

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 17,4 mL alınarak su ile toplam hacim 500 mL'ye tamamlandı.

3.2.17. Nitrik asit çözeltisi, 1,0 mol/L

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65'lik (m/m) nitrik asit çözeltisinden (Merck) 34,8 mL alınarak su ile toplam hacim 500 mL'ye tamamlandı.

3.2.18. Hidroflorik asit çözeltisi

Yoğunluğu 1,13 g/mL olan % 38'lik (m/m) hidroflorik asit çözeltisi (Merck) kullanıldı.

3.2.19. Hidrojen peroksit çözeltisi

Yoğunluğu 1,13 g/mL olan % 35'lik (m/m) hidrojen peroksit çözeltisi (Merck) kullanıldı.

3.2.20. Sodyum florür çözeltisi, 0,1 mol/L

0,4200 g NaF (Merck) su ile çözülerek 250 mL'ye seyreltildi.

3.2.21. Zirkonyumoksi klorür

Çalışmalarda %95 saflıkta katı $Zr(OC\ell)_4 \cdot 8H_2O$ (BDH) kullanıldı.

3.2.22. Etanol, susuz (mutlak) etanol (J. T. Baker)

3.2.23. Metanol, (Carlo Erba)

3.2.24. Triton X-100, (Acros Organics)

3.2.25. Triton X-114, (Fluka)

3.2.26. Borik asit, % 99,5 (m/m)'lik, (Carlo Erba)

3.3. Örnek Çözeltilerin Hazırlanması

3.3.1. Su örneklerinin hazırlanması

Musluk suyu örnekleri Ankara ili şebeke suyundan alındı. Kullanılmadan önce sık gözenekli süzgeç kâğıdından süzüldü.

3.3.2. Çay örneklerinin hazırlanması

Çay örnekleri piyasadan temin edildi. 0,5 g veya 1 g çay örneği üzerine 8 mL derişik nitrik asit ilave edilerek yaklaşık bir saat bekletildi. Ardından ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık bir saat 130 ± 10 °C'da ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, üzerine damla damla 2 mL derişik hidrojen peroksit ilave edildi ve çözünme tam oluncaya kadar ısıtmaya devam edildi. Ardından son hacim yaklaşık 2 mL olacak

şekilde buharlaştırma yapıldı. Soğutulan örnek 50 mL'lik bir ölçülü balona alındı. Hacim su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı. Yukarıda verilen yönteme göre çay alınmaksızın diğer işlemler aynen tekrarlanarak tanık örnek çözeltisi de hazırlandı.

3.3.3. Kil örneğinin hazırlanması

Kil örneği Eskişehir Mihaliçcik ilçesinden temin edildi. Yaklaşık 0,25 g kil örneği tartılarak teflon behere alındı. Üzerine 4 mL derişik nitrik asit ilave edilerek, yaklaşık bir saat bekletildi. Ardından ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık bir saat 130 ± 10 °C'da ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, üzerine damla damla 1 mL derişik hidroflorik asit çözeltisi ilave edildi ve çözünme tam oluncaya kadar ısıtmaya devam edildi. Ardından son hacim yaklaşık 2 mL olacak şekilde buharlaştırma yapıldı. Soğutulan örnek 50 mL'lik bir ölçülü balona alındı. Hacim su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı. Yukarıda verilen yönteme göre kil alınmaksızın diğer işlemler aynen tekrarlanarak tanık örnek çözeltisi de hazırlandı.

3.3.4. Belgeli referans çay yaprağı (GBW-07605) örneğinin hazırlanması

Yaklaşık 0,5 veya 1,0 g belgeli referans çay yaprağı (GBW-07605) örneği tartılarak teflon behere alındı. Üzerine 10 mL derişik nitrik asit ilave edilerek, yaklaşık bir saat bekletildi. Ardından ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık bir saat, 130 ± 10 °C'da ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, üzerine damla damla 2 mL derişik hidrojen peroksit çözeltisi ilave edildi ve çözünme tam oluncaya kadar ısıtmaya devam edildi. Ardından son hacim yaklaşık 2 mL olacak şekilde buharlaştırma yapıldı. Soğutulan örnek 25 veya 50 mL'lik bir ölçülü balona alındı. Hacim su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı. Yukarıda verilen yönteme göre belgeli referans çay yaprağı alınmaksızın diğer işlemler aynen tekrarlanarak tanık örnek çözeltisi de hazırlandı.

3.3.5. Belgeli referans kil (Silty clay 7003) örneğinin hazırlanması

Yaklaşık 0,25 g kil örneği tartılarak teflon behere alındı. Üzerine 4 mL derişik nitrik asit ilave edilerek, yaklaşık bir saat bekletildi. Ardından ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık bir saat, 130 ± 10 °C’da ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, üzerine damla damla 1 mL derişik hidroflorik asit çözeltisi ilave edildi ve çözünme tam oluncaya kadar ısıtmaya devam edildi. Ardından son hacim yaklaşık 2 mL olacak şekilde buharlaştırma yapıldı. Soğutulan örnek 50 mL’lik bir ölçülü balona alındı. Hacim su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı. Yukarıda verilen yöntemle göre kil alınmaksızın diğer işlemler aynen tekrarlanarak tanık örnek çözeltisi de hazırlandı.

3.4. Adsorbanların Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında eser metallerin zenginleştirilmesinde kullanılmak üzere aşağıda adları verilen nano boyutta iki adet yeni adsorban sentezlenmiştir.

1. Nano boyutta B_2O_3/ZrO_2 kompozit malzemesi
2. Tek duvarlı karbon nano tüp üzerinde nano boyutta Al_2O_3 (TDKNT + Al_2O_3)

3.4.1. Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT) üzerinde nano boyutta Al_2O_3 sentezi

Karbon nano tüp yüzeyinde nano alümina sentezi, Yin ve arkadaşlarının önerdikleri nano alümina sentez yönteminden yararlanarak gerçekleştirilmiştir [Yin, 2005].

Uygun miktarlarda TDKNT, katı $Al(NO_3)_3$ ve Triton X-100 saf su içerisinde 2 saat süreyle karıştırıldı. Ardından çözelti üzerine bir taraftan karıştırma sürerken, çökme tamamlanuncaya kadar yavaş yavaş katı $(NH_4)_2CO_3$ ilave edildi. Sonra karıştırmaya 1 saat daha devam edildi. Çözelti kendi halinde yaklaşık 4 gün bekletildi ve sonra süzüldü. Kalıntı 60 °C’da 24 saat kurutuldu. Kurutma işleminden sonra elde edilen katı madde havanda öğütüldü. Bir balon içerisine alınan katı üzerine n-butil alkol

ilave edildi ve 45 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. 1 saat daha karıştırılan çözelti, 1 saat de geri soğutucu altında ısıtıldı. Bu işlemlerin ardından, n-butil alkol damıtma ile maddeden uzaklaştırıldı.

Son işlem olarak, elde edilen katı madde porselen kroze alını ve 800 °C'a ayarlanmış boru tipi fırında Ar gazı atmosferi altında 90 dakika ısıtıldı. Fırından çıkarılan malzeme gri renkli toz halinde elde edildi. Sentezlenen bu ürünün karakterizasyonu XRD, SEM ve TEM teknikleri kullanılarak yapıldı.

3.4.2. Nano boyutta B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesinin sentezi

Nano boyutta B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesinin sentezi için 10 g H₃BO₃ ve 5 g Zr(OC₂H₅)₄ 50 mL etanolde çözüldü. Üzerine 1,5 mL Triton X-114 eklendi ve bir saat süreyle karıştırıldı. Karışım 30 dakika ultrasonik banyoda sonikasyona tabi tutuldu. NH₃ çözeltisiyle ortamın pH'sı 6'ya ayarlandıktan sonra 15 dakika daha sonikasyon uygulandı. 12 saat süreyle bekletilen karışım 70 °C'da bir etüvde kurutuldu ve ardından 850 °C'da iki saat süreyle kül fırınında kalsine edildi. Elde edilen toz yaklaşık 100 dakika Spex tipi çelik bilyalı öğütücüyle öğütüldü. Sentezlenen bu ürünün karakterizasyonu XRD, SEM ve TEM teknikleri kullanılarak yapıldı.

3.5. Katı Faz Özütlemesi (SPE) ile Genel Zenginleştirme Yöntemi

Tezin amacına yönelik olarak sentezlenen nano boyuttaki yeni adsorbanların eser element zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla seçilen tayin elementlerinin model çözeltileri kullanılarak kolon tekniği ile zenginleştirme için en uygun deney şartları (pH, çözelti akış hızı vb.) belirlenmiştir. Belirlenen bu şartlarda geliştirilen yöntemin doğruluğu, kesinliği, çalışma aralığı gibi analitik değişkenleri de belirlenmiştir. Doğruluk, belgeli standart referans maddelere uygulanarak kontrol edilmiş ve yöntem gerçek örneklerle uygulanmıştır.

3.5.1. Kolonun hazırlanması

Bu amaçla, sentezlenen nano boyutta malzemeden 0,3 g tartılıp, 15 cm uzunluğunda, 10 mm çaplı musluklu cam kolonlara yerleştirildi. Kolon dolgu maddesinin çözelti akışından etkilenmemesi ve dağılmaması için dolgu malzemesinin üstüne ve altına cam pamuğu yerleştirildi. Kolonlar, kullanımdan önce, örnek çözeltinin pH'sına eşit pH'da sulu asit veya baz çözeltisi ile muamele edilerek şartlandırıldı. Kullanımdan sonra, kolonlar seyreltik HCl (0,5 veya 1 mol/L) ve su ile yıkandı ve bir sonraki kullanıma kadar suda bekletildi.

3.5.2. Zenginleştirme ve tayin yöntemi

Metal iyonlarının zenginleştirilmesi için kolon tekniği kullanıldı. Bu amaçla Madde 3.5.1'de verildiği şekilde hazırlanan katı faz özütleme kolonu deneysel olarak bulunan uygun pH'daki çözelti ile şartlandırdıktan sonra metal iyonuna bağlı olarak 0,1 – 0,4 µg/mL arasındaki derişimlerde 50 mL metal iyonu çözeltisi (model çözelti) deneysel olarak belirlenen en uygun akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulduğu varsayılan metal iyonları yine deneysel olarak belirlenen uygun bir geri alma çözeltisi (eluent) ile geri alındı (elue edildi). Geri alma çözeltisindeki metal iyonu derişimi alevli veya grafit fırınlı AAS ile tayin edildi. Örnek çözeltisi hacmi 50 mL ve geri alma çözeltisi hacmi 10 mL ise, çözeltideki metal iyonunun 10 mL geri alma çözeltisine tamamen geçtiği varsayılarak son çözeltideki kuramsal derişim hesaplandı. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile bulunan derişimin, hesaplanan kuramsal derişime oranının yüz ile çarpılmasıyla geri kazanım verimi hesaplandı.

$$\% \text{ Geri kazanma verimi} = (\text{AAS ile bulunan derişim} / \text{Kuramsal olarak hesaplanan derişim}) \times 100$$

3.5.3. Adsorpsiyon kapasitesi tayin yöntemi

Adsorpsiyon kapasitesinin tayini için sistemin dengeye gelmesi gerekli olduğundan kolon sistemi yerine kesikli sistem kullanıldı. Bu amaçla, 20, 50, 100, 200, 300, 400

ve 500 µg/mL metal iyonu içeren 50 mL’lik örnek çözeltilerinin pH değeri deneysel olarak belirlenen en uygun değere ayarlandıktan sonra uygun miktarda (örneğin 0,1 g) nano malzeme içeren beherlere ilave edildi. Çözeltiler iki saat süreyle 120 rpm de oda sıcaklığında çalkalandı. Ardından her bir çözeltiden 10’ar mL alınarak, uygun seyreltme işlemi yapılarak metal içerikleri alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edildi. Metal iyonunun denge derişimine karşı katının gramı başına adsorplanan metal iyonu miktarı grafiğe geçirilerek Langmuir adsorpsiyon grafiği elde edildi. Langmuir eşitliğinin aşağıda verilen doğrusallaştırılmış haline göre C_E ’ye karşı C_E/Q_E grafiği çizildi. Bu grafikten, doğrunun eğim ve kesim noktasından yararlanılarak Q_0 ve b Langmuir sabitleri hesaplandı. Doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi için bağıntı aşağıda verilmiştir:

$$\frac{C_E}{Q_E} = \frac{C_E}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b}$$

Burada;

C_E : Dengedeki metal iyonu derişimi (mg/L),

Q_E : Dengede adsorbanın gramı başına adsorbe ettiği metal miktarı (mg/g),

b : Langmuir sabiti (L/mg),

Q_0 : Kapasite parametresi (adsorpsiyon kapasitesi) (mg/g)

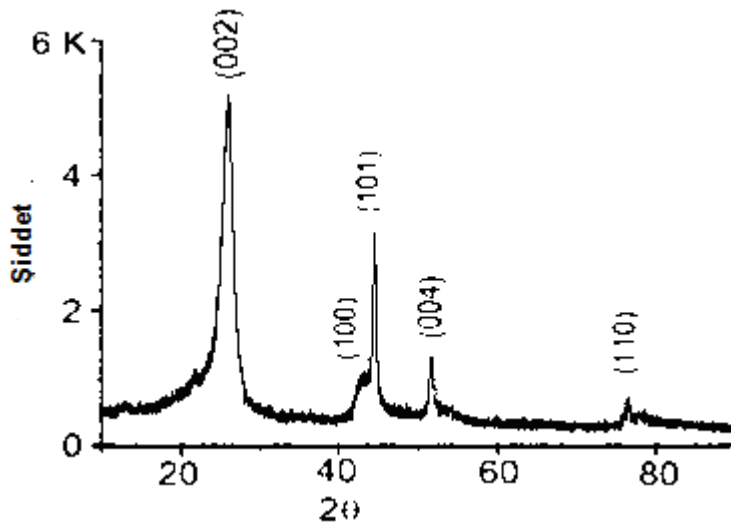
dir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

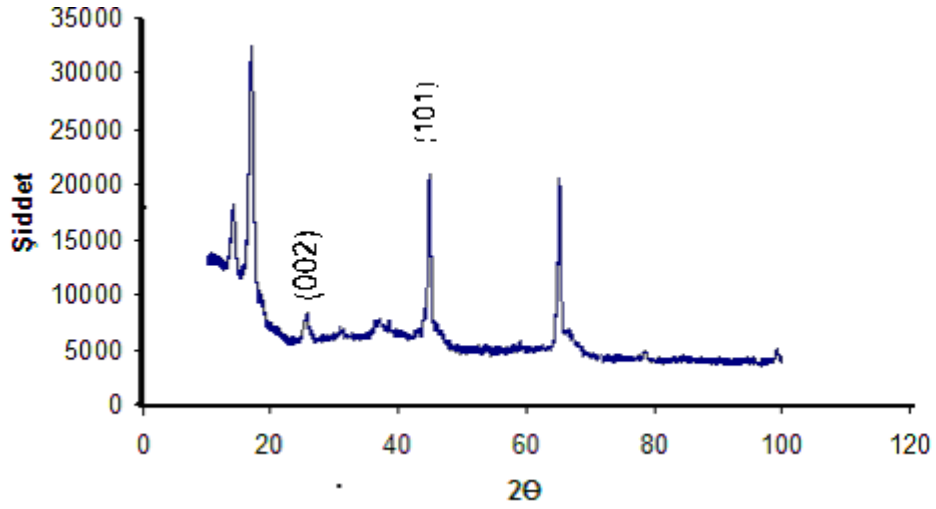
4.1. Tek Duvarlı Karbon Nano Tüp (TDKNT)/Al₂O₃ Malzemesinin Karakterizasyonu

4.1.1. Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT)/Al₂O₃ malzemesinin XRD analizi

Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT)/Al₂O₃ malzemesinin XRD analizi Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü STARLAB laboratuvarlarında yapılmıştır. Bu laboratuvardaki cihazla XRD piklerinin hangi yapıya karşılık geldiği verilemediği için, piklerin değerlendirilmesi literatür verilerinden yararlanılarak yapılmıştır. Li ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada elde ettikleri amorf alumina destekli karbon nano tüpe ait XRD deseni Şekil 4.1’de görülmektedir. Li ve arkadaşları, amorf Al₂O₃/karbon nano tüpe ait XRD deseninde, aluminaya karşılık gelen piklerin gösterildiğini ifade etmişlerdir [Li, 2001]. Nano boyutta Al₂O₃/TDKNT’e ait XRD deseni de Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2’de gözlenen 002 ve 101 nolu piklerin aluminaya ait olduğundan yola çıkarak, karbon nano tüp yüzeyinde alumina sentezinin başarıyla gerçekleştirildiği söylenebilir.



Şekil 4.1. Li ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada elde ettikleri XRD deseni [Li, 2001]

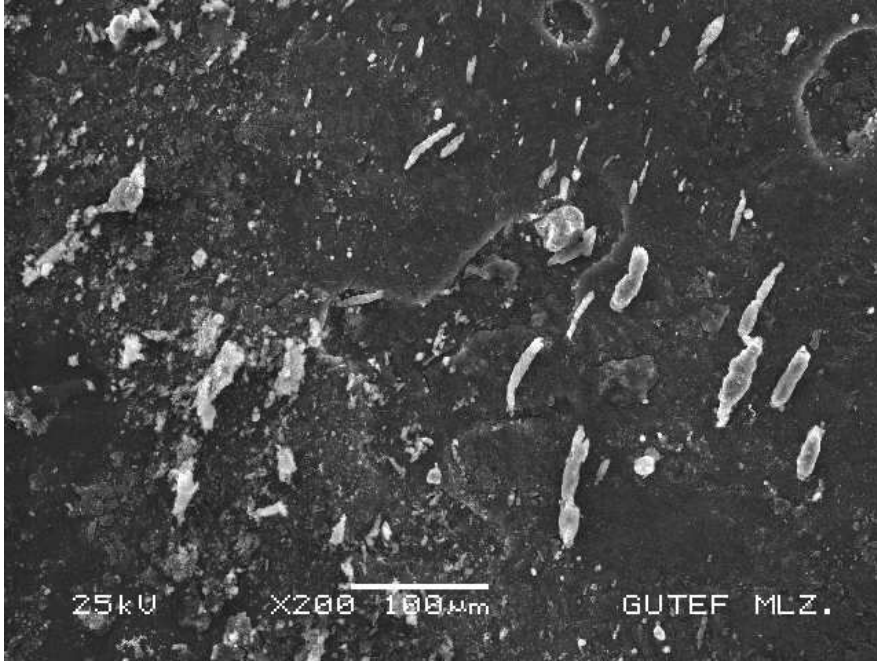


Şekil 4.2. TDKNT/ Al_2O_3 malzemesinin XRD deseni

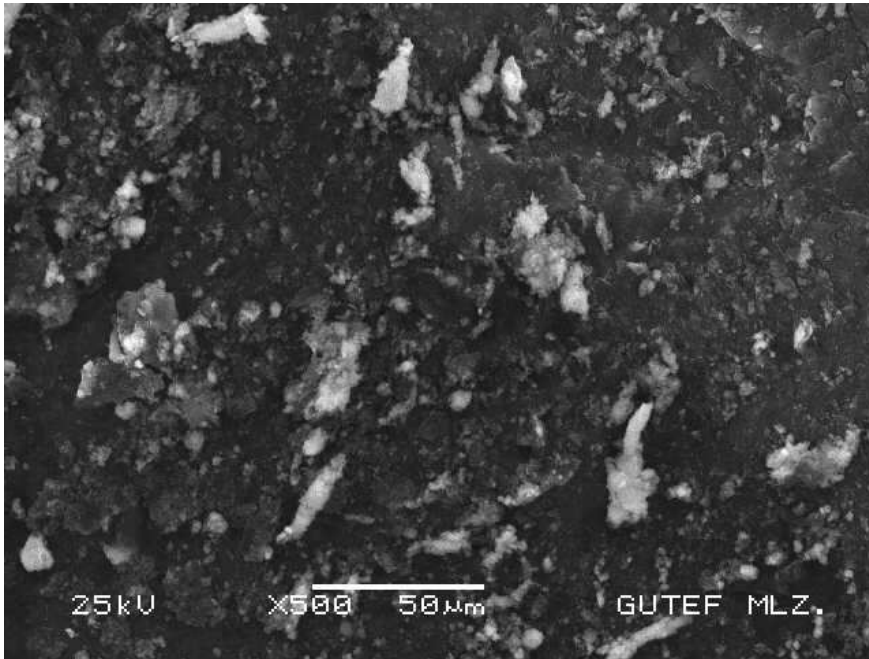
4.1.2 Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT)/ Al_2O_3 malzemesinin SEM analizi

Tek duvarlı karbon nano tüp üzerine Al_2O_3 tutturulmasıyla elde edilen ürünün fiziksel yapısındaki değişiklikleri görmek ve mümkünse nano yapıyı belirlemek için hem sentezlenen malzemenin hem de saf karbon nano tüpün öncelikle SEM fotoğrafları alındı.

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de saf karbon nano tüpün, Şekil 4.5 – Şekil 4.8’de elde edilen ürünün (TDKNT/ Al_2O_3) farklı büyütme oranlarındaki SEM fotoğrafları verilmiştir.

