

**T.C.
MERSİN ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI**

**SCHİFF BAZLARI-ÇOK DUVARLI KARBON
NANOTÜPLER KULLANARAK AĞIR METAL
İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

Selda DOĞAN ÇALHAN

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. F. Nazlı DİNÇER KAYA

Bu tez, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP-SBE TEB (SD) 2012-2 DR numaralı proje olarak desteklenmiştir.

Tez No: 43

MERSİN 2015

Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Analitik Kimya Anabilim Dalı doktora Programı çerçevesinde yürütülmüş olan **“Schiff Bazları-Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi”** adlı çalışma, aşağıdaki jüri tarafından Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi 04/06/2015

Prof. Dr. Orhan ATAKOL
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi

Jüri Başkanı



Prof. Dr. H. Ali DÖNDAŞ
Mersin Üniversitesi Eczacılık Fakültesi

Jüri Üyesi



Prof. Dr. A. Murat GİZİR
Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Jüri Üyesi



Doç. Dr. F. Nazlı DİNÇER KAYA
Mersin Üniversitesi Eczacılık Fakültesi

Jüri Üyesi



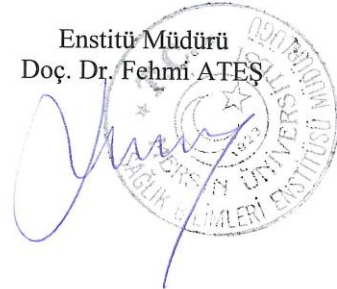
Doç. Dr. Belgin GÖZMEN
Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Jüri Üyesi



Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun 06.07.2015 tarih ve 2015/211 sayılı kararı ile kabul edilmiştir.

Enstitü Müdürü
Doç. Dr. Fehmi ATES



TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitime başladığım günden itibaren akademik hayatımın her aşamasında benden bilgi, tecrübe ve deneyimlerini hiçbir zaman esirgemeyen, desteğini her zaman hissettiğim ve hayata dair çok şey öğrendiğim danışman hocam Doç. Dr. Sayın Nazlı DİNÇER KAYA'ya bana kattıkları için sonsuz teşekkürler ederim.

Büyük bir özveriyle, deneysel çalışmalarım boyunca kendi araştırma laboratuvarını kullanmak da dahil olmak üzere her ihtiyaç duyduğumda beni engin bilgi ve tecrübeleriyle yönlendiren, üzerimde emeği olan çok değerli hocam Prof. Dr. Sayın Orhan ATAKOL'a çok teşekkür ederim.

Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarlarında analizlerimin gerçekleştirilmesinde bana çok yardımcı olan başta Mehmet Ali KURT, Aynur GÜRBÜZ, Tuncay İNCE ve Defne YALDIZ olmak üzere tüm uzman arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde her zaman bana inanan, hep yanımda olan, maddi manevi desteklerini esirgemeyen çok kıymetli annem Mürvet DOĞAN ve babam İsmail DOĞAN başta olmak üzere geniş ailemin her bir üyesine teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca tez sürecimde daima yanımda olan teşvik edici, rahatlatıcı ve özverili tutumuyla beni her zaman destekleyen sevgili eşim İshak ÇALHAN'a çok teşekkür ederim.

Akademik kariyerimin en önemli dönemeçlerinden biri olan doktora savunmam ve sonrasında, varlığıyla bizi heyecanlandıran, daha bu dünyaya merhaba dememişken bile annesinin geçirdiği zor dönemlerde ona yardımcı olan ve onu düşünen sığınağım, uğurum, meleğim, hayatımın geri kalanı, canım kızım Derin Sare'm her şey için teşekkürler. Bu tez çalışmasını sana ithaf ediyorum.

Selda DOĞAN ÇALHAN

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
ÖZET	xvii
ABSTRACT	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	4
2.1. Eser Elementler ve Önemi	4
2.2. Çalışmada İncelenen Eser Elementler	6
2.2.1. Bakır	6
2.2.2. Nikel	7
2.3. Eser Elementler için Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği	8
2.4. Zenginleştirme Yöntemleri	10
2.4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi	11
2.4.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yöntemi	11
2.4.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi	12
2.4.4. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi	12
2.5. Nanoteknoloji ve Karbon Nanotüpler	14
2.5.1. Karbon Nanotüplerin Tarihsel Gelişimi	15
2.5.2. Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması	17
2.5.2.1. Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT)	17
2.5.2.2. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT)	19
2.5.3. Karbon Nanotüplerin Yapısal Özellikleri ve Kimyasal Davranışları	21
2.5.4. Karbon Nanotüplerin İşlevselleştirilmesi (Modifikasyon)	23
2.5.5. Karbon Nanotüp Sentezleme Yöntemleri	24

2.5.5.1. Lazer Aşındırma Tekniği	25
2.5.5.2. Ark Boşalım Tekniği	26
2.5.5.3. Kimyasal Buhar Birikimi	26
2.5.6. Karbon Nanotüplerin Analitik Kimyadaki Uygulamaları	28
2.5.6.1. Katı Faz Ekstraksiyon Adsorban Materyali Olarak Karbon Nanotüpler	30
2.5.7. Nano Materyallerin Biyomedikal Uygulamaları	36
2.6. Schiff Bazları, Özellikleri ve Analitik Uygulamaları	37
2.7. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi	39
2.7.1. Numune Enjeksiyon Sistemi	40
2.7.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı (ICP)	41
2.7.3. Plazma Ara Yüzeyi	43
2.7.4. Kütle Spektrometresi	43
2.7.5. ICP-MS' de Karşılaşılan Girişimler ve Matriks Etkileri	44
2.7.5.1. Spektroskopik Girişimler	45
2.7.5.1.1. İzobarik Girişimler	45
2.7.5.1.2. Çok Atomlu İyon Girişimleri	45
2.7.5.1.3. Oksit ve Hidroksit Türlerinin Girişimi	45
2.7.5. 2. Matriks Etkileri	46
2.8. Taramalı Elektron Mikroskopu	46
3. GEREÇ VE YÖNTEM	50
3.1. Kullanılan Cihazlar	50
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	53
3.3. Kullanılan Çözeltiler	54
3.4. Cam ve Plastik Malzemelerin Temizlenmesi	57
3.5. Ligandların Sentezi	57
3.5.1. N,N' Bis (salisiliden) 1,3 diamino propan'ın sentezi	57
3.5.2. N,N' Bis (salisiliden) 1,4 diamino bütan'ın sentezi	58
3.5.3. N,N' Bis (salisiliden) 1,6 diamino hekzan 'ın sentezi	58
3.5.4. N,N' Bis (salisiliden) 1,7 diamino heptan 'ın sentezi	59
3.5.5. N,N' Bis (salisiliden) 1,8 diamino oktan 'ın sentezi	59
3.5.6. N,N' Bis (salisiliden) 1,9 diamino nonan 'ın sentezi	60

3.5.7. N,N' Bis (salisiliden) 1,12 diamino dodekan 'ın sentezi	60
3.6. Schiff Bazlarının Karakterizasyonu	61
3.7. Katı Faz Ekstraksiyon Kolonunun Hazırlanması	61
3.8. Adsorban Materyalinin Hazırlanması	62
3.9. Sertifikalı Standart Referans Maddelerin Analize Hazırlanması	63
4. BULGULAR	64
4.1. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin FESEM Görüntüleri	64
4.1.1. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L1 'in FESEM Görüntüsü	64
4.1.2. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L2' nin FESEM Görüntüsü	65
4.1.3. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L3'ün FESEM Görüntüsü	66
4.1.4. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L4'ün FESEM Görüntüsü	67
4.1.5. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L5' in FESEM Görüntüsü	68
4.1.6. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L6 'nın FESEM Görüntüsü	69
4.1.7. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L7 'nin FESEM Görüntüsü	70
4.2. Geri Kazanıma pH Etkisi ve Optimum pH Belirlenmesi	71
4.2.1. L1 ve L2 Ligandlarıyla Yapılan pH Çalışmaları	72
4.2.2. L3 Ligandıyla Yapılan pH Çalışmaları	73
4.2.3. L4, L5, L6 ve L7 Ligandlarıyla Yapılan pH Çalışmaları	74
4.3. Karbon Nanotüplerin Modifikasyon İşleminde En Uygun Ligand Değişiminin Belirlenmesi	79
4.4. Belirlenen Her Bir Adsorban Materyali ve İlgili Metal İçin, Model Çözeltilerin Akış Hızı Optimizasyonu	81
4.5. Her Bir Adsorban Materyali/Metal Kombinasyonu İçin	

Elüent Seçimi ve Elüent Akış Hızı Optimizasyonu	82
4.6. Geri Kazanıma Yabancı İyon Etkisi	87
4.7. Farklı Derişimlerde ve Örnek Hacimlerinde Hazırlanan Model Çözeltiler İle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları ve Elde Edilen % Geri Kazanımlar	88
4.8. Yöntemin Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırının Belirlenmesi	90
4.9. Yöntemin Standart Referans Maddelere Uygulanması	91
4.10. Sertifikalı Standart Referans Maddelerle Elde Edilen Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi	92
4.10.1. Cu (II) ve Ni (II) için MMWCNT L1, MMWCNT L2 Adsorban Materyallerinin Karşılaştırılması	92
4.10.2 Cu (II) için MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 Adsorban Materyallerinin Karşılaştırılması	97
5. TARTIŞMA	100
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	104
7. KAYNAKLAR	106
EKLER	120
EK-1	120
EK-2	124
ÖZGEÇMİŞ	131

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. NCCLS'ye (National Committee for Clinical Laboratory Standards) göre majör ve eser elementlerin sınıflandırılması	4
Şekil 2. 2. Nicel analiz diyagramı	9
Şekil 2. 3. Kübik elmas yapısı	15
Şekil 2. 4. Hegzaganol grafit yapısı	15
Şekil 2. 5. Bazı karbon nano yapılarının şematik gösterimi	16
Şekil 2. 6. Iijima tarafından yayımlanan karbon nanotüplere ait ilk TEM görüntüleri	17
Şekil 2. 7. Tek duvarlı karbon nanotüp	18
Şekil 2. 8. Koltuk, zigzag ve kiral yapıdaki CNT lerin şematik gösterimi	18
Şekil 2. 9. Zigzag, kiral ve koltuk tipi yönelimlerin şematik gösterimi	19
Şekil 2. 10. Zigzag, kiral ve koltuk tipi yönelimlerin vektörel gösterimi	19
Şekil 2. 11. Çok duvarlı karbon nanotüp	19
Şekil 2. 12. SWCNT ve MWCNT'lerin yapısal olarak karşılaştırılması	20
Şekil 2. 13. SWCNT ve MWCNT'lerin elektronik mikroskop görüntülerinin karşılaştırılması	20
Şekil 2. 14. SWCNT ve MWCNT'lerin Raman spektrumlarının karşılaştırılması	20
Şekil 2. 15. Piramitleşme sonucu bağ açıları ve π - orbitallerinin yönelimi	23
Şekil 2. 16. Lazer aşındırma yönteminin şematik gösterimi	25
Şekil 2. 17. Lazer aşındırmayla elde edilmiş tek duvarlı CNT'lerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	25
Şekil 2. 18. Lazer aşındırmayla elde edilmiş tek duvarlı CNT'lerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü	25
Şekil 2. 19 Ark boşalım yönteminin şematik gösterimi	26
Şekil 2. 20. CNT'lerin analitik amaçlar doğrultusunda kullanımı	28
Şekil 2. 21. Kondenzasyon reaksiyonlarının şematik olarak gösterimi	37
Şekil 2. 22. ICP-MS sisteminin şematik gösterimi	39

Şekil 2. 23. Bir plazma kaynağına numunenin enjeksiyonu için tipik sisleştirici	40
Şekil 2. 24. Tipik indüktif eşleşmiş plazma	41
Şekil 2. 25. Tipik bir indüktif eşleşmiş plazma kaynağındaki sıcaklıklar	42
Şekil 2. 26. Bir kuadrupol kütle spektrometre	44
Şekil 2. 27. Elektron numune etkileşimi sonucu ortaya çıkan ışımlar	47
Şekil 2. 28. Mikroskop kolonunun şematik gösterimi	48
Şekil 3. 1. N,N' Bis (salisiliden) 1,3 diamino propan'ın molekül yapısı	58
Şekil 3. 2. N,N' Bis (salisiliden) 1,4 diamino bütan'ın molekül yapısı	58
Şekil 3. 3. N,N' Bis (salisiliden) 1,6 diamino hekzan'ın molekül yapısı	59
Şekil 3. 4. N,N' Bis (salisiliden) 1,7 diamino heptan'ın molekül yapısı	59
Şekil 3. 5. N,N' Bis (salisiliden) 1,8 diamino oktan'ın molekül yapısı	60
Şekil 3. 6. N,N' Bis (salisiliden) 1,9 diamino nonan'ın molekül yapısı	60
Şekil 3. 7. N,N' Bis (salisiliden) 1,12 diamino dodekan'ın molekül yapısı	61
Şekil 4. 1. Ham MWCNT'nin FESEM görüntüsü	65
Şekil 4. 2. MMWCNT L1'in FESEM görüntüsü	65
Şekil 4. 3. MMWCNT L1'in MAP analizi	65
Şekil 4. 4. Ham MWCNT'nin FESEM görüntüsü	66
Şekil 4. 5. MMWCNT L2'nin FESEM görüntüsü	66
Şekil 4. 6. MMWCNT L2'nin MAP analizi	66
Şekil 4. 7. Ham MWCNT'nin FESEM görüntüsü	67
Şekil 4. 8. MMWCNT L3'ün FESEM görüntüsü	67
Şekil 4. 9. MMWCNT L3'ün MAP analizi	67
Şekil 4. 10. Ham MWCNT'nin FESEM görüntüsü	68
Şekil 4. 11. MMWCNT L4'ün FESEM görüntüsü	68
Şekil 4. 12. MMWCNT L4'ün MAP analizi	68
Şekil 4. 13. Ham MWCNT'nin FESEM görüntüsü	69
Şekil 4. 14. MMWCNT L5'in FESEM görüntüsü	69
Şekil 4. 15. MMWCNT L5'in MAP analizi	69
Şekil 4. 16. Ham MWCNT'nin FESEM görüntüsü	70

Şekil 4. 17. MMWCNT L6'nın FESEM görüntüsü	70
Şekil 4. 18. MMWCNT L6'nın MAP analizi	70
Şekil 4. 19. Ham MWCNT'nin FESEM görüntüsü	71
Şekil 4. 20. MMWCNT L7'nin FESEM görüntüsü	71
Şekil 4. 21. MMWCNT L7'nin MAP analizi	71
Şekil 4. 22. MMWCNT L1, Cu (II) için geri kazanım pH değişimi	72
Şekil 4. 23. MMWCNT L2, Cu (II) için geri kazanım pH değişimi	72
Şekil 4. 24. MMWCNT L1, Ni (II) için geri kazanım pH değişimi	73
Şekil 4. 25. MMWCNT L2, Ni (II) için geri kazanım pH değişimi	73
Şekil 4. 26. MMWCNT L3, Cu (II) ve Ni (II) için geri kazanım pH değişimi	74
Şekil 4. 27. MMWCNT L4 Cu (II) için geri kazanım pH değişimi	75
Şekil 4. 28. MMWCNT L5 Cu(II) için geri kazanım pH değişimi	75
Şekil 4. 29. MMWCNT L6 Cu (II) için geri kazanım pH değişimi	75
Şekil 4.30. MWCNT L7 Cu (II) için geri kazanım pH değişimi	75
Şekil 4. 31. MMWCNT L4 Ni (II) için geri kazanım pH değişimi	76
Şekil 4. 32. MMWCNT L5 Ni (II) için geri kazanım pH değişimi	76
Şekil 4. 33. MMWCNT L6 Ni (II) için geri kazanım pH değişimi	77
Şekil 4. 34. MWCNT L7 Ni (II) için geri kazanım pH değişimi	77
Şekil 4. 35. Tüm adsorban materyalleri ile Cu (II) için geri kazanım pH değişimi	78
Şekil 4. 36. Tüm adsorban materyalleri ile Ni (II) için geri kazanım pH değişimi	78
Şekil 4. 37. Adsorban materyalleri için ligand derişimi geri kazanım değişimi	80
Şekil 4. 38. MMWCNT L1, Cu (II) ve Ni (II) için model çözelti akış hızı geri kazanım değişimi	81
Şekil 4. 39. MMWCNT L2 Cu (II) ve Ni (II) için model çözelti akış hızı geri kazanım değişimi	81

