

NANOTEKNOLOJİ, NANOBİLİM ve
ANALİTİK KİMYADAKİ KULLANIM ALANLARI

Ercan AYDOĞDU

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Haziran - 2011

NANOTEKNOLOJİ, NANOBİLİM ve ANALİTİK KİMYADAKİ KULLANIM ALANLARI

Ercan AYDOĞDU

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

Danışman : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Haziran – 2011

KABUL ve ONAY SAYFASI

Ercan AYDOĞDU'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı Nanoteknoloji, Nanobilim ve Analitik Kimyadaki Kullanım Alanları başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

28/06/2011

Üye : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Üye : Doç. Dr. Şükrü ŞENTÜRK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

NANOTEKNOLOJİ, NANOBİLİM ve ANALİTİK KİMYADAKİ KULLANIM ALANLARI

Ercan AYDOĞDU

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

ÖZET

Bu çalışmada, günümüzde popüler bir çalışma alanı olan nanoteknoloji ve nanobilim tarifleri yapılmış, bahsi geçen çalışma alanlarının Analitik Kimyadaki rolleri üzerinde genel bir araştırma yapılarak sonuçları tartışılmıştır.

Bu amaçla, nanoteknolojinin dünyadaki ve Türkiye'deki uygulamaları, nanoteknolojide ve nanobilimde kullanım alanı bulan nano boyut malzemelerin tanıtımı, kullanılan bu nano malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan teknikler irdelenmiştir.

Nano boyut malzemelerin, Analitik Kimyada ağırlıklı olarak çalışılan bir konu olan eser element zenginleştirilmesinde adsorban madde olarak kullanıldığı çalışmalar hakkında genel bilgi verilmiş ve literatürden örnekler sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, Nanobilim, Nano Malzeme, Eser Metal, Zenginleştirme

NANOTECHNOLOGY, NANOSCIENCE AND USAGE AREAS IN ANALYTIC CHEMISTRY

Ercan AYDOĞDU

Chemistry, M.Sc. Thesis, 2011

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

SUMMARY

In this study, the description of nanotechnology and nanoscience as a popular work area nowadays is made, the results of work area as referred above by making a general research on the roles of the analytical chemistry are discussed.

To this end, the applications of nanotechnology in the world and Turkey, the introduction of nano-size materials used in the nanotechnology and nanoscience, the techniques used for characterization of the used nano materials are explored.

The projects in which nano size materials are used as absorbent material in the enrichment of trace elements which is a subject worked mostly in analytical chemistry are explained generally and some examples from literature are given.

Key Words: Nanotechnology, Nanoscience, Nano Material, Trace Metal, Preconcentration

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a, Yrd. Doç. Dr. Orhan Murat KALFA'ya, Yrd. Doç. Dr. Muharrem KAYA'ya ve Kimya Bölümünün değerli diğer öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca yanımda olan aileme, eşime ve biricik oğlum Suat'a sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL ve ONAY SAYFASI.....	iii
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. DÜNYADA NANOTEKNOLOJİ UYGULAMALARI.....	4
3. TÜRKİYE’DE NANOTEKNOLOJİ UYGULAMALARI.....	11
3.1. Nanoteknolojinin Türkiye ve Dünya İçin Önemi.....	13
4. NANO BOYUT MALZEMELER.....	16
4.1. Karbon Nanotüpler.....	16
4.2. Nano Boyutta Metal Oksitler.....	20
4.2.1. Titanyum dioksit (TiO ₂).....	21
4.2.2. Çinko oksit (ZnO).....	21
4.3. Nano Fiberler.....	21
5. NANOÖLÇEKTE ÖLÇME VE İNCELEME YÖNTEMLERİ.....	23
5.1. Görüntüleme Teknikleri.....	23
5.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	23
5.1.2. Geçirgenlik (Transmission) elektron mikroskobu (TEM).....	25
5.2. Fiziksel Yöntemler.....	27
5.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	27
5.2.2. Çekme testi.....	28
5.2.3. Sertlik testi.....	29
5.2.4. Termal iletkenlik testi.....	29

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.2.5. Dielektrik sabiti ölçümü.....	30
5.2.6. Hekzagonal BN' nin seçimli lokalizasyonu.....	30
5.2.7. Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA).....	30
6. ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ.....	32
6.1. Eser elementlerin zenginleştirilmesi ve ayrılması.....	32
6.1.1. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi.....	35
6.1.2. Elektroliz ile biriktirme yöntemi.....	35
6.1.3. Uçuculaştırma yöntemi.....	35
6.1.4. İyon değiştirme yöntemi.....	36
6.1.5. Birlikte çöktürme yöntemi.....	36
6.1.6. Flotasyon yöntemi.....	37
6.1.7. Katı faz özütleme yöntemi.....	37
6.2 Eser Elementlerin Adsorpsiyonu ve Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona Etkisi.....	39
7. NANO BOYUT MALZEMELERİN ESER ELEMENT ZENGİNLEŞTİRMESİ KULLANIM ALANLARI.....	42
8. SONUÇ.....	44
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Nanoteknolojinin Etkileşimli Olduğu Bilim Dalları.....	2
1.2. Nanoteknolojinin Kullanıldığı Alanlar.....	3
2.1. Dünya nanoteknoloji yatırımları.....	6
4.1. Tek duvarlı karbon nanotüp.....	16
4.2. Çok duvarlı karbon nanotüp.....	17
4.3. Karbon nanotüp a)koltuk b) zikzak ve c) bükük modeli.....	17
4.4. Karbon nanotüp üretme yöntemlerinden ark yöntemi.....	19
4.5. Karbon nanotüp üretme yöntemlerinden laser yöntemi.....	20
4.6. Karbon nanotüp üretme yöntemlerinden kimyasal buharlaşma yöntemi.....	20
4.7. Nanofiberin mikroskop görüntüsü.....	22
5.1. Taramalı elektron mikroskobu(SEM) şematik olarak gösterimi.....	24
5.2. TEM' in yapısı şematik olarak gösterimi.....	26
5.3. Bir altın topağının TEM görüntüsü.....	27
5.4. DSC fırın ve kısımları.....	27
5.5. Çekme Test Cihazı ve Bölümleri.....	28

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dünya nano materyal tüketimi ve geleceğe yönelik tahminler.....	5

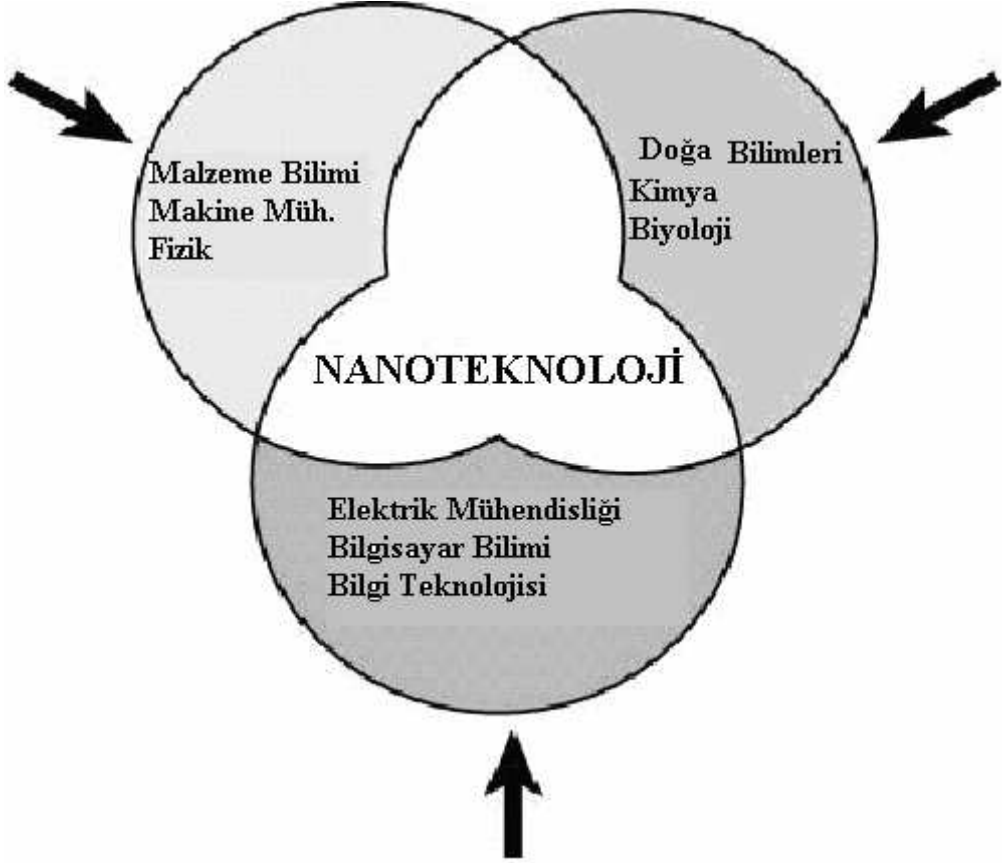
1. GİRİŞ

Nanoteknoloji kavramı, etimolojik kökleri açısından, Yunanca “cüce” anlamına gelen “nano” ile “teknoloji” kavramının bileşiminden oluşmaktadır. Nano, fiziksel bir büyüklüğün bir milyarda birini ifade etmek için kullanılmaktadır. Genellikle metre ile birlikte kullanılmaktadır. Nanometre, 1 metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil etmekte ve yaklaşık olarak ard arda dizilmiş 5 ila 10 atom boyutlarındadır. Daha somut olarak ifade etmek gerekirse; ortalama olarak insan saç telinden yaklaşık 10,000 kez daha küçüktür [1].

Nanobilim ve nanoteknolojinin tam bir tanımı olmamakla birlikte, genel görüşe göre nanoteknoloji; 100 nanometreden küçük boyutlarda maddelerin anlaşılması, kontrol edilmesi, atomik seviyede değiştirilip, işlevsel hale getirilmesi olarak tanımlanabilir. Nanobilim ile ilgili yapılan en yaygın yorum; atom ve moleküler boyutta ölçüm, izleme ve üretim yapabilme ve bu boyutlarda yeni özellikleri işleyebilme olarak ifade edilmektedir [2]. Nanoteknoloji; nano boyutta malzemeleri kontrol eden bilim ve teknolojiyi geniş çaplı tanımlayan kapsamlı bir terimdir [3].

Herhangi bir malzemeye atom boyutunda müdahale edebilme, hiç kuskusuz birçok bilim dalının karşılıklı etkileşimleri ile söz konusu olmaktadır. Şekil 1 nanoteknolojinin kullanıldığı bilim dallarını göstermektedir [4].

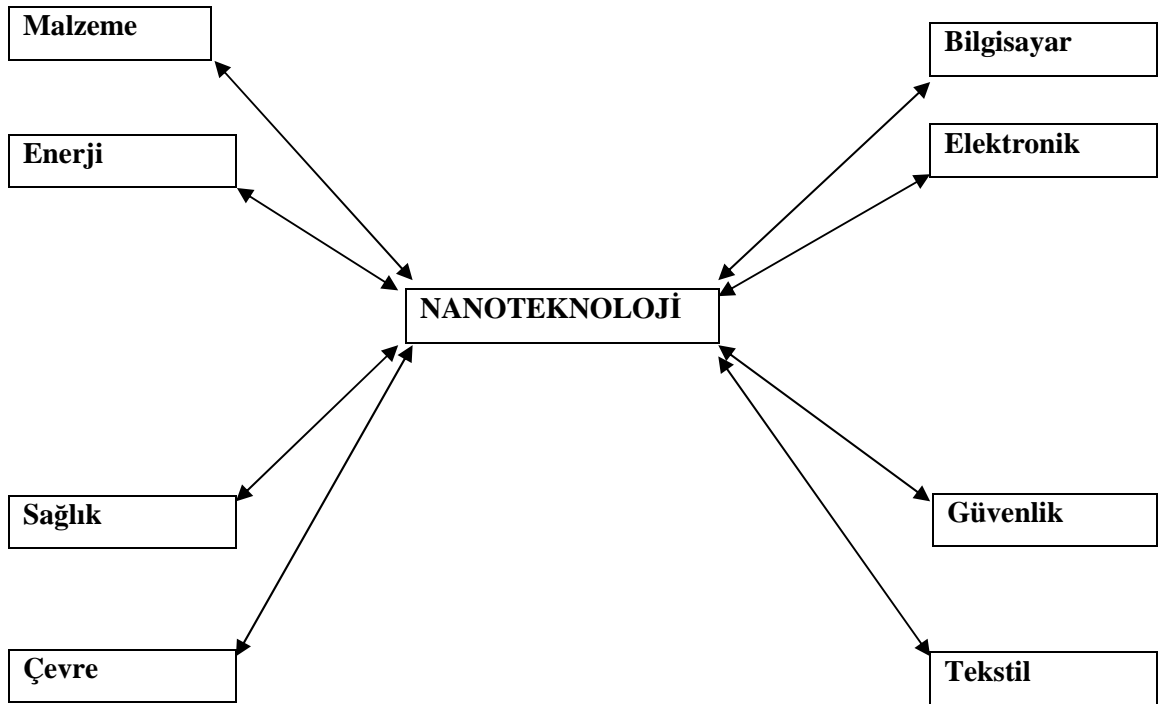
Bilim ve teknolojideki gelişmelerle birlikte, bilimsel ve endüstriyel süreçte fen bilimleri (kimya, biyoloji, fizik v.b.) ve mühendislik bilimlerinin (elektronik, bilgisayar, malzeme, mekanik v.b.) yapacakları disiplinler arası çalışmalarla nanoteknoloji ve nanobilim kullanım alternatifi oldukça fazla olan birer bilim dalı haline gelecektir. Şekil 2 nanoteknolojinin alternatif kullanım alanlarını göstermektedir [5].



Şekil 1.1. Nanoteknolojinin etkileşimli olduğu bilim dalları [6].

Ayrıca nanoteknoloji birtakım özel karakteristiklere de sahiptir. Bunlar;

- Endüstri, tıp ve ekonomide sınırsız etkilere sahiptir (nanoteknoloji genel bilim ve mühendislik platformudur)
- Yaşamın ve insan yapımı sistemlerin temeline ulaşmaktadır (bu daha güçlü araçların elde edilmesini sağlar)
- Evrenseldir (piyasa ve çevresel etkilerinin sınırı yoktur)
- Gelişimi lineer olmayan oranlarla hızlanan bir yolda ilerlemektedir [7].



Şekil 1.2. Nanoteknolojinin kullanıldığı alanlar [5].