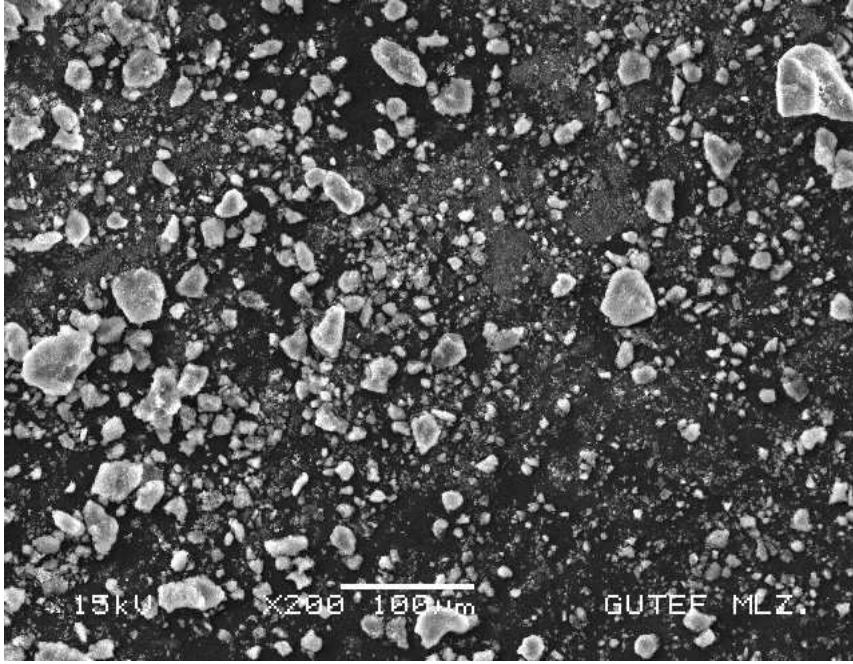


Şekil 4.3 TDKNT'ün 200 kez büyütülmüş SEM görüntüsü

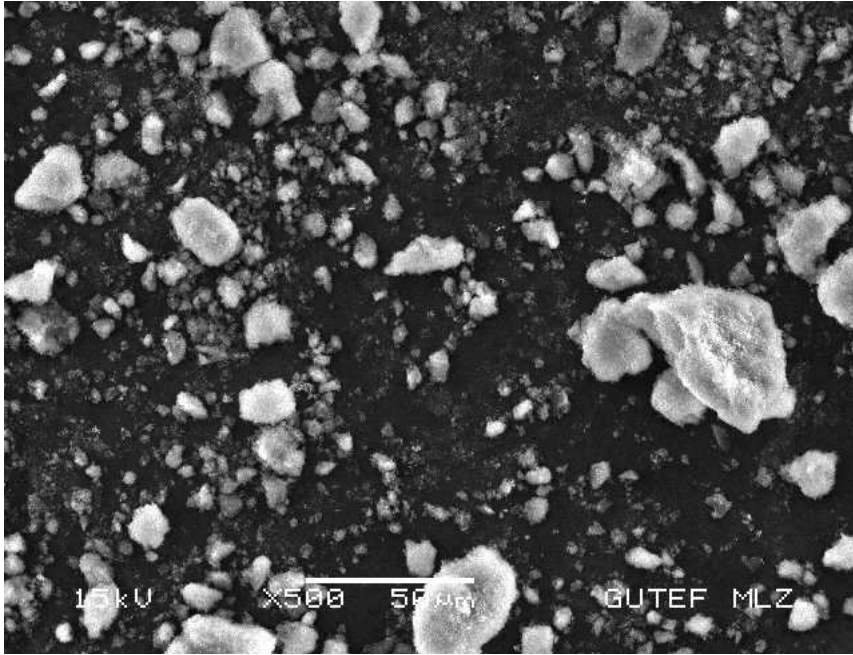


Şekil 4.4 TDKNT'ün 500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü

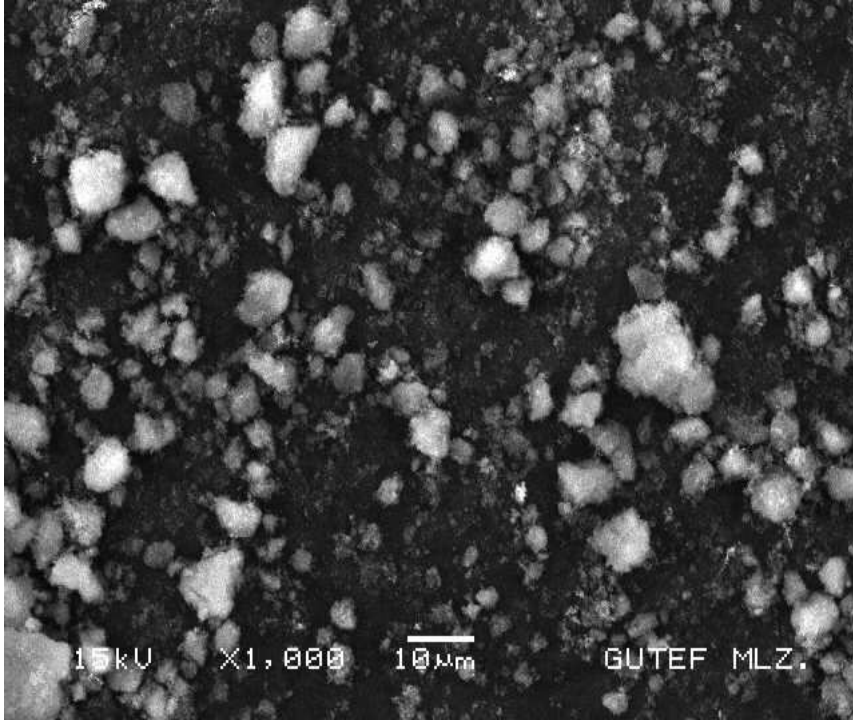
Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de TDKNT'ün yüzeyi açıkça görülmektedir. Yüzey yer yer gözeneklere sahip bulunmaktadır.



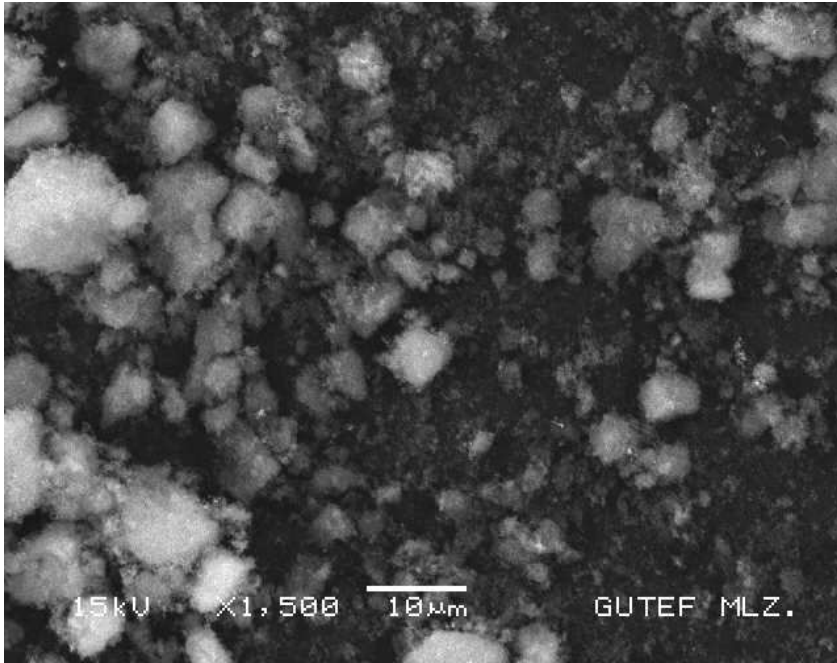
Şekil 4.5. TDKNT/Al₂O₃ malzemesinin 200 kez büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.6. TDKNT/Al₂O₃ malzemesinin 500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.7. TDKNT/ Al_2O_3 malzemesinin 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü



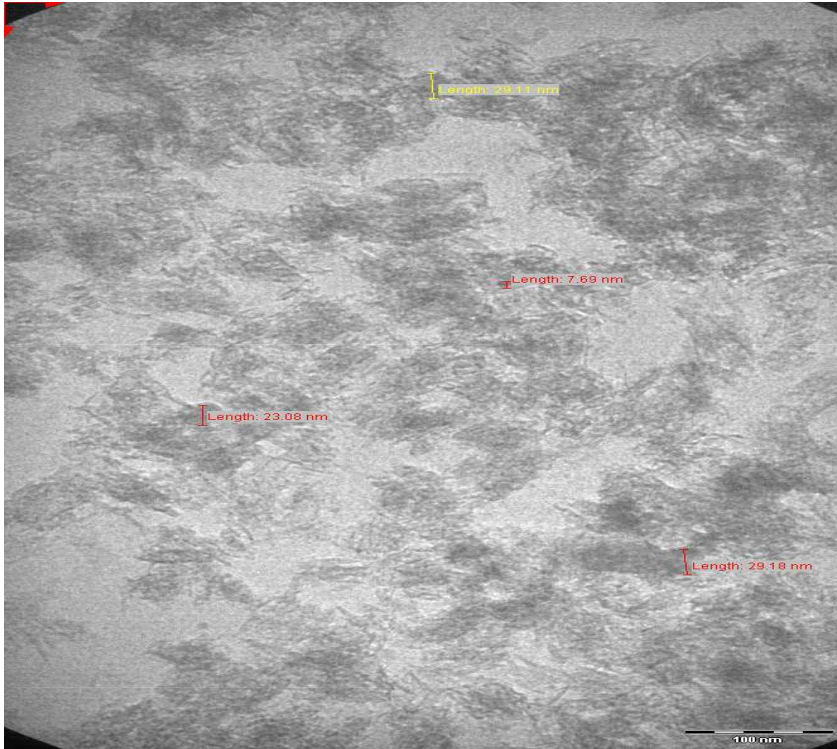
Şekil 4.8. TDKNT/ Al_2O_3 malzemesinin 1500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü

TDKNT/ Al_2O_3 malzemesinin SEM görüntülerinden malzemenin boyutlarının çok belirgin olmasa da yaklaşık olarak nano seviyede olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.5–

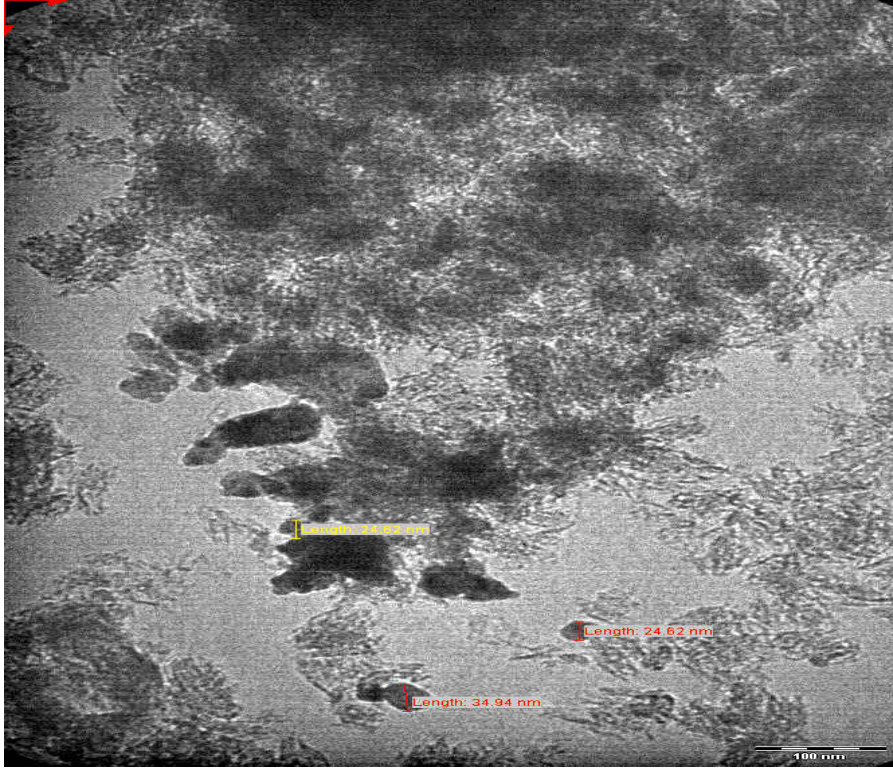
4.8). Şekil 4.3-4.4’de verilen tek başına TDKNT’nin SEM görüntüleri ile sentezlenen malzemenin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında sentezlenen malzemenin yüzeyinde alumina oluşumu nedeniyle farklılık olduğu da görülmektedir. Bu farklılığın, sentezleme işleminden sonra TDKNT üzerinde oluşmuş olan Al_2O_3 nedeniyle olduğu sonucuna varılabilir.

4.1.3. Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT)/ Al_2O_3 malzemesinin TEM analizi

Sentezlenen TDKNT/ Al_2O_3 malzemesinin nano boyutta olduğunun daha açık ve kesin olarak belirlenebilmesi amacıyla malzemenin TEM görüntüleri de alınmıştır. Ayrıca karşılaştırma yapılabilmesi için nano boyutta Al_2O_3 sentezinin gerçekleştirildiği TDKNT’ün de tek başına TEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.9, 4.10).



Şekil 4.9. TDKNT/nano Al_2O_3 ’e ait TEM görüntüsü



Şekil 4.10. TDKNT/nano Al_2O_3 ’e ait farklı açıdan TEM görüntüsü

TEM görüntülerinden (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10) sentezlenen malzemenin 10 ila 30 nm boyutlarında tanecikler içerdiği anlaşılmaktadır. TDKNT yüzeyine nano Al_2O_3 ’in modifiye edilmesiyle birlikte yüzey yapısında (morfolijisinde) belirgin bir değişiklik olduğu görülmektedir. Bu sonuç da sentezin başarılı olduğunun bir göstergesi sayılabilir.

Yukarıda verilen TEM görüntüleri ve XRD verilerinden, sentezlenmesi hedeflenen nano yapıdaki TDKNT/ Al_2O_3 kompozit malzemesinin başarıyla sentezlendiği söylenebilir. Yapılan literatür araştırmasından, TDKNT üzerinde amorf alüminanın sentezlemiş olduğu görülmüştür [Li, 2001]. Ancak TDKNT üzerinde nano alumina sentezi ilk defa bu çalışmada gerçekleştirilmiştir.

4.1.4 Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT)/Al₂O₃ malzemesinin yüzey alanı analizi

Sentezlenen TDKNT/Al₂O₃ malzemesinin özgül yüzey alanı, BET yöntemi kullanılarak tayin edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Nano malzemenin özgül yüzey alan değerleri

Numune Adı	Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)
TDKNT	342,1
TDKNT/Al ₂ O ₃	217,0

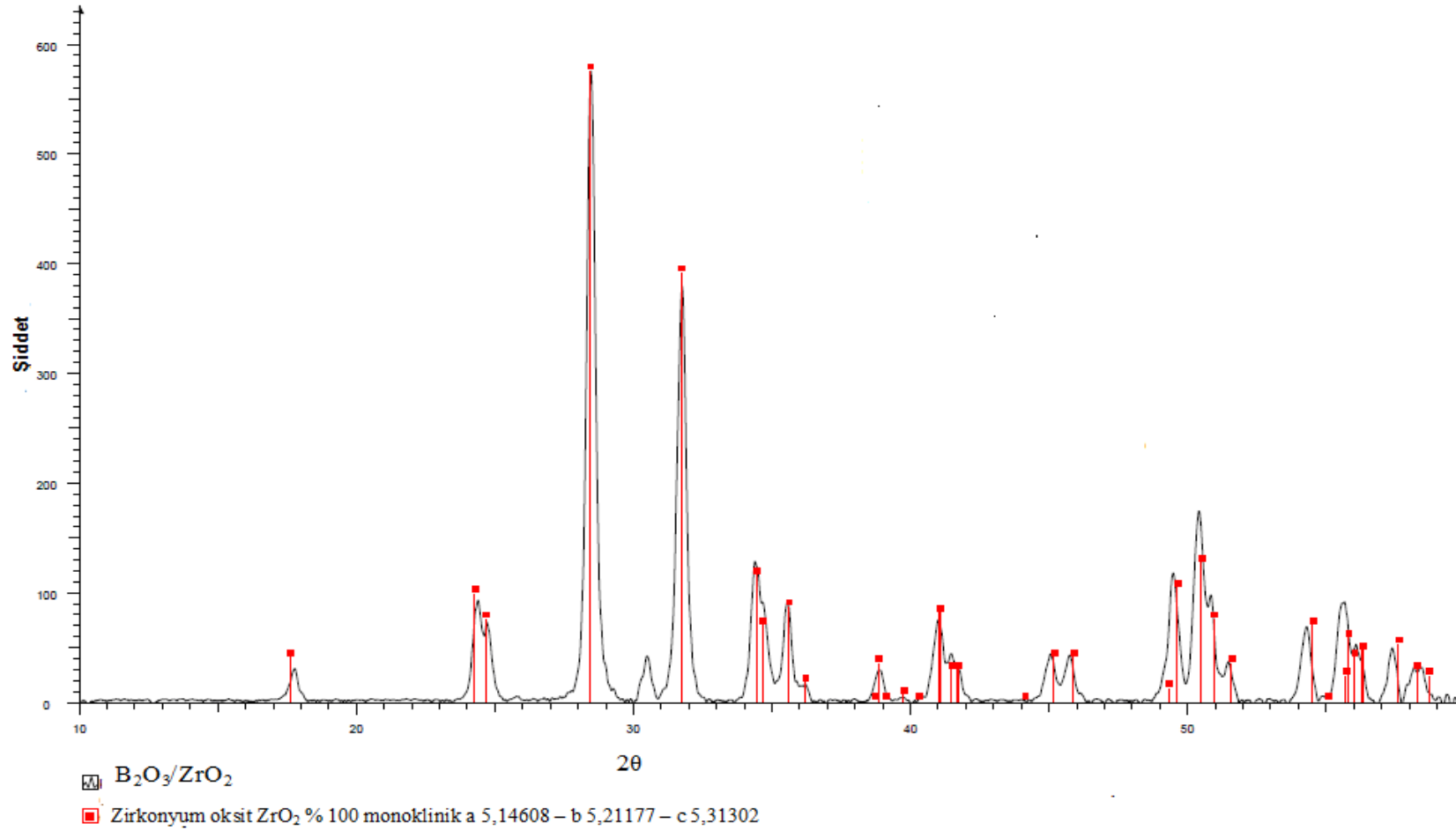
Çizelge 4.1’den de görüleceği üzere, nano alumina ile desteklenen tek duvarlı karbon nano tüpün özgül yüzey alanında bir miktar azalma gözlenmiştir. Bu azalmaya neden olarak, tek duvarlı karbon nano tüpün yüzeyinde oluşan nano alumina gösterilebilir. Benzer bir yüzey alanı azalması Li ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada da gözlenmiştir. Bu çalışmada, yüzey alanı 190 m²/g olan karbon nano tüp, amorf alumina ile desteklendiğinde, yüzey alanı değeri 165 m²/g’a düşmüştür [Li, 2001].

4.2. Nano Boyutta B₂O₃/ZrO₂ Kompozit Malzemesinin Karakterizasyonu

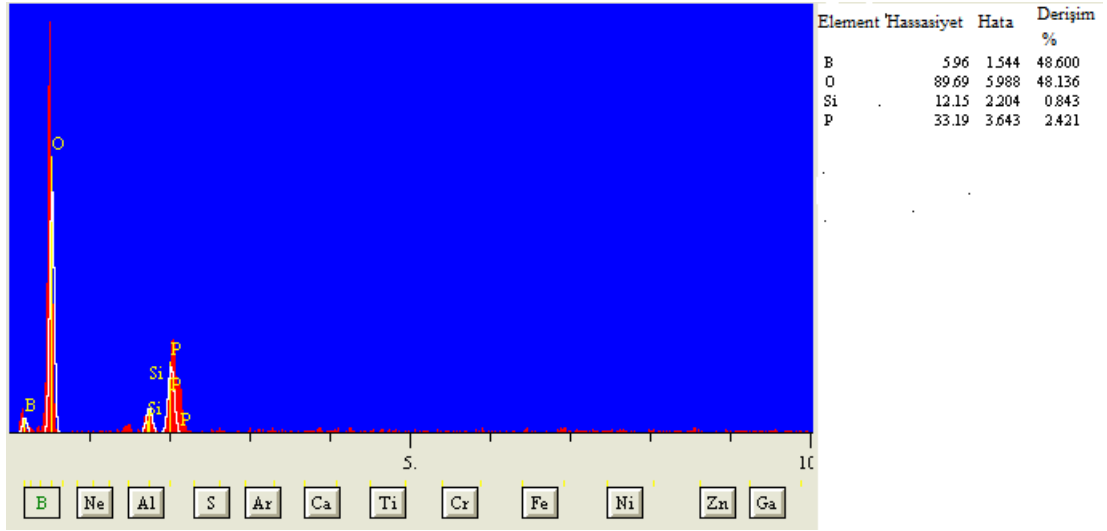
4.2.1. Nano boyutta B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesinin XRD analizi

Sentezlenen malzemenin yapısının aydınlatılması ve yapıdaki oksitlerin varlığının ve niteliğinin belirlenmesi için malzemenin XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen XRD deseni Şekil 4.11’de verilmiştir. Malzemenin XRD deseninde ZrO₂’e ait pikler rahatlıkla gözlenirken, B₂O₃’e ait pikler gözlenememiştir. B₂O₃’e ait piklerin ZrO₂’in pikleri ile çakışmış olabileceği düşüncesiyle malzemenin EDS aygıtlı SEM analizi de yapılmıştır. Sentezlenen malzemede B₂O₃ varlığını kanıtlayabilmek amacıyla yapılan EDS (Enerji Dağılımlı X ışını Spektrometresi) aygıtlı SEM görüntülemesinde elde edilen görüntü Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.12’den yapıda bor ve oksijen elementlerinin varlığı, yapıdaki oranlarıyla birlikte (B: % 48,600 (m/m) ve O: %

48,136 (m/m)) görülmektedir. EDS aygıtlı SEM ile elde edilen bu sonuçtan, yapıda B_2O_3 'ün de olduğu söylenebilir. Elde edilen ürünün hem XRD deseni, hem de EDS aygıtlı SEM analizi sonuçlarına göre sentezlenen yapıda ZrO_2 ve B_2O_3 bulunduğu ve sentezin başarılı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.11. Nano B_2O_3/ZrO_2 kompozit malzemesine ait XRD deseni

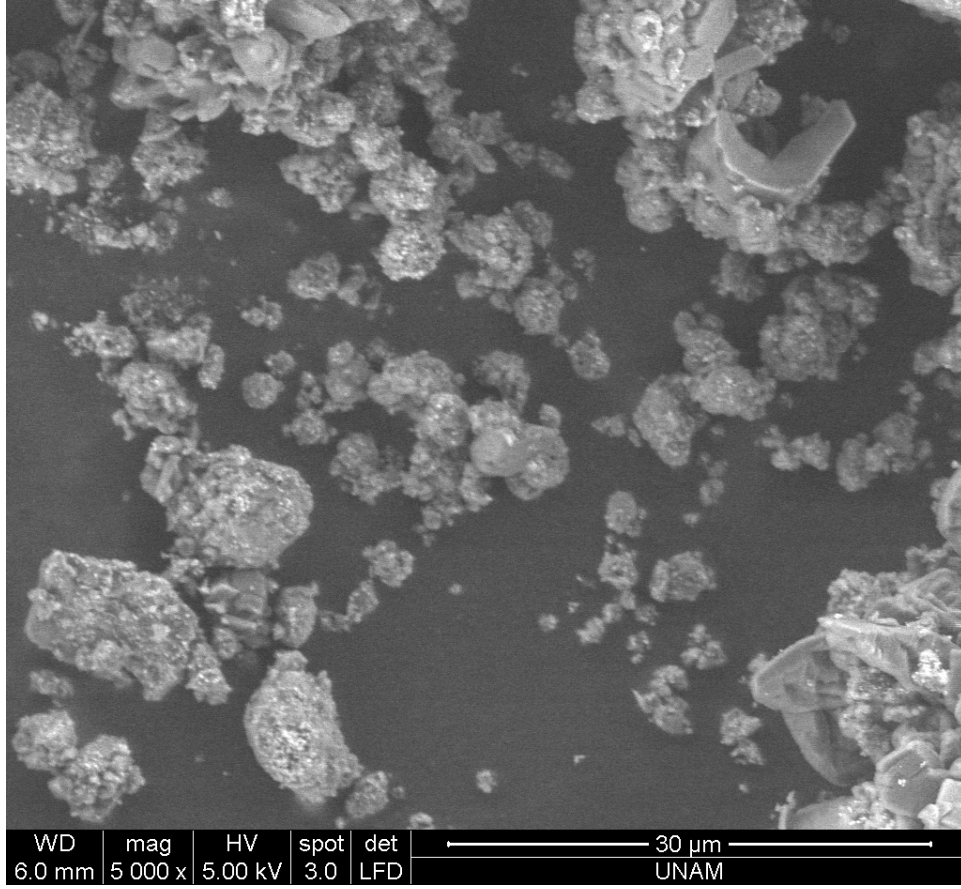


Şekil 4.12. Nano B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesine ait EDS-SEM analizi sonucu

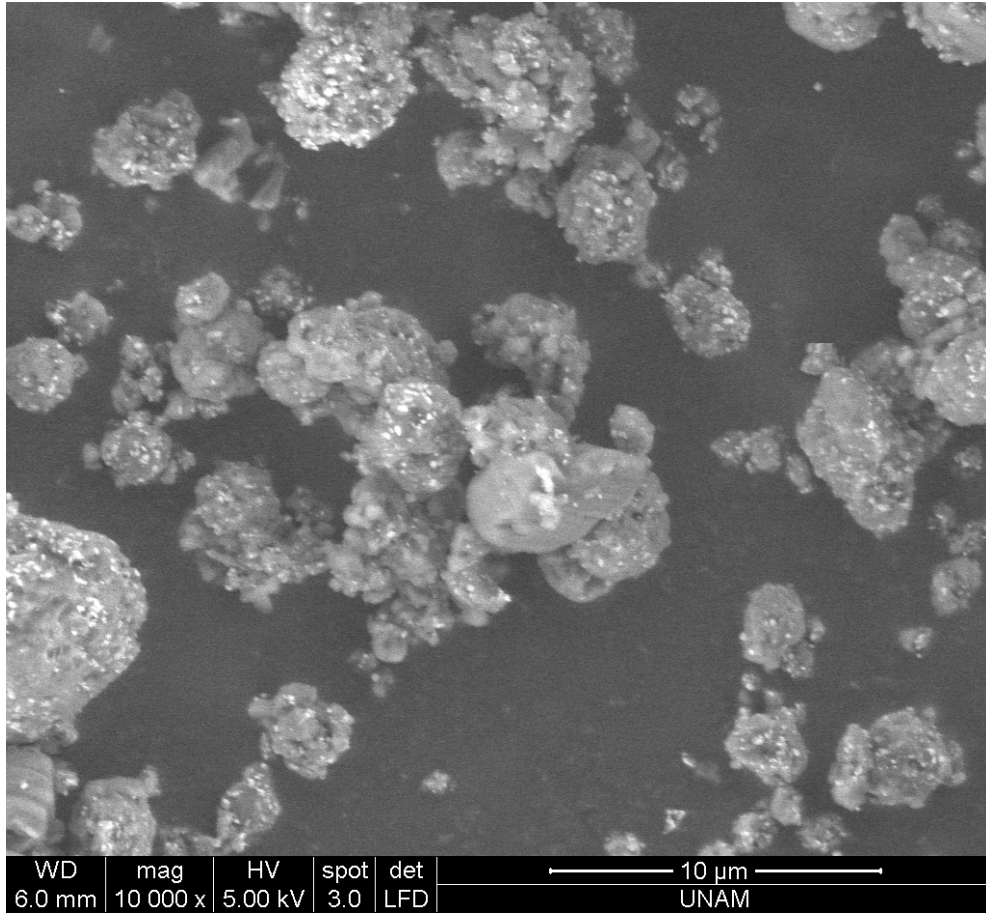
4.2.2. Nano boyutta B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesinin SEM analizi

Sentezlenen malzemenin yapısının XRD ve EDS-SEM ile aydınlatılmasından sonra, malzemenin nano yapısının ve morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM fotoğrafları da alındı.