Şekil 4. 40. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7 Cu (II) için model çözelti akış hızı geri kazanım değişimi	82
Şekil 4. 41. MMWCNT L1 Cu (II) ve Ni (II) için elüent akış hızı geri kazanım değişimi	83
Şekil 4. 42. MMWCNT L1 Cu (II) ve Ni (II) için elüent türü geri kazanım değişimi	83
Şekil 4. 43. MMWCNT L2 Cu (II) ve Ni (II) için elüent akış hızı geri kazanım değişimi	84
Şekil 4. 44. MMWCNT L2 Cu (II) ve Ni (II) için elüent türü geri kazanım değişimi	84
Şekil 4. 45. MMWCNT L4, L5, L6, L7 Cu (II) için elüent akış hızı geri kazanım değişimi	85
Şekil 4. 46. MMWCNT L4, L5, L6, L7 Cu (II) için elüent türü geri kazanım değişimi	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1. Karbon izomerlerine ait bazı fiziksel özellikler	16
Çizelge 2. 2. Tek duvarlı karbon nanotüplerin sınıflandırılması	19
Çizelge 3. 1. ICP MS 'in çalışma koşulları	51
Çizelge 4. 1. MMWCNT L1, MMWCNT L2 ile Cu (II) ve Ni (II) için elde edilen geri kazanımlar	72
Çizelge 4. 2. MMWCNT L3 ile Cu (II) ve Ni (II) için elde edilen geri kazanımlar	73
Çizelge 4. 3. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7 ile Cu (II) için elde edilen geri kazanımlar	74
Çizelge 4. 4. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7 ile Ni (II) için elde edilen geri kazanımlar	76
Çizelge 4. 5. MMWCNT L1, L2 Cu (II) ve Ni (II) için farklı ligand derişimlerinde elde edilen geri kazanımlar	79
Çizelge 4. 6. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7 Cu (II) için farklı ligand derişimlerinde elde edilen geri kazanımlar	80
Çizelge 4. 7. MMWCNT L1 Cu (II), Ni (II) için farklı elüent türlerinde elde edilen geri kazanımlar	83
Çizelge 4. 8. MMWCNT L2 Cu (II), Ni (II) için farklı elüent türlerinde elde edilen geri kazanımlar	84
Çizelge 4. 9. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7 Cu (II) için farklı elüent türlerinde elde edilen geri kazanımlar	86
Çizelge 4. 10. Cu (II) ve Ni (II) nin zenginleştirilmesinde kullanılacak en uygun koşullar	86
Çizelge 4. 11. MMWCNT L1, L2 Cu (II) ve Ni (II) için yabancı iyonların varlığında elde edilen geri kazanımlar	87
Çizelge 4. 12. MMWCNT L4, L5 Cu (II) için yabancı iyonların varlığında elde edilen geri kazanımlar	87
Çizelge 4. 13. MMWCNT L6, L7 Cu (II) için yabancı iyonların varlığında elde edilen geri kazanımlar	87

Çizelge 4. 14. MMWCNT L1, farklı derişim ve hacimlerde pH=9'da Cu (II) çözeltileri için elde edilen geri kazanımlar	88
Çizelge 4. 15. MMWCNT L1, farklı derişim ve hacimlerde pH=8'de Ni (II) çözeltileri için elde edilen geri kazanımlar	88
Çizelge 4. 16. MMWCNT L2, farklı derişim ve hacimlerde pH=9'da Cu (II) çözeltileri için elde edilen geri kazanımlar	89
Çizelge 4. 17. MMWCNT L2, farklı derişim ve hacimlerde pH=8'de Ni (II) çözeltileri için elde edilen geri kazanımlar	89
Çizelge 4. 18. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7, farklı derişim ve hacimlerde pH=9'da Cu (II) çözeltileri için elde edilen geri kazanımlar	90
Çizelge 4. 19. MMWCNT L1 için LOD, LOQ değerleri	90
Çizelge 4. 20. MMWCNT L2 için LOD, LOQ değerleri	91
Çizelge 4. 21. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7 için LOD, LOQ değerleri	91
Çizelge 4. 22. SRM 1640a Trace elements in natural water için elde edilen sonuçlar	92
Çizelge 4. 23. SRM 2670 a Toxic elements in urine için elde edilen sonuçlar	92
Çizelge 4. 24. BCR-277R Estuarine sediment için elde edilen sonuçlar	93
Çizelge 4. 25. SRM 1640a ile MMWCNT L1 ve MMWCNT L2, Ni (II) için t ve F testi sonuçları	94
Çizelge 4. 26. SRM 2670 a ile MMWCNT L1 ve MMWCNT L2, Ni (II) için t ve F testi sonuçları	94
Çizelge 4. 27. BCR-277R ile MMWCNT L1 ve MMWCNT L2, Ni (II) için t ve F testi sonuçları	95
Çizelge 4.28. SRM 1640a ile MMWCNT L1 ve MMWCNT L2, Cu (II) için t ve F testi sonuçları	95
Çizelge 4.29. SRM 2670 a ile MMWCNT L1 ve MMWCNT L2, Cu (II) için t ve F testi sonuçları	96
Çizelge 4.30. BCR-277R ile MMWCNT L1 ve MMWCNT L2, Cu (II) için t ve F testi sonuçları	96

Çizelge 4.31. SRM 1640a ile MMWCNT L4, L5, L6, L7 Cu (II) tek faktörlü ANOVA testi sonuçları	97
Çizelge 4.32. BCR-277R ile MMWCNT L4, L5, L6, L7 Cu (II) tek faktörlü ANOVA testi sonuçları	98
Çizelge 4.33. SRM 2670 a ile MMWCNT L4, L5, L6, L7 Cu (II) tek faktörlü ANOVA testi sonuçları	98
Çizelge 4.34. SRM 2670 a ile MMWCNT L4, L5, L6, L7 Cu (II) % 95 güven seviyesinde LSD testi	99



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- CCVD:** Katalizörlü Kimyasal Buhar Çökeltme
- CEC:** Kapiler Elektrokromatografi
- CNT:** Karbon Nanotüp
- dak:** Dakika
- DCP:** Doğru Akım Plazma
- DNA:** Deoksiribonükleik Asit
- EDX:** Energy Dispersive X-ray
- EPA:** Çevre Koruma Ajansı
- ETAAS:** Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
- F_k:** F kritik
- FAAS:** Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
- FESEM:** Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
- FT-IR:** Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
- GC:** Gaz Kromatografi
- GFAAS:** Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
- HPLC:** Yüksek Performans Sıvı Kromatografi
- IARC:** Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
- ICP:** İndüktif Eşleşmiş Plazma
- ICP-MS:** İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometre
- ICP-OES:** İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
- IR:** Infrared Spektroskopisi
- IRMM:** Institute for Reference Materials and Measurements,
- LC:** Sıvı Kromatografi
- LOD:** Gözlenebilme Sınırı
- LOQ:** Tayin Sınırı
- LSD:** En küçük anlamlı fark
- MIP:** Mikrodalga Plazma
- MWCNT:** Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
- MMWCNT:** Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
- nm:** Nanometre

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
NCCLS: National Committee for Clinical Laboratory Standards
NIST: National Institute of Standards and Technology
MSF: Faktör seviyelerinden kaynaklanan kareler ortalaması
MSE: Ortalama hata karesi
RNA: Ribonükleik Asit
s: Standart sapma
S_b: Bileşik standart sapma
SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu
SSE: Hatalarla ilgili kareler toplamı
SSF: Faktör ile ilgili kareler toplamı
SPE: Katı Faz Ekstraksiyon
SWCNT: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
t_k: t kritik
TEM: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TÜBİTAK: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
X_{ort}: X ortalama
µm: Mikrometre

ÖZET

Schiff Bazları-Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi

Çalışmada Cu (II) ve Ni (II)' nin katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde, yeni bir adsorban materyali geliştirilmesi amaçlandı. Çok duvarlı karbon nanotüpler Schiff bazları kullanılarak modifiye edildi. Bunun için N,N' Bis (salisiliden) 1,3 diamino propan, L1, N,N' Bis (salisiliden) 1,4 diamino bütan, L2, N,N' Bis (salisiliden) 1,6 diamino hekzan, L3, N,N' Bis (salisiliden) 1,7 diamino heptan, L4, N,N' Bis (salisiliden) 1,8 diamino oktan, L5, N,N' Bis (salisiliden) 1,9 diamino nonan, L6, ve N,N' Bis (salisiliden) 1,12 diamino dodekan L7 kullanıldı. Cu (II) için L3 haricinde kullanılan tüm ligandlarla zenginleştirme yapılabilirken, Ni (II) için zenginleştirme sadece L1, ve L2 ile sağlanabildi. Optimize edilen koşullarda, Cu (II) çalışmaları pH 9'da, Ni (II) çalışmaları pH 8'de gerçekleştirildi. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi ile yapılan ölçümler sonucu, en yüksek zenginleştirme faktörü L1 ve L2 ligandları ile her iki metal için 80, L4, L5, L6 ve L7 ligandları ile Cu (II) için 40 bulundu. L1 ligandı ile Cu (II) için elde edilen LOD-LOQ sırasıyla 0,0455 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0,1365 $\mu\text{g L}^{-1}$, Ni (II) için 0,0477 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0,1431 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplandı. L2 ligandıyla Cu (II) nin zenginleştirilmesinde LOD-LOQ sırasıyla 0,0389 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0,1167 $\mu\text{g L}^{-1}$, Ni (II) için 0,0193 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0,0579 $\mu\text{g L}^{-1}$ şeklinde bulundu. L4, L5, L6 ve L7 ligandları ile yapılan Cu (II) zenginleştirme çalışmalarında LOD değerleri sırasıyla 0,0405 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,0931 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,1238 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0,0576 $\mu\text{g L}^{-1}$ dır. Aynı sırayla LOQ değerleri ise 0,1215 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,2793 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,3714 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0,1728 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplandı. Geliştirilen yöntemin doğruluğu NIST-1640a Natural water - Trace elements, NIST-2670a Toxic elements in freeze dried urine ve BCR-277R Estuarine sediment - Trace elements sertifikalı referans maddeler ile test edildi.

Anahtar Kelimeler: Çok duvarlı karbon nanotüp, Schiff bazı, katı faz ekstraksiyon, bakır, nikel, zenginleştirme.

ABSTRACT

Enrichment of Heavy Metal Ions Using Multi Walled Carbon Nanotubes-Schiff Bases

In this study, development of a new adsorbent material for the enrichment with the solid phase extraction of Cu (II) and Ni (II) was aimed. Multi-walled carbon nanotubes were modified using Schiff Bases. For this purpose, N,N'-bis(salicylidene) 1,3 diaminopropane, L1, N,N'-bis(salicylidene) 1,4 diaminobutane, L2, N,N'-bis(salicylidene) 1,6 diaminohexane, L3, N,N'-Bis (salicylidene) 1,7 diaminoheptane, L4, N,N'-bis(salicylidene) 1,8 diaminooctane, L5, N,N'-bis(salicylidene) 1,9 diamiononane, L6 and N,N'-Bis (salicylidene) 1,12 diaminododecane, L7 was used. Enrichment for Cu (II) using all ligands except for the L3 whilst for Ni (II) enrichment using ligands only L1 and L2 could be achieved. In optimized conditions, studies on Cu (II) and Ni (II) were performed at pH 9 and pH 8, respectively. According to inductively coupled plasma mass spectrometry measurements the highest enrichment factor using L1 and L2 ligands for both two metals was found to be 80, and using L4, L5, L6 and L7 ligands for Cu (II) was found to be 40. LOD-LOQ values with L1 ligand for Cu (II) and Ni (II) were calculated as $0.0455 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.1365 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.0477 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.1431 \mu\text{g L}^{-1}$ respectively. LOD-LOQ values with L2 ligand for Cu (II) and Ni (II) were calculated as $0.0389 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.1167 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.0193 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.0579 \mu\text{g L}^{-1}$ respectively. The LOD values for the enrichment of Cu (II) using ligands L4, L5, L6 and L7 were found to be $0.0405 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.0931 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.1238 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.0576 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The LOQ values for the same metal and ligands were calculated as $0.1215 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.2793 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.3714 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0.1728 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The accuracy of developed method were tested by reference materials certified by NIST-1640a Naturalwater –Trace elements, NIST-2670a Toxic elements infreeze dried urine and BCR-277R Estuarine sediment-Trace elements.

Key words: Multi Walled Carbon Nanotubes, Schiff base, solid phase extraction, copper, nickel, enrichment.

1. GİRİŞ

Sağlıklı yaşamla yakından ilgili olan eser elementler ve analiz sonuçları, tıp, biyokimya, çevre, ziraat ve jeoloji gibi birçok farklı alan için önemlidir ve yakından takip edilmektedir. Analitik kimya ve analitik kimyacılar için değerlendirildiğine ise eser element analizlerinin doğru, duyarlı, seçici, kolay tekrarlanabilir ve daha kolay temin edilen malzemelerle yapılabilmesi önemli bir yere sahip olup bu alanla ilgili çalışmalar güncelliğini korumaktadır.

Ağır metal kaynaklı kirlilik gelişen teknoloji, endüstrileşme ve kentleşmenin doğal sonucu olarak karşımıza çıkmakta (1), halk sağlığı ve doğal hayat için tehdit oluşturabilmektedir. Ayrıca vücutta bulunan esansiyel eser elementlerin çeşitli nedenlerle derişimlerdeki azalma veya artış, insan sağlığını tehdit eden ciddi sağlık sorunlarını da beraberinde getirmektedir (2). Bu nedenle eser element maruziyeti, depolanma mekanizmaları ve eser element-hastalık ilişkisinin aydınlatılması gerekliliği (3) son derece önemlidir.

Eser element tayinlerinde, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre, Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometre, İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometre, Atomik Floresans Spektrometre, Nötron Aktivasyon Analizi, X-Işını Floresans spektrometre gibi analitik cihazlar kullanılır (4-9). Ancak özellikle ölçülecek element konsantrasyonunun bulunduğu ortam içinde, bu cihazların tayin sınırlarından daha düşük derişimlerde bulunması, ortam bileşenlerinden kaynaklı girişimler ve bütçe ile ilgili olası sıkıntılardan dolayı yukarıda bahsedilen analitik tekniklerle direk tayin her zaman mümkün olmamaktadır. Bu durumlarda, eser elementler, analit içinde bulunduğu ortamdan ayırma işlemleri ile izole edilerek, bilinen daha uygun bir ortam içerisine alınır. Sonrasında zenginleştirme yöntemleri ile analit derişimi arttırılarak uygun bir analitik teknikle analiz edilebilecek hale getirilir.

Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri, bir kimyasal analizde bozucu etkilerin (matriks etkilerin, girişimlerin vb.) giderilmesi için kullanılan önemli bir basamaktır. Bu basamak başarılı bir kantitatif analiz için gerekli ve önemlidir. 1980 li yılların başından

bu güne kadar analitik kimya literatürleri içinde önemli yere sahip araştırma alanlarından biri olan zenginleştirme yöntemleri ile tayin sınırları küçültülür ve daha ileri teknoloji üretimi bir cihaz olmadan mevcut cihazlar yardımı ile cihazın alt tayin sınırlarının altındaki bir derişimdeki analitin tayin edilmesine olanak sağlar. Dolayısıyla zenginleştirme işlemi ile daha basit ve cihaza uygun bir matriks ve analit derişimi sağlanarak daha doğru ve tekrarlanabilir tayinler yapılabilmektedir.

Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerine örnek olarak, katı faz ekstraksiyonu, sıvı sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi yöntemler verilebilir (10-14). Bu yöntemler arasında yer alan katı faz ekstraksiyonu, daha az organik çözücü kullanılması, yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olması, hızlı ve kolay olması, büyük hacimlerle çalışılabilmesi, çok farklı özellikte katı faz (adsorban, iyon değiştirici, şelatlayıcı, özel yapılı membranlar) kullanım olanağı vermesi nedeniyle daha yaygın olarak kullanılmaktadır (15, 16).

Literatür incelendiğinde çeşitli zenginleştirme çalışmalarına rastlamak mümkündür. Özellikle, 1930'lu yılların başından beri metaller için iyi bir ligand olduğu bilinen Schiff bazlarının (17,18) analitik amaçlı zenginleştirme materyali olarak kullanıldığı çalışmalara nadiren rastlanmaktadır (19,20).