Nanoteknolojinin taşıdığı önem hakkında en anlamlı sayılabilecek ifade, Kolombiya Üniversitesi akademisyenlerinden fizik dalında Nobel ödüllü Horst Stormer tarafından dile getirilmiştir. Stormer'a göre; nanoteknoloji insanlığa atomlar ve moleküllerle oynayabilmek için mükemmel bir oyuncak kutusu vermekte ve böylece bu teknoloji ile her şey yapılabilmektedir [8].

2. DÜNYADA NANOTEKNOLOJİ UYGULAMALARI

Nanoteknoloji, her geçen yıl daha fazla uygulama sahası bulmaktadır ve tüm dünya çapında daha fazla ilgi görmektedir. Pazar araştırma şirketi Lux Research'ün yayınlamış olduğu rapora göre, özel şirketler ve üniversitelerin 2004 yılı boyunca nanoteknoloji araştırmalarına ayırdıkları ödenek, 8,6 milyar doları bulmaktadır. Rapora göre, dünya ölçeğinde 1.500 şirket, giderek artan oranda nanoteknoloji alanına yatırım yapmaktadır [9].

Nanoteknoloji konusunda en fazla literatür üretilen ülkeler; Amerika, Almanya ve Fransa olarak sıralanmaktadır. Ancak son on yılda Uzakdoğu ülkeleri nanoteknoloji konusundaki yayınlarını oldukça arttırmışlardır [10]. Avrupa, Amerika ve Japonya ile kıyaslandığında nanoteknoloji konusunda basılı yayınlar anlamında önde görülmektedir. Bilginin her zaman sermayeleştirilemediğinden hareketle, patent başvurularına bakıldığında Avrupa'nın payının %36, Amerika'nın ise %42 olduğu görülmektedir [11].

Nanoteknoloji pazar büyüklüğünün 2011 yılında 1 trilyon dolara ulaşacağı, 2015 yılında 1 trilyon doları aşacağı, 2016 yılında ise 3 trilyon dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir [12,13].

Çizelge 2.1.'de dünyadaki nano materyal tüketimi ve geleceğe yönelik tahminler sunulmaktadır. Görüldüğü gibi dünya nano materyal tüketiminin, 2020 yılında da 90 milyar dolarlık bir değere ulaşması beklenmektedir. Amerika, Japonya, İngiltere, Fransa ve Almanya en büyük nano materyal tüketicisi ülkelerdir. Ancak bu ülkelerin yanı sıra, özellikle elektronik cihazlardaki nano malzeme tüketimi açısından Çin'in de çok büyük bir pazar haline geleceği tahmin edilmektedir [14].

Çizelge 2.1. Dünya nano materyal tüketimi (milyon \$) ve geleceğe yönelik tahminler [14].

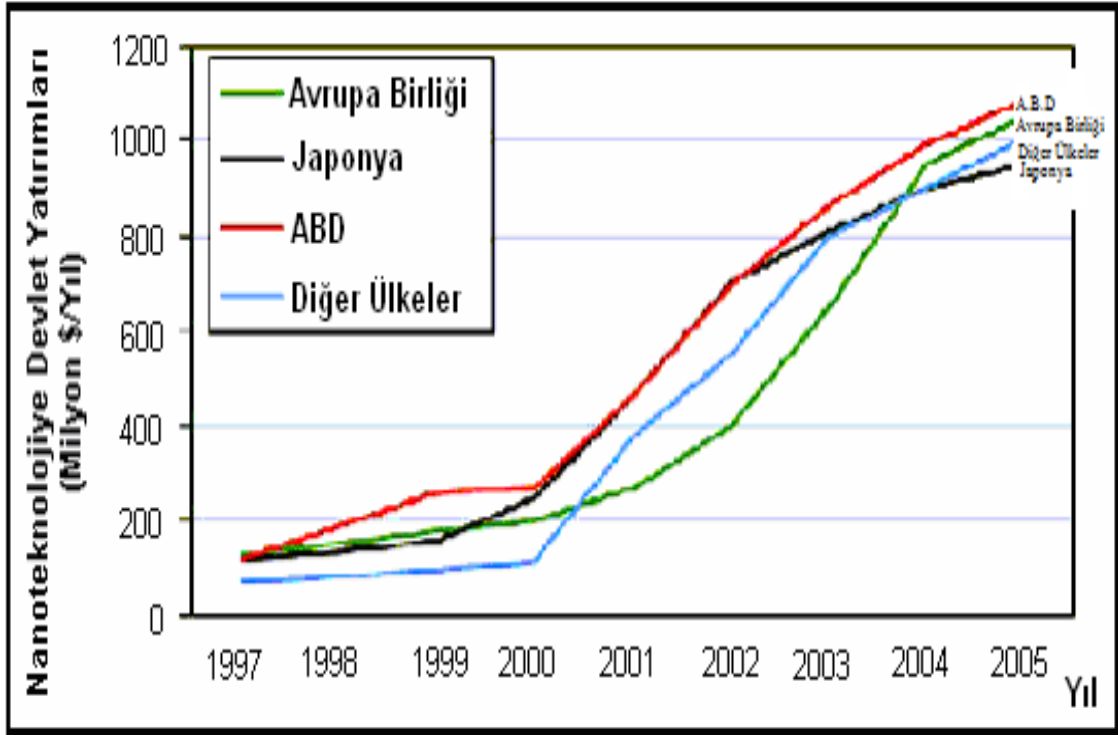
	2003	2008	2020	2003-2020 Arası Tahmini Artış (%)
Dünya Nano Materyal Tüketimi	720	3650	90000	33
ABD	276	1490	37900	34
Batı Avrupa	225	1067	23100	31
Asya-Pasifik	215	1035	26700	33
Diğer Bölgeler	4	58	2300	45

Nanoteknoloji tüm gelişmiş ülkelerin ve pek çok gelişmekte olan ülkenin öncelikli araştırma desteği verdiği alanların başında gelmektedir. Örneğin; ABD kadar büyük ve İsrail kadar küçük, Avrupa gibi yüksek yaşam standartlı ülkeler ve Hindistan gibi kişi başına gelirin en zayıf olduğu ülkeler, nanoteknolojinin gelecek olduğunu ve nanoteknolojiye yatırım yapmanın zorunlu olduğunu düşünmektedirler [15].

Pek çok ülke bilim kurumları (üniversiteler, araştırma laboratuvarları, teknoloji şirketleri ve vakıflar) ile bu sahaya yönelmiştir [16]. ABD, Japonya, AB ülkeleri, Kore, İsrail, Güney Afrika Birliği, Kanada gibi ülkelerde her biri 100 milyon doların üzerinde harcama yapılarak, çok sayıda ulusal araştırma merkezleri kurulmuştur [17].

1997’de ABD, Batı Avrupa, Japonya, Güney Kore, Çin ve Avustralya’nın nanoteknoloji çalışmalarına yıllık bazda ayırdıkları finansman 600 milyon ABD doları iken 2004 yılında 4 milyar doları geçmiştir[16]. Avustralya, Kanada, Çin, Doğu Avrupa, Bağımsız Devletler Topluluğu, İsrail, Kore, Singapur ve Tayvan 1997 yılında hükümet destekli AR-GE için 70 milyon dolar harcarken bu rakam 2000 yılında 110 milyon dolar ve 2001 yılında 380 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir [18].

Gelişmiş ülkelerde kamu sektörünün nanoteknoloji araştırmaları için 2005 yılında yapmış olduğu yatırımlar 5 milyar ABD dolarına erişmiştir ve aynı yıl itibarıyla, devlet ve özel sektör tarafından nanobilim ve nanoteknolojiye aktarılan kaynakların yıllık miktarı 6 milyar ABD dolarını aşmıştır [19,20]. Nanoteknoloji konusunda yapılacak yatırımların 2015 yılında 1 trilyon ABD doları seviyesine ulaşacağı tahmin edilmektedir [21]. Şekil 2.1’de 1997-2005 yılları arasında yapılan nanoteknoloji yatırımlarını göstermektedir.



Şekil 2.1. Dünya nanoteknoloji yatırımları [22].

Yapılan yatırımlar Amerika’da “Ulusal Bilim Vakfı (National Science Foundation)” tarafından Ulusal Nanoteknoloji İnisiyatifi’nin (National Nanotechnology Initiative) 2000 yılında duyurulması ile patlama göstermiştir ve pek çok ülkenin bu alanda araştırma ve geliştirmeye ayırdığı payın artmasına sebep olmuştur. Avrupa Birliği, ABD ve Japonya nanoteknolojiye en yoğun kaynağın ayrıldığı yerlerdir [21]. ABD, Avrupa Birliği ve Japonya’nın, kamu kaynaklarından nanoteknolojiye aktardıkları kaynakların miktarı yıllık 1 milyar ABD dolarının üzerine çıkmıştır ve hızla artmaya devam etmektedir [23].

Avrupa Birliği, Ekim 2000’de öncelikli araştırma alanı olarak belirlemiş olduğu nanoteknolojiye 1998-2002 arasında 82 milyon avro ayırmıştır [18]. Avrupa Komisyonu, nanoteknoloji alanında 12 Mayıs 2004 tarihinde “Nanoteknoloji için Avrupa Stratejisine Doğru” tebliği ile temel çerçeveyi çizmiştir. Avrupa Birliği bu ilk adımla nanoteknoloji konusunda çevre, sağlık, güvenlik ve sosyal kaygıları da dikkate alan bir Araştırma ve Geliştirme (Ar-Ge) planı öngörmüştür. Rekabet edebilirlik açısından nanoteknolojiyi öne çıkaran Komisyon, sanayi ve Ar-Ge kurumlarının uyumlu çalışmasını hedefleyen ve bu amaçla yenilik geliştirecek personelin de sanayinin ihtiyaçlarının farkında eğitilmesine önem veren bir strateji benimsemiştir. Komisyon, 7 Haziran 2005 tarihinde “Nanobilimler ve Nanoteknolojiler: Avrupa

İçin Aksiyon Planı 2005-2009” isimli tebliği ile bu alandaki çalışmalara yeni ve düzenleyici bir yaklaşım getirmeyi amaçlamıştır. Bunu müteakiben Komisyon’un sağlık ve tüketicinin korunmasından sorumlu bölümü, nanoteknolojinin potansiyel zararlarını ve risklerini ele alan raporunu 28 Eylül 2005’te sunmuştur. Raporda 3 yaklaşıma yer verilmektedir. Bunlardan ilki etik prensipleri dikkate alan ve sosyal anlamda sorumlu Ar-Ge süreçleri başlatmak; ikincisi, nanoteknoloji temelli ürünlerin sağlık, çevre, güvenlik gibi alanlarda tüketici risklerini dikkate almak ve son olarak uluslararası alanda gerekli işbirliğinin teşvik edilmesi şeklinde sıralanmıştır. Doğada var oldukları halleriyle veya insan yapımı olarak nanopartiküllerin vücuda nüfuz etmeleri veya çevreye yayılarak sebep olabilecekleri riskler de bu kapsamda değerlendirilmektedir. Bu konuda Avrupa Kimyasal Üreticileri Konseyi’nin üstünde durduğu bir husus da mevcut mevzuatın nanopartikülleri de kapsadığı ve bu nedenle yeni mevzuat hazırlanmasının yersiz olduğu yönündedir. Ayrıca Avrupa Birliği, bazı nano malzemelerin kullanımına sınırlama getirilmesi üzerinde çalışmalarına devam etmektedir [11, 20].

Avrupa Birliği, Türkiye’nin de dahil olduğu, 6. Çerçeve Programı’na “nanoteknolojiler ve nanobilimler, bilgi tabanlı çok fonksiyonlu malzemeler ve yeni üretim prosesleri ve aletleri” konularını öncelikli alanlar içerisine almıştır. Avrupa Birliği’nin nanoteknolojiyi öncelikli alanlar arasına almasının sebebi, 2010 yılında ABD ve Japonya’yı yakalamak istemesidir [12,21]. İlgili projelere 2002-2006 arasında 1,3 milyar avro kaynak ayrılmıştır. Ancak, bu meblağın birlik ülkelerinin milli bütçelerinden ayırdıkları kaynakların toplamının çok küçük bir bölümü olduğu ifade edilmektedir. Ülke bazında özel kuruluşlar ve kamu kuruluşları ise bu miktarın belki toplam 7-8 katını bulabilecek harcamalar yapmayı planlamışlardır [21, 22]

Avrupa Birliği, 7. Çerçeve Programı’nda malzeme bilimi ve nanoteknolojiyi öncelikli alanları arasına alarak araştırmalar için 4.8 milyar avro kaynak ayırmıştır [19]. NanoRoadSME isimli projeye KOBİ’lerin çeşitli sektörlerde nanoteknoloji uygulamalarının başarı faktörleri analiz edilmektedir [11]. Avrupa Birliği birçok üniversitede birlik ülkelerine hizmet vermek üzere nanoteknoloji merkezleri kurmuştur [19].

Nanoteknolojide AR-GE yapan Avrupa’nın büyük çok uluslu şirketleri arasında; Philips, Siemens, Bayer, Henkel, Degussa, Thompson CSF ve Air Liquide yer almaktadır. Özellikle İngiltere, Almanya, Fransa, İsveç ve Hollanda’nın güçlü gözüktüğü Batı Avrupa’da İngiltere; Ulusal Fizik Laboratuvarı ve DTI tarafından 1986’da başlatılan Ulusal Nanoteknoloji Girişimi (NION) ile nanoteknolojide erken bir başlangıç yapmıştır. Önce Nanoteknoloji Enstitüsü kurulmuştur ve “1998-2002” Öngörü Programı”; nanoteknolojiyi stratejik bir ilgi alan olarak ilan etmiştir [18].

Avrupa Birliği içerisinde en erken çalışmalara başlayan lke Almanya olmuştur. 2001 yılında 210 milyon dolar olan araştırma desteği 2004 yılında 290 milyon dolara çıkmıştır [21]. Yunanistan'ın Girit Adası'nda kurulu, 500 doktoralı araştırmacının çalıştığı Heraklion Araştırma Merkezi'nde nanoteknoloji geliştirme üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır ve bu araştırmalara Avrupa Birliği'nden milyonlarca avro destek verilmektedir [22].

Uzun yıllardır nanoteknolojiyi koordineli bir şekilde desteklemekte olan Japonya 2001 yılında nanoteknolojiyi öncelikli alanlarına dahil etmiştir. Japonya'da son yıllarda nanoteknolojiye olan mali destek ciddi olarak artmıştır, rneğin Bilim ve Teknoloji Bakanlığı (MITI) nanoteknoloji talebi nedeniyle 2002 bütçesini %49,3 artışla 31,8 milyar yene çıkar mıştır. Bu alana toplam devlet desteği 1997'de 120 milyon dolar iken 2000 yılında 245 ve 2001 yılında 465 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir. Ayrıca, şirketlerin bu konu ile daha fazla ilgilenmekte oldukları gözlenmektedir. Fuji, Hewlett-Packard, Japan, Hitachi, Mitsubishi, NEC ve Sony gibi şirketler nanoteknoloji ile ilgili AR-GE yapan Japon şirketlerinden bazılarıdır [18, 21].