Nano B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesine ait farklı açılardan çekilmiş SEM fotoğrafları Şekil 4.13 ve 4.14’de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi malzemenin tanecikli topaklaşmış yapılar halinde olduğu anlaşılmakta, ancak taneciklerin nano yapıları tam olarak gözlenememektedir. SEM analizleri nano yapının belirlenmesinde yeterli olmamıştır. Bu nedenle sentezlenen malzemenin TEM analizleri de yapılmıştır.



Şekil 4.13. Nano B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesine ait SEM görüntüsü



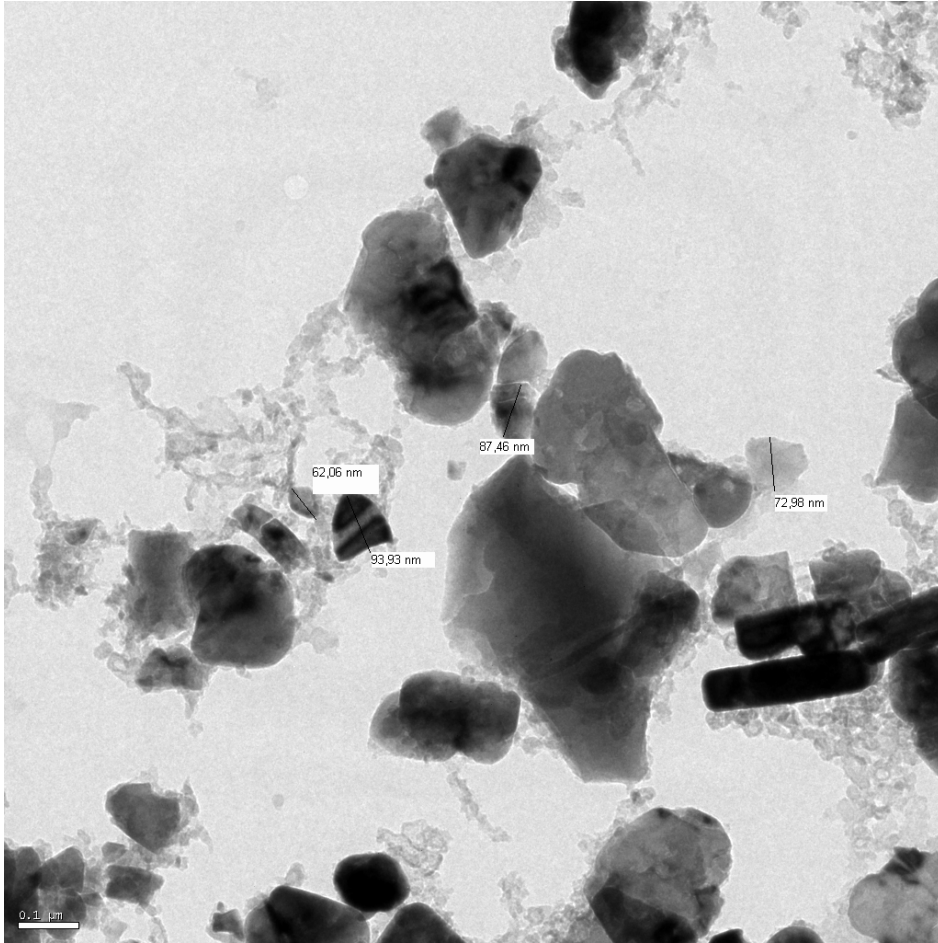
Şekil 4.14. Nano B_2O_3/ZrO_2 kompozit malzemesine ait farklı bir açıdan SEM görüntüsü

4.2.3. Nano boyutta B_2O_3/ZrO_2 kompozit malzemesinin TEM analizi

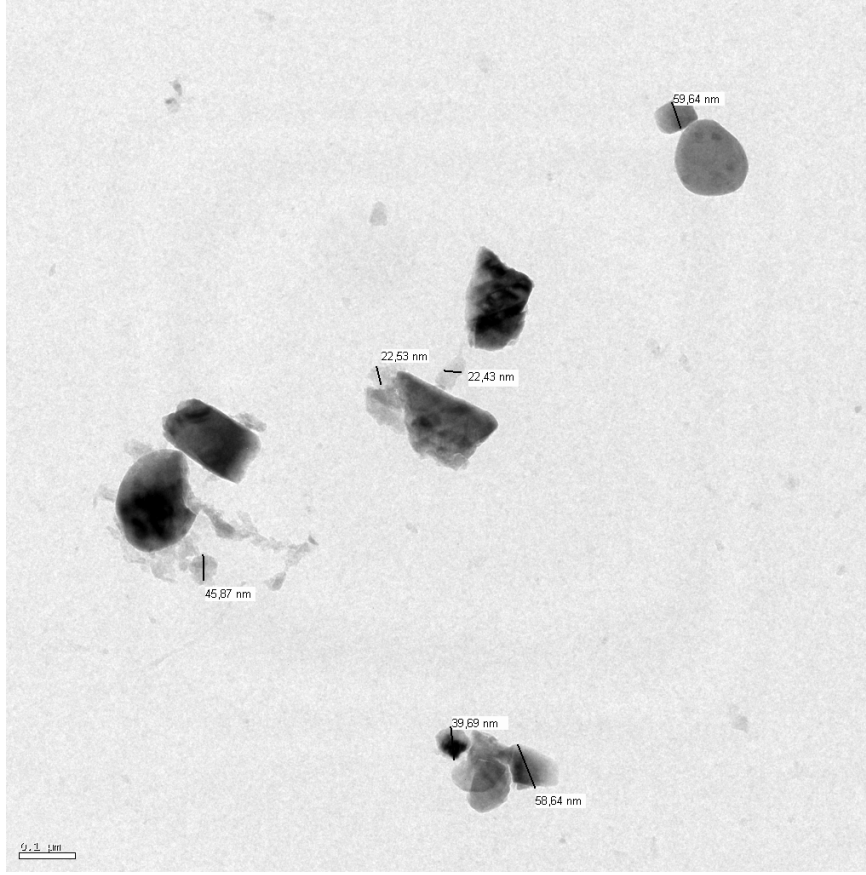
Elde edilen ürünün boyutlarının nanometre seviyesinde olup olmadığının daha net anlaşılması için malzemenin TEM fotoğrafları da alındı. Farklı açılardan alınan TEM görüntüler Şekil 4.15-4.17’de verilmiştir

Şekil 4.15-4.17’den görüldüğü üzere, elde edilen ürünün tanecikli yapısı net bir şekilde gözlenebilmekte ve nano boyutta B_2O_3/ZrO_2 taneciklerin varlığı öngörülebilmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere sentezlenen malzemenin tane boyutu 25 – 95 nm arasında değişmektedir. Bu sonuç, hedeflenen amaç olan nano malzeme sentezinde başarıya ulaşıldığının bir göstergesidir.

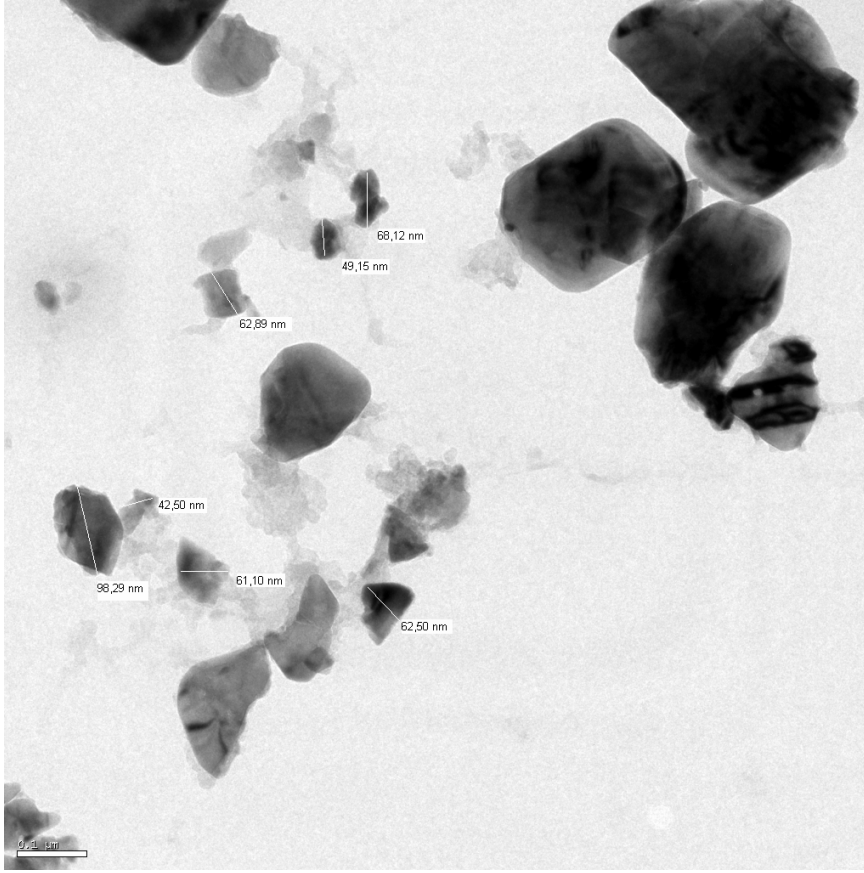
TEM görüntüleri ve XRD verilerinden, sentezlenmesi hedeflenen nano yapıdaki B_2O_3/ZrO_2 kompozit malzemesinin başarıyla sentezlendiği söylenebilir. Yapılan literatür araştırmasına göre, sentezlenen bu malzeme literatürde ilk defa bu tez kapsamında sentezlenmiş olmaktadır. Literatüre yeni bir nano malzeme kazandırılmıştır.



Şekil 4.15. Nano B_2O_3/ZrO_2 kompozit malzemesine ait TEM görüntüsü



Şekil 4.16. Nano B₂O₃/ ZrO₂ kompozit malzemesine ait farklı bir açıdan TEM görüntüsü



Şekil 4.17. Nano B₂O₃/ ZrO₂ kompozit malzemesine ait farklı bir açıdan TEM görüntüsü

4.3. Sentezlenen Nano Malzemelerin Eser Element Zenginleştirilmesinde Adsorban Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması

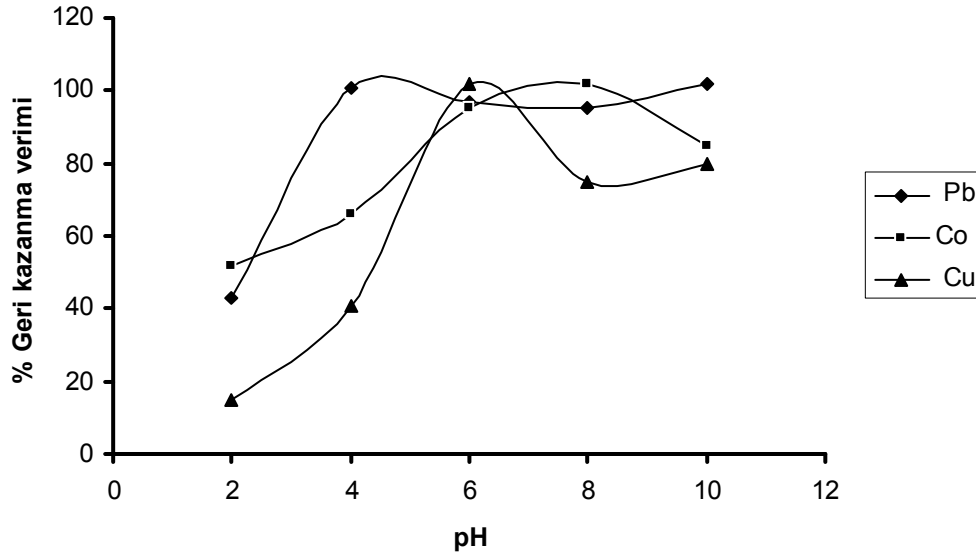
Çalışmanın amacına yönelik olarak sentezlenen nano boyuttaki yeni adsorbanların eser element zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla nano B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesi ile kadmiyum, bakır ve kobalt, TDKNT/nano Al₂O₃ malzemesi ile ise kurşun, bakır ve kobalt elementlerinin model çözeltileri kullanılarak zenginleştirme için en uygun deney şartları (pH, çözelti akış hızı vb.) belirlenmiştir. Belirlenen bu şartlarda geliştirilen yöntemin doğruluğu, kesinliği, çalışma aralığı gibi analitik değişkenleri de belirlenmiştir. Doğruluk, yöntemin belgeli referans maddelere uygulanmasıyla kontrol edilmiştir. En uygun deneysel koşulları belirlenen yöntem gerçek numunelerde analitlerin tayini için uygulanmıştır.

4.3.1. Tek duvarlı karbon nano tüp (TDKNT)/Al₂O₃ malzemesinin kurşun, kobalt ve bakır zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği

Tek duvarlı karbon nano tüp üzerinde sentezlenen nano boyutta Al₂O₃'ün eser element zenginleştirilmesinde adsorban veya katı faz olarak kullanılabilirliğini araştırmak üzere tayin elementleri olarak kurşun, bakır ve kobalt seçilmiştir. Seçilen tayin elementleri için en uygun deneysel ve analitik değişkenler bulunmuştur. Bu amaçla 0,3 g TDKNT/nano Al₂O₃ malzemesinden, 15 cm uzunluğunda, 1,0 cm çaplı cam kolonlara yerleştirildi ve Madde 3.5'te verilen genel zenginleştirme yöntemi uygulandı.

pH'nın geri kazanma verimine etkisi

Öncelikle, çalışmanın en uygun pH aralığını belirleyebilmek için adsorban, seyreltik NH₃ ve seyreltik HCl çözeltileri kullanılarak sırasıyla pH 2, 4, 6, 8 ve 10'a şartlandırıldı. Takiben, sentetik örnek çözeltisi olarak 50 mL 0,2 µg/mL'lik Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ içeren beş çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin pH değerleri sırasıyla 2, 4, 6, 8 ve 10'a ayarlandı. Sonra çözeltiler bir peristaltik pompa yardımıyla örnek akış hızı 2 mL/min'ya ayarlanarak kolonlardan süzüldü. İlk etapta geri alma çözeltisi (eluent) olarak 0,5 mol/L HCl çözeltisi denendi. Her bir kolondan 2 mL/min akış hızında 10 mL 0,5 mol/L HCl çözeltisi geçirilerek, yine adsorban üzerinde biriktiği düşünülen Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ iyonları geri alındı. Geri alma çözeltisindeki Pb²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayin edildi. İlk sonuçlara göre, geri kazanma veriminin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ,nin geri kazanma veriminin pH ile değişimi

Elde edilen sonuçlardan en iyi geri kazanma veriminin (Geri kazanma verimi > %95) her üç element beraber olduğunda pH 6'da olduğu belirlendi. Şekil 4.18'den kurşun için pH 4 ile 8 arasında geniş bir pH aralığının uygun olduğu da görülmektedir. Ancak üç elementin aynı çözeltiden birlikte zenginleştirilebilmesi için pH değeri 6 olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuç, tayin elementi olarak seçilen üç elementin aynı anda aynı numuneden tayin edilebileceğinin bir göstergesidir. Bu da analiz için büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bundan sonraki çalışmalarda pH 6 kullanıldı. Kurşunun tek başına tayin edilmesi gerektiği durumlarda ihtiyaca göre pH 4 - 8 arasında bir pH da kullanılabilir. Bu durum, zenginleştirme basamağında pH'nın sıkı bir şekilde ayarlanmasını gerektirmediği ve seçimlilik sağladığı için analizciye önemli bir kolaylık sağlar ve pH'nın sabit tutulması için gerekli olabilecek tampon kullanımı ihtiyacını da ortadan kaldırır.

Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi

Geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi kolon katı faz özütlemeye sisteminin analitik performansı açısından önemlidir. Bu amaçla HCl ve HNO_3 çözeltilerinin farklı derişimleri geri alma çözeltisi olarak denenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} 'ın geri kazanma verimine geri alma çözeltisi cinsi, hacmi ve derişiminin etkisi (model çözelti 0,2 $\mu g/mL$)

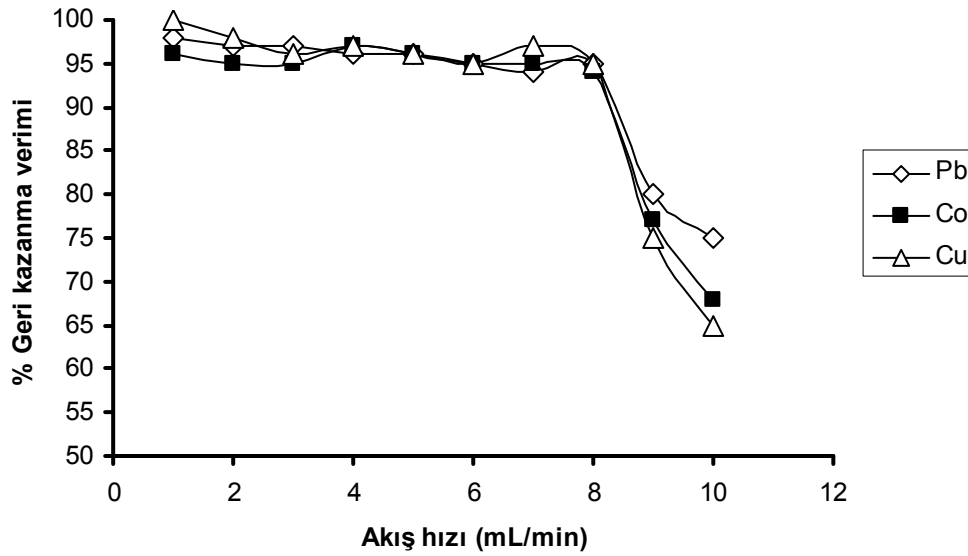
Geri Alma Çözeltisi	%Geri Kazanma Verimi ^a		
	Pb^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}
5 mL 1 M HCl	102 $\pm$ 2	85 $\pm$ 4	95 $\pm$ 3
10 mL 1 M HCl	98 $\pm$ 3	102 $\pm$ 3	100 $\pm$ 4
10 mL 0,5 M HCl	101 $\pm$ 3	98 $\pm$ 3	95 $\pm$ 2
5 mL 0,5 M HCl	102 $\pm$ 2	55 $\pm$ 4	80 $\pm$ 3
10 mL 1 M HNO ₃	102 $\pm$ 3	105 $\pm$ 4	105 $\pm$ 2

^aÜç ölçümün ortalaması $\pm$ standart sapma

Çizelge 4.2 incelendiğinde her üç iyon için de 10 mL 1 M HCl, 10 mL 0,5 M HCl ve 10 mL 1 M HNO₃'ün uygun olduğu görülmektedir. Sonraki deneyler için uygun olması nedeniyle daha seyreltik olan 0,5 M HCl çözeltisi uygun çözelti olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, 10 mL 0,5 mol/L HCl'in Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} 'ın geri kazanımında yeterli olduğu tespit edilmiştir (Geri kazanma verimi > %95). Geri alma çözeltisi olarak sonraki çalışmalarda 10 mL 0,5 mol/L'lik HCl kullanılmıştır.

Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi

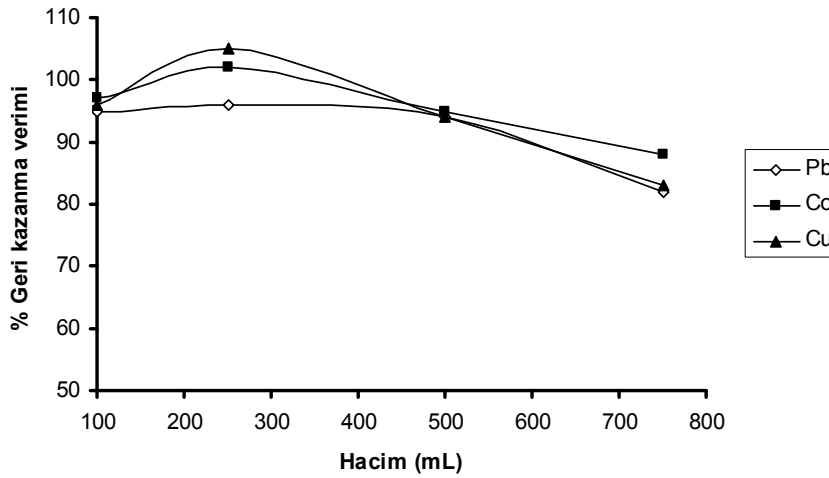
Analit iyonlarının geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi en uygun deney koşulları altında (pH, geri alma çözeltisi tipi vb.) incelendi. Kurşun, bakır ve kobaltın model çözeltisi (50 mL, 0,2 $\mu g/mL$ Pb(II), Cu(II) ve Co(II)) kolondan 2 – 10 mL/min'lik akış hızlarında geçirildi. En uygun akış hızı olarak 8 mL/min bulundu (Geri kazanma verimi > %95). Daha yüksek akış hızlarında geri kazanma veriminde azalma oldu. Akış hızının Pb^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.19'de verilmiştir. Bundan sonraki deneylerde 8 mL/min akış hızı kullanıldı. Geri alma çözeltisinin akış hızı da 2 mL/min olarak uygulandı.