Günümüzün kilit teknolojisi olarak değerlendirilen nanoteknolojinin ilgilendiğı konulardan biride nanomateryallerdir. Karbon nanotüp bir nanomateryal olup, birçok farklı alan tarafından ve artan yoğun ilgiyle araştırılmaktadır. Bu yeni materyaller analitik kimya açısından da son derece dikkat çekicidir ve farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle karbon nanotüpler, sensör dizaynı (21) hidrojen depolama (22), kromatografik uygulamaları (23) ve özellikle son yıllarda katı faz adsorban materyali olarak (24) kullanılmasıyla dikkat çekmektedir. Sahip oldukları geniş yüzey alanları, π - π etkileşimleri, fiziksel ve kimyasal kararlılıkları bu materyallerin katı faz ekstraksiyonda adsorban olarak kullanılmasını cazip hale getirmiştir (25).

Sunulan doktora tez çalışmasında, ağır metallerin katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesine yönelik, yeni bir adsorban materyali geliştirilmesi amaçlandı. Bu

amaçla yeni ve ileri bir materyal olan çok duvarlı karbon nanotüpler, metal iyonları için güçlü bir ligand olan Schiff bazları (yedi adet) ile modifiye edildi. Yeni dizayn edilen bu adsorban materyalleri, ile Cu (II) ve Ni (II) nin zenginleştirildiği en uygun adsorban matertalyali/metal kombinasyonu belirlenerek optimizasyon şartları tespit edildi. Geliştirilen yöntemin doğruluğu NIST-1640a Natural water - Trace elements, NIST-2670a Toxic elements in freeze dried urine ve BCR-277R Estuarine sediment - Trace elements sertifikalı referans maddeler ile test edildi.



Biyomedikal öneme sahip elementlerin NCCLS'ye (National Committee for Clinical Laboratory Standards) sınıflandırılması Şekil 2.1'de görüldüğü gibidir. Buna göre Na, Mg, K, Ca, Fe, Si, P, S ve Cl esansiyel major element olarak sınıflandırılır. Esansiyel eser elementler sınıfına giren elementler ise V, Cr, Mn, Mo, Co, Ni, Cu, Zn, Se, I ve F dur. Bunun yanında Be, Cd, Hg, Al, Tl, Pb ve As'in toksik etkileri bilinirken, Li, Au ve Pt tedavi amaçlı kullanılan elementlere örnek olarak verilebilir (28).

Eser element analizleri biyolojik proseslerin, teşhis-eser element ilişkisinin, gıda güvenliğinin, toksik etkilerin ve immünolojik ve onkolojik biyobelirteçlerin araştırılmasında etkin rol oynamaktadır. Örneğin içme suyu ile arseniğe subkronik maruziyet ve beyinde artan miktarlarda bakır/demir birikimi sırasıyla Alzheimer ve Parkinson hastalıklarıyla ilişkilidir (29). Ayrıca metal ve metal komplekslerinin farklı tanı teknolojilerinde de kullanıldığı bilinmektedir. Diyagnostik bir ajan olarak kullanılan gadolinyum bu alana verilebilecek en güzel örnektir. Öte yandan teknesyum sağladığı düşük radyasyon ve uygun yarılanma ömrüyle iyi bir görüntüleme ajanıdır. Bunun yanında metallerin şelat oluşturma yetenekleri, hastalıkların tanı ve /veya tedavi amacıyla kullanılmasını mümkün hale getirmektedir (30).

Eser element analizleri, metoda yönelik çalışmaların üretilmesi ve geliştirilmesiyle analitik kimyada, eser element maruziyeti, depolanma mekanizmaları ve eser element hastalık ilişkilerinin aydınlatılması ve artık günümüzde rutin olarak yapılan biyokimya testleriyle tıp alanında, endüstrileşme ve kentleşme sonucu oluşan çevre kirliliği ve ekolojik sistem üzerinde yarattığı olumsuz etkilerin araştırılmasıyla çevre alanında, su ve toprak yoluyla zirai türlerde var olan eser element tayinleriyle ziraat alanında, çeşitli kayaçların içindeki elementlerin tespiti ile kayaçların kökeni ve yaşı ile ilgili tahminler yapılabilmesine ve bunlardan yararlanarak dünyadaki tektonik hareketler üzerine yorum yapılabilmesine olanak sağlamasıyla jeolojide kullanılır ve multidisipliner bir çalışma alanı olarak kabul edilir.

2.2. Çalışmada İncelenen Eser Elementler

Çalışılan eser elementlerle ilgili genel bilgiler iki alt başlık altında özetlenmiştir.

2.2.1. Bakır

Bakır, sitokrom C oksidaz (mitokondrial elektron transport zincirinde), süperoksit dismutaz (reaktif oksijen radikallerine karşı korunmada) ve lizil oksidaz (kollajen ve elastinin çapraz bağlanmasında) gibi birçok önemli enzim sisteminin kofaktörüdür (31).

Ayrıca bakır demir metabolizmasında da önemli rol oynar. Bakır eksikliği demir absorpsiyonunu zayıflatır ve şiddetli bakır eksikliği anemi hastalığını beraberinde getirir. Plazma içerisinde bakır içeren bir protein olan seruloplazmin, plazma transferine bağlanmak suretiyle, ferrokسيدaz aktivitesine sahiptir ve bu sayede Fe^{+2} Fe^{+3} 'e yükseltgenir. Vücuda beslenme yoluyla alınan bakır, bakır-albümin veya bakır-histidin kompleksleri halinde karaciğere taşınır ve orada depo edilir. Karaciğere genellikle seruloplazmin olarak salınır. Seruloplazmin, plazma içindeki toplam bakır miktarının %95'ini bünyesinde barındırır. Karaciğere salınan bakırın hücrelere aktarımı çeşitli enzimler vasıtasıyla olur. Organizmada bakırın taşınması seruloplazmin, transkaprein, bakır-albümin ve bakır-aminoasit kompleksleri ile olur.

Yetişkin bir insan vücudunda yaklaşık bakır miktarı 80-150 mg arasındadır. Dokulardaki derişimi 1,5-2,5 $\mu\text{g/g}$ düzeyindedir. Temel depolama görevini üstlenen karaciğere ise yaklaşık 30-50 $\mu\text{g/g}$ kadardır. Bu sebepten dolayı aşırı bakır eksikliğinde çeşitli karaciğer rahatsızlıkları gözlenmektedir. Yüksek miktarları barındıran diğer dokular ise kalp, beyin ve böbrektir. Kas ve kemik dokularında daha düşük düzeylerde olmasına rağmen bu yapıların geniş kütlelerinden dolayı toplam bakır içeriğinin %50'sini içerirler (26).

Yukarıda anlatıldığı gibi bakır insan yaşamı için gerekli ve önemliken fazla miktarlarda alınması toksik etkileri beraberinde getirmektedir. Bakır, Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından tanımlanan en ciddi tehlikeli atıklar listesinde 1647 madde arasında 906. sırada yer almaktadır. Bakıra maruziyet, hava, su, toprak veya gıdalar

yoluyla olabilir ve etkilerin boyutu ne kadar sürede ve hangi miktarda bakıra maruz kalındığıyla ilintilidir. Uzun süreli maruziyetlerde ağız, burun ve gözlerde tahriş, baş ağrısı, mide bulantısı ve ishale neden olduğu bilinmektedir. Yüksek miktarda bakır, karaciğer ve böbrek hasarına hatta ölüme neden olmaktadır. EPA bakırla ilgili yeterince insan ve hayvan çalışması olmadığından kanserojen sınıfına almamıştır (32).

Bakır elementi eksikliğinde Menkes Sendromu gelişirken, dokularda fazla birikimi ve toksik etkileri sonucu Wilson hastalığı vuku bulur. Menkes Sendromu bakır eksikliğinin uç bir şeklidir ve bakırın taşınması ve depolanması işlevi gerçekleştirilemez. Çocuklarda klinik belirtiler yaşamın erken evrelerinde (3 aylıkken) görülür ve 5 yaşlarında ölürlür. Tedavi yoluyla plazmada bakır derişimi arttırılırken idrar yoluyla kuvvetli bakır atılımı gözlenir (26).

Wilson hastalığı genellikle 6-40 yaşlarda görülen genetik olarak belirlenmiş bakır birikim hastalığıdır. Bakır karaciğer, beyin, böbrek ve korneada birikir. İdrar yoluyla bakır atılımı artmıştır. Serbest ve albümine bağlı bakır artmasına karşın toplam serum bakırını düşük seruloplazmin derişimi nedeniyle azalır. Bu nedenle, serum bakır, seruloplazmin ve üriner bakırın aynı zamanda ölçümü bu hastalığın tanısında yararlıdır (26).

2.2.2. Nikel

Nikel, ağır, gümüş rengine, dövülebilir, manyetik bir metaldir. Geniş kullanım alanına sahip olan nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik üretimidir. Paslanmaz çelikte % 5-10 oranında bulunur. Ayrıca elektrokaplama (nikelaj), nikel-kadmiyum pil üretimi, metal para ve mutfak gereçleri yapımında kullanılır geniştir (33).

Bakırda olduğu gibi nikelin de az miktarda alınması vücut için gereklidir; fakat aşırı dozda alınması insan sağlığı için tehlike oluşturur. Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından tanımlanan en ciddi tehlikeli atıklar listesinde 1662 madde arasında 882. sırada yer almaktadır. İnsanlar nikel solunum yoluyla, içme suyuyla, gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalırlar. Nikelle kirlenen toprak veya su

deriyle temas ettiğinde de nikel maruz kalınabilir. Ayrıca nikel veya nikel alaşımli takıların kullanımı da maruziyet nedenlerinden bir diğeridir. Çikolata, soya fasulyesi, fındık ve yulaf ezmesi nikel içeriği yüksek olan gıdalardır (34).

Nikel maruziyetinin ne ölçüde zarar verdiğini, başka herhangi bir metale maruz kalınıp kalınmadığına, yaşa, cinsiyete, beslenme şekline, hayat biçimin ve genel sağlık durumuna bağlıdır.

Nikele maruziyetin en ciddi zararlı sağlık etkileri kronik bronşit, akciğer fonksiyonlardaki gerileme, akciğer ve nazal sinüs kanserleridir. Nikelin insanlar üzerinde en yaygın şekilde görülen zararlı etkisi de neden olduğu alerjik reaksiyonlardır. Erkeklere kıyasla daha fazla nikel duyarlı olan kadınların kullandığı nikel içerikli takılar deride kaşıntı ve egzamaya neden olur. Nikel toz veya buharının solunması, solunum yollarında ciddi hasarlara neden olmaktadır (34).

Sağlık ve İnsan Hizmetleri Departmanı verilerinde de olduğu gibi Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) da metalik nikel ve nikel bileşiklerini kanserojen olarak kabul etmişlerdir. IARC nikel bileşiklerini, insanlarda kansere yol açtığına dair yeterli kanıt bulunan reaktifler grubuna (grup 1) dahil etmişlerdir. Metalik nikel ise insanlarda kansere yol açma olasılığı bulunan reaktifler grubunda (grup 2B) yer almaktadır (34).

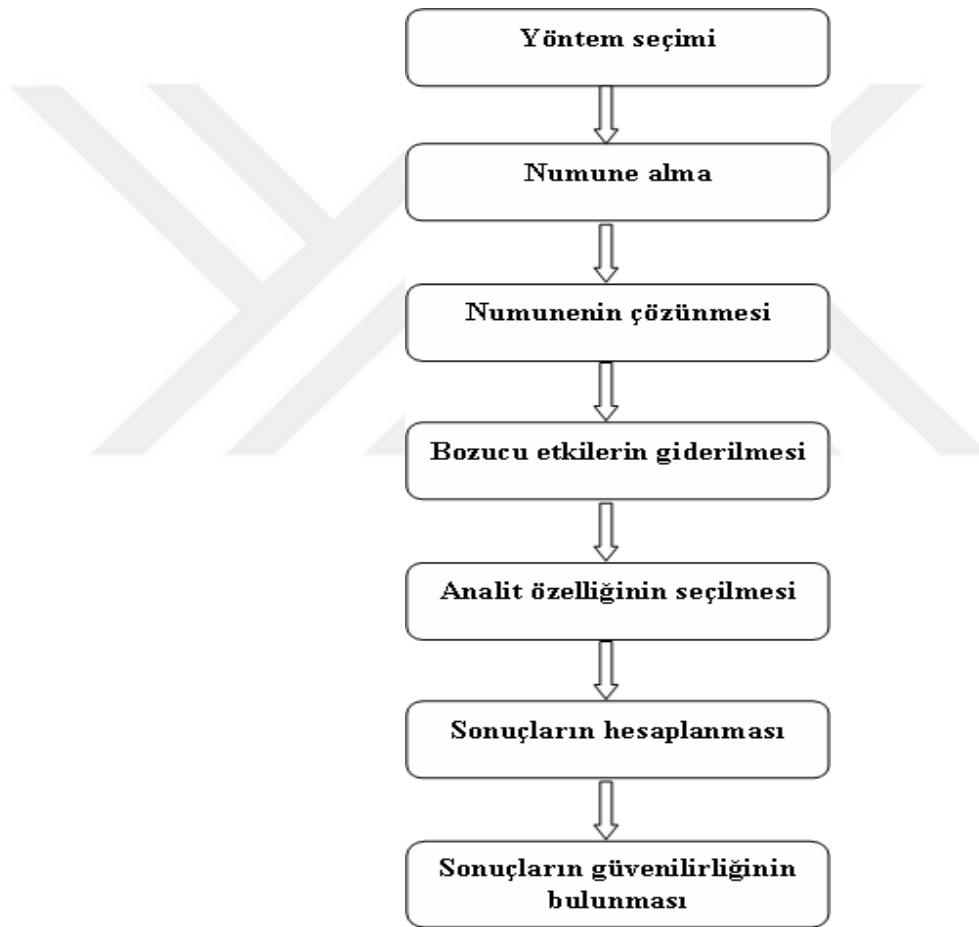
Eser elementlerin çok düşük miktarları bile hayati rol oynarken fazla alınması durumunda toksik ve karsinojenik etki gösterdiği bilinen bir gerçektir. Bu nedenle, eser element analizleri farklı ortam ve materyallerden daha doğru ve duyarlı analitik yöntemlerle tayin edilebilmelidir.

2.3. Eser Elementler için Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemlerinin Gerekliliği

Eser element düzeylerinin belirlenmesi için yeni ve güvenilir metotlar geliştirmek analitik kimyanın önemli çalışma alanlarından birisidir. Özellikle gelişen teknoloji, endüstrileşme ve kentleşme sonucu eser element maruziyetine bağlı hastalıkların

miktarındaki artış endişe vericidir. Ayrıca vücutta bulunan esansiyel eser elementlerin çeşitli nedenlerle derişimlerdeki azalma, insan sağlığı için eser element eksikliğine bağlı ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenlerle eser element maruziyeti, depolanma mekanizmaları ve eser element-hastalık ilişkisinin aydınlatılması gerekliliği (3) günümüzde eser element analizlerini oldukça önemli hale getirmiştir.

Basamaklar şeklinde özetlenen tipik bir nicel analiz diyagramının (Şekil 2.2) her basamağı önem arz etmekle beraber bozucu etkilerin giderilmesi, bir analizde en önemli ve sorunlu adımdır.



Şekil 2.2. Nicel analiz diyagramı (35)

Bir kimyasal analizde, numune matrisinde bulunan bir tür, analitin verdiği sinyalden ayırt edilemeyen bir sinyal ürettiğinde veya analitin sinyalini şiddetlendirdiğinde, bir bozucu etki ortaya çıkar. Bu durum yeterli duyarlılık ve doğrulukta bir analiz gerçekleştirilmenin önünde bir engel oluşturmakla beraber bozucu

etkilerin söz konusu olmadığı spesifik analitik sinyallerin sayısı yok denecek kadar azdır. Bundan dolayı, pek çok analitik metotta bozucu etkileri gidermek için, bir veya daha fazla ön işlem gerekmektedir (35). Zenginleştirme prosedürlerini de içine alan bu adım başarılı bir kantitatif analiz için gerekli ve önemlidir.

Bilindiği üzere, Alevli Atomik Absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) (36), Elektrotermal/Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS/GFAAS) (37), İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) (38) İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) (39, 40), ve elektroanalitik yöntemler (41) ağır metallerin analizinde yaygın şekilde kullanılan analitik tekniklerdir.