Nanoteknoloji alanında dünyada en büyük yatırımını ABD yapmaktadır. Ülkede şu anda 50'nin üzerinde nanoteknoloji araştırma merkezi vardır ve bunlara her geçen gün yenileri eklenmektedir. Ayrıca ABD'de yalnızca devlet ajanslarının (NSF, DoD, DoE, NIH, NASA, NIST, DoA, DoT, DoJ gibi) nanobilim ve nanoteknoloji için ayırdıkları araştırma bütçeleri milyon dolar olarak 270 (2000), 467 (2001), 604 (2002) ve 2003'te 710 milyon dolardır. ABD'de ulusal nanoteknoloji yatırımı 2005'in ilk yarısı için 850 milyon dolara çıkarılmıştır [22,24].

Amerika'da birçok şirket nanoteknoloji üzerinde alışan Ar-Ge bölümüne sahiptir ve nanoteknolojide aktif büyük şirketler arasında; Dow Chemical, Mobil, Hewlet Packard, IBM, Chevvon, Dupont yer almaktadır [15, 18].

Nanoteknoloji ABD'de doğrudan başkana bağlı olan tek öncelikli alan olma ayrıcalığını sürdürürken, nanobilim-nanoteknoloji konularında eğitim faaliyetlerinin yaygınlaştırılarak orta eğitime kadar inmesi başkana tavsiye edilmiştir [20]. ABD'de pek çok nanoteknoloji enstitüsü ve merkezi açılmış durumdadır ve bu merkezlerin sayısı hızla artmaktadır [18]. Sadece 2006 yılında Argonne, ONR, Brookhaven, Sandia, Lawrence-Berkeley'de 5 ulusal nanoteknoloji merkezi kurmuş olan ABD Enerji Bakanlığı'nın desteklemiş olduğu 2006 yılında faaliyete geçen 5 nanoteknoloji araştırma merkezinin her biri için 100 milyon ABD doları kaynak harcanmıştır. İşletme bütçeleri Enerji Bakanlığı'nca karşılanan bu dev araştırma merkezleri ABD'nin ünlü niversitelerince yönetilmektedir. Ayrıca ABD'de nanoteknoloji alanında

çalışan, büyük araştırma merkezleri-üniversite- sanayi araştırma üçgenleri kurulmuştur [23, 25]. ABD’de Cornell, Harvard, Pennsylvania, Stanford, California, North Carolina, Michigan, Minnesota, New Mexico, Texas, Washington ve Northwestern Üniversiteleri’nde bulunan nanoteknoloji merkezlerinde çalışmalar devam etmektedir [26]. Amerikan Silahlı Kuvvetleri meşhur MIT Üniversitesi’nde nanoteknolojinin askeri uygulamaları için çok kapsamlı bir araştırma enstitüsü kurmuştur. Bu enstitü MIT tarafından işletilmektedir ve burada Amerikan ordusunun 2020 yılı için teçhizatı geliştirilmektedir [19]. Bazı üniversiteler “nanoteknoloji derecesi” vermeye başlamışlardır. Sayıları gittikçe artan bu üniversitelerden bazıları Caltech, Harvard, NC State, Rice, USC ve UC Berkley’dir [18].

Nanoteknolojinin gelişmesine yönelik yatırımlar artarken, yeni teknolojinin beraberinde getireceği risklerin ortaya çıkarılmasına yönelik yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları da hızla devam etmektedir. ABD’de hükümetin, nanoteknolojide sağlık, çevre ve güvenlik konularını incelemesi için desteklediği, Ulusal Nanoteknoloji İnisiyatifi’nin (The National Nanotechnology Initiative’in) 2006 bütçesi 1 milyar doları aşmaktadır. Ayrıca ABD nanoteknolojiden 2015 yılında yaklaşık 3 trilyon dolar gelir elde etmeyi hedeflemektedir [20, 26].

Yukarıda bazı ülkelerde nanoteknolojinin durumundan bahsedilmiştir. Bu ülkelerin dışındaki diğer ülkelerde de konunun önemi yıllardır bilinmektedir ve ilgili araştırmalar desteklenmektedir. Avustralya’da Avustralya Araştırma Konseyi [The Australian Research Council (ARC)] tarafından nanoteknoloji ile ilgili 200 adet proje desteklenmektedir. 1998 yılından beri 322 projeye toplam 122 milyon Avustralya doları destek sağlanmıştır. Son yıllarda devlet ve özel sektör tarafından araştırma ve ticari amaçlar için yıllık 100 milyon Avustralya doları kaynak ayrılmaktadır [21]. Dünyada ilk nanoteknoloji derecesi veren üniversite; biyosensörler venanoyapılar ağırlıklı eğitimi ile Avustralya’daki Flinders Üniversitesi olmuştur [18].

Güney Kore 2004 yılında 2014’e kadar 2 milyar dolar, Tayvan ise 2010 yılına kadar 600 milyon dolar kaynak ayıracağını bildirmiştir [21]. İsviçre Ulusal Nanoteknoloji Merkezi’ne federal hükümet her yıl 10 milyon İsviçre frangı kaynak sağlamaktadır. Kanada’da Ulusal Nanoteknoloji Enstitüsü (National Institute for Nanotechnology) benzer şekilde kurulmuştur [19].

Yatırımlar neticesinde çeşitli konularda ellinin üzerinde nanoteknoloji şirketi kuran İsrail, katma değeri yüksek ürünlerle pazarda yerini almıştır [17, 27]. Almanya ile birlikte 1980 yılından beri nanoteknoloji faaliyetlerini sürdüren ve bu alana gelecek 5 yıl için 240 milyon

dolar kaynak ayıran İsrail, Tel Aviv Üniversitesi'nde ulusal bir nanoteknoloji merkezi oluşturmuştur. 60'tan fazla bilim adamı kadrosuyla bu alanda hızlı ilerleyen merkeze finans toplayan isim ise eski başbakan, Nobel ödüllü siyasetçi Simon Peres'tir [27, 28].

Güney Afrika 2006 sonunda açıklamış olduğu plana göre gelecek 3 yıl içerisinde nanoteknoloji araştırmalarına 170 milyon ABD doları kaynak ayıracaktır [23].

İran'da Sharif Üniversitesi'nde 2005 yılında kurulan Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Enstitüsü'nde, disiplinler arası doktora programıyla birlikte bilimsel araştırmalar da yürütülmektedir [17].

Nanoteknoloji konusunda en yoğun araştırma ve yatırımların yapıldığı ülkelerden birisi de Çin'dir. Helmut Kaiser Consultancy tarafından hazırlanan "Nanotechnology in China State 2005 and Development 2006-2010-2015 (Çin devletinde 2005 yılında nanoteknoloji ve 2006-2010-2015 yıllarında nanoteknolojinin gelişimi)" isimli rapora göre Çin'de 600'den fazla nanoteknoloji şirketi bulunmaktadır. Çin, dünyada nanomateryaller için ilk ulusal standartları oluşturmak konusunda da önderlik etmektedir. Çin'de 60 üniversite nano bilimler ve nanoteknoloji konusunda kurslar düzenlemektedir. Çin'de lisans seviyesinde genel eğitim programları ve lisansüstü ileri kurs programları da bulunmaktadır. Nanoteknolojiye özel önem veren diğer ülkeler arasında Rusya Federasyonu, Latin Amerika Ülkeleri, Malezya, Yeni Zelanda ve Filipinler bulunmaktadır [21].

3. TÜRKİYE'DE NANOTEKNOLOJİ UYGULAMALARI

Dünyanın gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeleri nanoteknolojiyi öncelikli alan olarak görmektedirler ve önemli yatırımlar yapmaktadırlar. Ancak Türkiye'de durum pek iç açıcı değildir. Avrupa Birliği'nin 6. Çerçeve Programı sayesinde, nanoteknoloji araştırmalarının çoğu kuramsal ve bireysel düzeyde olan Türkiye'nin nanoteknoloji araştırmaları yeniden yapılanma ve ivme kazanmıştır. Bu arada nanoteknoloji, TÜBİTAK tarafından hazırlanan Vizyon 2023 Programı'na öncelikli alanlardan biri olarak alınmış bulunmaktadır. 2005 yılında Bilkent Üniversitesi'nde düzenlenen Nanoteknoloji Konferansı'na geniş bir katılım olmuştur ve nitelikli bilimsel bildirimler sunulmuştur. Dokuzuncu Kalkınma Planı'nda gelişmiş ülkeler açısından biyoteknoloji ve nanoteknoloji gibi alanların ön plana çıktıkları ifade edilmiştir ve bu alanlar, desteklenecek öncelikli alanlar içerisinde en başta gösterilmişlerdir. Ancak bu konuda herhangi bir ayrıntıya girilmemiştir ve bir planlama yapılmamıştır. Devlet Planlama Teşkilatı tarafından, desteklenecek araştırma projelerinde nanoteknoloji ile ilgili projelere öncelik verileceği ifade edilmiştir [21, 29].

Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) Müsteşarlığı Bilkent Üniversite'nden sunulan proje aracılığı ile ulusal nitelikte bir nanoteknoloji araştırma merkezi kurulması için 11 milyon TL destek sağlamıştır. Bu proje, 5 Ekim 2005 tarihinde başlamıştır. DPT, nanoteknoloji araştırmaları için gerekli kaynağı önceleri dağıtmadan, gerekli sayıda araştırmacı ve uzmana sahip tek bir üniversitede toplayarak kısa zamanda sonuç almayı hedeflemiştir [19].

Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nin araştırma alanları: Sürtünmesiz yüzeyler, nanoteknoloji tabanlı tekstiller, nanosensörler, nanobiyoteknoloji, nanoaygıtlar, fiber lazerler, nano yapılar için yeni malzemeler, atomsal seviyede görüntüleme, nano ölçekte modelleme, tıbbi lazerler ve fiberler, nanoparçacıklar, hidrojen depolama, nanotüplerdir [30].

UNAM'ın başarı kazanarak büyümesi ve toplam yatırımının 100 milyon dolara erişmesi planlanmıştır. Bunun için gerekli olan kaynak merkezde yürütülmekte olan projelerden elde edilen gelirden sağlanacaktır [13]. UNAM, DPT ile 9, Sağlık Bakanlığı ile 8, MSB-ARGE ile 6 proje, Karayolları Genel Müdürlüğü ve Tekstil İşverenleri Derneği ile birer projenin çalışmalarına başlamıştır [28].

Bilkent Üniversitesi bünyesinde geçmişte Savunma Sanayii Müsteşarlığı'nın 3,5 milyon dolar katkısıyla bir ileri teknoloji laboratuvarı kurulmuştur. Bu laboratuvar da jetler füzelere karşı erken uyarı sistemi üretilmiştir. Söz konusu laboratuvar bundan sonraki çalışmalarını ulusal nanoteknoloji merkezi bünyesinde sürdürecektir. Bu laboratuvar da bugüne kadar yürütülen

çalışmalar kapsamında, “insan saçının binde biri genişliğindeki bir alanda manyetik alan ölçümleri yapabilen” dünyanın en gelişmiş, optiksiz mikroskobu geliştirilmiştir, bu mikroskop yüz bin dolarlar düzeyinde fiyatla ABD, Japonya, Belçika, Norveç, Hindistan, İrlanda, Almanya’ya satılmıştır [31].

Yukarıda UNAM’dan bahsedilmiştir. Türkiye’de UNAM dışında da nanoteknoloji konusunda araştırma yapan merkezler vardır. Bu merkezlerden bazıları aşağıda verilmiştir [32].

- ✓ Anadolu Üniversitesi
 - İleri Teknolojiler Araştırma Birimi
- ✓ Orta Doğu Teknik Üniversitesi
 - Nanoteknoloji ve Nanobiyoteknoloji Araştırma Merkezi
- ✓ Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
 - Nanoteknoloji Merkezi

Nanobilim ve nanoteknoloji alanında çalışan üniversite ve kuruluşlar arasında; Bilkent, ODTÜ, İTÜ, Koç, Sabancı, Ege, Üniversiteleri, TÜBİTAK, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü yer almaktadırlar. Kamu kuruluşlarından Roketsan, TAI çalışma yürütmektedirler. Bazı özel sektör kuruluşlarının da nanoteknoloji ile ilgilendiği bilinmektedir. Ancak çalışmalar ile araştırma geliştirme faaliyetlerine yapılan yatırımlar dünyanın çok gerisinde seyretmektedir [21, 28].

Nanomanyetik ve Nanosis adlı şirketler %99 yerli imkânlarla geliştirdikleri mikroskopları, aralarında dünyaca meşhur üniversite ve şirketlerin de bulunduğu merkezlere ihraç etmektedirler [20].

Ulusal Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü’nün kuruluşuna ve çalışmasına yönelik önemli stratejik politikalar benimsenmiş ve aşağıdaki amaçlar belirlenmiştir [19].

- ✓ Teknolojik sonuçlara odaklı çok disiplini içeren bilimsel çalışmalarını ön plana çıkarmak,
- ✓ Yüksek teknoloji malzemesi tasarımı, üretimi ve nanoteknoloji konusunda nitelikli araştırmacı ve bilim adamı yetiştirmek,
- ✓ Yüksek lisans ve doktora tez çalışmalarından nanoteknoloji ürün prototiplerini gerçekleştirmek,

- ✓ Kamu ve özel sektörün yüksek teknoloji AR-GE çalışmalarını yapmak, dış pazarlarda Türk sanayi ürünlerinin rekabet gücünün artırılmasına katkıda bulunmak,
- ✓ Malzeme bilimi ve nanoteknolojideki gelişmeleri izleyip, araştırma sonuçlarını ulusal ağlar yardımı ile üniversite ve kuruluşlara ulaştırmak,
- ✓ Başka üniversitelerde, kamu sektöründe ve özel sektörde ilgili araştırmalarla birlikte projeler yapmak, çözümler üretmek,
- ✓ Yurt dışına yerleşmiş Türk bilim adamlarıyla müşterek çalışma ortamı hazırlamak, onların deneyimlerini kazanmak,
- ✓ Kazanılan deneyim ve yetişen uzman araştırmacılarla diğer üniversite ve kuruluşlarda benzeri araştırma laboratuvarlarının kurulmasına yardımcı olmaktır.