Şekil 4.19. Akış hızının Pb^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi

Örnek hacminin (analit derişiminin) geri kazanma verimine etkisi

Uygulanabilir en yüksek örnek çözelti hacminin belirlenmesi amacıyla, tayin edilen element miktarı sabit tutularak (10 μg) örnek hacmi artırıldı. Sırasıyla 0,2, 0,1, 0,04, 0,02 ve 0,013 $\mu g/mL$ Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} içeriğine karşılık gelen 50, 100, 250, 500 ve 750 mL örnek çözeltisi belirlenen en uygun koşullarda (pH, akış hızı vb.) kolonlardan süzöldü. Örnek hacminin Pb^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.20'de verilmiştir. Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} en fazla 500 mL'lik örnek çözeltisinden nicel olarak (Geri kazanma verimi $>95\%$) geri kazanılabilmektedir.



Şekil 4.20. Örnek hacminin Pb^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} 'nin geri kazanma verimine etkisi

Adsorbanın tekrar kullanılabilirliği

Adsorbanın tekrar kullanılabilirliği ve kararlılığını denemek amacıyla, deneyler boyunca adsorbanın verimi incelendi. 0,3 g TDKNT/nano Al_2O_3 içeren kolondan, önce 100 mL örnek çözeltisi sonra 10 mL 0,5 mol/L HCl çözeltisi ve 50 mL saf su geçirilmiştir. Adsorban sürekli olarak su içerisinde bekletilmiştir. Adsorbandan sırasıyla örnek çözeltisi, geri alma çözeltisi ve suyun geçirildiği işlem bir çevrim olarak sayılırsa, hazırlanan adsorbanın yaklaşık 100 çevrime kadar veriminde düşme olmamıştır. 100 çevrimden sonra kolon dolgu düzeninin bozulması vb. nedenlerden dolayı çalışılan elementlerin geri kazanma veriminde azalma olmuştur. Sentezlenen bu yeni adsorbanın bu adsorpsiyon-desorpsiyon çevrim sayısı, literatürde rapor edilen adsorbanlara göre oldukça yüksektir [Ghaedi, 2008, Baytak, 2005].

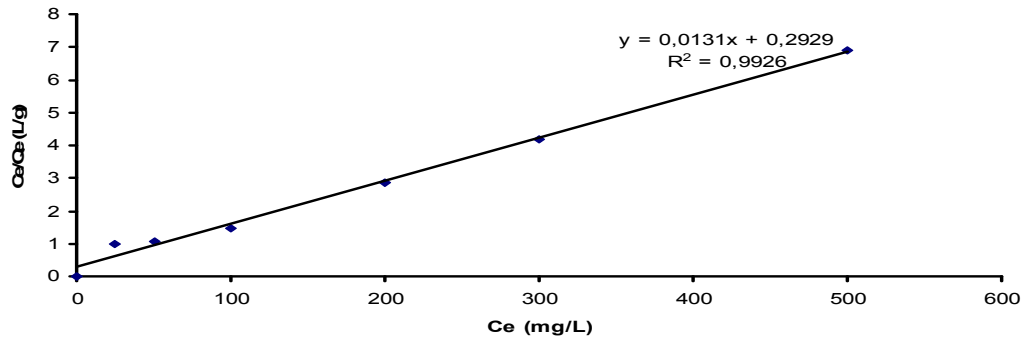
Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kapasitesi

Adsorpsiyon kapasitesi, Madde 3.5.3'te verilen yöntemle tayin edildi. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyon kapasitesi için, 20, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 $\mu\text{g/mL}$ Pb^{2+} içeren 50 mL'lik örnek çözeltilerinin pH değerleri 6'ya ayarlandı ve çözeltilere 0,1 g TDKNT/nano Al_2O_3 ilave edildi. Co^{2+} iyonunun adsorpsiyon kapasitesi için, 20, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 $\mu\text{g/mL}$ Co^{2+} içeren 50 mL'lik örnek çözeltilerinin pH

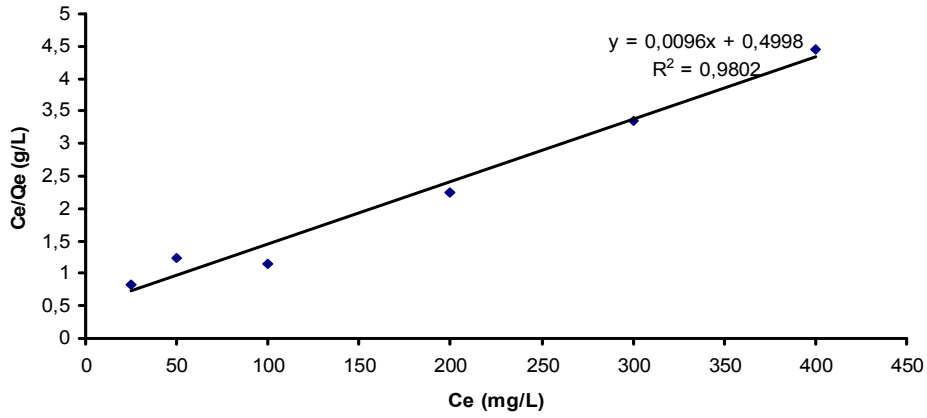
değerleri 6'ya ayarlandı ve 0,1 g TDKNT/nano Al_2O_3 ilave edildi. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyon kapasitesi, 5, 10, 25, 50 ve 100 $\mu\text{g/mL}$ Cu^{2+} içeren 50 mL'lik örnek çözeltilerinin pH değerleri 6'ya ayarlandı ve 0,1 g TDKNT/nano Al_2O_3 ilave edildi. Madde 3.5.3'e göre her üç iyon içinde doğrusallaştırılmış Langmuir grafikleri çizildi. Doğrusallaştırılmış Langmuir grafikleri Şekil 4.21 – 4.23'te verilmiştir. Şekil 4.21-4.23'den, eğim ve kesim noktasından yararlanılarak Madde 3.5.3'te verilen formül kullanılarak Q_0 ve b Langmuir sabitleri hesaplandı. Çalışılan elementler için adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen Q_0 değerleri ve Langmuir sabitleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çizelge 4.3 incelendiğinde korelasyon katsayısının her üç iyon için de 1'e yakın olduğu görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu göstermektedir [Sarıkaya, 2006]. Ayrıca nano alüminanın adsorpsiyon kapasitesi Madde 3.5.3'e göre yapıldığında Pb için 17,5 mg/g, Co için 11,2 mg/g ve Cu için 14,2 mg/g bulunmuştur. TDKNT/nano Al_2O_3 'ün adsorpsiyon kapasitesi nano alüminaya göre oldukça yüksektir.

Çizelge 4.3. TDKNT/nano Al_2O_3 'ün Langmuir değerleri

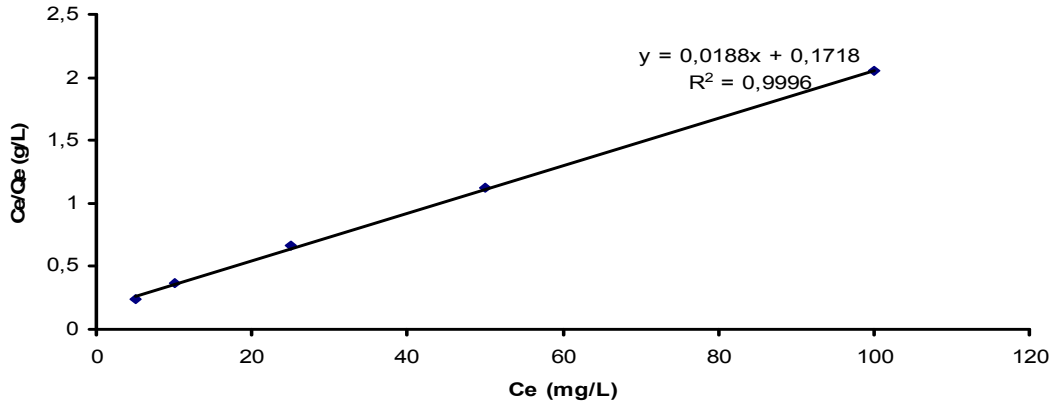
Element	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	r^2
Pb	101,2	0,0198	0,9802
Co	76,3	0,0447	0,9926
Cu	53,2	0,109	0,9996



Şekil 4.21. TDKNT/nano Al_2O_3 'de Co(II) için doğrusallaştırılmış Langmuir eşitliğinin grafiği



Şekil 4.22. TDKNT/nano Al₂O₃'de Pb(II) için doğrusallaştırılmış Langmuir eşitliğinin grafiği



Şekil 4.23. TDKNT/nano Al₂O₃'de Cu(II) için doğrusallaştırılmış Langmuir eşitliğinin grafiği

Yabancı iyonların geri kazanma verimine etkisi (girişim etkisi)

10 µg Pb²⁺, 10 µg Cu²⁺ ve 10 µg Co²⁺ iyonlarını içeren model çözeltilere girişim yapabilecek iyonların farklı miktarları katılarak çözeltiler 100 mL'ye tamamlandı. Çözeltiler belirlenen en uygun şartlarda 0,3 g adsorban içeren kolondan geçirildi ve tutunan elementler 10 mL 0,5 mol/L HCl ile geri alındı. Geri alınan çözeltilerdeki zenginleştirilen metaller alevli AAS ile tayin edildi. Kurşun, bakır ve kobaltın geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda Pb^{2+} 'nın geri kazanma verimine; Na^+ , K^+ derişiminin 5000 mg/L, Ca^{2+} , Mg^{2+} derişiminin 500 mg/L, Fe^{3+} derişiminin 5 mg/L, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} derişiminin 50 mg/L ye kadar bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Bunun üzerindeki derişimlerde kurşunun geri kazanım verimi % 90'nın altına düşmektedir.

Bakırın geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi incelendiğinde Na^+ derişiminin 50 mg/L, K^+ derişiminin 5000 mg/L, Ca^{2+} , Mg^{2+} derişiminin 500 mg/L, Zn^{2+} derişiminin 100 mg/L, Pb^{2+} ve Ni^{2+} derişiminin 5 mg/L, Co^{2+} derişiminin 50 mg/L ye kadar bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Bunun üzerindeki derişimlerde bakırın geri kazanım verimi düşmektedir. Bununla birlikte Fe^{3+} derişimi 1 mg/L'nin üzerinde olduğunda geri kazanım verimi düşmektedir.

Kobaltın geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi incelendiğinde Na^+ derişiminin 25 mg/L, K^+ derişiminin 5000 mg/L, Ca^{2+} derişiminin 25 mg/L, Mg^{2+} derişiminin 5 mg/L, Zn^{2+} derişiminin 50 mg/L, Pb^{2+} derişiminin 5 mg/L, Cu^{2+} derişiminin 50 mg/L'ye kadar bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Bunun üzerindeki derişimlerde kobaltın geri kazanma verimi düşmektedir. Bununla birlikte Fe^{3+} ve Ni^{2+} derişimi 1 mg/L'nin üzerinde olduğunda geri kazanma verimi düşmektedir.

Mevcut bulunan demir(III) girişimini gidermek için model çözeltilere 2 mL 0,1 M NaF çözeltisi eklenmiştir. Florür ilavesiyle demir(III) iyonu kompleks haline dönüştürülmüş ve bakır ve kobalta yapmış olduğu girişim giderilmiştir. Bunun yanında kurşuna etki eden Fe(III) derişimi de daha yüksek derişimlerde etki etmeye başlamıştır. Bakır ve kobalta etki eden nikel(II) iyonunun girişimini gidermek için model çözeltilere 2 mL 0,01 M EDTA çözeltisi eklenerek nikel iyonu kompleksleştirilerek maskelenmiştir. Böylece nikel(II)'nin girişim etkiside giderilmiştir. Tayin edilecek elementler için NaF ve EDTA eklenerek elde edilen geri kazanma verimleri Çizelge 4.5'de verilmektedir.

Çizelge 4.4. Pb, Co ve Cu'a farklı elementlerin girişim etkileri (model çözelti: 0,2 µg/mL)

İyon	İyon/Analit	Derişim, µg/mL	% R ^a		
			Pb ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺
Na ⁺	25	5	96 ± 2	98 ± 4	99 ± 3
	125	25	98 ± 2	94 ± 2	95 ± 2
	250	50	97 ± 2	95 ± 4	87 ± 3
	2500	500	95 ± 2	45 ± 3	45 ± 3
	25000	5000	94 ± 2	40 ± 4	35 ± 4
K ⁺	25	5	102 ± 2	102 ± 2	99 ± 4
	250	50	97 ± 1	98 ± 3	96 ± 2
	500	100	98 ± 2	94 ± 3	95 ± 3
	2500	500	101 ± 2	100 ± 4	98 ± 4
	25000	5000	96 ± 2	97 ± 2	96 ± 5
Mg ²⁺	5	1	96 ± 3	95 ± 3	97 ± 3
	25	5	97 ± 2	96 ± 2	95 ± 3
	250	50	96 ± 3	98 ± 4	68 ± 3
	2500	500	99 ± 2	94 ± 5	51 ± 4
Ca ²⁺	5	1	98 ± 3	93 ± 4	94 ± 4
	25	5	97 ± 4	94 ± 3	96 ± 3
	125	25	98 ± 2	98 ± 2	93 ± 3
	250	50	99 ± 2	95 ± 3	55 ± 4
	2500	500	98 ± 3	94 ± 2	42 ± 3
Fe ³⁺	5	1	98 ± 2	91 ± 2	81 ± 3
	25	5	94 ± 3	83 ± 4	51 ± 2
	125	25	80 ± 2	75 ± 4	43 ± 3
Zn ²⁺	25	5	97 ± 2	95 ± 3	96 ± 3
	250	50	96 ± 3	96 ± 2	95 ± 3
	500	100	91 ± 3	94 ± 3	88 ± 2
	2500	500	83 ± 2	85 ± 4	78 ± 3
Ni ²⁺	5	1	104 ± 3	96 ± 3	65 ± 3
	25	5	103 ± 3	93 ± 3	46 ± 2
	250	50	95 ± 2	83 ± 3	41 ± 1
Cu ²⁺	5	1	96 ± 2	-	97 ± 3
	25	5	101 ± 3	-	95 ± 2
	250	50	94 ± 2	-	99 ± 3
Co ²⁺	5	1	94 ± 3	95 ± 2	-
	25	5	98 ± 3	94 ± 4	-
	250	50	101 ± 2	93 ± 2	-
Pb ²⁺	5	1	-	94 ± 4	96 ± 3
	25	5	-	95 ± 3	94 ± 2
	250	50	-	87 ± 2	81 ± 2

^a Üç ölçüm ortalaması ± s

Çizelge 4.5. NaF ve EDTA varlığında Fe^{3+} ve Ni^{2+} in girişim etkileri

İyon	İyon/Analit	Derişim, $\mu\text{g/mL}$	% R		
			Pb^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}
Fe^{3+}	5	1	95 ± 3	98 ± 4	95 ± 3
	25	5	96 ± 2	94 ± 2	95 ± 2
	125	25	94 ± 2	95 ± 4	87 ± 3
Ni^{2+}	5	1	102 ± 2	96 ± 2	95 ± 4
	25	5	97 ± 1	97 ± 3	94 ± 2
	125	25	98 ± 2	95 ± 3	95 ± 3
	250	50	101 ± 2	94 ± 4	88 ± 4

NaF çözeltisi varlığında Fe(III) iyonu kompleks haline dönüşerek kurşunun ve bakırın geri kazanma verimine 25 mg/L'ye kadar, kobaltın geri kazanma verimine 5 mg/L'ye kadar etki etmemektedir. Aynı zamanda model çözeltiye eklenen EDTA da Ni(II) iyonu ile kompleks oluşturarak kurşun ve bakırın geri kazanma verimine 50 mg/L'ye kadar, kobaltın geri kazanma verimine de 25 mg/L'ye kadar etki etmemektedir.

Analitik değişkenler

En uygun deneysel koşullarda kurşun, kobalt ve bakır için kesinlik, doğruluk, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı gibi analitik değişkenler de belirlenmiştir.

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)

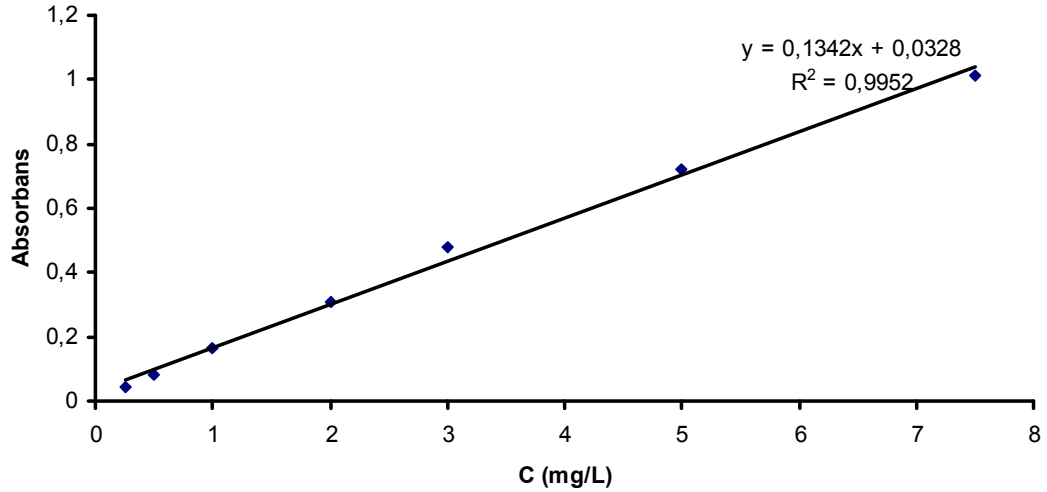
Aletsel gözlenebilme sınırını belirleyebilmek için pH'sı 6'ya ayarlanmış ve ilgili iyonun sinyalini gözleyebilmek için içine az miktarda ilgili iyondan eklenmiş 50 mL tanık numune (saf su) adsorban içeren kolondan süzölmüştür. Ardından kolon 50 mL 0,5 mol/L HCl ile yıkanmıştır (bu basamakta zenginleştirme yapılmamıştır). Tanık numune sinyallerinin standart sapmasının 3 katına karşılık gelen aletsel gözlenebilme sınırı (LOD) $3\sigma_b/m$ bağıntısı ile hesaplanmıştır. Tanık numune sinyallerinin standart sapmasının 10 katına karşılık gelen aletsel tayin sınırı (LOQ) $10\sigma_b/m$ bağıntısı ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Kesinlik

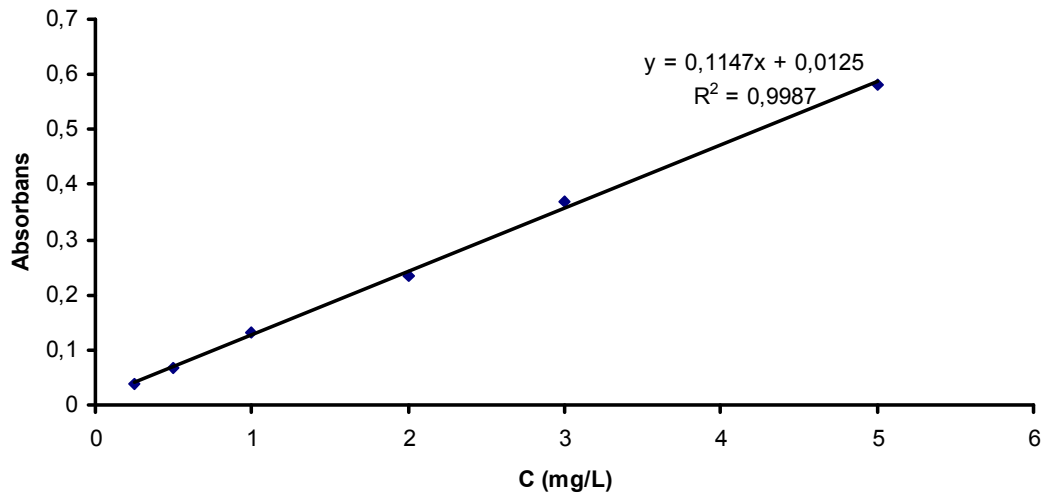
Pb(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için belirlenen en uygun koşullara ayarlanan kolondan sırasıyla örnek çözelti, geri alma çözeltisi ve yıkama suyu geçirilmiş, bu işlemler yedi kez tekrarlanmış ve ortalama geri kazanma verimi hesaplanarak yöntemin kesinliği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Kalibrasyon grafiği ve doğrusal çalışma aralığı

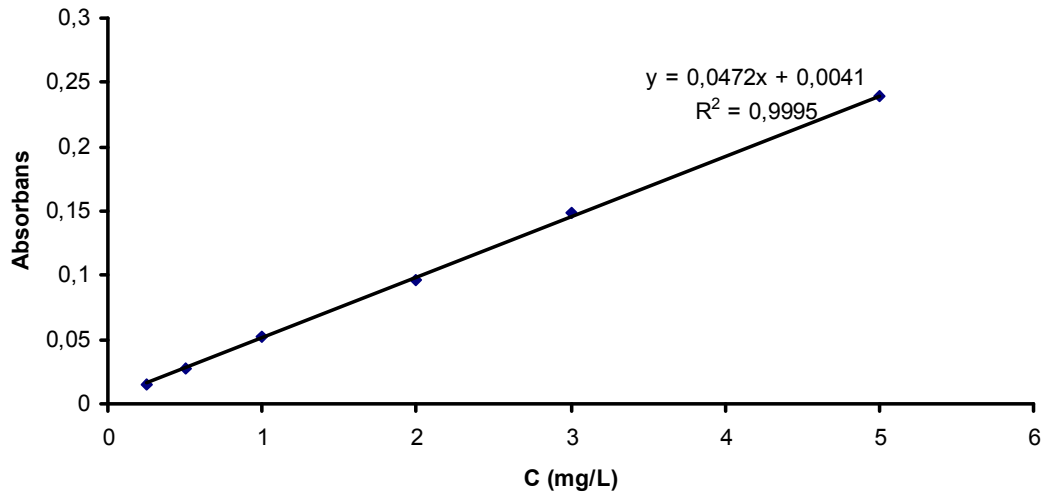
Pb(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları için çizilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.24 - 4.26'da verilmiştir. Doğrusal çalışma aralığının alt sınırı LOQ değeri olarak, üst sınırı kalibrasyon grafiğinde doğrusallığın bozulduğu nokta olarak kabul edildi. Elde edilen değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.24. Cu(II) için kalibrasyon grafiği



Şekil 4.25. Co(II) için kalibrasyon grafiği



Şekil 4.26. Pb(II) için kalibrasyon grafiği

Çizelge 4.6. Kurşun, kobalt ve bakırın TDKNT/nano Al₂O₃ dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler

Değişkenler	Değer		
	Pb ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺
Gözlenebilme sınırı (LOD), µg/L (N=20)	105	45	55
Analitik gözlenebilme sınırı, µg/L (LOD/Zenginleştirme faktörü)	2,1 (105/50)	0,9 (45/50)	1,1 (55/50)
Tayin sınırı (LOQ), µg/L (N=20)	350	150	183
Analitik tayin sınırı, µg/L (LOQ/Zenginleştirme faktörü)	7,0 (350/50)	3,0 (150/50)	3,7 (183/50)
Ortalama geri kazanma verimi ^a , %	101 ± 3	98 ± 3	95 ± 2
Doğrusal çalışma aralığı (µg/L)	315 – 5000	155 – 5000	165 – 7500

^a % 95 güven seviyesinde 7 ölçüm sonucunun ortalamasıdır

Yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklerle uygulanabilirliği

TDKNT/nano Al₂O₃'ün sentetik numunelerdeki kobalt, kurşun ve bakır zenginleştirilmesi için kullanılabilirliği tespit edildikten sonra, gerçek numune ve belgeli referans madde (CRM) analizleri de yapılmıştır.