Ancak özellikle ölçülecek element konsantrasyonunun bulunduğu ortam içinde, bu cihazların tayin sınırlarından daha düşük derişimlerde bulunması ve ortam bileşenlerinden kaynaklı girişimler nedeniyle yukarıda bahsedilen analitik tekniklerle direk tayin her zaman mümkün olmamaktadır. Böyle durumlarda, eser elementler, analit içinde bulunduğu ortamdan ayırma işlemleri ile izole edilerek, bilinen daha uygun bir ortam içerisine alınır. Sonrasında zenginleştirme yöntemleri ile analit derişimi artırılarak uygun bir analitik teknikle analiz edilebilecek hale getirilir (42).

2.4. Zenginleştirme Yöntemleri

Analitik amaçlı zenginleştirme diğer bir tanımla önderişirme 1980 li yılların başından bu güne kadar analitik kimya literatürleri içinde önemli yere sahip araştırma alanlarından biridir. Bilindiği gibi analitik kimyada bilimsel çalışmaların temel amaçları;

- Tayin sınırlarını küçültmek,
- Yeni seçici analitik ayıraçlar hazırlamak,
- Cihaz ve enstrümentasyonda cihazların tayin sınırlarını azaltacak örnekleme çeşitleri veya yepyeni yöntemler ortaya koymaktır.

Tayin sınırlarını küçültmek için ilk başvurulan temel çalışma şekli zenginleştirmedir. Zenginleştirme yöntemleri, daha ileri teknoloji üretimi bir cihaz

olmadan mevcut cihazlar yardımı ile cihazın alt tayin sınırlarının altındaki bir derişimdeki analitin tayin edilmesine olanak sağlar. Dolayısıyla zenginleştirme işlemi ile daha basit ve cihaza uygun bir matriks ve analit derişimi sağlanarak daha doğru ve tekrarlanabilir tayinler yapılabilmektedir.

Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerine örnek olarak sıvı-sıvı ekstraksiyon (43,44), bulutlanma noktası ekstraksiyon (45), birlikte çöktürme (46) ve katı faz ekstraksiyon (47,48) verilebilir.

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemler aşağıdaki başlıklar çerçevesinde değerlendirilmiştir.

2.4.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi

Yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemlerinden biri olan sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde, sulu fazda bulunan metaller şelatlarına çevrilerek organik faza alınır. Şelatlayıcı ajan olarak 8-hidroksikinolin, dietilditiyokarbamat, amonyum pirolidin ditiyokarbamat gibi ligandlar yaygın şekilde kullanılır (49). Bu yöntemin çok uzun zamandır metallerin ve metalik türlerin ayrılması-zenginleştirilmesinde kullanılması avantaj olarak değerlendirilirken çok miktarda organik çözelti sarfiyatı gerektirmesi ise bir dezavantaj olarak kabul edilir (50).

2.4.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yöntemi

Misel oluşturmak üzere yüzey aktif maddelerin kullanıldığı bir zenginleştirme yöntemidir. Metal iyonlarını içeren çözeltiliye yüzey aktif maddelerin ilave edilmesi ve gerçekleştirilen sıcaklık-derişim kontrolü ile iki ayrı faz oluşur. Bu fazlardan küçük hacimli olanı yüzey aktif maddece zengindir ve analit metal iyonlarını içerir. Büyük hacimli olan diğer faz ise seyreltik sulu çözeltiden oluşur (51). Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine benzeyen bu zenginleştirme işleminde kullanılan yüzey aktif maddelerin sıvı-sıvı ekstraksiyonda kullanılan organik çözücülerin aksine uçucu ve toksik etkilerinin olmaması yöntemin avantajı olarak değerlendirilebilir.

2.4.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Bilinen belki de en eski zenginleştirme yöntemi birlikte çöktürmedir. Bu yöntemde zenginleştirme, oluşturulan çökelek üzerinde analitin toplanması ile gerçekleştirilir. Zenginleştirilecek türlerin çökelek üzerinde toplanması karışık kristal oluşumu, hapsedme ve yüzey adsorpsiyonu mekanizmalarıyla gerçekleştirilir. Bu yöntem, basit ve kolay uygulanmasının yanında aynı zamanda birden fazla türün zenginleştirilmesine olanak sağlaması bakımından avantajlıdır. Ancak, fazla miktarda kullanılan reaktiflerden kaynaklı kirlilikler yöntemin dezavantajıdır (49).

2.4.4. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

İlk deneysel uygulamaları elli yıl öncesine dayanan katı faz ekstraksiyon yöntemi, 1970 lerin ortalarına kadar sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine alternatif olarak kullanılmıştır. Son onbeş yılda ise çok daha yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında yer almaktadır. Prensipte sıvı –sıvı ekstraksiyon yöntemine benzemekle beraber burada kullanılan fazlardan biri sıvı diğeri ise katıdır. Bu yöntemde analit iyonlarının, katı faz adsorban materyali üzerine tutunarak saflaştırılması ve zenginleştirilmesi sağlanır. Adsorban materyali bir kolon veya disk içeren kartuşlarda yer alabilir. Örnek çözelti katı faz adsorban materyali üzerinden geçirildikten sonra uygun bir çözücü kullanılarak geri alınır (52) .

Klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde eser elementlerin zenginleştirilmesi genellikle zaman alıcıdır ve büyük emek ister. Bunun yanında başarılı bir zenginleştirme işlemi için sıcaklık pH ve iyonik şiddet gibi ekstraksiyon koşullarının sıkı kontrolü söz konusudur. Hâlbuki katı faz ekstraksiyon yönteminde çözücü tüketimi ve maruziyeti azalmakta ekstraksiyon süresi kısalmakta ve yüksek geri kazanımlar elde edilmektedir. Bunun yanında yöntem, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), sıvı kromatografisi (LC) gibi analitik teknikler ile on line olarak kullanılabilir. Ayrıca yöntem, çeşitli örneklerde bulunan eser metallerin katı faz adsorban yüzeyinde kararlı kimyasal formlarla ve hedefe uygun şekilde adsorplanabilmesine olanak sağlar.

Katı faz ekstraksiyon yönteminin diğer yöntemlere kıyasla daha çok tercih edilmesinin diğer bir nedeni de adsorban materyali olarak farklı özellikte adsorbanların kullanılabilmesidir (42).

Literatür incelendiğinde, XAD reçineleri (53), aktif karbon (54), silika jel (55), iyon değiştirici reçineler (56) ve şelatlayıcı reçineler (57) gibi farklı özellikte ve çeşitte katı faz ekstraksiyon materyallerine rastlamak mümkündür.

Yılmaz ve arkadaşları 1-(2 tiyazol azo)- 2- naftol ile immobilize ettikleri Amberlit XAD-1180 reçinelerini kullanarak Cd (II), Co (II), Cu (II), Mn (II), Ni (II), ve Pb (II) iyonlarının zenginleştirilmesini sağlamışlardır. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile gerçekleştirilen ölçümler sonucu pH, örnek ve elüent akış hızları, reçine miktarı gibi deneysel parameterelerin geri kazanım üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen geri kazımlar % 95 in üzerinde olup, geliştirilen yöntem sertifikalı standart referans maddelere ve gerçek örneklerle uygulanmıştır (58).

2006 yılında Gil ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmayla, içme suyunda bulunan kromun aktif karbon dolgulu kolonlar kullanarak akış enjeksiyonlu-elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisiyle tayinini gerçekleştirmişlerdir. Zenginleştirme faktörünün 35 olarak tespit edildiği çalışmada geliştirilen yöntem gerçek su örneklerine başarıyla uygulanmıştır (54).

Özçelik ve arkadaşları Cu (II), Ni (II), Cd (II) ve Zn (II) iyonlarının eş zamanlı zenginleştirilmesinde katı faz adsorban materyali olarak N-(2 aminoetil)-salisilaldimin bağlanmış silika jel kullanmışlardır. Oluşturulan bu yeni adsorban materyalinin yapısı FTIR ve element analizi ile aydınlatılmıştır. pH, akış hızı, elüent türü gibi deneysel koşullar optimize edilerek geliştirilen yöntem, çeşitli su örneklerine uygulanmıştır (59).

Son yıllarda zenginleştirme performanslarını arttırmak amacıyla geleneksel olarak kullanılan katı faz adsorban materyallerine alternatif olabileceği düşünülen yeni materyaller üzerinde durulmaktadır. Karbon nanotüpler bunlar içinde en dikkat çekici olanıdır. Çünkü karbon nanotüpler kuvvetli fiziksel adsorpsiyon yeteneğine sahiptir. Bu

adsorpsiyon karbon nanotüpün iç boşluklarında-oyuklarında, dış yüzeyinde veya karbon nanotüpün katmanları arasındaki interstisyel (çatlak) boşluklarda meydana gelir. Ayrıca karbon nanotüp yüzeyleri çeşitli kovalent ve kovalent olmayan yöntemlerle modifiye edilebilir. Bu da farklı moleküllerin yapıya bağlanmasını olası hale getirir. Bu özellikleriyle karbon nanotüpler metalik türler, organik ve organometalik bileşikler gibi farklı türlerin katı faz ekstraksiyonu ile analizini mümkün kılar (60, 42). Karbon nanotüplerin bu kullanımı geleceğin adsorban materyali olarak kullanılabilmesi için umut vaat etmektedir.

2.5. Nanoteknoloji ve Karbon Nanotüpler

Maddeyi atomik ve moleküler boyutta inceleyen ve geleceğin teknolojisi olarak tanımlanan Nanoteknoloji terimi ilk defa 1974 yılında Taniguchi tarafından 1 µm den daha düşük materyaller için kullanılmıştır. Ancak bunun öncesinde nanoteknoloji fikir olarak, Nobel ödüllü Feynman'ın 1959 da 'Aşağıda daha çok yer var' adlı konuşmasında ortaya çıkmıştır. Bu konuşmasında Feynman, nano yapıların ölçülebileceğinden ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılacak yeni cihazların varlığından bahsetmiştir. Nanoteknolojinin gelişmesinde "Yaratma Motorları" ve "Nanosistem" kitaplarıyla öncülük yapan diğer bir isimde Drexler dir. Günümüzün en ileri teknolojisi olarak tanımlanan nanoteknolojinin, aynı zamanda geleceğinde teknolojisi olacağı düşünülmektedir (61).

Amerika Birleşik Devletleri, gelecek on yıl içerisinde nanoteknoloji ürün ve hizmetlerini kapsayan 1 trilyon dolar hacminde küresel pazar oluşacağını tahmin etmektedir. Gelişen nanoteknoloji alanlarında akademik programlar oluşturularak kuramsal alt yapının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. 40 tanesi ABD'de olmak üzere nanoteknoloji alanında yaklaşık 140 üniversite programı bulunmaktadır. Avrupa Birliği'nin yürütmüş olduğu çerçeve programlarında da nanoteknoloji alanında yapılan araştırmalara çok büyük destek verildiği görülmektedir (62).

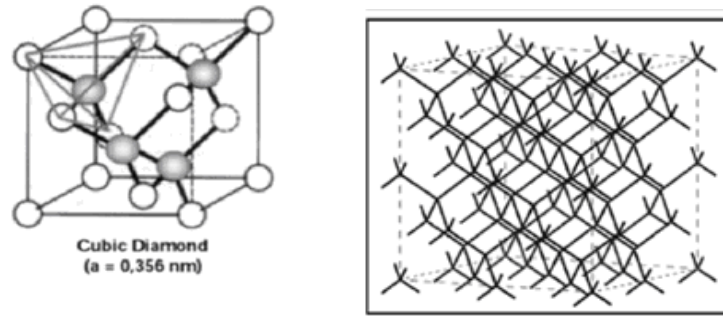
İnsanlığı derinden etkileyen, yeni bir sanayi ve bilgi devrimi olarak değerlendirilen nanoteknoloji ülkemizde de stratejik öneme sahip alanlardan biri olarak kabul edilmektedir. TÜBİTAK tarafından hazırlanan Vizyon 2023 Programında

öncelikli alanlardan biri olarak kabul edilen ve birçok farklı disiplin tarafından araştırılan - kullanılan nanoteknolojiyle ilgili günümüzde çok sayıda kuramsal ve uygulamalı çalışmalar yapılmaktadır (63-70).

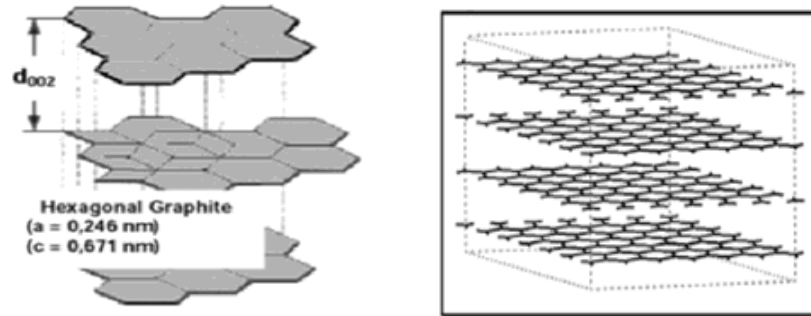
Özellikleri ve uygulamaları bakımından çok geniş bir spektrumda değerlendirilen karbon nanoyapılar, 21. yüzyılın en önemli buluşu olarak gösterilmektedir (71). Karbon nanoyapılar içerisinde önemli tematik alanlardan biride karbon nanotüplerdir.

2.5.1. Karbon Nanotüplerin Tarihsel Gelişimi

Karbonun en çok bilinen yapıları sp^3 hibrit yapısıyla elmas (Şekil 2.3) ve sp^2 hibrit yapısıyla grafit (Şekil 2.4) olarak kabul edilirken, 1985 yılında Kroto ve arkadaşlarının (72) fullereni keşfetmesiyle bu algı değişti. Fiziksel özellikleriyle diğer karbon yapıları göre önemli farklılıklar gösteren (Çizelge 2.1), 60 karbon atomundan oluşan ve futbol topuna benzeyen bu küresel molekülün bilim insanlarını daha fazla araştırmaya ittiğini ve bu araştırmaların da yeni buluşları getirdiğini söylemek yanlış olmaz.



Şekil 2.3. Kübik elmas yapısı (71, 73)

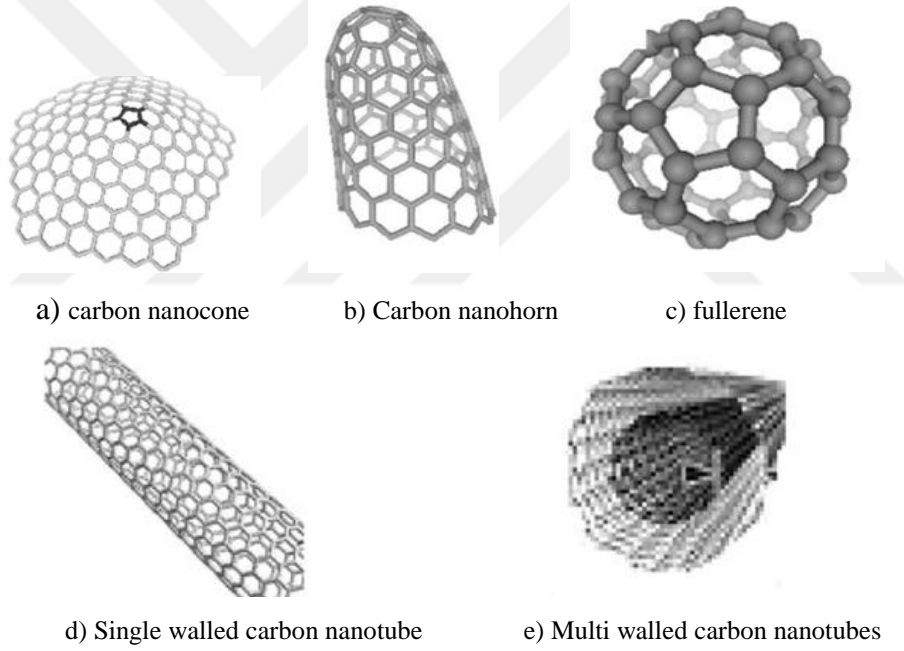


Şekil 2.4. Hegzagonal grafit yapısı (71, 73)

Çizelge 2.1. Karbon izomerlerine ait bazı fiziksel özellikler (73)

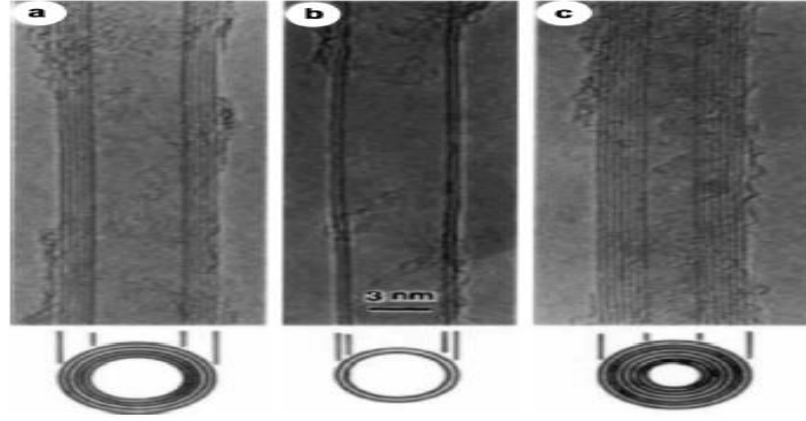
Kristal Form	Elmas	Grafit	Fulleren&Nanotüp
Hibrit şekli	sp^3	sp^2	$sp^{2+\epsilon}$
Koordinasyon sayısı	4	3	3
Boyut (D)	3	2	0 ve 1
Bağ uzunluğu (Å)	1,54	1,40	1,33-1,40
Bağ enerjisi (ev/mol)	15	25	>25

Genel olarak karbon nano yapılar olarak adlandırabileceğimiz ve karbon ailesinin yeni üyeleri olarak kabul edilen bu yapılar, dikkat çekici özellikleriyle carbon nanocones (a), carbon nanohorns (b), fulleren (c), Single walled carbon nanotube (d), Multi walled carbon nanotubes (e) (74) olarak sıralanabilir (Şekil 2.5).