Ulusal Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü'nün çalışması şu şekilde olacaktır: Kamu ve özel sektörün gereksinimleri doğrultusunda enstitüde çalışan uzman araştırmacıların hazırladıkları projeler ilan edilecektir. Diğer üniversitelerden ve kuruluşlardan ilgilenen araştırmacıların bu projelere katılımları sağlanacaktır. Avrupa Birliği, DPT, çeşitli bakanlıklar, Milli Savunma Bakanlığı AR-GE Dairesi, Savunma Sanayi Müsteşarlığı ve TÜBİTAK'ın destekledikleri bu projelerde, misafir araştırmacıların enstitünün bütün imkanlarını kullanarak çalışmalara katılmaları ve projedeki yükümlülüklerini yerine getirmeleri, bu sayede ulusal enstitü bünyesinde deneyim ve uzmanlık alanlarını genişletmeleri sağlanacaktır. Bu çalışma süreciyle, başka üniversitelerde etkileşecek meslektaş veya laboratuvar olanağı bulamayan çok sayıda genç bilim adamı aktif araştırma sistemi ve ağı içine alınmış ve bu bilim adamlarının yetenekleri ülke ekonomisine kazandırılmış olacaktır. Bu bağlamda diğer üniversitelerden, özel sektörden ve kamu sektöründen çok sayıda bilim adamı ile ilişki kurarak onlarla çeşitli araştırma projelerinde ortaklıklar kurulmuştur [19].

3.1. Nanoteknolojinin Türkiye ve Dünya İçin Önemi

Nano-ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe yaklaştıkça birçok özel ve yararlı olay ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin, iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olarak değil ancak kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır. Şimdi maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ve ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nanoölçekte aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmuştur. Örneğin, tarama, tünelleme ve atomik kuvvet mikroskoplarını kullanarak yüzey üzerinde atomları iterek birbirlerinden ayırmak ve istenilen

şekilde dizmek mümkündür. Bütün bu gelişmeler, 19. yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren sanayi devrimine eşdeğer bir bilimsel ve teknolojik devrim başlatmıştır. Bu şekilde atom ve moleküller ile oynayarak tek molekülden oluşan transistör ve elektronik aygıtlar gerçekleştirilmiştir ve dünyada birçok grubun aktif çalışmaları ile geliştirilmektedir. Bütün bu çalışmalar ve gelişmeler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay ve hatta sağlık bilimlerini bir ortak arakesitte buluşturmuştur [33].

Önümüzdeki birkaç on yıl içerisinde nanoteknoloji sayesinde süperkomputerlere mikroskop altında bakılabilecek, insan vücudunun içinde hastalıklı dokuyu bulup iyileştiren, ameliyat yapan nanorobotlar bulunabilecek, insan beyninin kapasitesi ek nanohafızalarla güçlendirilebilecek, kirliliği önleyen nanoparçacıklar sayesinde fabrikalar çevreyi çok daha az kirletecektir. Ulusal güvenliği ilgilendiren konularda nanomalzeme bilimi, yeni savunma sistemlerinin geliştirilmesinde, haber alma / gizlilik konularına yönelik çok küçük boyutlarda aygıtların yapılmasında kullanılacaktır. Birim ağırlık başına şu andakinden 50 kat daha hafif ve çok daha dayanıklı malzemeler üretilebilecek ve bunların sonucu olarak insanın günlük yaşamında kullandığı tekstil ürünleri gibi ürünler değişebileceği gibi, uzay araştırmalarında ve havacılıkta yeni roket ve uçak tasarımlarının ortaya çıkması mümkün olabilecektir.

Nanobilim ve nanoteknolojinin odak noktaları, düşük boyutlarda baskın hale geçen boyut, sınır ve kuantum etkileri gibi temel fizik araştırması içeren konuların yanında, atomik boyutlarda görüntüleme deneysel yöntemlerin geliştirilmesi, Angstrom altı (10^{-10} metreden küçük) boyutlarda ölçüm yapabilme teknikleri, düşük boyutlarda eş tip malzeme üretebilme, malzeme yapısını atomik boyutlarda kontrol edebilme, kızılaltı ve morötesi radyasyonlara tepkisi kontrol edilebilir malzeme ve özel amaca yönelik aygıt geliştirme yöntemleridir [33].

Nanobilim ve nanoteknoloji çok çeşitli alanlarda hızla yaşamımıza girmektedir. Bu etki bilişim ve haberleşmeden başlamakta, savunma sanayi, uzay ve uçak teknolojileri ve hatta moleküler biyoloji ve gen mühendisliğine kadar uzanmaktadır.

Nanoteknolojiden gelecek 10-15 yıl içinde büyük ve sürpriz çıktılar ve yeni pazarlar beklenmektedir. Avrupa'da, ABD'de ve Japonya'da yüzlerce nanoteknoloji araştırma merkezi, üniversitelerde bölümler kurulduğu ve uzman kadroların bu merkezlerde bir yarış ortamında, önce ulusal, sonra ticari çıkarlarına yönelik olarak bilgi ve teknoloji ürettikleri gerçeği çok açık bir şekilde görülmektedir. Nanoteknoloji ile gelişmiş ülkelerle gelişmemiş ülkeler arasındaki ara kapanamayacak kadar ve katlanarak artacak; nanoteknolojiye sahip olan ülkelerin refah seviyesi, ulusal savunması ve ekonomisi daha güçlü bir konuma gelecektir. Bu bağlamda zamanında endüstriyel ve mikroelektronik-enformatik devrimlerini yakalayamayan ülkemizde,

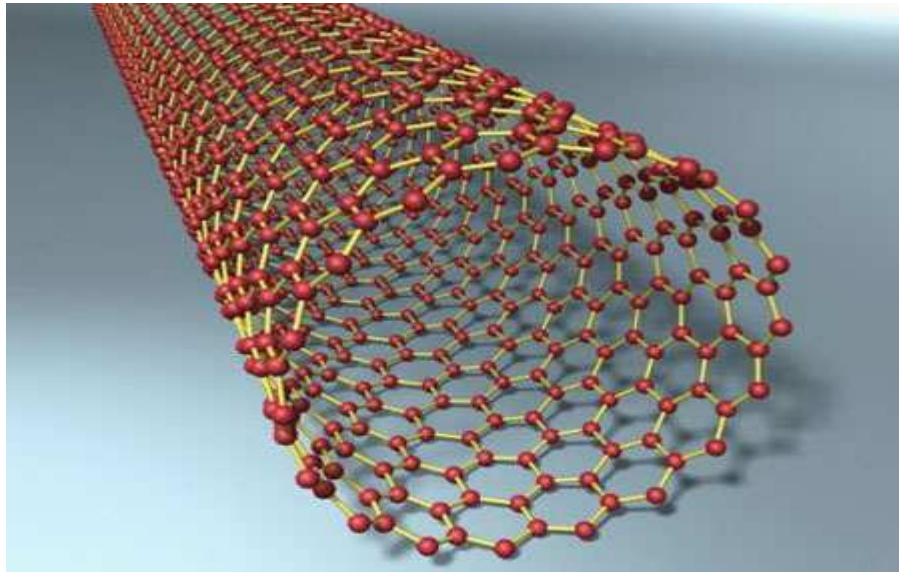
ekonomik ve bilimsel gelişme ve refah için nanoteknoloji yakalanabilececek en son fırsat olmaktadır. Bu fırsatın yakalanabilmesi ancak, ulusal boyutta uzman kadronun güçlendirilmesi, eğitim ve nesilden nesile aktarılacak teknoloji birikiminin önünün açılması ile mümkün olacaktır. Bu yolların açılması ile ülkemiz, kritik olan bu uygarlık ve refah düzeyine çok daha aktif olarak katkı sağlayabilecektir [33].

4. NANO BOYUT MALZEMELER

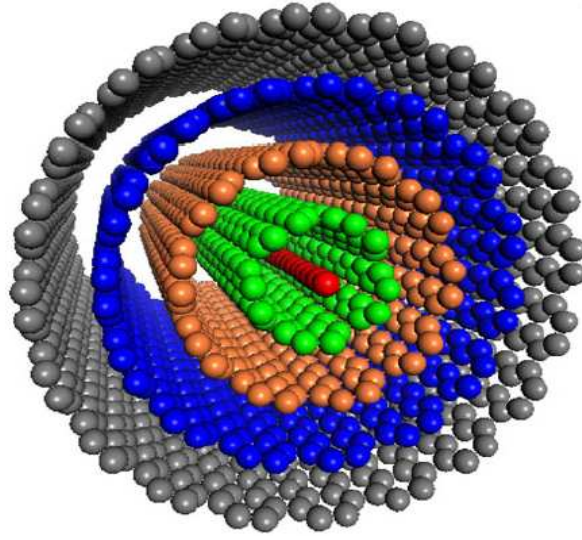
4.1. Karbon Nanotüpler

Karbonun tüp şeklinde yapı oluşturabileceği ilk defa 1991 yılında Iijima tarafından deneysel olarak fark edilmiştir. Grafitten “ark-discharge” buharlaştırma yöntemi ile elde edilen tüpler grafit plakasının kıvrılarak silindir şekline gelmesi ile oluşan yapılardır. Farklı çap ve boyda olabilen bu yapılar uçları açık olabileceği gibi kapalı da olabilir. Tek duvarlı olabileceği gibi iç içe geçmiş silindirlere şeklinde çok duvarlı yapıları da olabilir. Grafit plakasının kıvrılma yönüne göre tüpler değişik mekanik ve elektronik özellikler gösterebilmektedirler (çok esnek olmaları, sağlam olmaları v.b.).

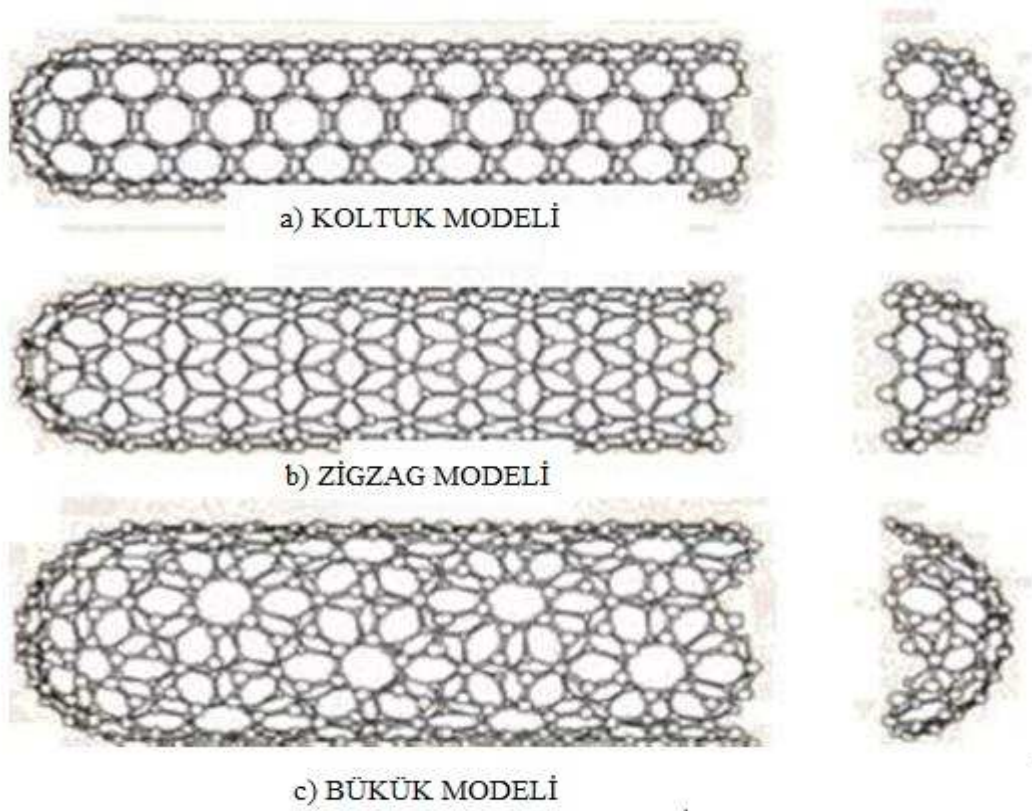
Karbon nanotüpler, grafit plakasının kıvrılma yönüne göre zikzak yapıda olabildiği gibi ya koltuk yapıda da olabilmektedir. Ayrıca her iki yapıdan birisinin biraz bükülmesi ile büyük yapıda tüpler meydana gelebilmektedir [34].



Şekil 4.1. Tek duvarlı karbon nanotüp.



Şekil 4.2. Çok duvarlı karbon nanotüp.



Şekil 4.3. Karbon nanotüp a) koltuk, b) zikzak ve c) bükük modeli.

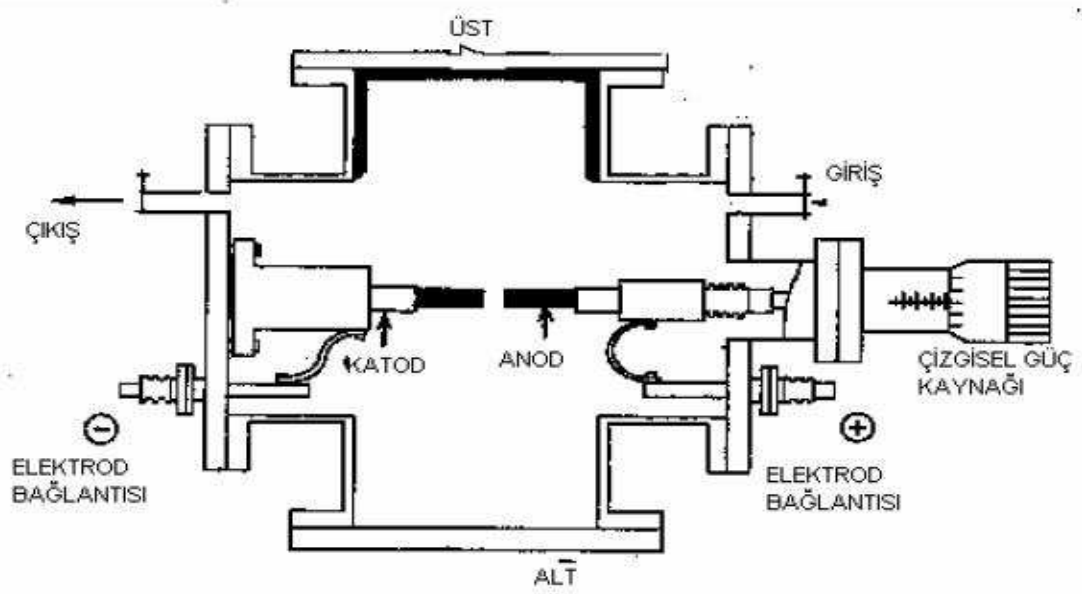
Koltuk modeli metal özelliği gösterirken, zikzak modeli yarı iletken özelliği göstermekte, eğer zikzak modelde tüpün çevresindeki halka sayısı 3'ün katları ise metal özelliği göstermektedir. Düzgün karbon nanotüp yapılarında atomlar birbirleri ile sp^2 şeklinde, grafit plakada olduğu gibi bağlanır, atomlar sadece altıgen geometri oluşturur ve her atomun sadece üç komşusu vardır. Koltuk ve zikzak modellerinden başka karbon nanotüplerin bu her iki modelin de biraz bükülmüş hallerine benzeyen bükülmüş yapıları da vardır. Karbon nanotüplerin uçları açık olabileceği gibi kapalı da olabilir. Karbon tüplerin koni şeklinde yapıları da mümkün olmaktadır. Farklı çaplardaki karbon tüpleri birbirleri ile eklenebilmekte, eklem yerlerinde bükülme veya kıvrılma yerlerinde farklı geometrik şekiller (beşgen, yedigen gibi) oluşmaktadır [34].