Uygun miktarlarda belgeli referans madde örnekleri alınarak Madde 3.3.3'e ve Madde 3.3.4'e; Ankara çeşme suyu ve Kızılırmak suyundan 500 mL alınarak madde 3.3.1'e, kuru çaydan 1 g alınarak Madde 3.3.2'ye göre örnek çözeltileri hazırlandı. Çözeltilere, deneysel olarak belirlenen en uygun koşullar altında Madde 3.5'de verilen genel zenginleştirme yöntemi uygulandı. Geri alma çözeltilesindeki Pb, Co ve Cu derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Yöntemin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla analiz edilen örneklere belirli miktarlarda tayin elementi ilave edilerek hazırlanan katkılı örneklerin analizleri de yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7 – 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.7. Belgeli referans madde (CRM) analizi

Numune	Belgeli değer (µg/g)			Eklenen (µg/g)			Bulunan değer ^a (µg/g)			Bağıl Hata, %		
	Co	Pb	Cu	Co	Pb	Cu	Co	Pb	Cu	Co	Pb	Cu
^b BCR 150 Milk powder	-	-	2,23	40	-	40	39,2 ± 0,7	-	38± 3	-2	-	-10,0
^c Silty Clay Loam No.7003	10,3	25,2	25,4	-	-	-	9,3 ± 0,5	23,1 ± 0,6	23,7 ± 0,8	-9,7	-8,3	-6,7

^a % 95 güven seviyesinde 5 ölçüm sonucunun ortalamasıdır.

^b BCR 150 sertifika değerleri (µg/g): Cd: 0,0218, Cu: 2,23, Fe: 11,8, Hg: 0,0094

^c Silty Clay Loam Setifika değerleri (µg/g): As: 11,6, Ba: 146, Be: 1,29, Cd: 0,32, Co: 10,3, Cr: 42,4, Cu: 25,4, Hg: 0,093, Mn: 529, Ni: 28,8, Pb: 25,2, V: 52,9, Zn: 69,4

Çizelge 4.8. Su örneklerinde Pb, Co, Cu tayini

Örnek	İlave Edilen (µg/L)			Bulunan ^a (µg/L)			Bağıl Hata (%)		
	Pb	Co	Cu	Pb	Co	Cu	Pb	Co	Cu
Ankara çeşme suyu	-	-	-	TSA ^b	TSA	13 ± 1	-	-	-
	20	20	20	21 ± 1	21 ± 2	35 ± 2	+4,8	+4,8	+6,1
	40	40	40	43 ± 3	38 ± 2	55 ± 2	+7,5	-5	+3,8
Kızılırmak suyu	-	-	-	TSA	TSA	14 ± 2	-	-	-
	20	20	20	22 ± 2	21 ± 2	36 ± 2	+10,0	+4,8	+5,9
	40	40	40	43± 3	44 ± 3	55 ± 3	+7,5	+10,0	+1,9

^a % 95 güven seviyesinde 5 ölçüm sonucunun ortalamasıdır.

^aTSA: Tayin sınırının altında

Çizelge 4.9. Kuru çayda Pb, Cu ve Co tayini

Element	İlave edilen (µg/g)	Bulunan ^a (µg/g)	Bağlı hata (%)
Pb	- 20	TSA ^b 18 ± 1	- -10,0
Co	- 20	TSA 19 ± 2	- -5,0
Cu	- 20	16 ± 1 37 ± 2	- +2,8

^a % 95 güven seviyesinde 5 ölçüm sonucunun ortalamasıdır.

^bTSA: Tayin sınırının altında

Çizelge 4.10. Mihallıçık kilinde Pb, Cu ve Co tayini

	İlave edilen (µg/g)	Bulunan ^a (µg/g)	Bağlı hata (%)
Pb	- 5	0,90 ± 0,08 6,1 ± 0,8	- +3,4
Co	- 20	TSA ^b 22 ± 2	- +10
Cu	- 20	19 ± 1 41 ± 2	- +5

^a % 95 güven seviyesinde 5 ölçüm sonucunun ortalamasıdır.

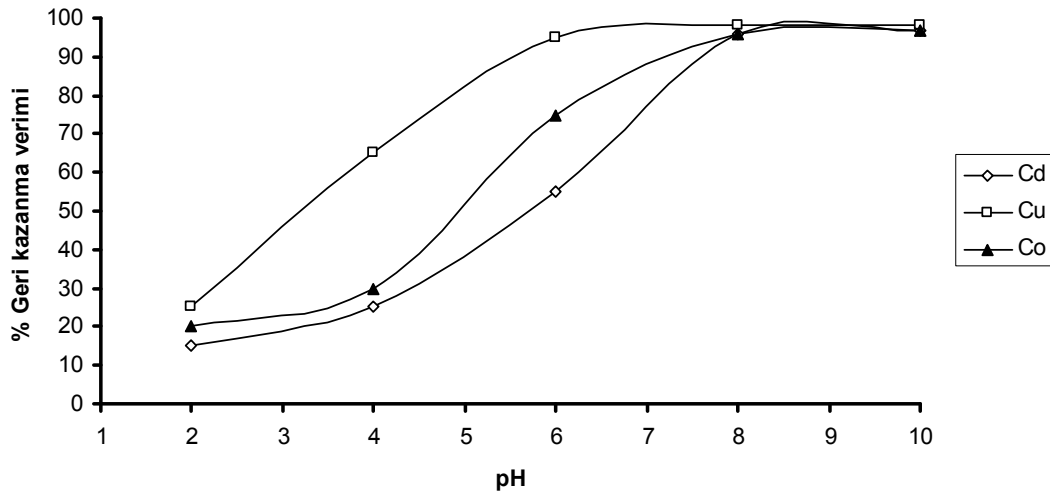
^bTSA: Tayin sınırının altında

4.3.2. Nano boyutta B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesinin kadmiyum, bakır ve kobalt zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği

Sentezlenen nano B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesinin eser element zenginleştirilmesinde adsorban veya katı faz olarak kullanılabilirliğini araştırmak üzere tayin elementleri olarak kadmiyum, bakır ve kobalt seçilmiştir. Öncelikle seçilen tayin elementleri için en uygun deneysel ve analitik değişkenler araştırılmıştır. Bu amaçla 0,2 g nano B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesi, 15 cm uzunluğunda, 1,0 cm çaplı cam kolonlara yerleştirildi ve tayin elementleri için Madde 3.5'te verilen genel zenginleştirme yöntemi uygulandı.

pH'nın geri kazanma verimine etkisi

Öncelikle, çalışmanın en uygun pH aralığını belirleyebilmek için adsorban seyreltik NH_3 ve seyreltik HCl çözeltileri kullanılarak sırasıyla pH 2, 4, 6, 8 ve 10'a şartlandırıldı. Takiben, sentetik örnek çözeltisi olarak 50 mL 0,2 $\mu\text{g/mL}$ 'lik Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} içeren beş çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin pH değerleri sırasıyla 2, 4, 6, 8 ve 10'a ayarlandıktan sonra bir peristaltik pompa yardımıyla örnek akış hızı 2 mL/min'ya ayarlanarak kolonlardan süzüldü. İlk etapta geri alma çözeltisi olarak 1 mol/L HNO_3 çözeltisi denendi. Her bir kolondan 10 mL 1 mol/L HNO_3 çözeltisi kullanarak, yine 2 mL/min akış hızında adsorban üzerinde biriktiği düşünülen Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} iyonları geri alındı. Geri alma çözeltisindeki Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayin edildi. İlk sonuçlara göre, geri kazanma veriminin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. pH'nın Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} 'in geri kazanma verimine etkisi

Elde edilen sonuçlardan en iyi geri kazanma verimi (Geri kazanma verimi > %95) Cd ve Co için pH 8'de Cu için pH 6'da belirlendi. Şekil 4.27'den kadmiyum ve kobalt için pH 8 ile 10 arasında, Cu için pH 6-10 arasında geniş bir pH aralığının uygun olduğu da görülmektedir. Ancak üç elementin de asidik bölgeye en yakın olan pH değerleri en uygun şart olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuç, tayin elementi olarak

seçilen üç elementin aynı anda aynı numuneden tayin edilebileceğinin bir göstergesidir. Bu da analiz için büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bundan sonraki çalışmalarda Cu için pH 6, Cd ve Co için pH 8 kullanıldı. Analitlerin geniş bir pH aralığında kolonda tutunuyor olması zenginleştirme basamağında pH'nın sıkı bir şekilde ayarlanmasını gerektirmediği ve seçicilik sağladığı için analizciye önemli bir kolaylık sağlar, pH'nın sabit tutulması için gerekli olabilecek tampon kullanımı ihtiyacını da ortadan kaldırır.

Geri alma çözeltisinin geri kazanma verimine etkisi

Geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi katı faz özütleme sisteminin analitik performansı açısından önemlidir. Bu amaçla, öncelikle HCl ve HNO₃ çözeltilerinin farklı derişimleri geri alma çözeltisi olarak denenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin Cd (II), Cu(II) ve Co(II)'nin .geri kazanma verimine etkisi (model çözelti: 0,2 µg/mL)

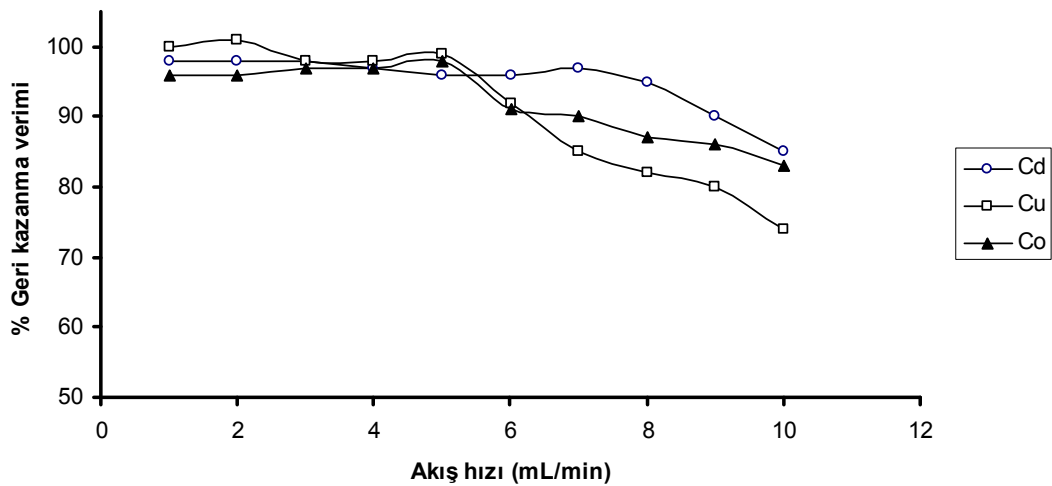
Geri alma çözeltisi	Geri kazanma verimi ^a , %		
	Cd	Cu	Co
10 mL 1 M HCl	95 ± 3	122 ± 6	87 ± 3
10 mL 2 M HCl	94 ± 4	118 ± 4	85 ± 4
10 mL 3 M HCl	95 ± 4	111 ± 5	93 ± 4
5 mL 1 M HCl	75 ± 5	75 ± 3	-
5 mL 2 M HCl	78 ± 5	78 ± 4	-
5 mL 3 M HCl	80 ± 4	80 ± 4	-
10 mL 0,5 M HNO ₃	91 ± 5	88 ± 3	83 ± 4
10 mL 1 M HNO ₃	98 ± 4	99 ± 3	95 ± 3
10 mL 2 M HNO ₃	98 ± 3	102 ± 3	97 ± 3
5 mL 1 M HNO ₃	78 ± 4	72 ± 3	66 ± 4
5 mL 2 M HNO ₃	82 ± 5	76 ± 4	71 ± 3

^aÜç ölçüm ortalaması

Çizelge 4.11'den Cd için 10 mL 1 M HCl, 10 mL 2 M HCl, 10 mL 3 M HCl, 10 mL 1 M HNO₃, 10 mL 2 M HNO₃'in uygun olduğu görülmüştür. Cu ve Co için 10 mL 1 M HNO₃ ve 10 mL 2 M HNO₃'in uygun olduğu görülmüştür. Her üç element için de uygun olarak sonuç veren 10 mL 1 M HNO₃ uygun geri alma çözeltisi olarak seçilmiştir. Bundan sonraki deneylerde bu çözelti kullanılmıştır.

Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanma verimine etkisi

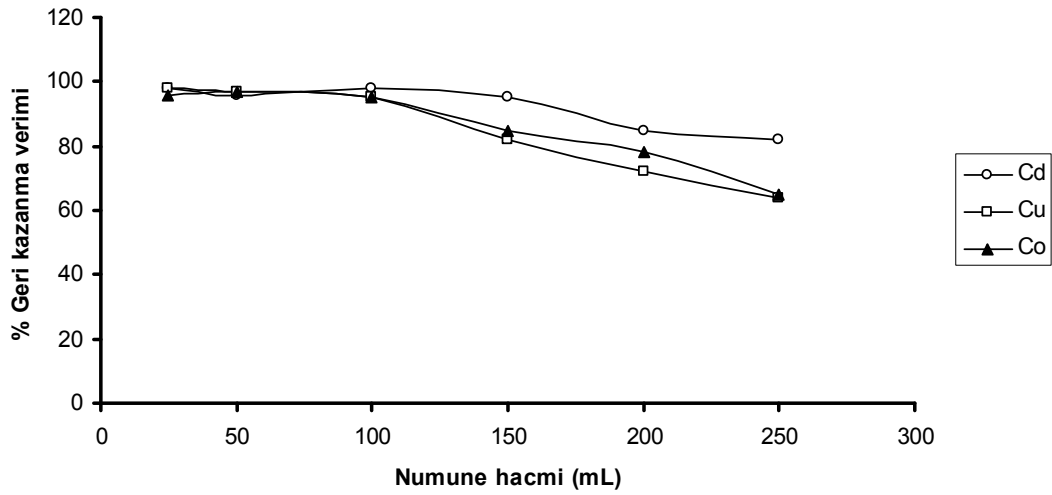
Analit iyonlarının geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi en uygun deney koşulları altında (pH, geri alma çözeltisi tipi vb.) incelendi. Kadmiyum, bakır ve kobaltın model çözeltileri ayrı ayrı (50 mL, 0,2 µg/mL Cd(II), Cu(II) ve Co(II)) kolondan 2 - 10 mL/min'lik akış hızlarında geçirildi. En uygun akış hızı olarak Cd için 8 mL/min, Co ve Cu için 5 mL/min bulundu (Geri kazanma verimi > %95). Daha yüksek akış hızlarında geri kazanma veriminde azalma oldu. Akış hızının Cd²⁺, Co²⁺ ve Cu²⁺'nin geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.28'de verilmiştir. Bundan sonraki deneylerde üç elementin de aynı anda tayin edilebileceği düşünüldüğünden her üç element içinde 5 mL/min numune akış hızı uygun akış hızı olarak belirlendi. Geri alma çözeltisinin akış hızı da 2 mL/min olarak uygulandı.



Şekil 4.28. Akış hızının Cd²⁺, Cu²⁺ ve Co²⁺'nin geri kazanma verimine etkisi

Örnek hacminin (analit derişiminin) geri kazanma verimine etkisi

Uygulanabilir en yüksek örnek çözelti hacminin belirlenmesi amacıyla, tayin edilen element miktarı sabit tutularak (10 µg) örnek hacmi artırıldı. Sırasıyla 0,4, 0,2, 0,1, 0,067, 0,05 ve 0,04 µg/mL Cd²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ içeriğine karşılık gelen 25, 50, 100, 150, 200 ve 250 mL örnek çözelti karışımı belirlenen en uygun koşullarda (pH, akış hızı vb.) kolonlardan süzöldü. Örnek hacminin Cd²⁺, Co²⁺ ve Cu²⁺'nin geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.29'da verilmiştir. Cd²⁺ en fazla 150 mL'lik, Cu²⁺ ve Co²⁺ en fazla 100 mL'lik örnek çözeltisinden nicel olarak (Geri kazanma verimi >%95) geri kazanılabilmektedir.



Şekil 4.29. Örnek hacminin Cd²⁺, Cu²⁺ ve Co²⁺ nın geri kazanma verimine etkisi

Adsorbanın tekrar kullanılabilirliği

Adsorbanın tekrar kullanılabilirliği ve kararlılığını denemek amacıyla, deneyler boyunca adsorbanın verimi incelendi. 0,2 g B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesi içeren kolondan, önce 100 mL örnek çözeltisi sonra 10 mL 0,5 mol/L HNO₃ çözeltisi ve 50 mL saf su geçirilmiştir. Adsorban sürekli olarak su içerisinde bekletilmiştir. Adsorbanda sırasıyla örnek çözeltisi, geri alma çözeltisi ve suyun geçirildiği işlem bir çevrim olarak sayılırsa, hazırlanan adsorbanın yaklaşık 100 çevrime kadar

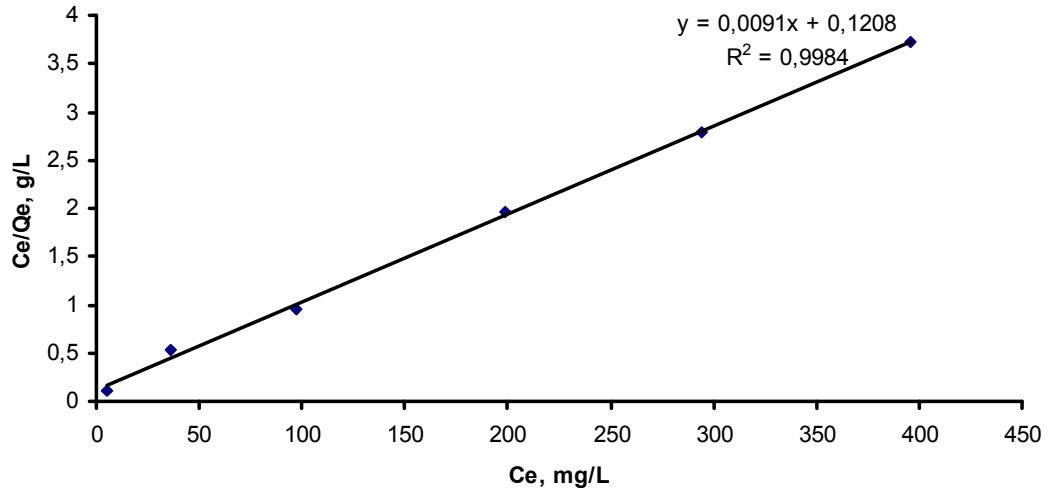
veriminde düşme olmamıştır. 100 çevrimden sonra kolon dolgu düzeninin bozulması vb. nedenlerden dolayı geri kazanma veriminde azalma olmuştur. Sentezlenen bu yeni adsorbanın tespit edilen bu adsorpsiyon-desorpsiyon çevrim sayısı, literatürde rapor edilen adsorbanlara göre oldukça yüksektir [Ghaedi, 2008, Baytak, 2005].

Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kapasitesi

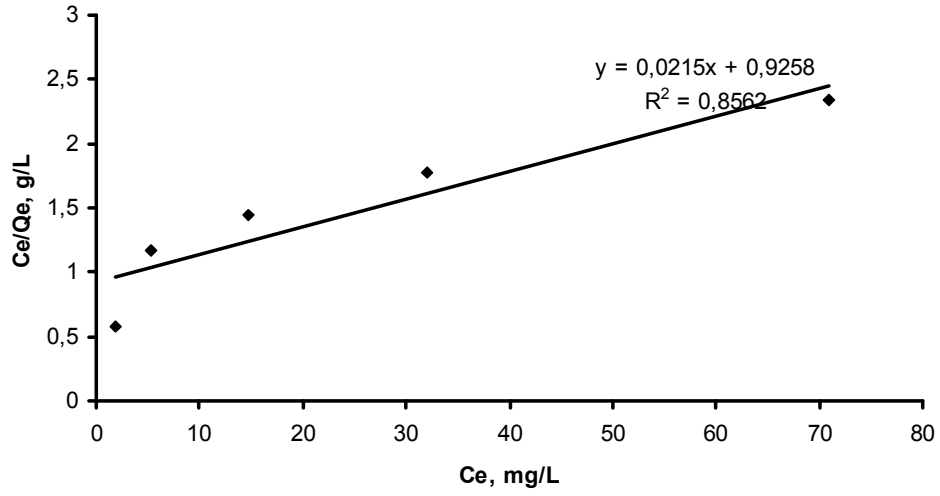
Adsorpsiyon kapasitesi, Madde 3.5.3'te verilen yöntemle tayin edildi. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyon kapasitesi, 20, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 $\mu\text{g/mL}$ Cd^{2+} içeren 50 mL'lik örnek çözeltilerinin pH değerleri 8'e ayarlandı ve 0,1 g $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozit malzemesi ilave edildi. Co^{2+} iyonunun adsorpsiyon kapasitesi, 20, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 $\mu\text{g/mL}$ Co^{2+} içeren 50 mL'lik örnek çözeltilerinin pH değerleri 6'ya ayarlandı ve 0,1 g $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozit malzemesi ilave edildi. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyon kapasitesi, 5, 10, 25, 50 ve 100 $\mu\text{g/mL}$ Cu^{2+} içeren 50 mL'lik örnek çözeltilerinin pH değerleri 6'ya ayarlandı ve 0,1 g nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompozit malzemesi ilave edildi. Madde 3.5.3'e göre her üç iyon içinde doğrusallaştırılmış Langmuir grafikleri çizildi. Doğrusallaştırılmış Langmuir grafikleri Şekil 4.30 – 4.32'te verilmiştir. Şekil 4.30-4.32'den, eğim ve kesim noktasından yararlanılarak Q_0 ve b Langmuir sabitleri hesaplandı. Çalışılan elementler için adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen Q_0 değerleri ve Langmuir sabitleri Çizelge 4.12'de verilmiştir. Çizelge 4.12 incelendiğinde korelasyon katsayısının her üç iyon içinde 1'e yakın olduğu görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu göstermektedir [Sarıkaya, 2006].