Şekil 2. 5. Bazı karbon nano yapılarının şematik gösterimi (74)

Fulleren ailesine katılan bu üyeler arasında en önemlisi 1991 yılında Iijima'nın (75) ark boşalım sentezi sırasında yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ile karakterize ettiği ve 'helical microtubules' olarak adlandırdığı karbon nanotüpler (CNT) idi (Şekil 2. 6).



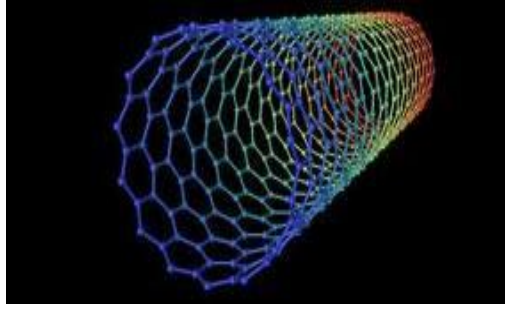
Şekil.2.6. Iijima tarafından yayımlanan karbon nanotüplere ait ilk TEM görüntüleri (75)

Japon NEC firması araştırmacılarından Sumio Iijima'nın, ark buharlaştırma tekniği sırasında oluşan karbon kurumu üzerinde çalışırken keşfettiği çok duvarlı karbon nanotüplerle (MWCNT) ilgili buluşu 1991 yılında Nature dergisinde yayımladı. Bundan iki yıl sonra ise tek duvarlı karbon nanotüpleri (SWCNT) gözlemledi (76) ve yine aynı dergide yayımladı. Karbon nanotüplere ait bu sınıflandırma, yapının içerdiği grafit tabaka sayısına göre yapılmaktadır. Karbon nanotüplerin boyu birkaç yüz nanometreden birkaç mikrona kadar farklı ebatlarda değişebilmektedir. SWCNT çapı 1-10 nm arasında olabilirken, MWCNT çapı SWCNT 'e göre daha geniş olup, sayısal değeri 5 nanometreden birkaç yüz nanometre arasında değişiklik gösterebilmektedir (74).

2.5.2. Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması

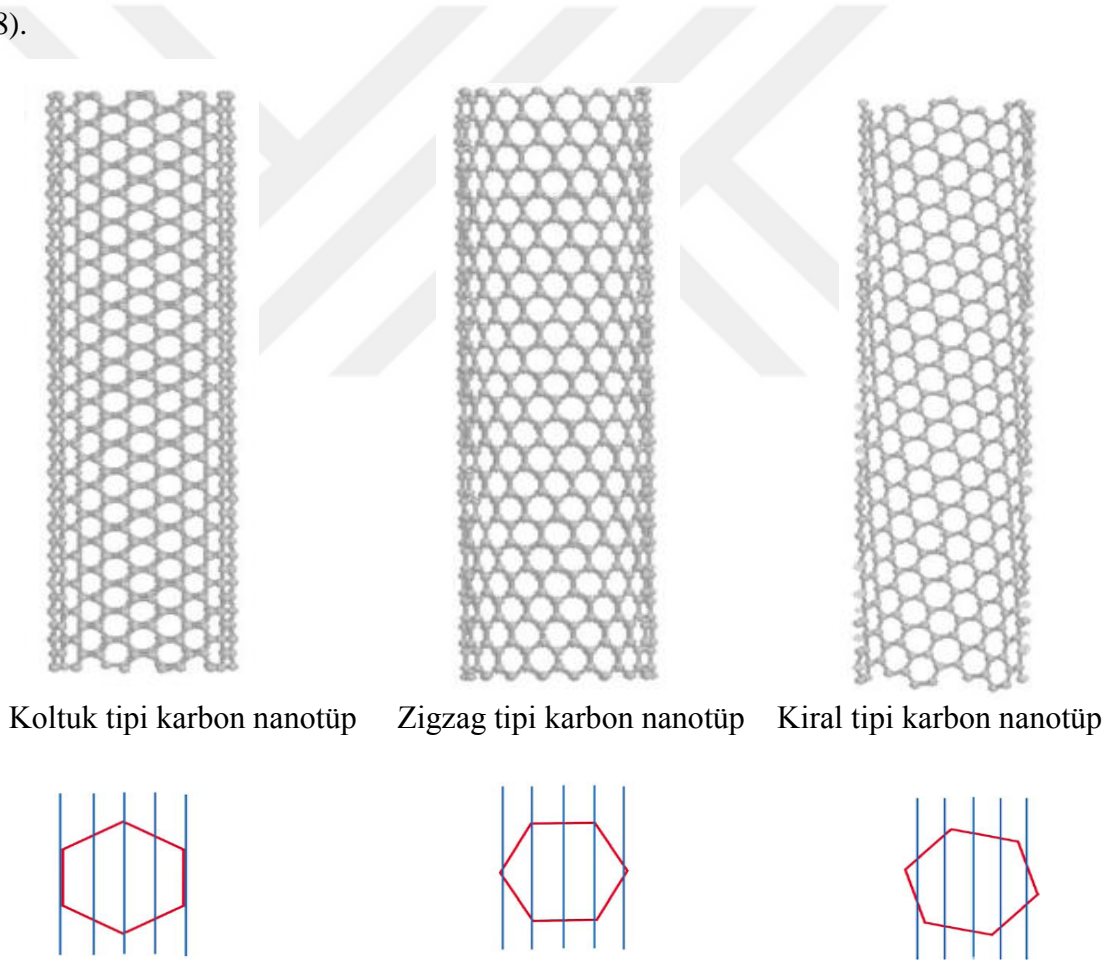
2.5.2.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (SWCNT)

Bir karbon allotropu olan fulleren ailesinin yeni üyesi olarak kabul edilen CNT yapısı, hekzagonal kafes dizilimindedir (77). CNT, grafitin bal peteğini andıran sp^2 dizilimindeki atom düzleminin bir silindir üzerine hiç bir kusur oluşturmadan kesiksiz olarak sarılmış bir şekli olarak düşünülebilir (78). Bu sarılım tek bir silindirik yapıdan oluşuyorsa tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) olarak adlandırılır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Tek duvarlı karbon nanotüp

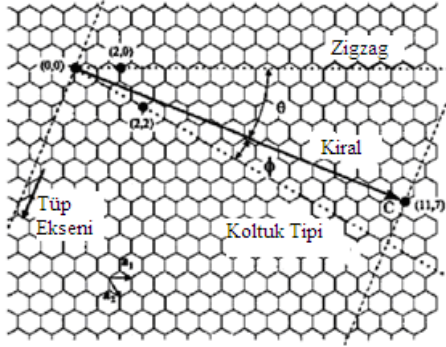
Tek bir grafen levhanın kendi etrafında döndürülmesiyle oluşan tek duvarlı karbon nanotüpler (79) üç farklı yönelimle Koltuk, zigzag ve kiral tipte olabilirler (Şekil 2.8).



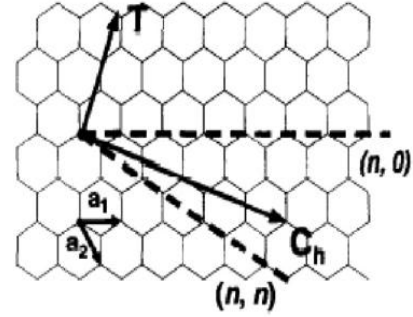
Şekil 2. 8. Koltuk, zigzag ve kiral yapıdaki CNT lerin şematik gösterimi (80)

Zigzag $(n,0)$ formunda alan tek duvarlı karbon nanotüpler, $n/3$ değeri eğer bir tamsayıysa metal, değilse yarıiletken olarak davranırlar. Benzer şekilde kiral (n,m)

yapıdaki tek duvarlı karbon nanotüpler $(2n+m)/3$ değeri eğer bir tamsayıysa metalik özellik gösterirler. Kiral açı 30° olduğunda ise oluşan yapı koltuk tipidir.



Şekil 2.9. Zigzag, kiral ve koltuk tipi yönelimlerin şematik gösterimi (61)



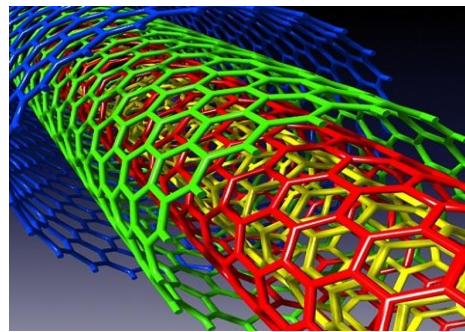
Şekil 2.10. Zigzag, kiral ve koltuk tipi yönelimlerin vektörel gösterimi (71)

Çizelge 2.2. Tek duvarlı karbon nanotüplerin sınıflandırılması (71)

Tür-tip	Kiral Açığı (θ)	Kiral Vektör	Yapı
Koltuk	30°	(n,n)	Cis-
Zigzag	0°	(n,0)	Trans-
Kiral	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	(n,m)	Cis- & Trans- karışımı

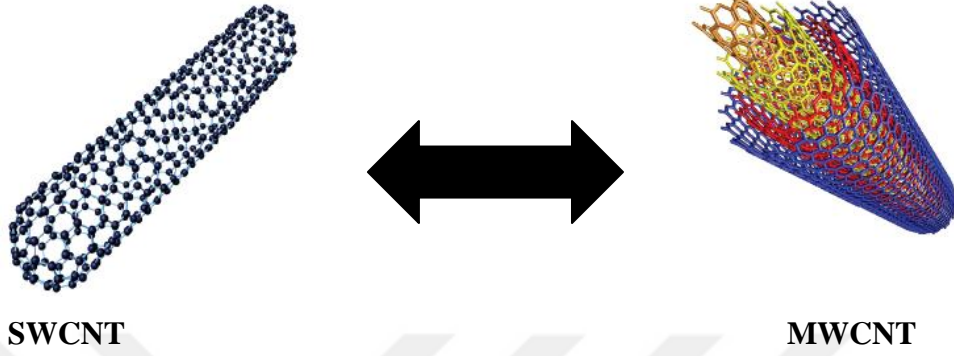
2.5.2.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT)

Birden çok grafen levhanın eş merkezli olacak şekilde iç içe geçmesiyle oluşan yapı ise çok duvarlı karbon nanotüp olarak adlandırılır (MWCNT). Çok duvarlı karbon nanotüplerin karbon duvarları arasındaki mesafe yaklaşık 0,34 nm olarak bildirilmiştir (81). Özellikler bakımından karşılaştırıldığında tek duvarlı karbon nanotüpler için söylenen özellikler çok duvarlı karbon nanotüpler için de geçerlidir.

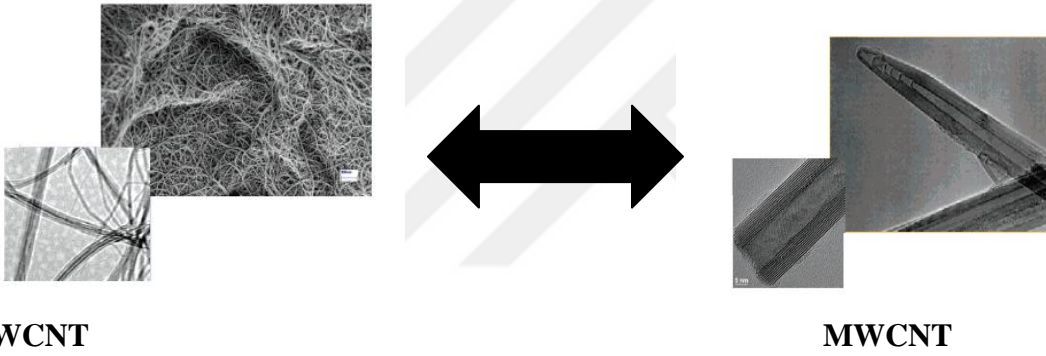


Şekil 2.11. Çok duvarlı karbon nanotüp

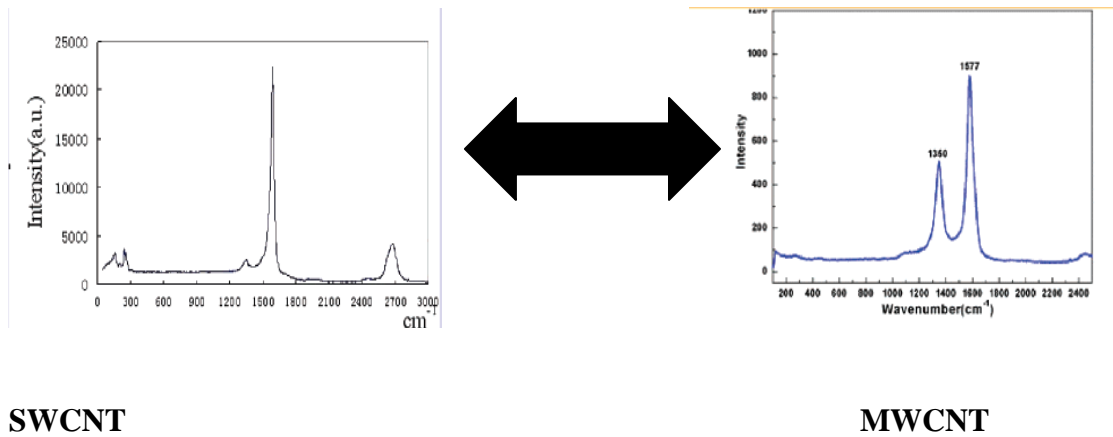
Çok duvarlı karbon nanotüplerin ve tek duvarlı karbon nanotüplerin yapısal karşılaştırılması Şekil 2.12’de, elektronik mikroskop görüntülerinin karşılaştırılması Şekil 2.13’de ve Raman spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 2.14’de gösterildiği gibidir (82).



Şekil 2. 12. SWCNT ve MWCNT’ lerin yapısal olarak karşılaştırılması (82)



Şekil 2.13. SWCNT ve MWCNT’ lerin elektronik mikroskop görüntülerinin karşılaştırılması (82)



Şekil 2. 14. SWCNT ve MWCNT’ lerin Raman spektrumlarının karşılaştırılması (82)

Genel olarak boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girmekte, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin hale gelmektedir. Daha da önemlisi, malzemeyi oluşturan atom sayıları 100'ler düzeyine inince, atomsal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etkin rol oynamaya başlamaktadır. Nanoölçeklerdeki bir yapıya yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nanoyapının türüne ve geometrisine bağlı olarak belirginleşmektedir. Örneğin, nanoyapının iletkenliği, o yapıya tek bir atom eklense bile değişebilmektedir. Benzer şekilde, nanoölçeklerde atomlararası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte; mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir (78).

Örneğin, yarı iletken özellikte olduğu bilinen Silisyumdan yapılmış bir telin çapı nanometreye yaklaşırken tel iletken karakter kazanabilmektedir. Öte yandan kurşun kaleminden tanıdığımız, 2 boyutlu düzlemsel grafit tabakları karbon atomunun yumuşak ve iletken bir yapısı olarak karşımıza çıkarken, bir boyutlu yapısıyla karbon nanotüpler çelikten bile dayanıklı olabilmektedir (78). Bu nedenle karbon nanotüplerin özelliklerinin incelenmesi son derece ilgi çekicidir. Zaten birçok farklı disiplin tarafından kullanılmasında ve araştırılmasındaki en büyük sebep de sahip olduğu farklı ve ilgi çekici özellikleridir.