Nanotüpler tüp eksenini yönünde çekilmeye karşı çok sağlamdır, hasar görmeden mukavemet gösterebilirler. Küçük çaplı (yaklaşık 1-2 nanometre) tüplerden oluşturulmuş bir demeti koparabilmek için uygulanan çekme kuvvetinin büyüklüğü yaklaşık 36 gigapaskal ölçüsündedir. Bu bilinen en sağlam malzemelerden daha sağlam bir yapı özelliği gösterir nanotüp fiberler gerilmeye karşı en sağlam malzemedir [34].

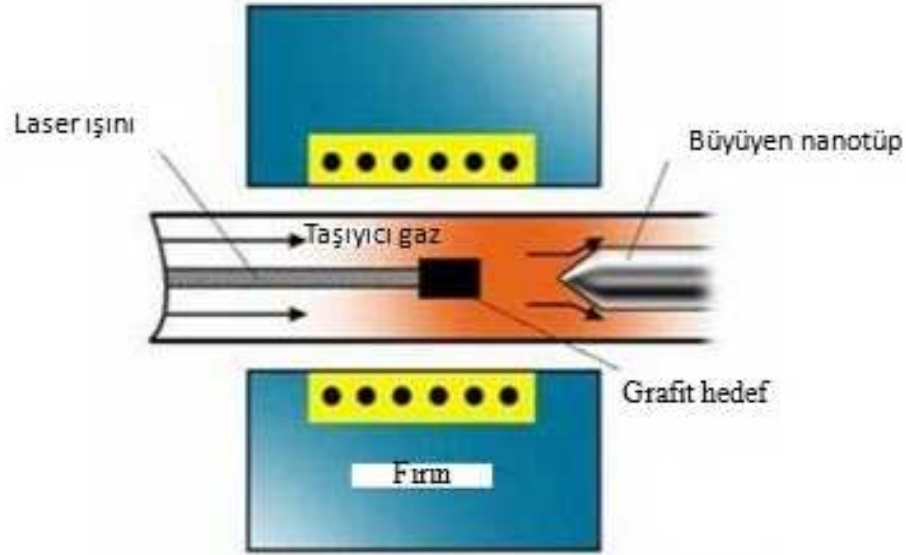
Tek duvarlı karbon nanotüpler ender olabilecek mekanik ve elektromekanik özelliklere sahip malzemeler oluşturabilmektedir. Karbon tüpler makroskopik büyüklüklerde de oluşturulabilmektedir, ancak bunlar çok kırılabilir olmakta, nanometre ölçüsündeki ebatlarda oluşan tüpler çok esnek ve sağlam olmaktadır. Karbon nanotüpler şerit halinde ve helezon şeklinde de üretilebilmektedir. Karbon nanotüpler bambuya benzer yapılar da oluşturmaktadır [34].

Karbon nanotüplerin çapları nanometre ölçüsündedir, boyları 1 mikrometre kadar olabilmektedir. Nanotüplerin çapları şimdiye kadar yapılabilen en ileri yarı iletken aygıtlardan çok daha küçüktür. Karbon nanotüplerin yarı iletken teknolojisinde kullanılmaya başlaması elektronik aygıt yapımında çok büyük bir atılım yapılmasına vesile olacaktır, çünkü nano tüplerin çok özel elektronik özellikleri (bu özellikler nelerdir?) vardır. Nanotüplerin elektronik özellikleri tüp geometrisine, çapına ve silindirik yüzeyin yönüne göre metal veya yarı iletken özellik göstermektedir. Tüpün elektronik özellikleri katkı maddesi olmadan sadece geometrik şekli ile ayarlanabilir. Nanotüplerin elektronik özellikleri tüp geometrisini değiştirerek elde edilebilmektedir.

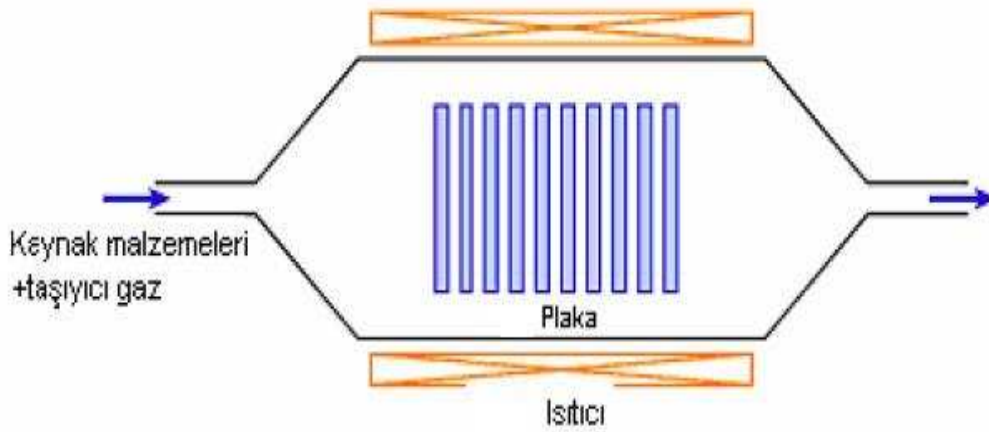
Karbon nanotüplerin üretilmesi için uygulanan birbirinden farklı birkaç yöntem vardır. Bu yöntemler kısaca “ark yöntemi”, “laser yöntemi” ve “kimyasal buharlaştırma yöntemi” olarak adlandırılırlar [34].



Şekil 4.4. Karbon nanotüp üretme yöntemlerinden ark yöntemi.



Şekil 4.5. Karbon nanotüp üretme yöntemlerinden laser yöntemi.



Şekil 4.6. Karbon nanotüp üretme yöntemlerinden kimyasal buharlaşma yöntemi.

4.2. Nano Boyutta Metal Oksitler

Literatür incelendiğinde, nano boyutta en fazla sentezlenen ve kullanılan metal oksitler aşağıda ayrıntıları verilen oksitlerdir.

4.2.1. Titanyum dioksit (TiO₂)

TiO₂ molekül formülü ile ifade edilen titanyum dioksit, 79,87 g molekül ağırlığına sahip, beyaz toz yapısında bir maddedir. Kokusuzdur, 1855 °C erime noktasına sahip maddenin 'rutile', 'anatase' ve 'brookite' olmak üzere üç farklı yapısı vardır.

Pratik olarak, suda, hidroklorik asitte, nitrik asitte, seyreltik mineral asitlerde, organik çözücülerde çözünmekte; sıcak sülfürik asitte yavaş, hidroflik asitte kolayca çözünmektedir [35].

Parçacık boyutunun 30-50 nm aralığına inmesi sonucu çok düşük yoğunluğu ve mükemmel dağıtılabilirliği ile kullanım alanı bir hayli genişlemiştir. Küçük boyutu, örtücü ve renklendirme özelliklerinin azalmasına neden olmuştur, ancak yüksek ısı ve ışık kararlılığı gibi üstünlüklerde sağlamıştır [36].

Titanyum dioksit'in 'rutile' yapısı seramik boyaları için uygun bir renklendirici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca gıda endüstrisinde boya maddesi olarak tercih edilmektedir. 'Anatase' yapıda, yine özellikle beyaz boyalarda, plastiklerde, kağıt üretiminde, ayakkabı beyazlatıcılarında ve seramiklerde kullanılmaktadır [35].

4.2.2.Çinko oksit (ZnO)

Çinko oksit, titanyum oksitten çok daha hidrofilik bir yapıya sahiptir. Bu nedenle, yağ fazında tutulması oldukça zordur. pH 6'dan düşük ortamlardaki çözünürlüğü de formülasyonların kararlılığını etkilemektedir [37]. Araştırmacılar, yaklaşık 0.1 mikron boyuta sahip parçacıkların UV ışınlarına karşı etkili olduğunu saptamışlardır. Mikron boyutunun altındaki parçacıklarda etkinin azaldığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, daha büyük parçacık boyutu da cilt yüzeyinde beyaz tabaka oluşmasına neden olmakta ve etkinliğini azaltmaktadır [38].

Fiziksel olarak güneş ışını filtre edici maddeler emilim gerçekleştirdiklerinde, yer değiştiren elektron, oksidasyon ve indirgenme özelliği ile organik bileşiklerde reaksiyona girerek dokulara zarar verebilmektedir [39].

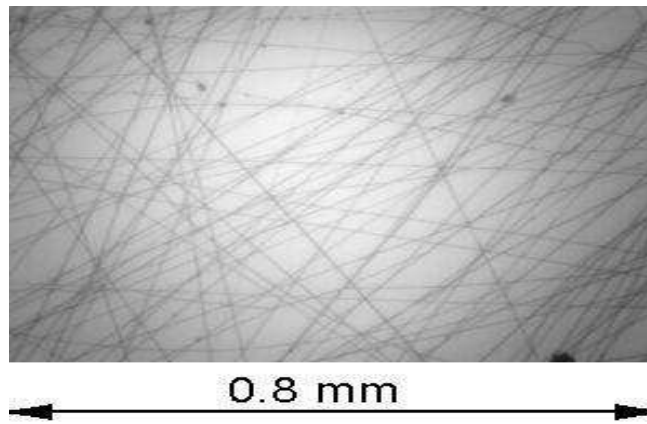
4.3. Nano Fiberler

Nanofiberler, nano boyutta olup ipliksi görünüme sahip yapılardır. Çapı 1 mikron (1000nm) ve altındaki ince iplikçiklere nanofiber ya da nanolif denir. Mikroskop olmaksızın çıplak gözle görülemezler. Ve birçok kullanım alanı vardır. Bunlardan bazıları uzay uygulamaları, tarım uygulamaları, savunma uygulamaları, optik ve elektriksel uygulamalar, cilt

bakım ürünleri, yara örtücüler, biyomedikal uygulamalar, filtrasyon uygulamaları, kompozit uygulamalar ve enzim taşıyıcılarıdır. Nanofiberler nano malzemelerin boyutlarına göre yapılan sınıflandırmasında iki boyutlu nano yapılar olarak gösterilir.

Nanofiberlerin ürünlere kazandıracığı bazı özellikler aşağıda belirtilmiştir:

- İnsan saçından daha ince bir yapıya sahip olması
- Birim kütlede elde edilebilecek yüzey alanında artış
- Farklı yarıçaplarda, çok katlı olabilen, çok kararlı yapılar
- Daha dayanıklı, daha hafif, daha hızlı yapılar
- Daha az malzeme kullanımı
- Daha az enerji kullanımı
- Filtrelemede yüksek performans [40].
- Su geçirmezlik, leke tutmazlık, kırışmazlık gibi kumaş performans özelliklerinde yüksek derecede artış [41].



Şekil 4.7. Nanofiberin mikroskop görüntüsü.

5. NANOÖLÇEKTE ÖLÇME VE İNCELEME YÖNTEMLERİ

Nano boyut malzemeler sentezlendikten sonra, yapılarının ve boyutlarının analiz edilmesi aşaması malzemelerin görüntülenmesi ve fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi başlıkları altında toplanabilir.

5.1. Görüntüleme Teknikleri

Görüntüleme teknikleri elektron mikroskopisi ile sağlanmaktadır. Bu amaçla taramalı ve geçirgenlik elektron mikroskopisi teknikleri kullanılmaktadır.

5.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

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 birtakım elektronlar ve ışınlar yayar.

Elektron malzeme çarpışması sonucu yayılan ışınların ve elektronların kaynakları ve işlevleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

X-ışınları: Malzeme atomlarının iç kabuk elektronlarının geçişleri sonucunda oluşan ışınlardır, malzeme atomlarının bileşimi hakkında bilgi verir.

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

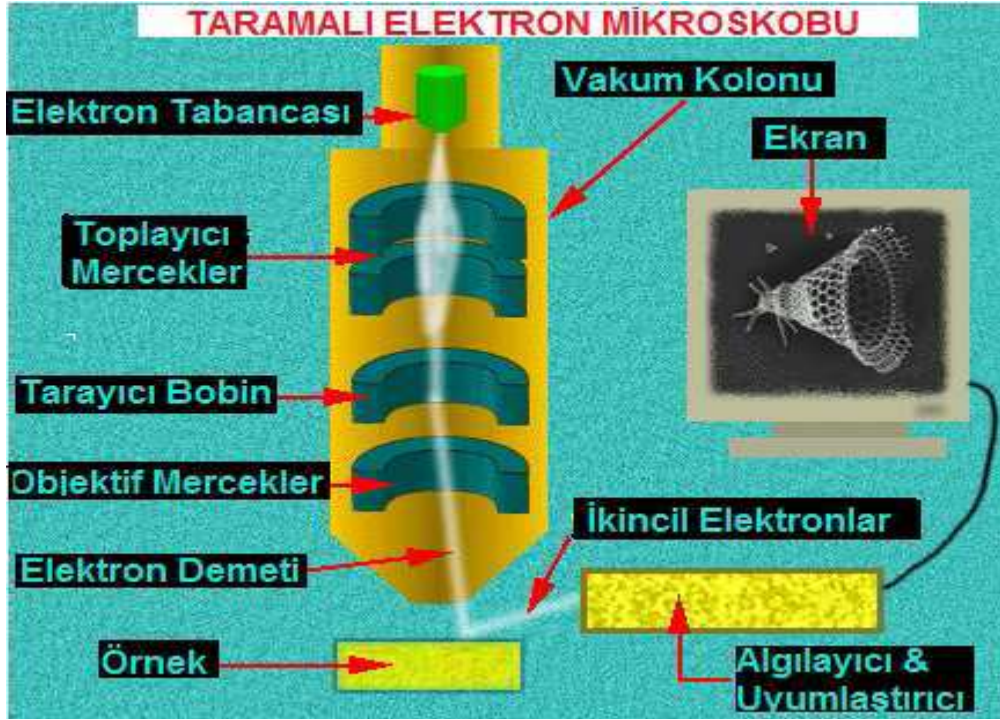
Auger elektronları: Malzeme atomlarının iç kabuklarından gelen elektronlardır, malzeme atomlarının bileşimi hakkında bilgi verir.