Çizelge 4.12. Nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 'nin Langmuir değerleri

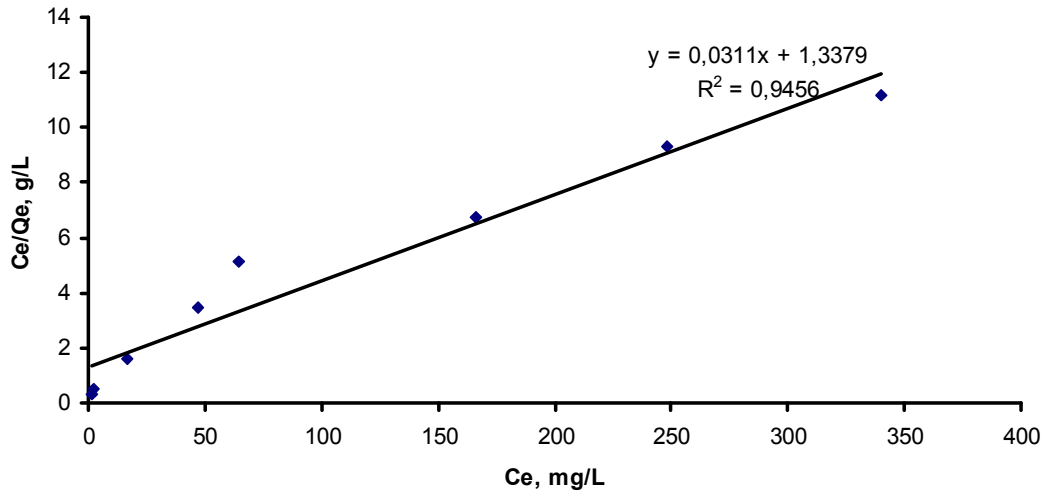
Element	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	r^2
Cd	109,9	0,075	0,9984
Co	32,15	0,232	0,9456
Cu	46,5	0,023	0,8562



Şekil 4.30. nano B₂O₃/ZrO₂'de Cd(II) için doğrusallaştırılmış Langmuir eşitliğinin grafiği



Şekil 4.31. nano B₂O₃/ZrO₂'de Cu(II) için doğrusallaştırılmış Langmuir eşitliğinin grafiği



Şekil 4.32. Nano B₂O₃/ZrO₂'de Co(II) için doğrusallaştırılmış Langmuir eşitliğinin grafiği

Yabancı iyonların geri kazanma verimine etkisi (Girişim etkisi)

Geliştirilen yöntemin uygulanabilirliği araştırılırken en önemli değişkenlerden biri de girişim etkisi yapan iyonların tespit edilmesidir. Bu amaçla, su örneklerinde çok bulunan Na(I) ve K(I) gibi alkali metal iyonları, Ca(II) ve Mg(II) gibi toprak alkali metal iyonları ve Zn²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ ve Co²⁺ gibi bazı eser elementlerin Cd(II), Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanma verimine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, Cd(II), Cu(II) ve Co(II) derişimleri sabit tutularak diğer iyonların miktarı gittikçe artırıldı ve geri kazanma veriminin %90'ın altına indiği değerler tespit edildi. Sonuçlar Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Cd, Cu ve Co'a farklı elementlerin girişim etkileri
(model çözelti: 0,2 µg/mL)

Girişim etkisi incelenen iyon	İyon/Analit	Derişim (µg/mL)	Geri kazanma verimi (%R) ^a		
			Cd	Cu	Co
Na ⁺	25	5	99 ± 2	97 ± 2	99 ± 3
	125	25	99 ± 2	95 ± 3	96 ± 2
	250	50	95 ± 3	99 ± 4	99 ± 4
	500	100	96 ± 3	95 ± 3	88 ± 4
	2500	250	97 ± 3	90 ± 2	78 ± 3
	5000	500	82 ± 3	78 ± 4	65 ± 4
K ⁺	25	5	99 ± 2	96 ± 3	94 ± 3
	125	25	95 ± 3	99 ± 4	98 ± 3
	250	50	96 ± 3	100 ± 4	95 ± 4
	500	100	95 ± 4	98 ± 2	97 ± 3
	1250	250	97 ± 4	96 ± 4	95 ± 4
	2500	500	95 ± 4	95 ± 3	87 ± 3
	5000	1000	95 ± 2	96 ± 5	73 ± 4
	7500	1500	81 ± 4	85 ± 3	
Ca ²⁺	5	1	99 ± 3	99 ± 3	97 ± 3
	25	5	98 ± 2	98 ± 2	99 ± 2
	125	25	97 ± 3	100 ± 4	95 ± 3
	250	50	95 ± 4	95 ± 4	95 ± 2
	500	100	98 ± 5	98 ± 3	88 ± 4
	1250	250	60 ± 4	67 ± 5	73 ± 5
	2500	500	51 ± 4	56 ± 6	54 ± 5
Mg ²⁺	5	1	99 ± 2	96 ± 3	99 ± 4
	25	5	95 ± 3	98 ± 2	96 ± 3
	125	25	96 ± 4	97 ± 3	95 ± 3
	250	50	98 ± 3	95 ± 4	90 ± 4
	500	100	98 ± 4	98 ± 4	86 ± 5
	1250	250	98 ± 3	75 ± 5	70 ± 5
	2500	500	83 ± 2	66 ± 4	56 ± 3

^a Üç ölçümün ortalaması ± s

Çizelge 4.13.(Devam) Cd, Cu ve Co'a farklı elementlerin girişim etkileri
(model çözelti: 0,2 µg/mL)

Girişim etkisi incelenen iyon	İyon/Analit	Derişim (µg/mL)	Geri kazanma verimi (%R) ^a		
			Cd	Cu	Co
Zn ²⁺	5	1	97 ± 3	95 ± 3	98 ± 4
	25	5	95 ± 2	99 ± 3	99 ± 3
	125	25	95 ± 3	102 ± 3	95 ± 3
	250	50	98 ± 5	95 ± 4	86 ± 4
	500	100	64 ± 4	86 ± 4	84 ± 4
Ni ²⁺	5	1	99 ± 3	96 ± 4	95 ± 3
	25	5	95 ± 4	95 ± 3	88 ± 4
	50	10	96 ± 3	88 ± 3	76 ± 3
	125	25	58 ± 2	75 ± 4	51 ± 4
Fe ³⁺	5	1	99 ± 4	97 ± 3	98 ± 3
	25	5	100 ± 3	99 ± 2	95 ± 2
	125	25	97 ± 4	97 ± 4	94 ± 4
Co ²⁺	5	1	98 ± 2	101 ± 3	-
	25	5	95 ± 3	98 ± 4	-
	50	10	99 ± 4	95 ± 3	-
	125	25	98 ± 5	97 ± 2	-
	250	50	85 ± 3	80 ± 5	-
Cu ²⁺	5	1	97 ± 3	-	99 ± 4
	25	5	95 ± 2	-	102 ± 3
	125	25	96 ± 4	-	97 ± 3
	250	50	95 ± 3	-	95 ± 2
	500	100	87 ± 3	-	88 ± 2
Mn ²⁺	5	1	100 ± 3	98 ± 4	99 ± 4
	25	5	99 ± 4	100 ± 5	101 ± 4
	125	25	101 ± 4	95 ± 4	85 ± 5
	250	50	95 ± 3	88 ± 3	82 ± 3
	500	100	74 ± 5	79 ± 4	71 ± 4
Cd ²⁺	5	1	-	99 ± 4	98 ± 3
	25	5	-	95 ± 3	95 ± 4
	125	25	-	96 ± 4	86 ± 4
	250	50	-	90 ± 2	80 ± 2
	500	100	-	75 ± 4	78 ± 4

Yapılan çalışmalar sonucunda Cd^{2+} 'nın geri kazanma veriminde; Na^+ derişiminin 250 mg/L, K^+ derişiminin 1000 mg/L, Ca^{2+} derişiminin 100 mg/L, Mg^{2+} derişiminin 250 mg/L, Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} derişiminin 50 mg/L, Ni^{2+} derişiminin 10 mg/L, Co^{2+} , Fe^{3+} derişiminin 25 mg/L ye kadar bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Bunun üzerindeki derişimlerde kadmiyumun geri kazanma verimi % 95'in altına düşmektedir. Cu^{2+} 'nın geri kazanma veriminde; Na^+ derişiminin 100 mg/L, K^+ derişiminin 1000 mg/L, Ca^{2+} ve Mg^{2+} derişiminin 100 mg/L, Cu^{2+} , Zn^{2+} derişiminin 50 mg/L, Ni^{2+} derişiminin 5 mg/L, Co^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} ve Mn^{2+} derişiminin 25 mg/L ye kadar bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Bunun üzerindeki derişimlerde bakırın geri kazanma verimi % 95'in altına düşmektedir. Co^{2+} 'nın geri kazanma veriminde; Na^+ ve Ca^{2+} derişiminin 50 mg/L, K^+ derişiminin 250 mg/L, Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ve Zn^{2+} derişiminin 25 mg/L, Ni^{2+} derişiminin 1 mg/L, Cd^{2+} ve Mn^{2+} derişiminin 25 mg/L ye kadar bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Bunun üzerindeki derişimlerde kobaltın geri kazanma verimi % 95'in altına düşmektedir. Nikelin kobalta 1 mg/L'den sonra girişim yapmasından dolayı girişimi gidermek için nikeli maskelemek amacıyla EDTA, dimetil glioksim, NaF ve NaCN gibi kompleksleştiriciler kullanıldı ancak geri kazanma verimi yine de çok fazla değişmedi. Kobalt nikelin yüksek derişimlerde bulunduğu çözeltilerde hava asetilen alevi ile tam olarak atomlaşamamıştır. Nikel varlığında kobalt analizi için N_2O -asetilen alevi kullanılması önerilmektedir [Dean ve Rainz, 1975]. Bu alev ortamında yapılan analizler sonucunda nikelin kobaltın geri kazanma verimine 25 mg/L'ye kadar girişim yapmadığı belirlenmiştir.

Analitik değişkenler

En uygun deneysel koşullarda kadmiyum için kesinlik, doğruluk, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı gibi analitik değişkenler de belirlenmiştir.

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)

Aletsel gözlenebilme sınırını belirleyebilmek için pH'sı bakır için 6'ya kadmiyum ve kobalt için 8'e ayarlanmış ve ilgili iyonunun sinyali gözleyebilmek için içine az miktarda ilgili iyondan eklenmiş 50 mL tanık numune (saf su) adsorban içeren

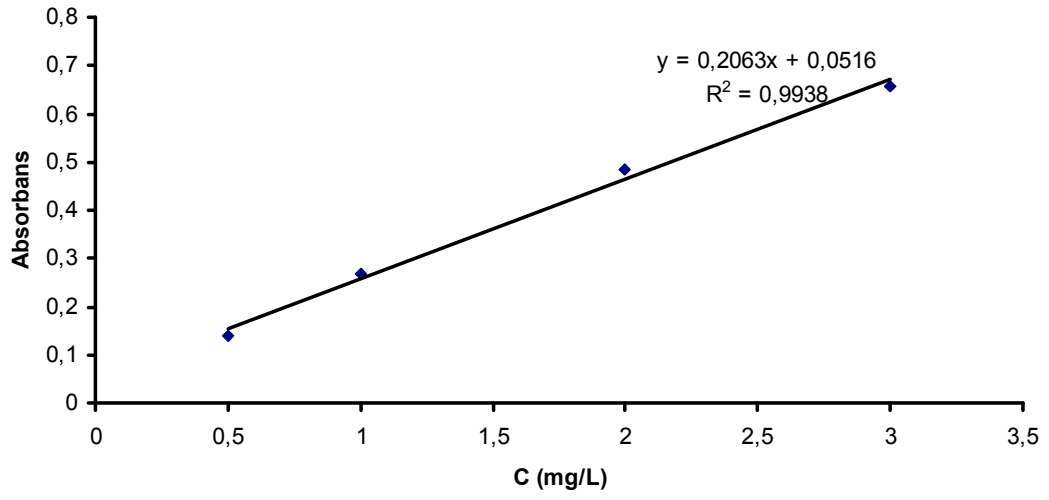
kolondan süzölmüştür. Ardından kolon 50 mL 1 mol/L HNO₃ ile yıkanmıştır (bu basamakta zenginleştirme yapılmamıştır). Tanık numune sinyallerinin standart sapmasının 3 katına karşılık gelen aletsel gözlenebilme sınırı (LOD) $3\sigma_b/m$ bağıntısı ile hesaplanmıştır. Tanık numune sinyallerinin standart sapmasının 10 katına karşılık gelen aletsel tayin sınırı (LOQ) $10\sigma_b/m$ bağıntısı ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Kesinlik

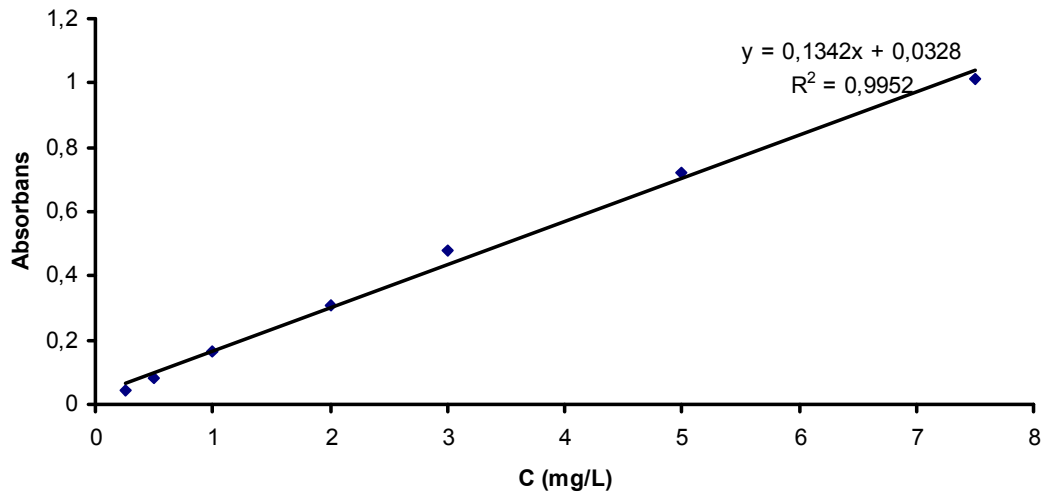
Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için belirlenen en uygun koşullara ayarlanan kolondan sırasıyla örnek çözelti, geri alma çözeltisi ve yıkama suyu geçirilmiş, bu işlemler yedi kez tekrarlanmış ve ortalama geri kazanma verimi hesaplanarak yöntemin kesinliği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Kalibrasyon grafiğı ve doğrusal çalışma aralığı

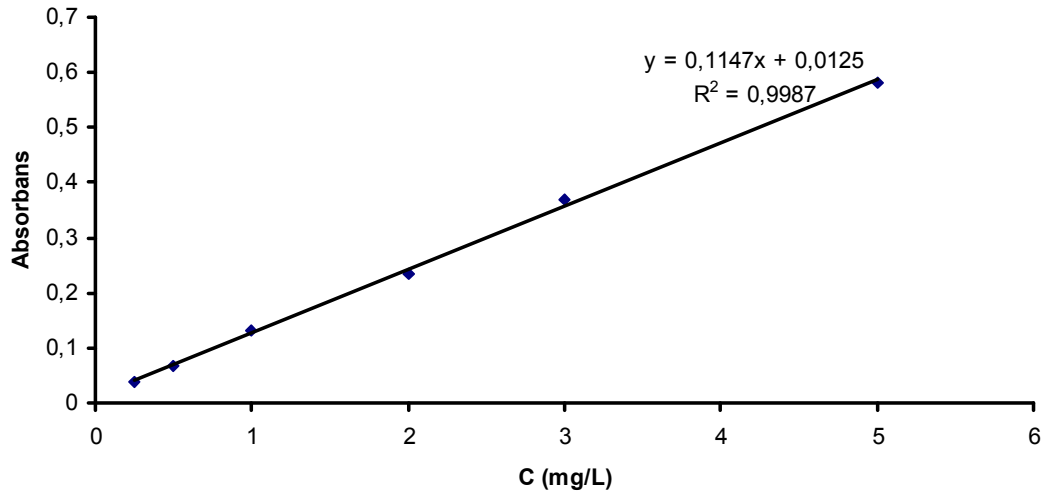
Cd(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları için çizilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.33 - 4.35’de verilmiştir. Doğrusal çalışma aralığının alt sınırı LOQ değeri olarak, üst sınırı kalibrasyon grafiğinde doğrusallığın bozulduğu nokta olarak kabul edildi. Elde edilen değerler Çizelge 4.14’de verilmiştir.



Şekil 4.33. Cd(II) için kalibrasyon grafiği



Şekil 4.34. Cu(II) için kalibrasyon grafiği



Şekil 4.35. Co(II) için kalibrasyon grafiği

Çizelge 4.14. Kadmiyum, kobalt ve bakır'ın nano B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesi dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler

Değişkenler	Değer		
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺
Gözlenebilme sınırı (LOD), µg/L N=20	46,5	33	38
Analitik gözlenebilmesi sınırı, µg/L (LOD/Zenginleştirme faktörü)	3,1 (46,5/15)	3,3 (33/10)	3,8 (38/10)
Tayin sınırı (LOQ), µg/L N=20	155	110	127
Analitik tayin sınırı, µg/L (LOQ/Zenginleştirme faktörü)	10,3 (155/15)	11 (110/10)	12,7 (127/10)
Ortalama geri kazanma verimi ^a , %	98 ± 4	95 ± 3	96 ± 3
Doğrusal çalışma aralığı (µg/L)	155 – 3000	110 – 7000	127 – 5000

^a % 95 güven seviyesinde 7 ölçüm sonucunun ortalamasıdır

Yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklerle uygulanabilirliği

Nano B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesinin sentetik örneklerdeki kadmiyum, bakır ve kobaltın zenginleştirilmesi için kullanılabilirliği tespit edildikten sonra, yöntemin doğruluğunu araştırmak amacıyla belgeli referans madde (CRM) analizleri ve katkılı gerçek örnek analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.15 - 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Belgeli referans madde (^bGBW-07605 Tea Leaves) analizi

Element	Belgeli değer (µg/g)	Bulunan değer ^a (µg/g) $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$	Bağıl hata (%)	Bağıl standart sapma (%)
Cd	0,057 ± 0,008	0,060 ± 0,002	+ 5,3	3,3
Cu	17,3 ± 0,2	15,6 ± 0,3	- 9,8	1,9
Co	0,18 ± 0,02	0,183 ± 0,009	+ 1,7	4,9

^a % 95 güven seviyesinde 5 ölçüm sonucunun ortalamasıdır.

^b GBW-07605 Tea Leaves sertifika değerleri (µg/g) : Ag: 0,018, As: 0,28, Ba: 58, Be: 0,034, Bi: 0,063, Cd: 0,057, Ce: 1, Co: 0,18, Cr: 0,80, Cs: 0,29, Cu: 17,3, Fe: 264, Mn: 1240, Mo: 0,038, Na: 44, Ni: 4,6, Pb: 4,4, Sr: 15,2, Ti: 24, Zn: 26,3

Çizelge 4.16. Çeşme suyunda kadmiyum, bakır ve kobalt tayini (çeşme suyu hacmi: Cd için 150 mL, Cu ve Co için 100 mL)

Element	Eklenen	Bulunan ^a $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$	Bağıl Hata (%)	Bağıl standart sapma (%)
Cd	- 1 µg mL ⁻¹	TSA ^b 1,01 ± 0,01 µg mL ⁻¹	- + 1	- 1,0
Cu	- 1 µg mL ⁻¹	TSA ^b 1,01 ± 0,01 µg mL ⁻¹	- + 1	- 1,0
Co	- 1 µg mL ⁻¹	TSA ^b 0,91 ± 0,03 µg mL ⁻¹	- - 9	- 3,3

^a % 95 güven seviyesinde 5 ölçüm sonucunun ortalamasıdır

^bTSA: Tayin sınırının altında

Çizelge 4.17. Kuru çayda kadmiyum, bakır ve kobalt tayini (çay: 1,0 g)

Element	Eklenen	Bulunan ^a $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$	Bağıl Hata (%)	Bağıl standart sapma (%)
Cd	- 5 µg g ⁻¹	TSA ^b 5,2 ± 0,3 µg g ⁻¹	- + 4	- 5,8
Cu	- 20 µg g ⁻¹	15,4 ± 0,4 µg g ⁻¹ 37,8 ± 0,7 µg g ⁻¹	- +6,8	2,6 1,9
Co	- 20 µg g ⁻¹	TSA ^b 18,8 ± 0,8 µg g ⁻¹	- -6	- 4,3

^a % 95 güven seviyesinde 5 ölçüm sonucunun ortalamasıdır

^bTSA: Tayin sınırının altında

Çizelge 4.15 - 4.17'den görüleceği üzere belgeli referans malzeme analizinde ve katkılı gerçek örnek analizinde %10'dan küçük bağıl hata ile Cd(II), Cu ve Co tayini yapılabilmektedir. Çay örneğinde ve çeşme suyu örneğinde Cd eklemeyen yapılan analiz sonucunun tayin sınırlarının altında olduğu gözlenmiştir. Zenginleştirme faktörü daha yüksek olsaydı, Cd bu ortamda tayin edilebilecek derişimlere çıkarılabildi. 5 µg/g'lık ilave ile bulunan sonucun bağıl standart sapması % 6 mertebesindedir. Standart madde analizinde Cd % 97 civarında bir doğrulukla tayin edilebilmiştir. Cd'un derişimi çok küçük olduğu için analiz GFAAS ile yapılmıştır. Çay örneğinde Cu eklemeyen yapılan analiz sonucunun kesinliği oldukça yüksektir. Bu analizin bağıl standart sapması (BSS) hesaplandığında % 3 civarında olduğu görülmektedir. 20 µg/g'lık ilave ile bulunan sonucun bağıl standart sapması % 2 mertebesindedir. Çay örneğinde Co eklemeyen yapılan analiz sonucunda kobaltın yöntemin tayin sınırının altında olduğu belirlenmiştir. Çay örneğinde kobaltın katkılı analizi % 95 doğrulukla yapılabilmektedir. Bu analizin bağıl standart sapması (BSS) hesaplandığında % 5 civarında olduğu görülmektedir. Standart madde analizinde Co % 95 civarında bir doğrulukla tayin edilebilmiştir. Co'nun derişimi çok küçük olduğu için analiz GFAAS ile yapılmıştır. Bu hata ve bağıl standart sapma değerleri analitik kimya açısından kabul edilebilir sınırlar dâhilindedir. Sonuçlar, söz konusu örnek ortamlarında girişimden etkilenmeksizin kadmiyumun tayin edilebileceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinin yaygın ve kolay kullanılabilirliğine karşılık genellikle örneklerdeki eser element derişimlerinin, yöntemin tayin sınırının altında olması ve/veya çeşitli girişim etkileri sebebiyle, istenilen duyarlılıkta doğrudan tayinler yapılamamaktadır. Girişimden kaynaklanan problemlerin giderilmesi ve/veya tayin sınırının düşürülmesi için alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayinler, bir zenginleştirme-ayırma basamağına ihtiyaç gösterir. Zenginleştirme işlemi ile tayin edilecek eser element, büyük hacimli bir örnekten, bağıl olarak oldukça küçük hacimli bir tayin çözeltisi içine alınır. Bu sırada girişim oluşturabilecek bileşenler ortamdaki uzaklaştırılarak ayırma işlemi de gerçekleştirilir. Sonuçta tayin edilecek eser element, analizci tarafından bileşimi iyi bilenen ve örneğe göre daha basit bir ortama alınmış olur.

Bu tezde, kolon tekniğine dayalı katı faz özütleme tekniğı kullanılarak bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi için nano boyutta adsorbanlar sentezlenmiş ve metallerin tayini için yöntem geliştirilmiştir. Bu tez kapsamında eser metallerin katı faz özütleme tekniğı ile zenginleştirilmesi amacıyla katı faz olarak nano boyutta iki farklı yeni adsorban sentezlenmiştir. Bu adsorbanlar;

- Nano boyutta B_2O_3/ZrO_2 kompozit malzemesi,
- Nano boyutta TDKNT / Al_2O_3 ,

dir.

Sentezlenen nano malzemelerin yapısı aydınlatılmış, ana bileşenleri belirlenmiş ve nano yapıda oldukları kanıtlanmıştır. Bu tez kapsamında;

- Nano boyutta B_2O_3/ZrO_2 kompozit malzemesi kadmiyum, bakır ve kobalt,
- - Nano boyutta TDKNT / Al_2O_3 malzemesi ise kurşun, bakır ve kobalt

zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Her element ve adsorban için zenginleştirme koşulları (pH, geri alma çözeltisi cinsi, hacmi ve derişimi, örnek çözeltisi hacmi ve akış hızı) belirlenmiştir. Yöntem için gözlenebilme sınırları (LOD), tayin sınırları (LOQ) ve doğrusal çalışma aralıkları tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntem, bu elementlerin çeşitli gıda ve çevre örneklerindeki tayinleri için uygulanmıştır.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemleri Ankara çeşme suyu, Kızılırmak suyu, Mihallıccık kili ve çay örneklerinde Cu, Cd, Pb ve Co tayinine uygulanmıştır. Geliştirilen yöntemlerin doğruluğu belgeli referans maddelerin ve katkılı gerçek örneklerin analiz edilmesiyle kontrol edilmiştir.