2.5.3. Karbon Nanotüplerin Yapısal Özellikleri ve Kimyasal Davranışları

Karbon nanotüplerin sahip olduğu özellikler ve kimyasal davranışları incelenirken tek duvarlı veya çok duvarlı ayrımı gözetmeksizin bir değerlendirme yapılacaktır. Çünkü sergilenen davranışları kesin bir çizgiyle birbirinden ayırmak son derece güçtür. Literatür incelendiğinde de tek duvarlı karbon nanotüp özelliklerinin çok duvarlı karbon nanotüpler için de geçerli olduğu vurgusu dikkat çekmektedir (82).

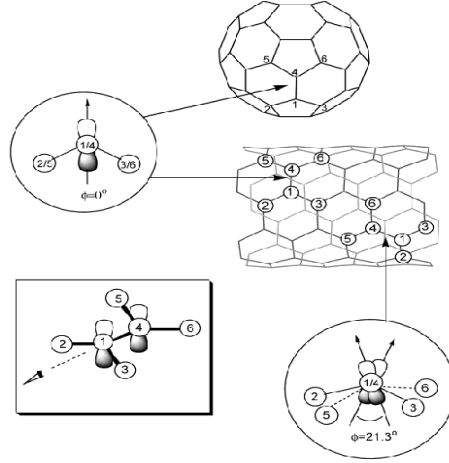
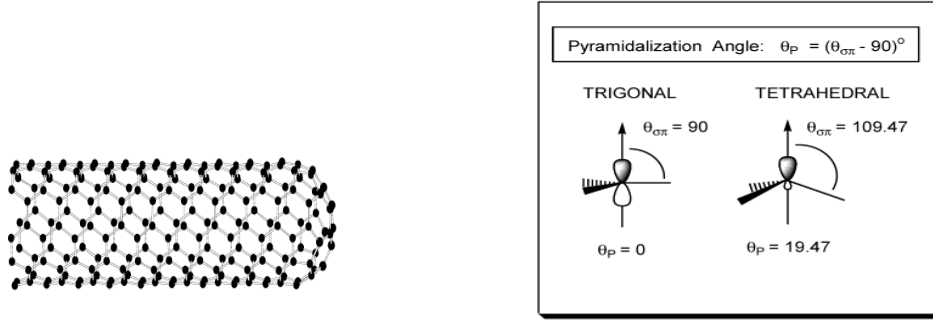
Karbon nanotüplere ait en belirgin özellikler şöyle özetlenebilir;

- Yapıları itibarıyla karbon nanotüpler apolar bağlara ve yüksek en/boy oranına (uzunluk/çap) sahiptir. Bu nedenle suda çözünmezler. Karbon

nanotüplerin suda çözünemiyor olması saflaştırma ve karakterize etme işlemlerini de zora soktuğu için bu yapıların surfaktan gibi kimyasal düzenleyiciler (modifier) eklenerek disperse olması mümkün hale gelmektedir.

- Diğer organik moleküller gibi karbon nanotüpler de kovalent bağlanmalarla modifiye hale (fonksiyonel hale getirme-işlevselleştirme) getirilebilir. Genel olarak karbon nanotüpler herhangi bir işlem uygulamadan reaktiflik göstermezler. Ancak özellikle kuvvetli kimyasal etkileşimlerle yapıya hidroksil ve karboksil grupları bağlanarak fonksiyonel hale getirilebilir.
- Sahip oldukları büyük yüzey alanı/hacim oranları ve güçlü van der Waals etkileşimleri nedeniyle karbon nanotüpler, gaz filtrasyonu, sensör, enerji depolama ve katı faz ekstraksiyonda kullanılacak güçlü malzeme adayları haline gelmektedir.
- CNT ler inert atmosferde 1200 °C ye kadar yüksek termal kararlılık gösterirler. Bu özellikleriyle gaz kromatografisinde durgun faz olarak kullanılabilirler.

Kimyasal açıdan bakıldığında CNT 'ler uç ve gövde olmak üzere iki kısımdan oluşur (83). Uçlar, beş-halkalı yapılarla ve yüksek eğrisel geometrisi ile fullerenlere daha çok benzerler ve daha yüksek reaktiflik gösterirler. Gövde duvarları ise daha inerttir. Yalın hali ile ideal SWCNT'ler, düz grafenden, eğrilikleri sebebi ile daha reaktif olmakla beraber inerttir (83). Nanotüplerin kimyasal reaktifliğini π - orbitallerinin yönelimi ve kimyasal bağların geometrik piramitleşmesi gibi iki faktör tarafından belirlenir. SWCNT'lerdeki kimyasal bağların, tüp eksenine ne paralel ne de dik olmadığından dolayı π - orbitalleri düzgün yönlenebilir. π - orbitallerinde gözlenen bu olay reaktifliği belirleyen temel etmen olmakla beraber bağ piramitleşmesinin de katkısı göz ardı edilemez. Ancak tek başına piramitleşme kuramı CNT'lerin kimyasal davranışını açıklamakta yeterli değildir. CNT yapısında görülen piramitleşme sonucu oluşan bağ açıları ve π - orbitallerinin yönelimi Şekil 2.15' de gösterildiği gibidir (84, 85).



Şekil 2. 15. Piramitleşme sonucu bağ açıları ve π - orbitallerinin yönelimi (83)

2.5.4. Karbon Nanotüplerin İşlevselleştirilmesi (Modifikasyon)

Karbon nanotüplerin çoğu çözücüde çözünemiyor olması bu yeni nesil materyallerin uygulama alanlarını kısıtlayan önemli dezavantajlarından biridir. Herhangi bir işlem görmemiş haliyle kimyasal olarak inert olan CNT lerin, sensör, gaz depolama, dayanıklı fiber üretimi gibi birçok uygulamada başarılı olabilmesi için kimyasal modifikasyonu söz konusudur. Böylece amaca uygun manipulasyonları gerçekleştirmek mümkün olur (84). Niyogi ve arkadaşlarının (83) belirttiği gibi kimya çözeltide yürür. Tasis (86) ve Niyogi (83) modifikasyondan sonra karbon nanotüplerin çözünürlüğünde artış gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Aynı zamanda fonksiyonel hale getirilen karbon nanotüplerin biyo-uygunlukları gelişir (87). Banerjee ve arkadaşlarının bildirdiği gibi dispers olma yetenekleri artar, saflaştırma ve karakterizasyon işlemleri

mümkün hale gelir (84). Böylece birçok farklı alanda çeşitli CNT uygulamalarının yapılmasında, kimyasal inertliğin neden olduğu engeller aşılmış olur.

İşlevsellendirme (modifikasyon) kovalent ve kovalent olmayan olmak üzere iki farklı yolla gerçekleştirilebilir. Kovalent olmayan modifiye etme işleminde CNT ün elektronik yapısının hasara uğramaması ana üstünlüklerinden biridir. Kovalent olmayan modifiye işlemine örnek olarak polimerlerin CNT yan duvarlarına sarılarak suda çözünür hale getirilmesi verilebilir. Diğer bir kovalent olmayan bağlanma şekli de CNT yüzeyinde ve bağlanan grup arasında var olan elektrostatik çekim ve meydana gelen π - π etkileşimleri sonucu olandır. Bu şekilde gerçekleşen modifiye etme yöntemine örnek olarak DNA ve RNA moleküllerinin CNT yüzeyine bağlanması verilebilir (87).

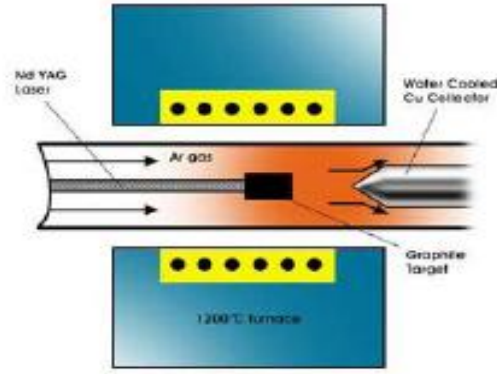
Sun ve arkadaşları (88) CNT lerin kovalent olarak işlevselleştirilmesinin, yan duvarlarında yer alan karbon atomlarının güçlü oksidanlarla muamelesi sonucu oluşan karboksilik asit ve türevi farklı kimyasal gruplar ile başlayacağını bildirmişlerdir. CNT lerin modifiye edilme işleminde foto-oksidasyon (89), oksijen plazma (90) ya da gaz fazı (91) gibi oksidanlar kullanılabilir. Ancak oksidasyon prosedürü olarak nitrik asit ve/veya sülfürik asit ile ultrasonik muamelenin keşfi CNT kimyası için adeta bir dönüm noktası niteliğindedir (77). CNT duvarlarının sistematik ve kontrollü bir şekilde kovalent modifikasyonun gerçekleştirilmesi aynı zamanda birçok CNT uygulaması için öncü materyal eldesi anlamına da gelmektedir ve büyük önem taşımaktadır.

2.5.5. Karbon Nanotüp Sentezleme Yöntemleri

Karbon nanotüp için seçilen sentez yöntemleri, kullanım alanı ve sahip oldukları farklı özellikleri göz önünde bulundurularak çeşitlilik göstermekle beraber, karbon nanotüpler genel olarak lazer aşındırma (Lazer ablation), ark boşalımı (Arc-discharge), ve kimyasal buhar birikimi (Chemical vapor deposition) yöntemleriyle sentezlenmektedirler (92).

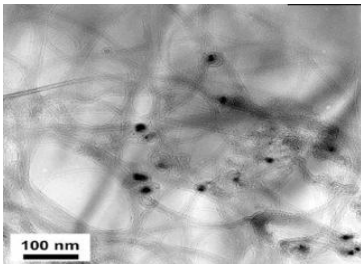
2.5.5.1. Lazer Aşındırma Tekniği

Bu teknikte, bir grafit parçanın hedef olarak kullanılıp, 500 Tor basınç altında yaklaşık 1200 °C sıcaklıkta çalışan bir fırın içinde lazer ünitesiyle bombardımanı ile CNT sentezi yapılmaktadır (Şekil 2.16). İlk olarak 1995 yılında, Rice Üniversitesinde keşfedilen bu teknikle lazerle buharlaştırılan grafitten çıkan karbon kümeleri, helyum veya argon içeren soy gaz ortamında su soğutmalı bakır toplayıcı üzerinde birikirler. Bu birikim içinde karbon nanotüpler olacağı gibi bir miktar da nano parçacığın bulunması söz konusudur.

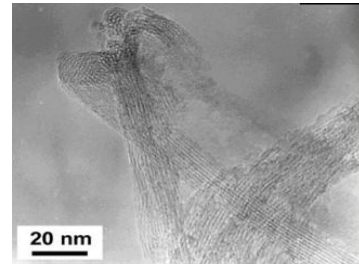


Şekil 2.16. Lazer aşındırma yönteminin şematik gösterimi (92)

Saf grafit hedef ile yapılan bombardıman sonucu elde edilen nanotüpler çok duvarlı olurken, Co, Ni, Fe gibi katalizör içeren hedeflerden elde edilen nanotüpler tek duvarlı yapıda olmaktadır. Lazerle aşındırma yöntemi kullanılarak üretilen karbon nanotüplerin yapı görüntüleri Şekil 2.17. ve Şekil 2.18. 'de verilmiştir. Lazerle aşındırma yöntemi, ark boşaltma yöntemine göre akma dayanımı daha yüksek, daha kaliteli tek duvarlı karbon nanotüpler üretmek için daha elverişli olmasına rağmen maliyeti yüksek ve üretim kapasitesi düşük bir yöntem olduğundan pek tercih edilmemektedir (92).



Şekil 2.17. Lazer aşındırma ile elde edilmiş tek duvarlı CNT'lerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü (92)

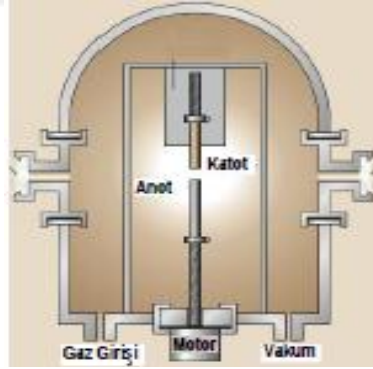


Şekil 2.18. Lazer aşındırma ile elde edilmiş tek duvarlı CNT'lerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) Görüntüsü (92)

2.5.5.2. Ark Boşalım Tekniği

Karbon nanotüp sentezlenmesinde kullanılan en eski yöntemlerden biri olan Ark boşalım tekniğinde, biri anot biri de katot olmak üzere hazırlanmış iki grafit çubuk arasında ark oluşacak bir mesafede uygulanan doğru akım sonucu nanotüp sentezlenmesi sağlanır. İşlemin gerçekleşmesi için bir ark reaktörü içerisinde genellikle helyum gazı ile 600 mbar'dan yüksek bir basınç sağlanır ve 6mm çaplı bir anot ile 9 mm çaplı bir katot arasında 20-40 V arası bir gerilim ve 50-100 A arası bir akım oluşturulur. Stabil arkın oluşma mesafesi 1mm veya daha az olmaktadır. Anoda geçen elektronlar anot ile çarpışarak katot üzerinde bir depozit oluşumuna yol açar. Bu oluşan depozit içinde karbon nanotüpler, nano parçacıklar ve kümelenmiş karbon bulunur. Ayrıca, ark reaktörünün iç çeperi de karbon kümeleriyle kaplanır (Şekil 2.19).

Ark boşaltma yönteminde de lazer yöntemindeki gibi saf grafit hedef ile yapılan bombardıman sonucu elde edilen nanotüpler çok duvarlı olurken, Co, Ni, Fe gibi katalizör içeren hedeflerden elde edilen nanotüpler, tek duvarlı yapıda olmaktadır. Katalizörler anot parçacığının merkezine yerleştirilirler (92).



Şekil 2.19 Ark boşalım yönteminin şematik gösterimi (92)

2.5.5.3. Kimyasal Buhar Birikimi

Karbon gazlarının katalizör yardımıyla kırılarak karbon nanofilamanların üretilmesi yöntemi uzun süredir uygulanan bir yöntem olup katalizörlü kimyasal buhar çökeltme (CCVD) olarak bilinmektedir. Bu yöntem, 90'lı yıllara kadar karbon

nanofilamanlar, katalizörsüz kimyasal buhar çökeltme işlemlerinde kalınlaşma prensibiyle oluşturulan buharda büyütülen karbon fiberler adındaki daha büyük (mikrometrik) karbon fiberlerin üretiminde çekirdek altlığı olarak kullanılmaktaydı. Tek duvarlı ya da çok duvarlı CNT'lerin CCVD metotlarıyla üretilmesi, karbon içeren bir kaynağın küçük metalik parçalar ya da öbekler üzerinde ayrışması prensibine dayanmaktadır. Bu teknikte eğer bir katı altlık kullanımı söz konusuysa işleme heterojen işlem, eğer her şey bir gaz fazı içinde gerçekleşiyorsa işleme homojen işlem denmektedir. Bu tepkimeler için kullanılan metaller genelde Fe, Co ve Ni gibi geçiş metalleridir (92).