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

İkincil elektronlar: Malzeme atomlarından gelen elektronlar, malzeme yüzeyi hakkında bilgi verir [34].

Elektron demetindeki elektronların enerjisi 1-40 kilovolt civarında değişebilir. Elektron demeti ile incelenecek malzeme vakumlu ortamda bulunmalıdır. Elektron kaynağından çıkan elektron demeti birtakım manyetik merceklere geçtikten sonra odaklanmış olarak malzeme üzerine gönderilir. Gelen elektronlar ile malzeme arasında esnek olmayan çarpışma sonucu malzemedeki birtakım elektronlar çıkar, bu tür malzemedeki elektronlar 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 tungusten telden, lantan-bor filamandan veya alan yayıcılarından elde edilebilir [34].



Şekil 5.1. Taramalı elektron mikroskobu(SEM) şematik olarak gösterimi [42].

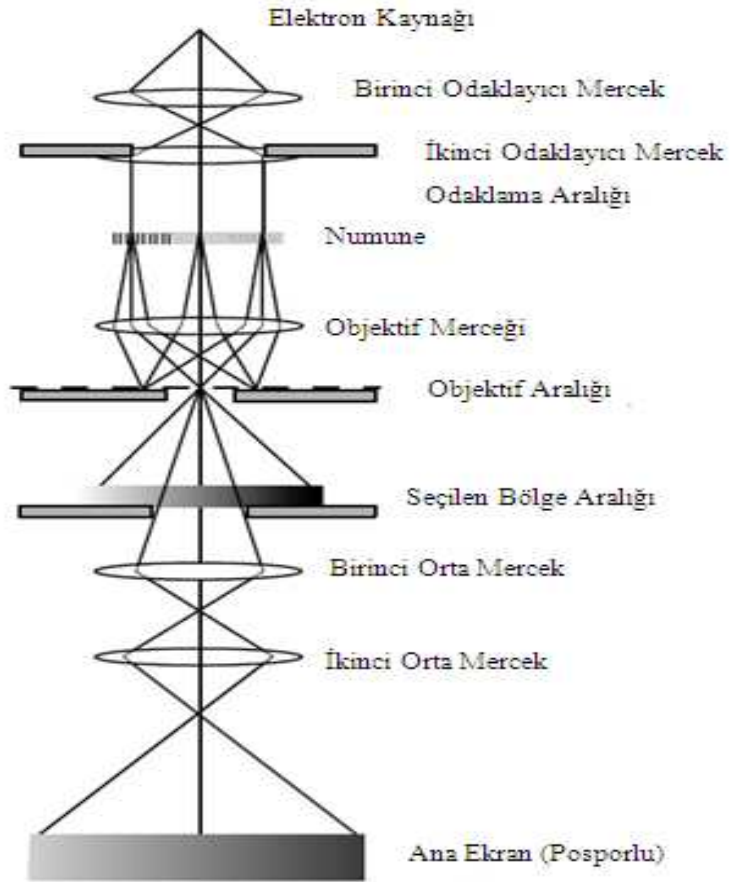
Bu yöntemin uygulanabilmesi için malzemenin biraz iletken olması ve topraklanması, yüzeyi çok temiz olması gerekir. Bu yöntemle ağır atomlardan oluşmuş malzeme yüzeyleri (altın gibi) çok iyi görüntülenebilir, ancak hafif atomlardan oluşmuş malzemeler için görüntü pek iyi olmaz [34].

Bu yöntemle görüntü hassasiyeti oluşturacak elektron demetinin hassasiyeti ile orantılıdır, çok dar bir bölgede oluşturulan elektron demeti (1 nm ölçüsünde olabilir) ile daha hassas görüntü elde edilir. Ayrıca elektron demetindeki elektronların enerjisi de görüntüyü etkiler. Vakum sistemindeki kirlilik de (bunlar genellikle vakum pompasının yağlarından gelen hidrokarbonlar olabilir) görüntünün iyi olmamasını etkileyebilir. Bu tür etkiler büyük numune ölçümlerinde etkili olmayabilir ancak nanoölçekteki numunelerin ölçümleri için önemlidir [34].

Taramalı elektron mikroskobunun iki türü vardır; bunlardan birisi geri saçılan elektronları dikkate alır, diğeri ise ikincil elektronları dikkate alır. İkincil elektronları malzemeden gelir, geri saçılan elektronlar ise elektron demetinden gelir, malzemeye ait değildir, ancak malzeme hakkında sınırlıda olsa bilgi verebilir. Ayrıca ikincil elektronlar malzemeden çıkarken onlarla beraber X- ışını da yayar, X-ışınlarının da ayrıca dedektör yardımı ile incelenmesi sonucu malzeme hakkında ilave bilgilerde edinilir [34].

5.1.2. Geçirgenlik (Transmission) elektron mikroskobu (TEM)

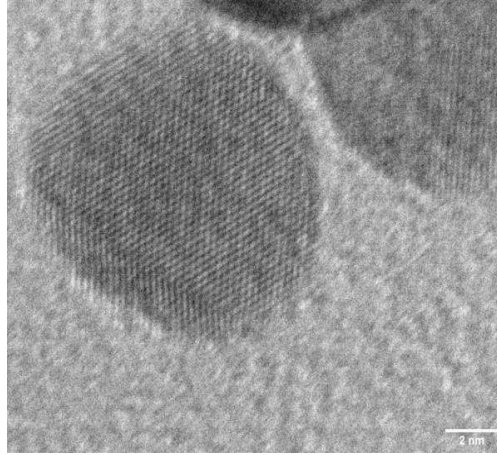
Geçirgenlik (Transmission) elektron mikroskobuna kısaca TEM denir. TEM atom seviyesinde görüntü elde edilebilen hassas bir yöntem ve cihazdır. Bu yöntemin önceden bahsedilen “ taramalı elektron mikroskobu” yönteminden farkı (her iki yöntemde de elektron demeti kullanılıyor) TEM’ de elektron demetinin numune malzemenin içinden geçerek yol almasıdır. Malzemenin içinden geçen elektronlar bir ekranda izlenerek malzemenin yapısı ile ilgili görüntü oluştururlar. “Transmission” kelimesinin Türkçe karşılığı “gelip-geçen” olarak verilebilir, yöntemin adı kullanıldığı elektron demetinin nasıl iş gördüğü ile doğrudan bağlantılıdır. Bu yöntemde kullanılan elektron demetinde ki elektronların enerjisi 100-500 kilovolt civarındadır. Yüksek enerjili elektron demeti, birtakım mercek sistemlerinden geçer ve ekrana yansıtılır [34].



Şekil 5.2. TEM' in yapısı şematik olarak gösterimi.

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

TEM' in birkaç çeşidi vardır. Bunlardan birisi elektron enerji kaybını dikkate alan spektroskopi yöntemidir ki 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 [34].

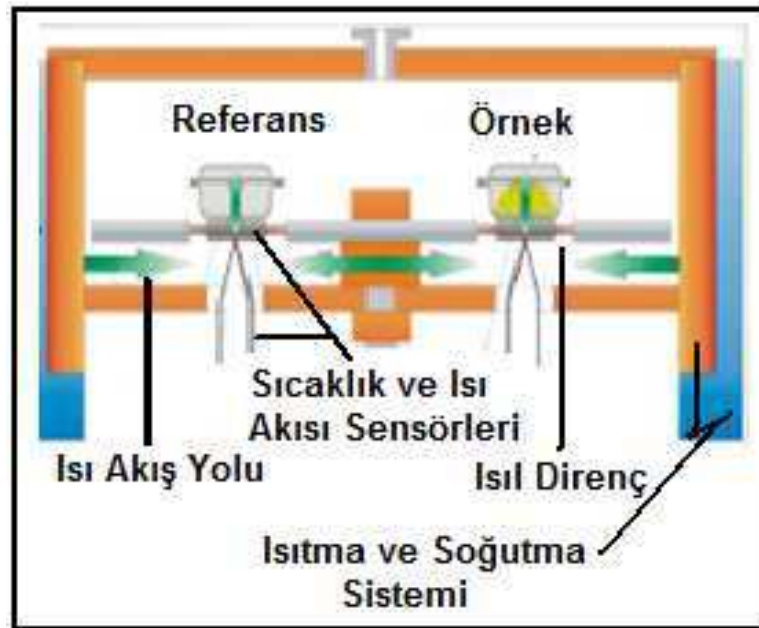


Şekil 5.3. Bir altın topağının TEM görüntüsü.

5.2. Fiziksel Yöntemler

5.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) termal geçişler, ısı kapasitesi, reaksiyon ve kristalizasyon kinetiği gibi önemli özelliklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir termal analiz tekniğidir. Analiz sırasında örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarı ölçülmektedir [43].



Şekil 5.4. DSC fırın ve kısımları [44].

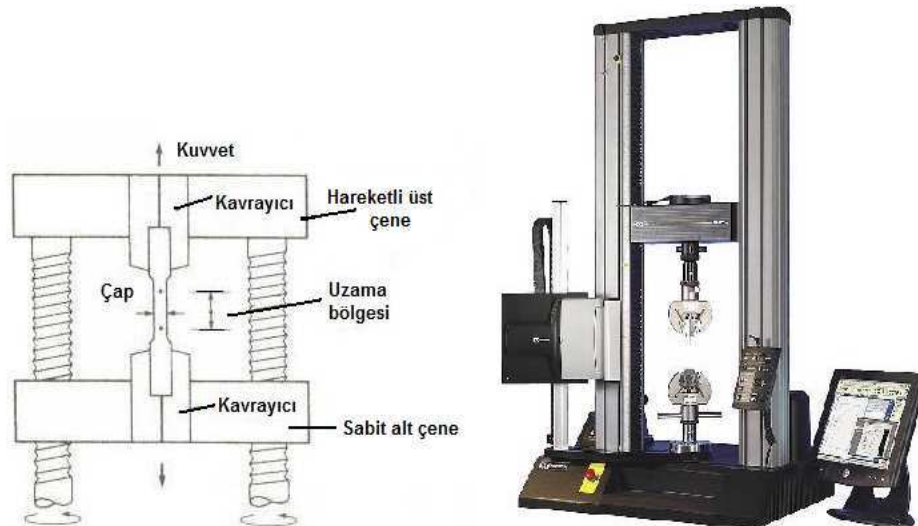
DSC analizinde, örnek ve referans olmak üzere iki küçük numune kabı bulunur. Örnek kabına numune yerleştirilir, referans kabı ise genelde boş bırakılır. DSC cihazı, numune ile referans maddenin sıcaklığını eşit tutmak için gerekli elektrik gücün ölçülmesini sağlar. Eğer örnek ile referans maddesi arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe pompalanan enerji miktarı değiştirilmektedir. Bu sayede örnekteki faz değişimi sırasındaki aktarılan enerji miktarı saptanabilmektedir [45].

Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Analiz sırasında ısı farkı pozitif ise (endotermik), malzeme ısıtıcısına enerji pompalanır ve pozitif bir sinyal elde edilir. Isı farkı negatif ise (ekzotermik), referans ısıtıcısına enerji pompalanır ve bir negatif sinyal elde edilir.

DSC yalnız entalpi değişiminin olduğu olaylara karşı değil, aynı zamanda numune ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka karşı da çok duyarlıdır. Ayrıca malzemelerin entalpi, kristalleşme sıcaklığı, erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, DSC ile ısıl kararlılık, saflık ve kürlenme sıcaklığı gibi özellikleri incelenebilir [46].

5.2.2. Çekme testi

Çekme testi malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir tahribatlı muayene testidir. Çekme cihazları genel olarak sabit bir alt çene, hareketli üst çene ve uzamanın ölçüldüğü ekstensometreden oluşmaktadır.



Şekil 5.5. Çekme test cihazı ve bölümleri

Malzemelerin, çekme testi sırasında gösterdikleri dayanım çekme dayanımıdır. Bu yöntem ile önceden hazırlanmış standart papyon (dog-bone) örneğe devamlı artan bir kuvvet uygulanmaktadır. Çubuğa uygulanan kuvvet, orantısal limit denilen belli bir noktanın aşılması ile birlikte kalıcı uzama meydana getirmektedir. Bu oranının altında ki uzama kalıcı uzama değildir. Kalıcı uzamanın olduğu şekil değişimine ise plastik şekil değişimi denilmektedir. Çekme testi esnasında akma, çekme ve kopma olmak üzere üç farklı gerilme görülmektedir. Akma gerilmesi, kaymanın başladığı ve kalıcı uzamanın etkili olduğu gerilmedir; çekme gerilmesi, malzemeye uygulanan en yüksek gerilmedir ve kopma gerilmesi, en yüksek plastik şekil değişiminin olduğu, kopmanın gerçekleştiği gerilmedir [47].

5.2.3. Sertlik testi

Malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için sıklıkla kullanılan yöntemlerden bir diğeri de sertlik ölçümüdür. Genel olarak sertlik, statik veya dinamik yükleme koşulları altında sürtünmeye, çizilmeye, kesilmeye veya plastik deformasyona karşı direnç olarak ifade edilebilmektedir. Diğer testlerden farklı olarak, elde edilen sonuçlar direkt kullanılmak yerine genelde mukayese amacıyla kullanılmaktadır. Malzemeye uygulanan sertlik yöntemleri ölçüm prensibine göre farklılık göstermektedir. Genel olarak; Mohs, Brinell, Rockwell, Vickers, ve Shore sertlik ölçme yöntemleri şeklinde sıralanabilmektedir. Mohs sertlik ölçüm yöntemi, bir cismin kendisinden daha sert bir cisim tarafından çizilip çizilmediğinin kontrol edilmesi prensibine dayanmaktadır. Brinell sertlik ölçüm yöntemi, malzeme yüzeyine belirli bir yükün, belirli çaptaki sert malzemeden yapılmış bir bilya yardımıyla belirli süre uygulanması prensibine dayanmaktadır. Sonuç olarak malzeme yüzeyinde meydana gelen iz ölçülmektedir. Rockwell sertlik deneyleri ise, örnek üzerine yapılan bir seri yükleme ve boşaltma sonucu örnek yüzeyinde oluşan derinliğin ölçülmesi şeklinde yapılmaktadır. Vickers sertlik ölçüm yöntemi, sertliği ölçülecek malzeme parçasının yüzeyine, tabanı kare olan piramit şeklinde bir ucun belirli bir yük altında daldırılması ve yük kaldırıldıktan sonra meydana gelen izin köşegenlerinin ölçülmesi mantığına dayanmaktadır. Plastik malzemelerde kullanılan Shore tipi ölçüm yönteminde malzemenin içine batmaya çalışan bir uç kullanılmaktadır. Uçun gerisinde bulunan yay malzemenin sertliğine göre gerilir ve yayın gerilmesine bağlı olarak malzemenin sertliği belirlenir. Ancak burada elde edilen sonuçlar yalnız sertliğe değil malzemenin elastikiyet modülüne ve plastik şekil değişimi yapabilmesine de bağlıdır [48].