Zenginleştirme çalışmalarında elementlerin geri kazanım verimini etkileyecek en önemli etkenlerden birisi, zenginleştirilecek elementleri içeren çözeltinin pH'sıdır. Çünkü adsorpsiyon olayı çözelti pH'sından etkilenir. Sonuçlar incelendiğinde, adsorban olarak nano boyutta B_2O_3/ZrO_2 kompoziti kullanıldığında kadmiyum ve kobaltın pH = 8'de, bakırın pH = 6'da, adsorban olarak nano boyutta TDKNT / Al_2O_3 kullanıldığında kurşunun, bakırın ve kobaltın pH = 6'da nicel olarak zenginleştirilebileceği görülmektedir.

Gerçek örnek çözeltilerinin genellikle asidik olması ve bazik bölgede çökme tepkimelerinin olma olasılığı nedeniyle, çalışma pH'sı olarak genellikle en yüksek geri kazanımın olduğu en düşük pH seçilir. Sentezlenen adsorbanlardan nano boyutta TDKNT / Al_2O_3 kullanıldığında kurşun, bakır ve kobalt için en uygun pH değeri asidik bölgededir. Adsorbanda tutunmanın tüm elementler için asidik bölgede gerçekleşmesi, önerilen yöntemin uygulaması açısından olumlu bir sonuçtur. Çünkü tayin elementlerini içeren örneklerin çözülmesi genelde asidik ortamda yapıldığından elde edilen son çözelti asidik olmaktadır. Nano boyutta B_2O_3/ZrO_2 kompoziti kullanıldığında bakır için çalışılan pH asidik bölgede, kobalt ve kadmiyum için çalışılan bölge bazik bölgededir. Ancak tayin elementi bulunduğu ortamda çok düşük derişimlerde (eser düzey) bulunduğundan tayin elementinde çökme gerçekleşmesi olası değildir.

Adsorpsiyon ile zenginleştirmede geri kazanma verimine etki eden iki olaydan biri, zenginleştirilecek elementin kolonda tutunması, diğeri de kolonda tutunan elementin geri alınmasıdır. Bu iki işlemde herhangi biri yeteri kadar yapılamazsa, geri kazanma verimi istenen değere ulaşmaz. Bu nedenle yapılan çalışmada bir taraftan tutunma şartları en uygun hale getirilirken diğeri taraftan da geri alma koşulları en uygun hale getirilmelidir. Zenginleştirme konusunda daha önce yapılan çalışmalar

incelendiğinde geri alma çözeltisi olarak genellikle asitlerin, bazların veya bazı organik çözücülerin kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışmada kolonda tutunan elementleri geri kazanmak için öncelikle yaygın kullanılan inorganik asitler denenmiştir. Denenen asit çözeltileriyle yeterli geri kazanma verimine (> %95) ulaşıldığından dolayı baz çözeltileri veya organik çözücüler denenmemiştir. Bulunan sonuçlara göre TDKNT / Al_2O_3 kullanıldığında kurşun, bakır ve kobalt için en uygun geri alma çözeltisi hidroklorik asit çözeltisidir. Nano boyutta $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kompoziti kullanıldığında bakır, kobalt ve kadmiyum için en uygun geri alma çözeltisi nitrik asit çözeltisidir. Son örnek çözeltisinin asidik olması da sonraki basamaktaki AAS tayinleri için uygun ortamlardır. Tayin aşamasında ayrıca örneğin asitliğinin ayarlanmasına gerek kalmamaktadır.

Yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için geri alma çözeltisinin hacminin küçük olması gerekir. Bazı durumlarda küçük geri alma çözelti hacmi, adsorbanda tutunan elementlerin geri kazanılmasında yeterli olmayabilir. Bu gibi durumlarda adsorban yüksek asit ya da baz derişiminden etkilenmiyorsa, geri alma çözeltisinin derişimi artırılabilir. Bu çalışmada kullanılan adsorbanlar, kullanılan asit çözeltilerinden etkilenmemektedirler. Bununla birlikte, çok küçük hacimli geri alma çözeltileri, özellikle birden fazla analizin aynı geri alma çözeltisinde yapıldığı durumlarda da yeterli olmayabilir. Yukarıda bahsedilen tüm ölçütler dikkate alınarak, en uygun geri alma çözeltisi kurşun, bakır ve kobalt için 10 mL 0,5 mol/L HCl (nano boyutta TDKNT / Al_2O_3), bakır, kadmiyum ve kobalt için 10 mL 1 mol/L HNO_3 (nano boyutta $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) çözeltisidir.

Zenginleştirilecek elementin örnek çözeltisindeki derişimi çok düşük olduğunda, tayinin yapılabilmesi için oldukça büyük hacimdeki örnek çözeltisinin kolondan geçirilmesi gerekir. Çok seyreltik çözeltilerin büyük hacimlerinin kolondan geçirilmesiyle zenginleştirmenin yapılıp yapılmayacağını araştırmak için örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla model çözeltideki element miktarı sabit tutularak çözelti hacmi artırılmış ve böylece gittikçe azalan derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çalışma, örnek hacmi yanında derişimin etkisini de göstermektedir. Aynı miktarda element içeren farklı hacimdeki

çözeltilerde derişim de farklı olmaktadır. Belirlenen en uygun şartlarda yapılan zenginleştirme işlemleri sonunda kurşun, bakır ve kobalt 500 mL'ye (nano boyutta TDKNT / Al_2O_3), kadmiyum 150 mL'ye, bakır ve kobalt 100 mL'ye, (nano boyutta $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) kadar zenginleştirilebilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre, 500'er mL kurşun, bakır ve kobalt çözeltisi kolondan süzöldüğünde ve bu elementler kolondan 10 mL'lik geri alma çözeltileri ile geri kazanıldığında zenginleştirme katsayısı kuramsal olarak, 50'dir. 150 mL kadmiyum ve 100'er mL kobalt ve bakır çözeltisi kolondan süzöldüğünde ve bu elementler kolondan 10 mL'lik geri alma çözeltisiyle ile geri kazanıldığında ise zenginleştirme katsayısı kuramsal olarak sırasıyla 15 ve 10'dur. Bu veriler 0,02 $\mu\text{g/mL}$ Pb, Cu ve Co'nın (nano boyutta Al_2O_3 / TDKNT), 0,067 $\mu\text{g/mL}$ Cd, 0,1 $\mu\text{g/mL}$ Cu ve Co'nın (nano boyutta $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) önerilen yöntemle tayin edilebileceğini göstermektedir. Normal olarak bu derişimler alevli AAS ile doğrudan tayin edilemeyecek derişimlerdir. Ancak yapılan zenginleştirme ile tüm iyonların derşimi kuramsal olarak 1 $\mu\text{g/mL}$ 'ye yükselmektedir. Bu derişimler ise, alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yönteminin tayin sınırları içinde kalmaktadır. Bu sonuçlara göre, alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edilemeyecek derişimde metal içeren bir nehir suyu veya çeşme suyu örneğinin, geliştirilen yöntem ile zenginleştirildikten sonra tayin edilebileceği söylenebilir.

pH, geri alma çözeltisinin türü, derişimi ve hacmi, örnek çözeltisinin hacmi gibi daha önce belirlenen en uygun koşullar kullanılarak model çözeltide çalışılan metaller için geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği de araştırılmıştır. Her element için 7 kere tekrarlanan deneylerde, geri kazanma verimi % 95 güven seviyesinde nano boyutta $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kullanılarak Cd için % 98 ± 4 , Cu için % 95 ± 2 ve Co için % 96 ± 2 TDKNT / Al_2O_3 kullanılarak Pb için % 101 ± 3 , Cu için % 95 ± 3 ve Co için % 98 ± 3 olarak bulunmuştur. Tüm elementler için elde edilen tekrarlanabilirlik (bağıl standart sapma < % 4) oldukça iyi olup eser element tayinleri için kabul edilebilir düzeylerde dir. Geliştirilen zenginleştirme yönteminin analitik performansı ile ilgili olarak tayin elementlerinin gözlenebilme sınırları, tayin sınırları ve çalışma aralıkları tayin edilmiştir.

B_2O_3/ZrO_2 kompozit malzemesi ile Cd, Cu ve Co için gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve doğrusal çalışma aralığı değerleri Çizelge 4.14’de verilmiştir. TDKNT / Al_2O_3 ile Pb, Cu ve Co için gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve doğrusal çalışma aralığı değerleri ise Çizelge 4.6’da verilmiştir. Bu tez kapsamında bulunan LOD değerleri literatürde verilen değerlerle karşılaştırılabilir durumdadır. Bu çalışmada bulunan LOD değerlerinin literatürdeki diğer bazı LOD değerleri ile karşılaştırılması Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Sentezlenen adsorbanların çalışılan elementler için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri de oldukça yüksek olup, literatürdeki yaygın kullanılan adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılabilir büyüklüklerdedir (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Kadmiyum, kurşun, bakır ve kobaltın farklı adsorbanlar ile zenginleştirilmesi çalışmalarında elde edilen LOD ve adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin karşılaştırılması

Element	Adsorban	Zenginleştirme yöntemi	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Analiz yöntemi	LOD (ng/mL)	Kaynak
Cd, Pb	2-aminotiyofenol ile desteklenmiş polüretan köpük	Kesikli sistem	10, 10,75	FAAS	0,048, 0,066	Burham, 2009
Co, Cu, Cd, Pb	Nano boyutta Al ₂ O ₃	Kolon yöntemi	9,5, 13,3, 17,7, 17,5	ICP-MS	0,0082, 0,0028, 0,079, 0,027	Yin, 2005
Cu, Co	Nano boyutta ZrO ₂	Kolon yöntemi	1,3, 1,5	ICP-OES	0,058, 0,036	Suleiman, 2007
Pb, Cu, Co, Cd	Aminotiyooamidoantrakinon modifiyeli silika jel	Kolon yöntemi	116, 19, 7, 7,5	FAAS	22,5 1,0, 0,95, 1,1	Ngeontae, 2007
Co, Cu, Cd,	Amberlite XAD-2000	Kolon yöntemi	6,1, 6,4, 6,2	FAAS	0,21, 0,14, 0,07	Duran, 2009
Co, Cu	PAN modifiyeli nano boyutta TiO ₂	Kolon yöntemi	20,35, 4,73	ICP-AES	12,7, 2,8	Yang, 2004
Pb, Cu, Co	TDKNT/Al ₂ O ₃	Kolon yöntemi	101,2, 53,2, 76,3	FAAS	2,1, 1,1, 0,9	Bu çalışma
Cd, Co, Cu	Nano boyutta B ₂ O ₃ /ZrO ₂	Kolon yöntemi	109,9, 32,15, 46,5	FAAS	3,1, 3,8, 3,3	Bu çalışma

Yöntem geliştirme çalışmalarında en uygun koşullar belirlenirken model çözeltiler kullanılmaktadır. Yani saf su içerisinde tayin elementi bulunmakta ve tayin elementi hazırlanan bu çözeltiden zenginleştirildikten sonra tayin edilmektedir. Ancak, hazırlanan gerçek örnek çözeltileri bu kadar saf değildir ve tayin elementini içeren örnek çözeltisinde çok sayıda ve/veya çok miktarda girişim yapabilecek başka maddeler de bulunabilir. Bu da, eser element tayinlerinde yöntemin doğruluğuna etki eder.

Genellikle katı faz olarak kullanılan adsorbanların tayin elementini ortamda bulunan diğer elementlerden ayırarak onların girişim etkisini azaltması veya yok etmesi beklenir. Adsorbanlar bir elementi seçimli olarak tutuyorsa, o elementi ana bileşenlerden ayırarak onların girişim etkisini yok eder. Şöyle ki, ortamda bulunan her bir element adsorbana farklı şartlarda (pH, akış hızı vb.) en yüksek verimle tutunur. Bu elementlerin kolondan geri alınma şartları da farklı olduğu için, en uygun şartlar sağlanarak seçimlilik sağlanabilir.

Bu tez kapsamında, çalışılan elementlere, sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir, çinko, bakır, kurşun, krom, nikel, kadmiyum ve kobaltın girişim etkileri de araştırılmıştır. Adsorban olarak nano boyutta TDKNT / Al_2O_3 kompozit malzemesi kullanıldığında, Na, K 5000 $\mu g/mL$, Mg ve Ca'un 500 $\mu g/mL$, Zn, Ni, Cu ve Co'nun 50 $\mu g/mL$ ve Fe'in 5 $\mu g/mL$ 'ye kadar olan derişimlerinde Pb(II)'in geri kazanma verimine kayda değer bir etki göstermediği tespit edilmiştir. Yine adsorban olarak nano boyutta TDKNT / Al_2O_3 kompozit malzemesi kullanıldığında, bakırın geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi incelendiğinde K'un 5000 $\mu g/mL$, Mg ve Ca'un 500 $\mu g/mL$, Na ve Co'nun 50 $\mu g/mL$, Zn'nin 100 $\mu g/mL$, Pb ve Ni'in 5 mg/L 'ye kadar bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Bunun üzerindeki derişimlerde bakırın geri kazanma veriminin düştüğü gözlenmiştir. Yine adsorban olarak nano boyutta TDKNT / Al_2O_3 kompozit malzemesi kullanıldığında, kobaltın geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi incelendiğinde K'un 5000 $\mu g/mL$, Na ve Ca'un 25 $\mu g/mL$, Mg ve Pb'un 5 $\mu g/mL$, Zn ve Cu'nun 50 $\mu g/mL$ 'ye kadar bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Bunun üzerindeki derişimlerde kobaltın geri kazanma veriminin düştüğü gözlenmiştir. Bununla birlikte Fe ve Ni'in derişimi 1 mg/L 'nin üzerinde

olduğunda geri kazanım verimi düşmektedir. Fe ve Ni'in kobalta girişimi çözeltiye NaF ve EDTA eklenerek giderildi. Fe ve Ni iyonları bu kompleksleştiricilerle maskelendiği durumda her iki iyonda 25 µg/mL'ye kadar Co iyonunun geri kazanma veriminde düşmeye yol açmamıştır.

Adsorban olarak nano boyutta B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesi kullanıldığında, Na'un 500 µg/mL, Mg ve K'un 1000 µg/mL, Ca'un 100 µg/mL, Mn, Cu ve Zn'un 50 µg/mL, Ni'in 10 µg/mL, Co ve Fe'in 25 µg/mL'ye kadar olan derişimlerinde Cd(II)'in geri kazanma verimine kayda değer bir etki göstermediği tespit edilmiştir. Yine adsorban olarak nano boyutta B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesi kullanıldığında, bakırın geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi incelendiğinde Na'un 100 µg/mL, K'un 1000 µg/mL, Mg ve Ca'un 100 µg/mL, Mn, Cd, Co ve Fe'in 25 µg/mL, Zn'nin 50 µg/mL, Ni'in 5 mg/L'ye kadar bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Bunun üzerindeki derişimlerde bakırın geri kazanma veriminin düştüğü gözlenmiştir. Yine adsorban olarak nano boyutta B₂O₃/ZrO₂ kompozit malzemesi kullanıldığında, kobaltın geri kazanma verimine diğer iyonların etkisi incelendiğinde Na'un 100 µg/mL K'un 250 µg/mL, Ca'un 50 µg/mL, Fe, Cu, Zn ve Mg'un 25 µg/mL, Mn ve Cd'un 5 µg/mL'ye kadar bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Bunun üzerindeki derişimlerde kobaltın geri kazanma veriminin düştüğü gözlenmiştir. Bununla birlikte Ni'in derişimi 1 mg/L'nin üzerinde olduğunda geri kazanım verimi düşmektedir. Ni derişiminin artması Co'nun tayinine girişim yapmaktadır. Ancak tayin basamağında hava-asetilen karışımı yerine N₂O-asetilen karışımı kullanıldığında, Ni'in girişimi 25 µg/mL'den sonra gözlenmektedir.

Kadmiyum, kurşun ve kobalt, bakır için model çözelti ortamında geliştirilen zenginleştirme yöntemi, çeşme suyu, nehir suyu, kil ve çay örneklerinde bu elementlerin tayinine uygulandı. Çalışılan elementlerin zenginleştirilmesinde geliştirilen yöntemin doğruluğunu araştırmak için örneklere katkılı analiz yapıldı. Ayrıca, yöntemin hem doğruluğunu hem de uygulanabilirliğini göstermek amacıyla geliştirilen yöntem, belgeli referans çay yaprağı (GBW-07605) ve belgeli referans kil (Silty clay 7003) numunelerine de uygulandı.

Önerilen zenginleştirme yönteminin doğruluğu, belgeli referans çay yaprağı, belgeli referans süt tozu ve belgeli referans kil analizi ile kontrol edilmiştir. Adsorban olarak nano boyutta Al_2O_3 / TDKNT kullanılarak belgeli referans çay yaprağında bakır ve kobalt %4,5, kurşun % 0,7 bağıl hata ile; belgeli referans süt tozunda kobalt % 2, bakır % 9,5 bağıl hata ile; belgeli referans kil kullanıldığında kobalt % 9,7, bakır % 6,7, kurşun % 8,3 bağıl hata ile tayin edilmiştir. Adsorban olarak nano boyutta $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ kullanıldığında ise, kadmiyum % 5,3, bakır % 9,8 ve kobalt % 1,7 bağıl hata ile belgeli referans çay yaprağında tayin edilmiştir. Örneklerin çözülmesi de dahil bütün işlemlerin tekrarlanmasıyla elde edilen sonuçların kesinliği ve doğruluğu oldukça iyidir.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ilk olarak, laboratuvar musluğundan alınan Ankara çeşme suyu, çay ve Eskişehir Mihallıccık ilçesinden temin edilen kil örneklerine uygulandı. Su, çay ve kil örneklerine bilinen miktarlarda tayin elementi katılarak katkılı analizler yapıldı ve geri kazanma verim değerleri incelendi.

Su, çay ve kil örneklerine, bilinen miktarlarda kadmiyum, bakır, kurşun ve kobalt katılmış ve bu elementler, geliştirilen zenginleştirme yöntemi kullanılarak % 10'dan daha küçük bağıl hata ile tayin edilmiştir. Bu düzeydeki hatalar, eser element tayinlerinde kabul edilebilir hatalardır.

5.1. Genel Değerlendirme

Tez kapsamında sentezlenen nano boyuttaki yeni adsorbanların diğer klasik adsorbanlara göre başlıca üstünlüğü aşağıda özetlenmiştir:

1. Laboratuvarda çok da zor olmayan yöntemlerle elde edilebilmektedir.
2. Adsorpsiyon kapasiteleri oldukça yüksektir.
3. Zenginleştirme için herhangi bir kompleksleştiriciye gereksinim duyulmamaktadır.
4. İnorganik asitlere dayanıklıdır.
5. En uygun geri alma çözeltisi nano boyutta TDKNT / Al_2O_3 kullanıldığında çalışılan tüm elementler için hidroklorik asit çözeltisi, adsorban olarak nano

boyutta B_2O_3/ZrO_2 kompozit malzemesi kullanıldığında çalışılan tüm elementler için nitrik asit çözeltisidir. Son örnek çözeltisinin asidik olması sonraki basamaktaki AAS tayinleri için uygun ortamlardır. Asidik ortamdan zenginleştirme yapılabilir. Bazı ortamlarda birçok katyonun çökme olasılığı yüksek olduğundan girişim etkisi artmaktadır.

6. Adsorban tekrar tekrar kullanılabilir. Tekrar kullanım sayısı diğer adsorbanlar ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir (yaklaşık 100 kez).
7. Herhangi bir kompleksleştirici veya şelat oluşturuucu madde kullanımını veya onlarla modifikasyonu gerektirmedikleri için tekrar tekrar kullanıma uygunluk artmaktadır. İşlemler basitleşmekte madde sarfıyatı azalmaktadır.
8. Yöntemin doğruluğu oldukça iyi olup, analitik kimya açısından kabul edilebilir düzeydedir (bağıl hata < %10)
9. Yöntemin kesinliği oldukça iyi olup, analitik kimya açısından kabul edilebilir düzeydedir (bağıl standart sapma < %5)

Bu tezin tamamlanmasıyla, literatüre iki yeni nano adsorban kazandırılmış ve bunların analitik kimya alanında eser metallerin zenginleştirilmesi ve/veya ayrılmasında başarıyla kullanılabileceği gösterilmiştir.

5.2. Öneriler

- Sentezlenen nano malzemeler bu tez kapsamında çalışılan elementler dışındaki elementler için de denenmelidir.
- Adsorbanların, elementlerin farklı yükseltgenme basamakları için seçici olup olmadıkları denenmeli ve türleme yapıp yapılamayacağı araştırılmalıdır.
- Adsorbanların sürekli (on-line) sistemlerde kullanılabilirliğini incelemek yararlı olabilir.
- Geliştirilen nano adsorbanların pestisit, fenolik maddeler vb. gibi organik kirleticilerin zenginleştirilmesinde veya ortamdan uzaklaştırılmasında da kullanılabilirliği araştırılmalıdır. Bu husus özellikle çevre kirliliğinin önlenmesi açısından önemlidir.

- Her ne kadar kompleksleştirici kullanılmaksızın ayırma ve/veya zenginleştirme yapılabilmesi önemli bir üstünlük ise de, bazı durumlarda seçimliliği artırmak için adsorbanların uygun kompleksleştiricilerle modifiye edilmesi yararlı olabilir.

KAYNAKLAR

Abu-Daabes, M. A., Pinto, N. G., “Synthesis and characterization of a nano structured sorbent for the direct removal of mercury vapor from flue gases by chelation”, *Chem. Eng. Sci.*, 60: 1901–1910 (2005).

Afzalı, D., Mostafavi, A., “Potential of modified multiwalled carbon nanotubes with 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol as a new solid sorbent for the preconcentration of trace amounts of Co(II) ion”, *Anal. Sci.*, 24: 1135-1139 (2008).

Akar, T., Tunalı, S. and Çabuk, A., “Study on the characterization of lead (II) biosorption by *Fungus Aspergillus parasiticus*”, *Appl. Biochem. Biotech.*, 136: 389-406 (2007).

Alfassi, Z. B. and Wai, C. M., Preconcentration techniques for trace elements, *CRC Press*, USA, (1992).

Amais, R. S., Riberio, J. S., Segatelli, M. G., Yoshida, I. V. P., Luccas, P. O., Tarley, “Assesment of nanocomposite alumina supported on multi-wall carbon nanotubes as sorbent for on-line nickel preconcentration in water samples”, *Sep. Pur. Technol.*, 58: 122-128 (2007).

Bağ, H., Lale, M., Türker, A. R., “Determination of iron and nickel by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on *Saccharomyces cerevisiae* immobilized sepiolite”, *Talanta*, 47(3): 689-696 (1998).

Bağ, H., Türker, A. R., Lale, M., “Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by *Escherichia coli* immobilized on sepiolite”, *Talanta*, 51(5): 1035-1043 (2000).

Baytak, S., Türker, A. R., “The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III)”, *Talanta*, 65: 938-945 (2005).

Baytak, S., Türker, A. R., “Determination of chromium, cadmium and manganese in water and fish samples after preconcentration using *Penicillium digitatum* immobilized on pumice stone”, *Clean*, 37 (4-5): 314-318 (2009).

Berkkan, A., Tuz içeren farmasötik preparatlarda akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometri (FI-HG-AAS) ile kurşun tayini”, Doktora tezi, *Gazi Üniversitesi eczacılık Fakültesi*, Ankara, (2004).