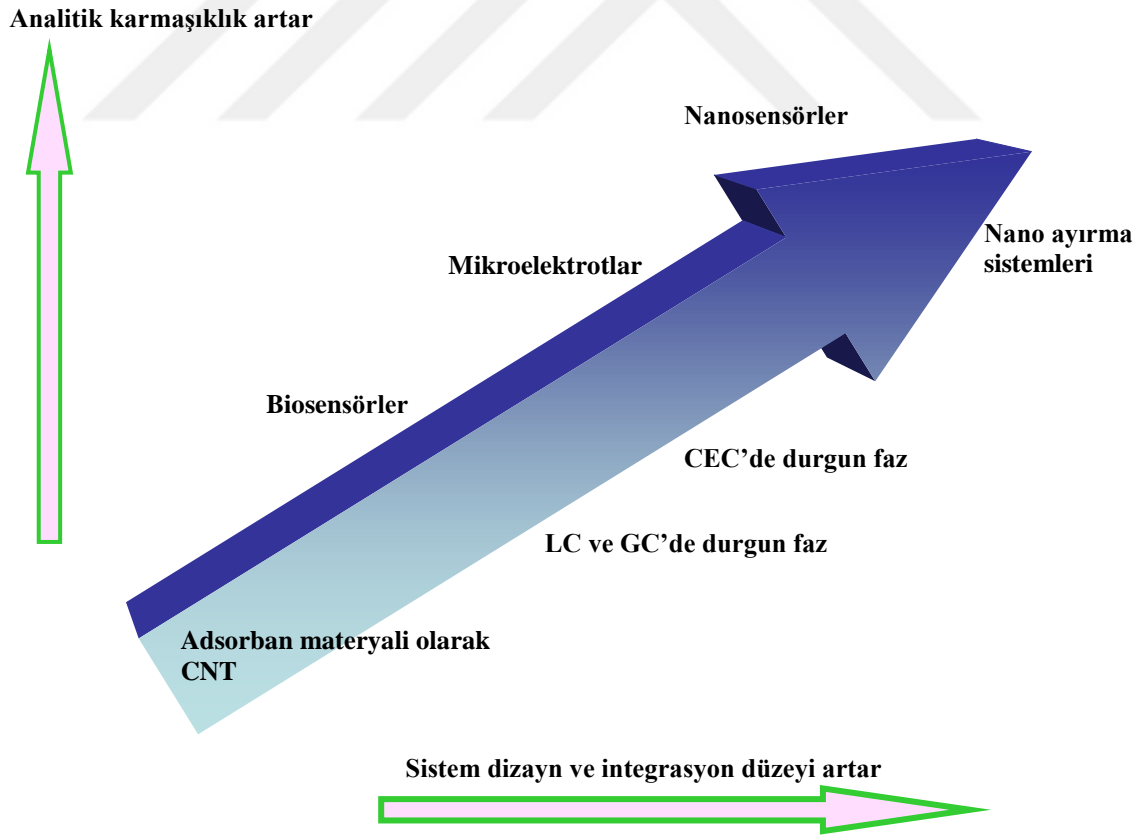
Ark ve lazer teknikleriyle karşılaştırıldıklarında daha düşük sıcaklıklarda uygulanan işlemlerdir, fakat CNT'lerin oluşumu 600°C ila 1000°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklık kullanımından ötürü, CCVD yöntemlerinin çok duvarlı CNT'lerin üretiminde kullanılmak üzere seçilmesi daha iyi olacaktır. Çünkü örnek olarak ark yöntemiyle üretilen ham tek duvarlı nanotüplerin yanında grafitik parçacıklar ve amorf benzeri karbon kalıntıları da bulunmaktadır. Homojen ve heterojen işlemlerin ikisi de hem kullanılan katalizörün doğasına hem de işlem şartlarına göre oldukça yüksek hassasiyet göstermektedirler. CCVD metotlarıyla üretilen CNT'ler ark yöntemiyle üretilenlerden genellikle çok daha uzunlardır (ark yöntemindekiler birkaç mikrometre uzunlukta iken, CCVD yöntemiyle üretilen onlarca hatta yüzlerce mikrometre uzunluklarında olabilirler).

Düşük sıcaklıkta oluşan tepkimenin yapısal değişikliklere izin vermemesinden dolayı CCVD yöntemiyle üretilen çok duvarlı nanotüplerin kalitesinin ark yöntemiyle üretilenlerden daha düşük olduğu söylenmektedir. Bu sorunlar daha sonra inert gaz ya da vakum ortamında yapılan ısı işlemlerle giderilebilirler. Bu tip bir sorunun tek duvarlı nanotüpler için geçerli olup olmadığı ise halen bir soru işaretidir. CCVD ile üretilen tek duvarlı nanotüpler, genellikle ark ve lazer yöntemleriyle üretilenlere göre (yaklaşık 100 nm çaplı) daha küçük çaplı (birkaç on nm) demetler halinde bulunurlar. CCVD yöntemleriyle CNT'lerin daha düşük maliyetlerle seri üretimi mümkün olabilmektedir. Bu durum endüstriyel büyüklükteki uygulamaları için kilit nokta olmaktadır (92).

2.5.6. Karbon Nanotüplerin Analitik Kimyadaki Uygulamaları

Karbon nanotüpler, keşfedildikleri günden itibaren bilim insanları tarafından hep artan bir ilgiyle takip edilmişlerdir. Bu ilginin karbon nanotüp boyutlarından beklenmeyecek kadar büyük etki yaratan özelliklerinden dolayı olduğunu söylemek yanlış olmaz.

Analitik kimya açısından da bakıldığında durum pek farklı değildir. 21. yy materyali olarak tanımlanan CNT ün analitik kimyadaki uygulamaları da son derece dikkat çekicidir. Analitik amaçlı olarak CNT ler, şekilde de gösterildiği gibi sorbent materyali, biyomeleküllerin immobilizasyonu sonucu çeşitli biosensörler, kromatografik yöntemlerde durgun faz, mikroelektrotlar, nanosensör ve nano ayırma sistemleri olarak karşımıza çıkmaktadır (82).



Şekil 2. 20. CNT lerin analitik amaçlar doğrultusunda kullanımı (82)

Literatür incelendiğinde, CNT lerin DNA ve RNA tek sarmallarına elektrostatik çekim ile bağlanabildiğini ve oluşan polinükleotit moleküllerin sadece çözünürlüğü sağlamadığını aynı zamanda gen aktarımına katkı sağladığına dair çalışmalara rastlanmaktadır (93,94).

Bunun yanında karbon nanotüplerin geniş yüzey alanları ve yüksek termal kararlılıkları nedeniyle gaz kromatografisi (GC) de durgun faz olarak kullanıldığı çalışmalar söz konusudur. Speltini ve arkadaşlarının (95) 2010 yılında yaptıkları çalışmada, pristine (saf, ham, işlem görmemiş) ve modifiye CNT lerin gaz kromatografide durgun faz olarak kullanıldığı çalışmada bazı alkan ve aromatik hidrokarbonların ayrılması gerçekleştirilmiştir. Kullanılan farklı özellikte CNT lerin ayırma performansları karşılaştırılmıştır.

Karbon nanotüplerin sıvı kromatografide durgun faz olarak kullanıldığı bir çalışmada Liang (96) ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yayımlanmıştır. Bu çalışmada yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) de durgun faz olarak çok duvarlı karbon nanotüp/silika kombinasyonu kullanılmıştır. Elde edilen bu kompozitle polisiklik aromatik hidrokarbon, aromatik hidrokarbon ve bazı amin bileşiklerinin başarılı bir şekilde ayrılması gerçekleştirilmiştir.

Kapiler elektrokromatografide (CEC) durgun faz olarak karbon nanotüplerin kullanıldığı çalışmalar da literatürde yer almaktadır (97). Modifiye çok duvarlı karbon nanotübün kapiler elektrokromatografide durgun faz olarak seçildiği çalışmada melatonin çeşitli şarap ve bitki ekstraktlarından başarıyla tayin edilmiştir.

Ayrıca karbon nanotüpler, elektrokimyasal tayinlerde kullanılmasıyla bu alanda kendine önemli bir uygulama alanı bulmuştur. Lui ve arkadaşları (2010) hidrokinonun elektrokimyasal davranışını, karbon nanotüp ile modifiye edilmiş cam elektrot kullanarak araştırmışlardır (98).

Karbona dayalı nanomateryal uygulamaları, bu materyallerin kimyasal bileşimi, şekli, büyüklüğü, fonksiyonel gruplar içerebilen yüzey alanlarındaki çeşitlilikleri nedeniyle çok geniş bir alanda değerlendirilmektedir. Sensör üretiminden ticari olarak üretilen karbon nanotüp dolgulu katı faz ekstraksiyon kartuşlarına kadar birçok farklı uygulamasıyla, karbona dayalı nanomateryallerin analitik kimya içerisinde olgun ve bağımsız bir alan haline gelmesi çok da uzak değildir. Bu alanla ilgili, yapılan çalışmaların nitelik ve nicelik bakımından gün geçtikçe ilerlemesi bunun en önemli kanıtıdır. Öte yandan günümüzde, farklı formlarda olabilen bu nanoyapılara ticari olarak ulaşmak, hem yeterince ekonomik değil hem de üretim aşamasında var olan bazı sıkıntılardan dolayı çok kolay değildir. Gelecekte yapılacak deneysel ve kuramsal çalışmalarla bu alandaki eksikliklerin giderilmesi planlanmaktadır. Ayrıca bu materyallerin henüz belirtilmiş çok ciddi toksik etkileri olmamakla beraber uzun vadede insan sağlığını nasıl etkilediği ancak zamanla ve yapılan çalışmalarla ortaya çıkacaktır (25, 99)

2.5.6.1. Katı Faz Ekstraksiyon Adsorban Materyali Olarak Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüplerin analitik kimyadaki uygulamalarını yukarıda bahsedilen örneklere benzer daha birçok araştırmayla desteklemek mümkün olmakla beraber, güçlü Van der Waals ve π - π etkileşimleri (100), sahip oldukları geniş yüzey alanları nedeniyle inorganik ve organik türleri adsorplamada gösterdikleri başarı göz ardı edilemez. Hiç şüphe yok ki CNT lerin gösterdikleri yüksek adsorplama yetenekleri bu materyallerin katı faz ekstraksiyonda kullanılmasını (SPE) kaçınılmaz hale getirmiştir ve bu yönüyle, analitik kimyacılar için de ilgi odağı haline gelmiştir.

Katı faz ekstraksiyon sorbenti olarak karbon nanotüpler üç farklı formda kullanılabilirler. Bunlardan ilki herhangi bir işlem görmemiş ham haliyle (as grown, pristine) olan karbon nanotüplerdir. Bu formda olan karbon nanotüplerin sahip olduğu apolar bağlar nedeniyle çoğu çözücüde ve suda çözünemiyor olması SPE sorbenti olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Özellikle metal iyonları için diğer formlara kıyasla daha düşük adsorplama kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir. Öte yandan

karbon nanotüp yüzeyinde hidroksil, karbonil ve karboksil grupları oluşturan çeşitli oksitleme prosedürleriyle bu materyallerin hem çözünürlüğü hem de metal bağlama yetenekleri artmaktadır. Karbon nanotüplerin SPE materyali olarak kullanıldığı üçüncü form ise çeşitli fonksiyonel grupların karbon atomlarıyla kovalent olarak bağlandığı işlevselleştirilmiş haldir. (101) Bu şekilde istenilen fonksiyonel gruplar CNT yüzeyine çeşitli katılma, hidrojenasyon, ozonizasyon reaksiyonları sonucu bağlanabilirler (84)

Literatürde farklı formda CNT lerin SPE sorbenti olarak, pestisit, ilaç, fitalat esteri ve fenolik bileşiklerin tayininde kullanıldığı çalışmalar söz konusudur. Zhou ve ark. (102) Atrazin ve simazinin, çevre örneklerinden zenginleştirilmesinde çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu SPE kartuşlarını kullanmışlardır. Başka bir çalışmada ise Fera ve ark. (103) zeytinyağı içerisinde çoklu pestisit tayini için iki farklı karbon nanotüp kullanmışlardır. Bunlardan biri çok duvarlı karbon nanotüpken diğeri karboksil grupları içeren tek duvarlı karbon nanotüptür. Wang ve ark. (104) katı faz ekstraksiyon/gaz kromatografisi-kütle spektroskopisini kullanarak domuz etinde benzodiazepin artıklarının tayinini gerçekleştirmişlerdir. Fang ve ark. (105), 10 farklı sulfonamid grup üyesi antibiyotiğin yumurta ve domuz etinde tayinini yine çok duvarlı karbon nanotüplerin kullanıldığı on line katı faz ekstraksiyon ve yüksek basınç sıvı kromatografisi ile gerçekleştirmişlerdir. Cai ve ark. (106) kanserojenik etkileri olduğu bilinen bazı fitalat esterlerinin çevre örneklerinden katı faz ekstraksiyon - yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ile analizinde adsorban materyali olarak çok duvarlı karbon nanotüpleri kullanmışlardır. Liu ve ark. (107) fenolik bileşikleri katı faz mikroekstraksiyon – yüksek basınç sıvı kromatografisi ile analiz etmişlerir. Oksidize çok duvarlı karbon nanotüplerin katı faz adsorban materyali olarak kullanıldığı çalışmada aynı zamanda elde edilen katı faz ticari olarak temin edilen diğer materyallerle karşılaştırılmış, karbon nanotüplerin kullanıldığı adsorban materyalinin çok daha iyi sonuçlar verdiğini göstermişlerdir.

Bunun yanında inorganik türlerin SPE ile analizinde kullanıldığı çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda katı faz ekstraksiyon sorbenti olarak karbon nanotüpler, herhangi bir kimyasal modifikasyon uygulanmadan kullanılabilirdiği gibi çeşitli şekillerde modifiye edilen ve/veya kompleksleyici ajanlar beraber de

kullanılabilmektedir. Örneğin Liang ve arkadaşları (2008) jeolojik ve su örneklerinde altının zenginleştirilmesi amaçlı katı faz sorbenti olarak çok duvarlı karbon nanotüpü sadece nitrik asit muamelesi sonrasında kullanmışlardır. Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu minikolonların kullanıldığı çalışmada pH, örnek akış hızı, girişim yapan iyonların varlığı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir ve zenginleştirme faktörü 75, gözlenebilir sınıra $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntem jeolojik ve su örneklerde eser düzeyde bulunan bakırın tayin edilmesinde kullanılmıştır ve tatmin edici sonuçlar almışlardır (108).

Öte yandan literatürde çeşitli kompleksleyici ajanlarla karbon nanotüplerin beraber kullanıldığı çalışmalar da söz konusudur. Tuzen ve arkadaşları (2008) Cu (II), Cd (II), Pb (II), Zn (II), Ni (II) ve Co (II)'nin ayırma-zenginleştirme işleminde adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüp ve ligand olarak APDC (amonyum pirolidin ditiyokarbamat) kullanmışlardır. Kullanılan karbon nanotüp ve ligant miktarı, pH, elüent türü ve hacmi gibi deneysel parametreler incelenerek en uygun koşulların belirlenmesi sağlanmıştır. Geliştirilen yöntem standart referans maddelere, çeşitli gıda ve çevre örneklerine uygulanmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır (109).

Diğer bir çalışmada ise Ghaseminezhad ve arkadaşları (2009) eser miktardaki rodyumun zenginleştirme işleminde modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlardır. Çalışmada öncelikle rodyum iyonlarının, 3,2-4,7 pH aralığında, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ile kompleksleri hazırlanmıştır. Daha sonra elde edilen Rh-PAN kompleksleri okside çok duvarlı karbon nanotüp yüzeyine adsorbe edilmiştir. Ölçümler için alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin kullanıldığı çalışmada, zenginleştirme faktörü 120 olarak bildirilmiştir (110).

Shamspur ve Mostafavi (2009) Au (III) ve Mn (II) 'nin eşzamanlı olarak ayırma ve zenginleştirme işleminde yine modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlardır. Modifiye etme işleminde N,N'-bis(2-hidroksibenziliden)-2,2-(aminotiyofenol) etan (NBHAE) kullanılmıştır. Kantitatif geri kazanımın pH 5-7,5 arasında gerçekleştiği bildirilen çalışmada aynı zamanda akış hızı, elüent tipi ve miktarı,

girişim yapan iyonların etkileri gibi değişkenler incelenmiştir. Geliştirilen yöntem standart ve gerçek numunelere başarı ile uygulanmıştır (111).

Sıklıkla çok duvarlı karbon nanotüplerin kullanıldığı çalışmalarla karşılaşılmasına rağmen katı faz ekstraksiyon adsorban materyali olarak tek duvarlı karbon nanotüpler de kullanılmaktadır. Örneğin Chen ve arkadaşları (2009) biyolojik ve çevre örneklerinde eser düzeyde bulunan Cu (II), Co (II) ve Pb (II) nin tayini için katı faz ekstraksiyonuna dayanan bir zenginleştirme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon materyali olarak tek duvarlı karbon nanotüp kullanmışlardır. Ölçümler İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrofotometresi ile yapılmıştır (112).

Wang ve arkadaşlarının 2011 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, iminodiasetik asit ile modifiye ettikleri çok duvarlı karbon nanotüp materyalini kullanarak biyolojik örneklerden V (V), Cr (VI), Pb (II), Cd (II), Co (II), Cu (II) ve As (III) in zenginleştirilmesi sağlanmıştır. ICP-MS ile yapılan ölçümler sonucu 66 ile 101 arasında değişen zenginleştirme faktörleri elde edilmiştir (113).