5.2.4. Termal iletkenlik testi

Malzemelerin termal iletkenliği, birim sıcaklık farkında, birim alanda birim uzunluk boyunca ısı transferinin oranı olarak tanımlanır. Malzeme içinde ısının ne kadar hızlı aktığının

bir ölçüsüdür. Yüksek termal iletkenlik değeri malzemenin iletken, düşük termal iletkenlik değeri ise malzemenin yalıtkan olduğunu göstermektedir [49].

5.2.5. Dielektrik sabiti ölçümü

Elektrik akımı oluşurken, potansiyel fark veya voltaj uygulaması elektron hareketine sebep olmaktadır. Hareket halindeki serbest elektronlar ise elektrik akımı oluşturmaktadırlar. Metallerde bir akım uygulandığında elektronlar (valans elektronları) hareket etmek için serbestirler ve böylelikle akımı kolayca iletirler. Diğer bir deyişle elektriksel iletkenlerdir. Polimerler ise genel olarak yalıtkan özelliktedir. Yani elektrik akımı iletimine karşı direnç gösterirler. Yalıtkan malzemelerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi için ise malzemenin dielektrik özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir.

Önemli dielektrik özelliklerinden bazıları dielektrik kaybı, kayıp faktörü, dielektrik sabitidir. Malzemenin dielektrik sabiti, yalıtkanlık kapasitesini belirler. İdeal bir yalıtkanın kayıp faktörü sıfır olmalıdır. Ancak gerçekte ideal yalıtkan bir malzeme bulunmamaktadır. Malzemedeki mutlaka sızıntı bir akım geçmektedir. Bu akımın neden olduğu kayıp dielektrik kaybı olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle yalıtkan bir malzeme seçilirken dielektrik sabitinin ve aynı zamanda kayıp faktörünün mümkün olduğu kadar küçük olması istenmektedir. Çünkü aksi halde dielektrik sabitinin artması, malzemenin yük depolama yeteneğinin artmasına sebep olacaktır.

Polimerlerin elektriksel yalıtkanlık özellikleri incelendiğinde polar grup içerenlerin dielektrik özellik sergilediği görülmüştür. Polimerlerin dielektrik özellikleri ise dielektrik sabiti ile tanımlanmaktadır [50].

5.2.6. Hekzagonal BN' nin seçimli lokalizasyonu

Dolgu maddelerinin polimer karışımlarında hangi faz içerisinde dağılma eğilimi gösterecekleri ile ilgili termodinamik ifade "Sumita Yaklaşımı" olarak bilinir [51]. Çeşitli araştırmacılar bu yaklaşım ile karbon siyahı, grafit, nano tüpler, kil parçacıkları gibi çeşitli dolgu maddelerinin karışmayan ve kısmen karışan polimer karışımlarının hangi fazında dağılacaklarını başarılı bir şekilde tahmin etmişlerdir [52].

5.2.7. Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA)

Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) genel itibarıyla katı malzemelerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz

teknikidir. ESCA analizinin temel prensibi yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılmasıdır.

Bu seviyelerden uyarılan ve fotoelektron adı verilen elektronların kinetik enerjilerinden yola çıkarak Einstein prensibince bağlanma enerjileri (binding energy) hesaplanır. Bağlanma enerjisi gerek çevresel etkenlere gerekse karakteristik özelliklere bağlı olduğu için, ESCA sayesinde, numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgiler elde edilir. Spektrumdaki pik/tepe enerjileri pik saptama programları ile tespit edilerek numunenin hangi atomları içerdiği bulunur. Hatta farklı değerliğe sahip atomların dahi ayrılması mümkündür. Ayrıca, pik alanları karşılaştırılarak nicel bilgi elde etmek de mümkündür [50].

6. ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

Bir sistemde, diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere “eser element” denir. Atomik absorpsiyon spektrometrisi, plazma emisyon spektrometrisi, nötron aktivasyon analizi, polarografi, dönüşümlü 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.

“Eser derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı gelişen eser analiz tekniklerine bağlı olarak değişim göstermiştir. 1940’lı yıllarda % 10^{-1} – 10^{-2} , çok nadir olarak da % 10^{-3} derişimler eser derişimler olarak kabul edilirken, 1950’lerde % 10^{-3} – 10^{-5} , 1970’lerden sonra % 10^{-6} – 10^{-8} derişimleri eser derişim olarak belirtilmiştir. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise % 10^{-2} – 10^{-6} derişim aralığı eser derişim, % 10^{-6} ’nın altındaki derişimler ise ultra-eser olarak kabul edilmektedir.

Günümüzde 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 “girişim etkisi” denir. Bu durum tayinin duyarlılığına ve doğruluğuna etki eder. Hatta bazı hallerde tayin yapılamaz. Girişim etkisinin olmadığı ortamlar, eser element tayini için uygun ortamlardır. Eser element tayinlerinde kullanılan aletli analiz yöntemleri, bağıl yöntemler olduğundan girişim etkilerinin olmaması 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.

Bu problemlerin giderilmesi ve tayin elementini gerek uygun bir ortama almak, gerekse deriştirmek amacı ile ayırma-zenginleştirme yöntemleri denilen çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme yöntemleri denilmektedir.

6.1. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Ayrılması

Karmaşık ortamlarda bulunan eser elementlerin doğrudan tayini, 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. Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir:

1. Ana bileşen örnekten uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır
2. Eser bileşenler katı veya çözülmüş örneklerden ayrılırken, ana bileşen çözeltide kalır
3. Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır

Eser element tayinlerinde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Çünkü ana bileşen çözeltiden ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser element tayinlerinde daha çok kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbirleri üzerine girişimleri (spektral girişim gibi) varsa, üçüncü uygulama olan eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılmaları 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, ortamdaki 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 dört ölçütte belirlenir:

1. Zenginleştirme faktörü (P)
2. Girişimlerin giderilmesi (D)

3. Geri kazanma verimi (R)

4. Seçicilik

$$R = (W_f / W_o) 100$$

$$D = M_o / M_f$$

$$P = C_f / C_o = W_f / W_o \times M_o / M_f$$

Burada;

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

W_f : Zenginleştirildikten sonra ilgilenilen türün miktarı, g,

M_o : İlgilenilen türün içinde bulunduğu örneğin başlangıç kütlesi, g,

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

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

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

dir.

Bu üç faktör arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlik ile verilebilir:

$$P = R D / 100$$

Bir örnek düşük derişim ve/veya girişim etkilerinden dolayı analiz edilemiyor ise, zenginleştirme yöntemi kullanılarak ilgilenilen tür tayin edilebilir duruma getirilebilir. 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 hale 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, tank 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 [53].

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 [54].

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden yaygın olarak kullanılanlar aşağıda sıralanmıştır.

6.1.1. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi

Ekstraksiyon yöntemi basitliği ve hızlı uygulanabilir olması sebebiyle eser element analizlerinde geniş bir yer tutar. Ekstraksiyon; çözünen maddenin birbirine karışmayan iki sıvı faz arasındaki dağılımına dayanır [55]. Genellikle eser element uygulamalarında fazlardan biri su, diğeri ise organik çözücüdür. Organik çözücüdeki toplam çözünen madde miktarının sulu fazdaki toplam çözünen madde miktarına oranı dağılma katsayısı olarak ifade edilir.

$$K_d = \frac{\Sigma C_o}{\Sigma C_w}$$

Burada; K_d dağılma katsayısını, ΣC_o organik fazdaki toplam çözünen madde miktarını, ΣC_w sulu fazdaki toplam çözünen madde miktarını göstermektedir [53].

6.1.2. Elektroliz ile biriktirme yöntemi

Eser miktardaki ağır metallerin çeşitli çözeltilerden ayrılmasında elektroliz yöntemi kullanılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde sık kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygındır. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğere deneysel değişkenlere bağlıdır [56].

6.1.3. Uçuculaştırma yöntemi

Kolay uçucu veya kolaylıkla uçucu bileşenlerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygun bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Aynı zamanda eğer uçurma yapılacak örnek bir sıvı ise

ve örnek hacmi yüksek değerlerde ise bu teknik hiçte kullanışlı değildir. Uçurma ile ayırma işlemi iki şekilde yapılabilir. Hem matriks hem de eser element uçurularak ayrılabilir. Ancak inorganik analizde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir [57].

6.1.4. İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme tekniğinde eser elementlerin büyük hacimli çözeltileri küçük bir kolondan geçirilerek seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan bu eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile alınır. Bu son hacim buharlaştırma ile daha da azaltılabilir. İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun eluent kullanılması dikkat edilecek hususlardır [57].

6.1.5. Birlikte çöktürme yöntemi

Eskiden beri kullanılan zenginleştirme ve ayırma metotlarından biri olan çöktürme, çözeltideki bileşenlerin farklı çözünürlüklere sahip olmaları esasına dayanır. Çöktürme için; kuvvetli ve zayıf asit tuzları, bazı elementel maddeler ve şelat yapıcı organik maddeler kullanılır. Çözelti bileşimi, pH ve sıcaklık çöktürme ile yapılan zenginleştirme işlemini etkileyen faktörlerdendir [58].

Çöktürme ile zenginleştirme yöntemi ya matriksin ya da eser elementin çöktürülmesi olmak üzere iki şekilde uygulanır. Matriks çöktürülmesi; fazla reaktif tüketimi, işlemin uzunluğu ve eser elementlerin çökeltinin üzerinde toplanmasıyla eser element miktarında kayıpların olması gibi dezavantajlarından dolayı çok sık kullanılan bir yöntem değildir. Genelde eser elementlerin çöktürülmesi tercih edilmektedir [59].

Birlikte çöktürme ise istenilen şartlarda çökmeyen maddenin başka bir çökelek üzerinde toplanarak çöktürülmesidir. Birlikte çöktürme; adsorpsiyon, çökelek içinde hapsolme, izomorf karışık kristalizasyon ve karışık kimyasal bileşik oluşturma ile meydana gelir. Birlikte çöktürme yönteminde eser elementleri çökmesini sağlayan bileşiklere toplayıcı adı verilir. Toplayıcıların saf olması, kolay bulunması, istenilen elementi çöktürüp matriks elementlerini çöktürmemesi ve matriks çözeltisinden kolayca ayrılabilir olması toplayıcılarda aranan özelliklerdir. Bu yöntemde kullanılan çöktürücüleri organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayırabiliriz. İnorganik çöktürücüler, çeşitli metallerin hidroksit, sülfür ve fosfat bileşikleridir. Organik çöktürücüler ise daha çok şelat oluşturan bileşikler kullanılır. Bunlar; ditiyokarbamat ve türevleri, butilksantant, 8-hidroksikinolin ve ditizon örnek verilebilir [53, 59].

6.1.6. Flotasyon yöntemi

Flotasyon, çözeltilerde bulunan katı partikülün, kolloidlerin ve çökeleğin gaz kabarcıkları yardımıyla çözelti yüzeyine alınması olarak tarif edilir. Hidrofobik maddeler kolaylıkla gaz kabarcıklarına yapışarak yüzeye çıkarlar, ancak hidrofilik maddelerin ayrılması için bir yüzey aktif madde muamele edilerek hidrofobik özellik kazandırılarak işlem gerçekleştirilir. Çözeltinin pH'sı, iyonik şiddeti, sıcaklık, gaz akış hızı ve çözeltinin konsantrasyonu flotasyon işleminin verimliliğini etkileyen faktörlerdir. Flotasyon yönteminde Fe (OH)₃, Al (OH)₃ gibi inorganik çöktürücüler ile ditizon, 1-nitroso-2-naftol, 2-merkaptobenzimidazol, tiyoanilid gibi organik çöktürücüler ve sodyum dodesil sülfonat, dodesilamin, okta desilamin, sodyumoleat gibi yüzey aktif maddeler kullanılır [53, 60].

6.1.7. 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 [61-63].

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 ulaşılabildiği gibi hızlı tutunma dengesine ulaşılır. Seçimlilik farklı komplekslerin kullanımı, pH kontrollü ve maskeleyme ile sağlanır. Böylece tayin edilecek türler, istenmeyen türlerden ayrılabilir. Katı-sıvı özütlemesinde katı faz olarak C-18 [64, 65], 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 [66]. 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 zayıf 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 yeterli güçte olan, küçük hacimde bir çözelti veya bir saf çözücü ile geri alınır.

6.2. Eser Elementlerin Adsorpsiyonu ve Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona Etkisi

Gaz, sıvı ya da herhangi bir çözüldüden çözüneneye 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 ısıveren (ekzotermik) olduğunu göstermektedir [67]. 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 [67]. 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 [67].

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 adsorplar [62].

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 [62].

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 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan daha büyüktür. Adsorbanın seçimliliği doğrudan yüzey alanı ile ilişkili değildir. Ancak, artan yüzey alanı adsorplama kapasitesini artırır [62].

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.

7. NANO BOYUT MALZEMELERİN ESER ELEMENT ZENGİNLEŞTİRMESİ KULLANIM ALANLARI.

Son yıllarda nano teknoloji ve nano bilimin gelişmesiyle, eser elementlerin zenginleştirilmesinde katı faz olarak nano malzemelerin de 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.

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 [68]. 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. Ağırıklı 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 [69-71].

M. Tüzen, 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 ditiokarbamat kompleksi olarak tutunmasına dayanmaktadır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Cr(VI) için $0,90 \mu g/L$, adsorpsiyon kapasitesi ise $9,50 mg/g$ 'dır [72]. Tüzen, yine çok duvarlı karbon nano tüpü katı faz olarak kullandığı bir başka çalışmada, 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 $0,30-0,60 \mu g/L$ arasında değişmektedir [73]. M. Tüzen, 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 gözlenebilir sınırlar 0,43-2,60 µg/L arasında değişirken, adsorpsiyon kapasite değerleri de 5,25-6,18 mg/g arasında değişmektedir [74].

Literatürde, nano boyutta sentezlenen TiO₂ kullanılarak Cr, Cu, Mn, Ni, Cd, Zn, Se (IV), Se (VI), ve W (VI) gibi eser elementlerin zenginleştirme şartları belirlenmiştir [75-79]. Nano boyutta sentezlenen Al₂O₃ kullanılarak ise V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ve Pb gibi eser elementlerin zenginleştirme şartları belirlenmiştir [80].

8. SONUÇ

Eser metal iyonlarının canlı organizmalarda oldukça önemli rolleri vardır. Canlı organizmalarda herhangi bir fonksiyonun 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 birisidir.