Burham, N., “Seperation and preconcentration system for lead and cadmium determinationin natural samples using 2-aminoacetylthiophenol modified polyurethane foam”, *Desalination*, 249: 1199-102 (2009).

Chen, J. and Teo, K.C., "Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction", *Anal. Chim. Acta*, 450: 215–222 (2001).

Cui, Y., Chang, X., Zhai, Y., Zhu, X., Zheng, H., Lian, N., "ICP-AES determination of trace elements after preconcentrated with p-dimethylaminobenzaldehyde-modified nanometer SiO₂ from sample solution", *Microchem. J.*, 83: 35-41 (2006).

Cui Y., Chang, X., Zhu, X., Luo, H., Hu., Z., Zou, X., He, Q., "Chemically modified silica gel with p-dimethylaminobenzaldehyde for selective solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) by ICP-OES", *Microchem. J.*, 87: 20-26 (2007).

Çabuk, A., Akar, T., Tunalı, S., Gedikli, S., "Biosorption of Pb(II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of *Pinus nigra*: Equilibrium and mechanism analysis", *Chem. Eng. J.*, 131: 293–300 (2007).

Chen, D., Hu, B., Huang, C., "Chitosan modified ordered mesoporous silica as micro-column packing materials for on-line flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination of trace heavy metals in environmental water samples", *Talanta*, 78: 491-497 (2009).

Dean, J. A., Rains, T. C., "Flame emission and atomic absorption spectrometry", *Marcel Decker, Inc*, New York, 3: 125-135 (1975).

Ding, Q., Liang, P., Song, F., Xiang, A., "Separation and preconcentration of silver ion using Multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent". *Sep. Sci. Technol.*, 41: 2723-2732 (2006).

Dos Santos, W. N. L., Dias, F. D. S., Fernandes, M. S., Rebouças, M. V., Vale, M. G. R., Ferreria, S. L. C., "Application of multivariate technique in method development for direct determination of copper in petroleum condensate using graphite furnace atomic absorption spectrometry", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 20: 127-129 (2005).

Duran, C., Gündoğdu, A., Bulut, V. N., Soylak, M., Elçi, L., Şentürk, H. B., Tüfekçi, M., "Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry", *J. Hazard. Mater.*, 146: 347-355 (2007).

Duran, C., Şentürk, H. B., Elçi, L., Soylak, M., Tüfekçi, M., "Simultaneous preconcentration of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from environmental samples on Amberlite XAD-2000 column and determination by FAAS", *J. Hazard. Mater.*, 162: 292-299 (2009).

Ebdon, L., An introduction to atomic absorption spectroscopy, Heyden, London, 25, (1982).

Erkoç, Ş., Nanobilim ve nanoteknoloji, **ODTU Yayıncılık**, Ankara, 72-77 (2007).

Faraji, M., Yamini, Y., Shariati, S., “Application of cotton as a solid phase extraction sorbent for on-line preconcentration of copper in water samples prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination”, **J. Hazard. Mater.**, 153: 454–461 (2008).

Gama, E. M., Lima A. S., Lemos, V. A., “Preconcentration system for cadmium and lead determination in enviromental samples using polyurethane foam/Me-BTANC“, **J. Hazard. Mater.**, B136: 757–762 (2006).

Ghaedi, M., Niknam, K. Shokrollahi, A., Niknam, E., Gheadi, H., Soylak, M., “A solid phase extraction procedure for Fe^{3+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions on 2-phenyl-1H-benzo[d] imidazole loaded on Triton X-100-coated polyvinyl chloride”, **J. Hazard. Mater.**, 158: 131-136 (2008).

Haider, S., Park, S. Y., “Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution”, **J. Membrane Sci.**, 328: 90-96 (2009).

Hang, Y., Quin, Y., Jiang, Z., Hu, B., “Direct analysis of trace rare earth elements by fluorination assisted ETV-ICP-AES with slurry sampling through nano-sized TiO_2 separation/preconcentration”, **Anal. Sci.** 18: 843–846 (2002).

Haswell, S. J., “Atomic absorption spectrometry”, **Elsevier Science Publishers B. V.**, Netherlands, (1991).

Huang, S.-H., Chen, D.-H., “Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalizedmagnetic nano-adsorbent”, **J. Hazard. Mater.**, 163: 174-179 (2009).

Janoš, P., Štulík, K. and Pacáková, V., “An ion-exchange separation of metal cations on a C-18 column coated with dodecylsulphate”, **Talanta**, 39 (1): 29-34 (1992).

Javed, M. A., Bhatti, H. N., Hanif, M. A., Nadeem, R., “Kinetic and equilibrium modeling of Pb(II) and Co(II) sorption onto rose waste biomass”, **Sep. Sci. Technol.**, 42: 3641-3656 (2007).

Jeong, S. K., Kim, S. B., Kim, S. S., Chen, X., Biswas, P., “Simultaneous removal of Cd and Pb from flue gases using in-situ generated nano-sized sorbents”, **J. Ind. Eng. Chem.**, 13: 1154–1161 (2007).

Jesus, D. S., Santos, E. S., Baliza, P. X., Santos, L. N., “New materials for solid-phase extraction of trace elements”, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 43: 303–334 (2008).

Kalfa, O. M., “Nano boyutta adsorban madde ile eser elementlerin zenginleştirilmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-5, 35-40 (2009).

Kalfa, O. M., Yalçınkaya, Ö., Türker, A. R., “Synthesis of nano B₂O₃/TiO₂ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium”, *J. Hazard. Mater.*, 166: 455-461 (2009).

Kartal, Ş., Özdemir İ., Tokaloğlu, Ş., “Determination of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) Ions by FAAS after separation/preconcentration using Amberlite XAD-1180 chelating resin chemically modified with o-aminophenol”, *Sep. Sci. Technol.*, 42: 3199-3215 (2007).

Karamfilov, V.K., Fileman, T.W., Evans, K.M. and Mantoura, R.F.C., “Determination of dimethoate and fenitrothion in estuarine samples by C-18 solid-phase extraction and high-resolution gas-chromatography with nitrogen-phosphorus detection”, *Anal. Chim. Acta*, 335 (1-2): 51-61 (1996).

Kendüzler, E., “Bazı eser elementlerin Amborsorb 572 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayini”, Doktora tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1, 5, 19, 20 (2003).

Kendüzler, E., Türker, A. R., “Atomic absorption spectrophotometric determination of trace copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Amborsorb 572”, *Anal. Chim. Acta*, 480: 259-266 (2003).

Kim, B. H., Lee, J. Y., Choe, Y. H., Higuchi, M., Mizutani, N., “Preparation of TiO₂ thin film by liquid sprayed mist CVD method”, *Mater. Sci. Eng., B.*, 107: 289–294 (2004).

Lemos, V. A., Baliza, P. X., “Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper”, *Talanta*, 67: 564-370 (2005).

Lemos, V. A., Teixeira, L. S. G., Bezerra, M. A., Costa, A. C. S., Castro J.T., Cardoso L. A. M., Liu Y., Liang P., Guo L., “Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”, *Talanta*, 68: 25–30 (2005).

Lemos, V. A., Novaes, C.G., Lima, A. S., Viera, D. R., “Flow injection preconcentration system using a new functionalized resin for determination of cadmium and nickel in tobacco samples”, *J. Hazard. Mater.*, 155: 128–134 (2008).

Lemos, V. A., Teixeira, L. S. G., Bezerra, M. A., Costa, A. C. S., Castro, J. T., Cardoso, L. A. M., Jesus, D. S., Santos, E. S., Baliza, P. X., Santos, L. N., “New Materials for solid-phase extraction of trace elements”, *Applied Spectroscopy Reviews*, 43: 303–334 (2008).

Li, Y-H., Luan, Z., Xu, X., Zhou, X., Xu, C., Wu, D., Wei, B., “Removal of Cu^{2+} ions from aqueous solutions by carbon nanotubes”, *Adsorp. Sci. Tech.*, 21: 475–485 (2003).

Li, Y-H., Wang, S., Cao, A., Zhao, D., Zhang, X., Xu, C., Luan, Z., Ruan, D., Liang, J., Wu, D., Wei, B., “Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes”, *Chem. Phys. Lett.*, 350: 412–416 (2001).

Li, Y-H., Wang, S., Luan, Z., Ding, J., Xu, C., Wu, D., “Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes”, *Carbon*, 41 (5): 1057–1062 (2003).

Li, S., Deng, N., “Separation and preconcentration of Se(IV)/Se(VI) species by selective adsorption onto nanometer-sized titanium dioxide and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Anal. Bioanal. Chem.*, 374: 1341–1345 (2002).

Li, S., Deng, N., Zheng, F., Huang, Y., “Spectrophotometric determination of tungsten(VI) enriched by nanometer-size titanium dioxide in water and sediment”, *Talanta*, 60: 1097–1104 (2003).

Li, Z., Chang, X., Hu, Z., Huang, X., Zou, X., Wu, Q., Nie, R., “Zincon-modified activated carbon for solid-phase extraction and preconcentration of trace lead and chromium from environmental samples”, *J. Hazard. Mater.*, 166: 133–137 (2009).

Liang, P., Qin, Y., Hu, B., Li, C., Peng, T., Jiang, Z., “Study of the adsorption behavior of heavy metal ions on nanometer-size titanium dioxide with ICP-AES”, *Fresenius J. Anal. Chem.* 368: 638–640 (2000).

Liang, P., Shi, T., Li, J., “Nanometer-size titanium dioxide separation/preconcentration and FAAS determination of trace Zn and Cd in water sample”, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 84: 315–321 (2004).

Liang, P.; Qin, Y.; Hu, B.; Peng, T.; Jiang, Z., “Nanometer-size titanium dioxide microcolumn on-line preconcentration of trace metals and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in water”, *Anal. Chim. Acta*, 440: 207–213 (2001).

Liang, P., Zhao, E., Ding, Q., Du, D., "Multiwalled carbon nanotubes microcolumn preconcentration and determination of gold in geological and water samples by flame atomic absorption spectrometry", *Spectrochim. Acta*, B63: 714-717 (2008).

Liu, Y., Liang P., Guo, L., "Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Talanta*, 68: 25-30 (2005).

Lijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354: 56-58 (1991).
Madrakian, T., Zolfigol, M. A., Solgi, M., "Solid-phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in environmental samples using silica gel modified by 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin", *J. Hazard. Mater.*, 160: 468-472 (2008).

Mendil, D., Tüzen, M., Soylak, M., "A biosorption system for metal ions on *Penicillium italicum* loaded on Sepabeads SP 70 prior to flame atomic absorption spectrometric determinations", *J. Hazard. Mater.*, 152: 1171-1178 (2008).

Mikula, B., Puzio, B., "Determination of trace metal by ICP-OES in plant materials after preconcentration of 1,10-phenanthroline complexes on activated carbon", *Talanta*, 71: 136-140 (2007).

Mizuike, A., "Enrichment techniques for inorganic trace analysis", *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, Newyork, 5,6 (1983).

Moreda-Pineiro, J., Lopez-Mahia, P., Muniategui-Lorenzo, S., Fernandez-Fernandez, E. And Prada-Rodriguez, D., "Tin determination in marine sediment, soil, coal fly ash and coal slurried samples by hydrite generation-electrothermal atomic absorption spectrometry", *Anal Chim. Acta*, 461: 261-271 (2002).

Narin, İ., Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., "Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column", *Talanta*, 52: 1041-1046 (2000).

Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani, T., "Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II)", *Talanta*, 71: 1075-1082 (2007).

Nunez, G. S., Barcelo, D., Grabaric, B. S., Dias-Cruz, J. M. And Ribeiro, M. L., "Evaluation of a highly sensitive amperometric biosensor with low cholinesterase charge immobilized on a chemically modified carbon paste electrode for trace determination of carbamates in fruit, vegetable and water samples", *Anal. Chim. Acta*, 399: 37-49 (1999).

Oliveira, C. C., Sartini, R. P. and Zagatto, E. A. G., "Microwave-assisted sample preparation in sequential injection: spectrophotometric determination of magnesium, calcium and iron food", *Anal. Chim. Acta*, 413: 41-48 (2000).

Özcan, A. S., Özcan, A., Tunali, S., Akar, T., Kiran, I., Gedikbey, T., "Adsorption potential of lead(II) ions from aqueous solutions onto *Capsicum annuum* seeds", *Sep. Sci. Technol.*, 42: 137-151 (2007).

Petit De Pena, Y., Vielma, O., Burguera, J. L., Burguera, M., Rondon, C. and Carrero, P., "On-line determination of antimony (III) and antimony (V) in liver tissue and whole blood by flow injection-hydrite generation-atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 55: 743-754 (2001).

Poole, C. F. and Poole, S. K., "Chromatography today", Amsterdam (1997).

Pozebon, D., Dressler, V. L., Gomes Neto, J. A., Curtius, A. J., "Determination of arsenic(III) and arsenic(V) by electrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on a C-18 bonded silica column", *Talanta*, 45 (6): 1167-1175 (1998).

Ren, Y., Fan, Z., Wang, J., "Speciation analysis of chromium in natural water samples by electrothermal atomic absorbance spectrometry after separation/preconcentration with nanometer-sized zirconium oxide immobilized on silica gel", *Microchim. Acta*, 158: 227-231 (2007).

Robinson J. W., "Atomic Spectroscopy", *Marcel Dekker, Inc*, New York (1990).

Salam, M. A., Burk, R., "Novel application of modified multiwalled carbon nanotubes as a solid phase extraction adsorbent for the determination of polyhalogenated organic pollutants in aqueous solution", *Anal. Bioanal. Chem.*, 390: 2159-2170 (2008).

Sahayam, A. C., "Speciation of Cr (III) and Cr (IV) in potable water by using activated neutral alumina as collector and ET-AAS for determination", *Anal. Bioanal. Chem.*, 372: 840-842 (2002).

Sarikaya, Y., "Fizikokimya", *Gazi Kitabevi*, Ankara, 633, 637 (2006).

Sharma, R. K., Pant, P., "Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin", *J. Hazard. Mater.*, 163: 295-301 (2009).

Shamspur, T., Mostafavi, A., "Application of modified multiwalled carbon nanotubes as a sorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au(III) and Mn(II)", *J. Hazard. Mater.*, 168: 1548-1553 (2009).

Şişman, İ., “CdS, CdSe ve CdTe bileşik yarıiletken ince filmlerinin aynı çözeltiden elektrokimyasal olarak Au(111) elektrodu üzerinde büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS spektroskopisi ile karakterizasyonu, (Ph.D)”, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 111-116 (2006).

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., “Principles of Instrumental Analysis”. *Ed. Harbor Drive*, part IV. Orlando, Florida, 279,280 (1998).

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., “Analitik Kimya Temelleri, Cilt 2”, *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 619,620 (1999).

Soylak, M., Tüzen, M., “Diaion SP_850 resin as a new solid phase extractor for preconcentration-seperation of trace metal ions in environmental samples” *J. Hazard. Mater.*, B137: 1496–1501 (2006).

Stafiej, A., Pyrzynska, K., “Solid phase extraction of metal ions using carbon nanotubes”, *Microchem. J.*, 89: 29-33 (2008).

Suleiman, J. S., Hu, B., Pu, X., Huang, C., Jiang, Z., ”Nanometer-sized zirconium dioxide microcolumn seperation/preconcentration of trace metals and their determination by ICP-OES in environmental and biological samples”, *Microchim. Acta.*, 159: 379-385 (2007).

Suleiman J. S., Hu, B., Peng, H., Huang, C., ”Seperation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb enviromental samples by magnetic solid-phase extraction with bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticle and their determination by ICP-OES”, *Talanta*, 77: 1579-1583 (2009).

Thiruchitrambalam, M., Palkar V.R., Gopinathan V., “Hydrolysis of aluminum metal and sol-gel processing of nano alumina”, *Mater. Lett.*, 58: 3063–3066 (2004).

Threeprom J., Meelapsom R., Som-aum W., Lin J. M., “Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) with prechelation of Cr(III) using phthalate by ion interaction chromatography with a C-18 column”, *Talanta*, 71(1): 103-108, (2007).

Tunçeli, A., Türker, A. R., “Flame atomic absorption spectrometric determination of silver after preconcentration on Amberlite XAD-16 resin from thiocyanate solution”, *Talanta*, 51 (5): 889-894 (2000).

Tunçeli, A., Türker, A. R., “Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water after preconcentration of its 1,5-diphenylcarbazone complex on amberlite XAD-16 resin and determination by FAAS”, *Talanta*, 57: 1199-1204 (2002).

Türker, A. R., “New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment”, *Clean*, 35: 548–557 (2007).

Türker, A. R., Bağ, H., Erdoğan, B., “Determination of iron and lead by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration with sepiolite”, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357: 351-353 (1997).

Tüzen, M., Soylak, M., “Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples”, *J. Hazard. Mater.*, 147: 219–225 (2007).

Tüzen, M., Melek, E., Soylak, M., “Solid -phase extraction of copper, iron and zinc ions on *Bacillus thuringiensisraelensis* loaded on Dowex optipore V-493”, *J. Hazard. Mater.*, 159: 335–341 (2008).

Tüzen, M., Saygı, K. O., Soylak, M., “Novel solid phase extraction procedure for gold(III) on Dowex M 4195 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination”, *J. Hazard. Mater.*, 156: 591–595 (2008).

Tüzen, M., Saygı, K. O., Usta, C., Soylak, M., “*Pseudomonas aeruginosa* immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions”, *Bioresource Technol.*, 99: 1563–1570 (2008).

Tüzen, M., Saygı, K. O., Soylak, M., “Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes”, *J. Hazard. Mater.*, 152: 632–639 (2008).

Valcàrcel, M., Cárdenas, S., Simonet, B. N., Moliner-Martinez, Y., Lucena, R., “Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes”, *Trends Anal. Chem.*, 27-1: 34-43 (2008).

Wang, Z. L., “Characterization on nanophase materials”, *Wiley-VCH*, Verlag, Weinheim, (2000).

Welz, B., Sperling, M. “Atomik Absorption Spectrometry”, *Wiley-VCH*, Vrlag, Weinheim (1999).

Welz, B., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitman, U., “High-Resolution Continuum Source AAS”, *Wiley-VCH*, Vrlag, Weinheim (2004).

Wu, X.-M., Wang, L., Tan, Z.-C., Li, G.-H., Qu, S.-S., “Preparation, characterization, and low-temperature heat capacities of nanocrystalline TiO₂ ultrafine powder”, *J. Solid State Chem.*, 156: 220–224 (2001).

Wu, Y.W., Jiang, Y.Y., Wang, F., Han, D.Y., “Extraction of chromium, copper, and cadmium in environmental samples using cross-linked chitosan-bound FeC nanoparticles as solid-phase extractant and determination by flame atomic absorption pectrometry”, *Atom. Spectrosc.* 28: 183-188 (2007).

Yang, G., Fen, W., Lei, C., Xiao, W., Sun, H., "Study on solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of nickel, silver, cobalt, copper, cadmium and lead with MCI GEL CHP 20Y as sorbent", *J. Hazard. Mater.*, 162: 44–49 (2009).

Yang, L., Hu, B., Jiang, Z., Pan, H., "On-line separation and preconcentration of trace metals in biological samples using a microcolumn loaded with PAN-modified nanometer-sized titanium dioxide, and their determination by ICP-AES", *Microchim. Acta*, 144: 227–231 (2004).

Yin, J., Jiang, Z., Chang, G., Hu, B., "Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using a nanometer-sized alumina packed micro-column", *Anal. Chim. Acta*, 540: 333–339 (2005).

Zang, Z., Hu, Z., Li, Z., He, Q., Chang, X., "Synthesis, characterization and application of ethylenediamine-modified multiwalled carbon nanotubes for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions", *J. Hazard. Mater.*, 172: 958–963 (2009).

Zhai, Y., Chang, X., Cui, Y., Lian, N., Lai, S., Zhen, H., He, Q., "Selective determination of trace mercury(II) after preconcentration with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol-modified nanometer-sized SiO₂ particles from sample solutions", *Microchim. Acta*, 154: 253–259 (2006).

Zhang, L., Huang, T., Zhang, M., Guo, X., Yuan, Z., "Studies on the capability and behavior of adsorption of thallium on nano-Al₂O₃", *J. Hazard. Mater.*, 157: 352–357 (2008).

Zhang, O.R., Pan, B.C., Pan, B.J., Zhang, W.M., Jia, K., Zhang Q.X., "Selective sorption of lead, cadmium and zinc ions by a polymeric cation exchanger containing nano-Zr(HPO₃S)(2)", *Environ. Sci. Technol.*, 42: 4140–4145 (2008).

Zhang, S., Pu, Q., Liu, P., Sun, Q., Su, Z., "Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation", *Anal. Chim. Acta*, 452: 223–230 (2002).

Zhou, Q., Xiao, J., Wang, W., "Comparison of multiwalled carbon nanotubes and conventional absorbent on the enrichment of sulfonylurea herbicides in water samples", *Anal. Sci.*, 23: 189–192 (2007).

Zhou, Q. X., Zhao, X., Xiao, J., "Preconcentration of nickel and cadmium by TiO₂ nanotubes as solid phase extraction adsorbents coupled with flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 77: 1774–1777 (2009).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YALÇINKAYA, Özcan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 21.07.1979 Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (506) 261 38 40
 Faks :
 e-mail : oyalcinkaya@gazi.edu.tr.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2005
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2001
Lise	Ankara Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2003-2010	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
1999-2003	ANFA	Rehber

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Kendüzler, E., Türker, A. R., Yalçinkaya, Ö., “Seperation and precocentration trace manganese from various samples with Amberlyst 36 column and determination by flame atomic absorption spectrometry”, Talanta, 69 (4): 835-840, 2006.
2. Kendüzler, E., Yalçinkaya, Ö., Baytak, S., Türker, A. R., “Application of full factorial desing for the preconcentration of chromium by solid phase extraction with Amberlyst 36 resin”, Micro Chim. Acta, 160 (4): 389-395, 2008.

3. Türker, A. R., Yalçinkaya, Ö., Tunçeli, A., “Application of column solid phase extraction of chromium for indirect determination of ascorbic acid by flame atomic absorption spectrometry”, *J. Food Drug Anal.*, 16 (3): 83-88, 2008.
4. Kendüzler, E., Baytak, S., Yalçinkaya, Ö., Türker, A.R., “Application of factorial desing in optimization of nickel preconcentration by solid phase extraction and its determination in water and food samples by flame atomic absorption spectrometry”, *Canadian J. Anal. Scien. Spect.*, 52 (2): 91-100, 2007.
5. Kalfa, O. M., Yalçinkaya, Türker, A. R., “Synthesis of nano $\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and seperation of cadmium”, *J. Hazard. Mater.*, 166 (1): 455-461, 2009.
6. Kalfa, O. M., Yalçinkaya, Ö., Türker, A. R., “Synthesis and characterization of nano-scale alumina on single walled carbon nano tube”, *Inorganic Mater.*, 45 (9): 988-992, 2009.
7. Yalçinkaya, Ö., Kalfa, O. M., Türker, A.R., “Chaleting agent free solid phase extraction (CAF-SPE) method for seperation and/or preconcentration of iron(III) ions”, *Turk. J. Chem.*, 34 (2): 207-217, 20010.
8. Acar, O., Kalfa, O. M., Yalçinkaya, Ö., Türker, A. R., “Calcium, magnesium, iron, zinc, cadmium, lead, copper and chromium determinations in brown meagre (*sciaena umbra*) bone Stone by flame ang electrothermal atomic absorption spectrometry”, *G. Ü. J. Science*, 23 (1): 41-48, 2010.