Son yıllarda nanoteknoloji ve nanobilim alanlarındaki çalışmalarla ön plana çıkan nano malzemeler sahip oldukları farklı özelliklerinden dolayı çok geniş kullanım alanı bulmaya başlamıştır. Nano malzemeler kendilerine has birçok fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Bu tür malzemelerin en önemli özelliklerinden bir tanesi, yüzeylerinde birçok metal iyonuna karşı yüksek kimyasal aktiviteye ve adsorpsiyon kapasitesine sahip pek çok atomu barındırmasıdır. Yüzey atomları doymamış olduklarından, iyonlar ile statik elektriklenme ile etkileşim gösterirler. Sonuç olarak, nano boyuttaki malzemeler, metal iyonlarını yüksek adsorpsiyon hızlarında adsorbe edebilirler. Bu özelliklerinden dolayı da analitik kimyada eser metallerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada da yukarıda belirtilen gerekçelerden yola çıkarak, nanoteknoloji, nanobilim hakkında genel bilgiler verilmiş, literatürde yer alan nano malzemelerden eser element zenginleştirilmesinde kullanılanlarından bazıları hakkında bilgi verilmiş ve çalışma örnekleri verilerek, analitik kimyadaki önemi hakkında dikkat çekilmek istenmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Tefvik, H., 2005, Pamuk Prenses ve Katrilyonlarca Cüce, Can Matbaacılık, Kasım, İstanbul.
- [2] Arnall, A.H., 2003, Future Technologies, To d a y's Choices Nanotechnology, Artificial Intelligence and Robotics; A technical, political and institutional map of emerging Technologies.
- [3] Bergeson, L.L., 2004, "The Regulatory Implications of Nanotechnology", Environmental Quality Management, Basım: Wiley interScience <www.interscience.wiley.com> EBSCOHost 14812726.
- [4] Zhao, O.O., Boxman, A., ve Chowdhry, U., 2003, "Nanotechnology In The Chemical _ndustry – Opportunities And Challenges", Journal of Nanoparticle Research 5: 567–572, Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands. Springlink Data Base.
- [5] Aybarç, U., 2007, Stratejik Teknoloji Yönetimi Açısından Nanoteknolojinin Değerlendirilmesi ve Bir Uygulama Yüksek lisans tezi Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü.
- [6] Foster, L. E., 2005, Nanotechnology: Science, Innovation, and Opportunity, Prentice Hall.
- [7] Roco, M. C., 2005, "The Emergence And Policy _mplications Of Converging New Technologies Integrated From The Nanoscale", Journal of Nanoparticle Research 7: 129–143, Springer, Springlink Data Base.
- [8] Amato, I., 1999, Nanotechnology: Shaping The World Atom By Atom, National Science and Technology Council Committee on Technology The Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology, Washington. <www.wtec.org/ loyola/ nano/ IWGN.Public.Brochure /IWGN.Nanotec hnology.Brochure.pdf - >
- [9] Kut, D., Güneşoğlu, C., 2005, Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamaları. Tekstil&Teknik, Şubat, 224-230
- [10] Türkant, B., Akalın, M., 2007, Sanayi ve Moda İçin Nanoteknolojiler ve Akıllı Tekstiller, 11-12 Ekim 2006/LONDRA Konferans Notu, <http://www.itkib.org.tr/ihracat/DisTicaretBilgileri/raporlar/dosyalar/NANOTEKNO KO NF NOTU RESIMLI.WEBdoc.pdf>.
- [11] Ilgaz, T., 2006, Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Yeri. Tekstil İşveren, Ağustos, 3-4. www.kumasci.com, internet web sitesi, erişim tarihi:2007.
- [12] www.kumasci.com, internet web sitesi, erişim tarihi:2007.
- [13] www.teknoport.com.tr, internet web sitesi, erişim tarihi:2007.
- [14] Süpürge, G., Kanat, Z.E., Çay, A., Kırıcı, T., Gülümser, T., Tarakçıoğlu, I., 2007, Nano Lifler (Bölüm 1). Tekstil ve Konfeksiyon, 17(1):15-17.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [15] Naschie, M.S.E., 2006, Nanotechnology for the Developing World. Chaos Solitons&Fractals, 30(4):769-773.]. [Üreyen, M.E., 2006, Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. Gemsan Teknik Bülten, Mayıs-Ağustos, 2-7.
- [16] www.kimyaevi.org, internet web sitesi, erişim tarihi: 2007.
- [17] Çıracı, S., 2006, Nanobilim ve Nanoteknolojide Türkiye'nin Bir Mükemmeliyet Merkezi. Bilim ve Teknik, Yeni Ufuklara, Aralık, 2-4, http://www.nano.bilkent.edu.tr/Basin/BilimTeknik_Nanoteknoloji.pdf.
- [18] Başaran, E., 2002. Nanoteknoloji (A. AYHAN editör). Dünden Bugüne Türkiye'de Bilim-Teknoloji ve Geleceğin Teknolojileri, Beta Basım Yayım Dağıtım A.Ş., İstanbul, s.379-388.
- [19] Çıracı, S., 2007, 21. Yüzyılda Yeni Bir Sanayi Devrimi: Nanoteknoloji. Bilim ve Ütopya, 4-11, http://nano.bilkent.edu.tr/docs/Nanoteknoloji_Devrimi.pdf.
- [20] Ersan, I., 2006, Sigorta Sektörü Nanoteknoloji Devrimine Hazır mı?. Best, Sayı:32, Eylül, 11-14, http://nano.bilkent.edu.tr/docs/Best_dergisi.pdf www.nano.bilkent.edu.tr, internet web sitesi, erişim tarihi:2007.
- [21] Üreyen, M.E., 2006, Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. Gemsan Teknik Bülten, Mayıs-Ağustos, 2-7.
- [22] www.nano.bilkent.edu.tr, internet web sitesi, erişim tarihi: 2007.
- [23] Bayındır, M., 2007, Türkiye'de Nanoteknoloji, Bilim ve Ütopya, 19-20, http://www.fen.bilkent.edu.tr/~mb/GuncelYazilar/Turkiyede_Nanoteknoloji.pdf.
- [24] Yetgin, S.H., 2007, Nanoteknoloji ve Nano Kompozitler. Sakarya Üniversitesi, Metal Eğitimi Bölümü, <http://web.sakarya.edu.tr/~hyetgin/Nano%20kompozitler.ppt#4>.
- [25] Özbay, E., 2006, Nanoteknoloji. Dergi Bilkent, Sayı:5, Hazan, 12-15, http://www.bilkent.edu.tr/bilkent_dergisi/no5/1-21.pdf.
- [26] Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., 2006b, Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. Tekstil ve Konfeksiyon, 16(3):159-163.
- [27] Aydın, M., 2007. Tek Yol Nanoteknoloji Devrimi. Gözlem Gazetesi, <http://nano.bilkent.edu.tr/Basin/GozlemGazetesi.pdf>.
- [28] Uğur, F., 2006, Süper Beyinler Nanoteknoloji İçin Dönüyor. Aksiyon, Eylül, 40- 47, http://www.nano.bilkent.edu.tr/docs/Aksiyon_NanoDosya.pdf.
- [29] Köse, S., Erdoğan, M., Güneş, İ., 2007, 21. Yüzyılda Nanoteknoloji Dünyası. Makine İhtisas, <http://www.makineihtisas.com/detay.asp?y=393>.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [30] Bayındır, M., 2006, UNAM: Araştırma Alanları. UNAM: Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, http://nano.bilkent.edu.tr/docs/NanoTeknoloji_UNAM3.pdf.
- [31] arxiv.sabah.com.tr, internet web sitesi, erişim tarihi:2007.
- [32] Bozyaka, Y., 2006, Nanoteknoloji Yüksek Lisans Programı. Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Nanoteknoloji Bilim Dalı, <http://www.itab.anadolu.edu.tr/itab/pdf/nylp.pdf>.
- [33] Demirel, Ö, R., 2007, Askeri malzemelerde nanoteknoloji kullanımı Yüksek lisans tezi İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [34] Erkoç, Ş., 2010, “Nanobilim ve Nanoteknoloji” ODTÜ Yayıncılık.
- [35] The Merck Index, Eleventh Edition, 1989, Merc & CO. Inc., New Jersey.
- [36] Mitsui, T., 1997, Body Cosmetic, New Cosmetic Science, s. 446-478, Elsevier Science, Amsterdam.
- [37] Anderson, M.W., Hewitt, J.P., Spruce, S.R., 1997, Broad-Spectrum Physical Sunscreens: Titanium Dioxide and Zinc Oxide, Sunscreens, Cosmetic Science and Technology Series, 15, s. 353-359, Marcel and Dekker, New York.
- [38] Mitchnick, M,A,1998., Zinc Oxide, Sun Products, Protection and tanning, s. 130-142, Allured Publishing Corporation, Illinois.
- [39] Wolf, R., Wolf, D., Morganti, P., Ruocco, V., 2001, Sunscreens, Clinics Dermatology, 19, s. 452-459.
- [40] Grafete, T. ve Graham, K. M., 2003, Nanofiber Webs From Electrospinning, Nonwovens in Filtration Fifth International Conference, March 2003, Stuttgart, GERMANY, 1-5.
- [41] Lyons, J. M., 2004, Melt Electrospinning of Thermoplastic Polymers: An Experimental and Theoretical Analysis, PhD Thesis, The Faculty Of Drexel University.
- [42] University of Oregon, 2009, “SEM Basics” <http://materials.science.uoregon.edu/ttsem/SEMbasics.html>.
- [43] Lobo, H., Bonilla, J.V., 2003, “Handbook of plastics analysis”, 1st edition, Marcel Dekker Inc.
- [44] Mettler T, 2008, “Thermal Analyses Excellence” <http://www.labgroup.com.tr/pdf/DSC1-Cihazı.pdf>.
- [45] Mark, H., 1970, “Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Plastics, Resins, Rubbers, and Fibers”, 1nd edition, John Wiley and Sons Inc., 657.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [46] Kemaloğlu, Ş., 2009, Termal Ara Yüzey Malzemesi Olarak Kullanılabilecek Polimer/Bor Nitrid Mikro ve Nano Kompozitlerinin Üretim Teknolojilerinin Araştırılması, Yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [47] Peter, C., Powell, A., Jan Ingen, 1998, "Housz engineering with polymers", Second Edition, Stanley Thornes Publishers Ltd., 76-135.
- [48] Güleç, S., Aran, A., 1988, "Malzeme Bilgisi", Birinci cilt, Ankara Basımevi, 152-158.
- [49] Çengel, Y., A., 2001, Turner, "Fundamentals of Thermal-fluid Science", 1st edition, McGraw-Hill College, 84.
- [50] Rabek, J., F., 1980, "Experimental methods in polymer chemistry: physical principles and applications", A-Wiley-Interscience Publication, 543-548.
- [51] Sumita, M., Sakata, K., Asai, S., Miyasaka, K., Nakagawa, H., 1991, "Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black", Polymer Bulletin, 25, 265-271.
- [52] Feng, J., Chan, C.-M., Li, J., 2003, "A Method to Control the Dispersion of Carbon Black in an Immiscible Polymer Blend", Polymer Engineering and Science, 43, 1058-1063.
- [53] Alfassi, Z. B. and Wai, C. M., 1992, Preconcentration techniques for trace elements, CRC Press, USA.
- [54] Mizuike, A., 1983, "Enrichment techniques for inorganic trace analysis", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Newyork.
- [55] Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E., 1987, Denel organik kimya, Ankara Üniv. Fen Fak. Yayın No: 145, Ankara.
- [56] Kılınc, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H., 2001, Enstrümantal Analiz İlkeleri, pp. 157-158, 215-217, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [57] Şahan, S., Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Selat Yapıcı Reaktif İle Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS İle Tayinleri.
- [58] Duran, C., 2000, Bazı eser elementlerin XAD-200 reçinesinde zenginleştirildikten sonra AAS ile analizleri, Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [59] Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybcznski, R., 1982, (Translation Editor: MASSON, M.R.), Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis, Ellis Horwood Limited Publisher, Poland.
- [60] Zolotov, Yu, A., Kuzmin, N.M., 1990, Preconcentration of trace elements, Elsevier Science Publisher B.V., Netherland.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [61] Janoš, P., Štulík, K. and Pacáková, V., 1992, “An ion-exchange separation of metal cations on a C-18 column coated with dodecylsulphate”, *Talanta*, 39 (1): 29-34.
- [62] Kendüzler, E., 2003, “Bazı eser elementlerin ambersorb 572 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayini”, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [63] Pozebon, D., Dressler, V. L., Gomes Neto, J. A., Curtius, A. J., 1998, “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.
- [64] Karamfilov, V.K., Fileman, T.W., Evans, K.M. and Mantoura, R.F.C., 1996, “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.
- [65] Threeprom J., Meelapsom R., Som-aum W., Lin J. M., 2007, “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.
- [66] Poole, C. F. and Poole, S. K., 1997, “Chromatography today”, Amsterdam.
- [67] Sarıkaya, Y., 2006, *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [68] Hang, Y., Quin, Y., Jiang, Z., Hu, B., 2002, “Direct analysis of trace rare earth elements by fluorination assisted ETV-ICP-AES with slurry sampling through nano-sized TiO₂ separation/preconcentration”, *Anal. Sci.* 18: 843–846.
- [69] Kim, B. H., Lee, J. Y., Choe, Y. H., Higuchi, M., Mizutani, N., 2004, “Preparation of TiO₂ thin film by liquid sprayed mist CVD method”, *Mater. Sci. Eng., B.*, 107: 289–294.
- [70] Thiruchitrambalam, M., Palkar V.R., Gopinathan V., 2004, “Hydrolysis of aluminum metal and sol-gel processing of nano alumina”, *Mater. Lett.* 58: 3063–3066.
- [71] Wu, X.-M., Wang, L., Tan, Z.-C., Li, G.-H., Qu, S.-S., 201, “Preparation, characterization, and low-temperature heat capacities of nanocrystalline TiO₂ ultrafine powder”, *J. Solid State Chem.*, 156: 220–224.
- [72] Tüzen, M., Soylak, M., 2007, “Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples”, *J. Hazard. Mater.* 147: 219–225.
- [73] Tüzen, M., Saygi, K. O., Soylak, M., 2008, “Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes”, *J. Hazard. Mater.* 152: 632–639.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

[74] Tüzen, M., Saygı, K. O., Usta, C., Soylak, M., 2008, "Pseudomonas aeruginosa immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions", *Bioresource Technol.*, 99: 1563–1570.

[75] Li, S., Deng, N., 2002, "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.

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

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

[78] Liang, P., Shi, T., Li, J., 2004, "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.

[79] Liang, P.; Qin, Y.; Hu, B.; Peng, T.; Jiang, Z., 2001, "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.].

[80] Yin, J., Jiang, Z., Chang, G., Hu, B., 2005, "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.