Vellaichamy ve Palanivelu (2011) bakır, çinko ve nikelin katı faz ekstraksiyonu ile ayırma-zenginleştirme prosedüründe adsorban materyali olarak kullanılmak üzere di-(2-etil hekzil fosforik asit) (D2EHPA) ve tri-n octylphosphine oxide (TOPO) emdirilmiş (ile modifiye edilmiş) karbon nanotüp kullandıklarını bildirmişlerdir. Yöntem optimizasyonu için pH, adsorban miktarı, örnek ve elüent akış hızı ve girişim yapan iyonların etkileri incelenmiştir. Bakır, nikel ve çinko için en yüksek adsorpsiyonun, 500 mg karbon nanotüp kullanıldığı ve ortam pH'sı 5 olduğunda elde edildiği bildirilmiştir. Desorpsiyon 2 mol L⁻¹ HNO₃ ile gerçekleştirilmiş olup, ölçümler Alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen ve valide edilen yöntem çeşitli su örneklerine başarıyla uygulanmıştır (114).

Yuan ve arkadaşları (2011) eser düzeyde bulunan Pd (II)'nin ayırma-zenginleştirme işlemi için adsorban olarak okside çok duvarlı karbon nanotüpün kullanıldığı katı faz ekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. Herhangi bir şelatlayıcı ajanın kullanılmadığı çalışmada, pH, elüent ve örnek hacmi, akış hızı gibi parametreler

incelenmiştir. Optimize edilen şartlar altında paladyum için gözlenebilirlik sınırı $0,3 \text{ ng mL}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 165 olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntem çevre örneklerine uygulanmıştır (115).

Méndez ve arkadaşları (2011) üre örneklerinde kadmiyumun zenginleştirilebilmesi için, ETA-AAS ile kombine akış enjeksiyonlu sistemde sorbent olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlardır. Çalışmada pH, örnek hacmi, sorbent miktarı ve akış hızı gibi parametreler incelenmiştir. Desorpsiyon işlemi 0.5 mol L^{-1} nitrik asit ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem sağlıklı insanlardan alınan üre örneklerine uygulanmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır (116).

Tajik ve arkadaşları (2011), biyolojik ve su örneklerinde ultra eser miktarda bulunan çinkonun katı faz ekstraksiyonu kullanarak ayırma-zenginleştirilmesi için sorbent olarak modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlardır. Ölçümler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiş ve zenginleştirme faktörü 250 olarak tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntem sertifikalı standart referans maddelere ve gerçek örneklere uygulanmıştır (117).

García ve arkadaşları (2011) su örneklerinde düşük miktarlarda bulunan arsenik ve antimon için türlenme çalışması gerçekleştirmişlerdir. İnorganik As (III, V) ve Sb (III), Sb (V)'un tayini adsorban materyali olarak karbon nanotüpün kullanıldığı mini kolonlarda yapılmıştır. 50 ml örnek hacmi ile çalışıldığında gözlenebilirlik sınırı arsenik ve antimon için sırasıyla $0,02$ ve $0,05 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bildirilmiştir. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi yapılan ölçümler sonucu zenginleştirme faktörü 250 olarak tespit edilmiştir (118).

Behbahani ve arkadaşları (2013) yılında yaptıkları çalışmayla Cd (II)'nin katı faz ekstraksiyonu ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için difenilkarbazid ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlardır. Kullanılan bu yeni adsorban materyalinin sentezi ve karakterizasyonu çalışmada rapor edilmiştir. Çalışmada aynı zamanda geliştirilen yöntem için pH, akış hızı, elüent miktarı, örnek hacmi ve girişim yapan iyonların etkileri incelenmiştir. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile

gerçekleştirilen ölçümlerde gözlenebilme sınırı $0,05 \text{ ng mL}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 360 olarak bildirilmiştir. Geliştirilen yöntem sertifikalı referans maddelere, çeşitli sebze, pirinç ve su örneklerine uygulanmıştır (119).

Ghaedi ve arkadaşları (2013), katı faz adsorban materyali olarak, 3-merkaptopropil silan triolat ile kimyasal olarak modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp kullanarak, Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının eşzamanlı ayrılmasını ve zenginleştirilmesini sağlamışlardır. Çalışmada pH, örnek hacmi ve elüent şartları gibi değişkenler incelenmiştir. Çalışılan metal iyonları için gözlenebilme sınırı $1,4\text{-}2,8 \text{ ng mL}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan ölçümler sonucu zenginleştirme faktörü 300 olarak tespit edilmiştir (120).

Madadzadeh ve arkadaşları (2013) ultra eser miktarda bulunan Kadmiyumu katı faz ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirebilmek için yeni bir adsorban materyali kullanmışlardır. Seçilen adsorban materyali çok duvarlı karbon nanotübün 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietil aminofenol ile modifiye edilmesi sonucu elde edilmiştir. Elüsyon $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen optimum koşullar altında zenginleştirme faktörü 300 olarak bildirilmiştir. Geliştirilen yöntem çeşitli su örneklerine başarıyla uygulanmıştır (121).

Ghaedi ve arkadaşları (2013) Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} iyonlarının zenginleştirilmesinde kimyasal olarak işlevsel hale getirilmiş (modifiye) karbon nanotüp kullanmışlardır. Önce oksidize hale getirilen çok duvarlı karbon nanotüp, sonrasında ise 3-hidroksi-4 (3 sili propil imino) metil fenol ile modifiye edilmiştir. Geliştirilen bu yeni adsorban materyali ile yapılan çalışmada zenginleştirme prosedürü için pH, katı faz miktarı, elüent miktarı ve derişimi gibi değişkenler incelenmiştir. Geliştirilen yöntem sonucu çalışılan metal iyonları için gözlenebilme sınırı $1\text{-}26 \text{ ng mL}^{-1}$ aralığında bulunmuştur (122).

Nabid ve arkadaşları, poli(2-amino tiyofenol) ile modifiye ettikleri nanokompozitleri sorbent olarak kullanarak, çevre örneklerinde eser miktarda bulunan

kadmiyum ve kurşunun ayrılmasını ve zenginleştirilmesini gerçekleştirmişlerdir. Zenginleştirmeyi etkileyen pH, elüent ve girişim yapan türler çalışılarak en uygun koşullar ortaya konmuştur. Geliştirilen ve valide edilen yöntem referans ve gerçek numunelere uygulanmıştır. Gözlenebilme sınırı kadmiyum ve kurşun için sırasıyla 0,3 ve 1 ng mL⁻¹ olarak belirlenmiştir (123).

2.5.7. Nano Materyallerin Biyomedikal Uygulamaları

Karbon nanotüpleri de içine alan karbon materyallerin biyomedikal uygulamaları daha çok yeni bir alan olmakla beraber aynı zamanda büyük beklenti ve umutlara da gebe dir.

Nano yapıların belki de en önemli uygulaması akıllı ilaç uygulama formlarının geliştirilebilmesidir. Bu şekilde istenilen yüzey modifikasyonları yapılmakta ve nanomateryallere biyotaklit özelliği kazandırabilmektedir. Bu sayede ilaç taşıyıcıların istenilen belirli bir bölgede ilaç salınımını yapmaları mümkün hale gelir. Klasik taşıyıcılar ilaç moleküllerini yalnızca genel dolaşıma sunarken, nanotaşıyıcılar, belli bir özgünlükte ilacı hücrenin içine verilmesi ile ilgili programlama yapma imkânı tanır. Bu kapsamda dolaşımdaki yarı ömürleri ayarlanabilir, immün sisteminde saklanması ve ilaç takibi için beraberinde floresan ve manyetik bildiricilerin bulunması gibi seçiciliği arttıran uygulamalar yapılabilir.

Bu yapıların diğ er bir önemli uygulama alanı da kanser oluşumu, ateroskleroz, yeni damarlanma ve benzeri pek çok patolojinin görüntülenmesi, erken tanısı, evrelendirmesi ve takibinde kullanılan görüntüleme yöntemleridir. Radyodiagnostik yöntemlerle takip edilebilen nanoparçacıkların doku tipine, belirli bir ligand tipine ve hatta belirli reseptörlerin alt ünitelerine özgünlük gösterecek şekilde hedeflenmesi planlanmaktadır.

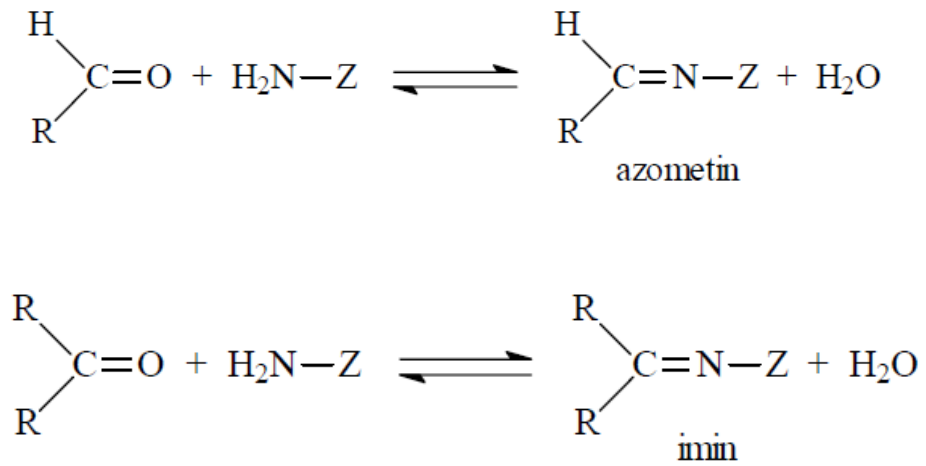
Bunun yanında reseptörler aracılığıyla, üzerinde taşıdıkları antikörlerle veya biyokimyasal yöntemlerle çeşitli, hücre içi ve hücre dışı olayları algılayabilen ve buna karşılık tanıdığı bölgede ilaç salınımı, enzimatik aktivite veya mekanik bir etkileşimde bulunabilen nanoyapılar konusunda araştırmalar devam etmektedir (124-126).

2.6. Schiff Bazları, Özellikleri ve Analitik Uygulamaları

Schiff bazları Alman kimyacı Hugo Schiff (127) tarafından 1864 yılında primer aminlerin karbonil bileşikleri ile (aldehit veya keton) verdiği kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Ancak ligand olarak kullanılması ve kendine önemli uygulama alanı bulması P.Pfeifer'in 1930'lu yıllarda yaptığı çalışmalara dayanmaktadır (128). Schiff bazları koordinasyon kimyası literatüründe önemli yeri olan ve etkinliğini günümüzde de devam ettiren ligand gruplarından birisi olarak kabul edilmektedir.

Schiff bazlarının aynı zamanda imin ya da azometin (129) olarak da adlandırılması kullanılan karbonil bileşiğinin türüne bağlı olarak, meydana gelen karbon azot çifte bağına verilen isimle ilişkilidir. Eğer kullanılan karbonil bileşiği bir aldehit ise oluşan karbon azot çifte bağ azometin olarak adlandırılır. Bir keton kullanılması durumunda ise bu bağ imin olarak adlandırılır (130).

Kondenzasyon reaksiyonlarının genel şeması aşağıda verilmiştir.



Şekil 2. 21. Kondenzasyon reaksiyonlarının şematik olarak gösterimi (130)

Çok zayıf bazik özellik gösteren Schiff bazları çoğunlukla çok dişli ligandlardır ve geçiş metalleriyle oldukça kararlı kompleksler oluştururlar (131). Bu kararlılık şelat ve entropi etkisiyle açıklanabilir. Bilindiği üzere ligand üzerinde koordine edici grup sayısı ne kadar fazlaysa oluşan komplekslerin kararlılığı da o denli fazladır. Ayrıca koordine eden gruplardaki elektron yoğunluğu arttıkça meydana gelen şelat halkaları kararlılığı daha da artırır. Ayrıca azota bağlı grupların başka donör atom veya atom gruplarının çeşitli geometrilerde ve uygun dizilimler gerçekleştirilmesiyle daha kararlı kompleksler elde edilmiş olur (130).

Schiff bazı kompleksleri sıvı kristal teknolojisinde (132), HPLC de kullanılmak üzere adsorban materyali olarak kullanılmaktadır (133). Ayrıca Schiff bazları ve türetilen kompleksleri gösterdikleri antimikrobiyal, antikanserojen ve biyolojik aktiviteleri nedeniyle birçok farklı disiplin tarafından ilgiyle takip edilmektedirler (134,135).

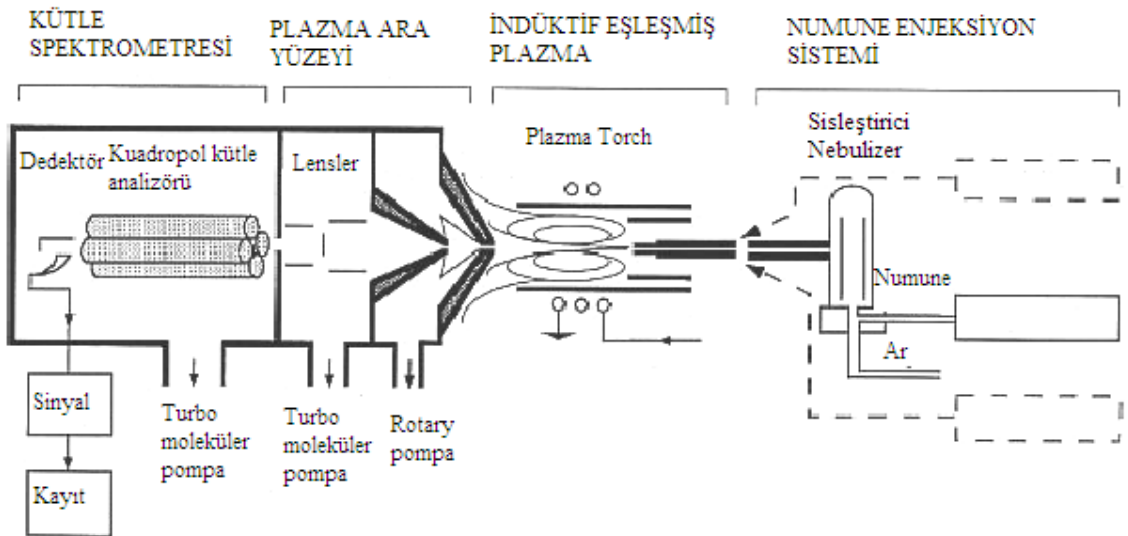
Schiff bazı metal komplekslerinin geniş kullanım alanları (136-138) ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma olmasına rağmen analitik amaçlı, özellikle de eser element analizlerinde önderiştirme amaçlı kullanımları ile ilgili, çalışma sayısı sınırlıdır. Oysa bu bileşiklerin bir adsorban madde üzerine fiziksel adsorpsiyonu kolayca sağlanabilir ve eser element analizlerinde zenginleştirme amaçlı kullanılabilir.

Bu nedenle çalışmamızda katı faz adsorban materyali olarak kullanılmak üzere, çok duvarlı karbon nanotüpler, ağır metallerin zenginleştirilmesi amacıyla, simetrik yapıları diaminlerin salisilaldehit ile etanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonları sonucu sentezlenen Schiff bazları ile modifiye edildi.

2.7. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi

1980' lerin başından beri İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) birçok element için düşük gözlenebilme sınırı, yüksek seçiciliği, iyi doğruluk ve kesinliğiyle en önemli emisyon analiz tekniklerinden biri olarak kabul edilmektedir. ICP-MS sistemi, atomlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olarak kullanılan ICP hamlacı ve iyon kaynağında parçalanan hareketli iyonların kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrıldığı kütle spektrometresi gibi iki ana bölümden oluşur. Diğer parçaları ise numune enjeksiyon sistemi ve indüktif eşleşmiş plazma ile kütle spektrometresinin bağlantısını sağlayan plazma ara yüzeyidir.

Plazma, önemli derişimde katyon ve elektron (net elektrik yükü sıfır olacak şekilde) içeren elektriksel olarak iletken gaz karışımı olarak tanımlanır. Emisyon analizlerinde sık kullanılan argon plazmada, numuneden gelen bazı katyonlar az miktarda bulunsa bile, argon iyonları ve elektronlar başlıca iletken türlerdir. Bir plazmada argon iyonları oluştuktan sonra bu iyonlar, daha fazla iyonlaşma ile plazma halinin sürdürülmesini sağlayacak düzeyde sıcaklık oluşturmak için dış kaynaktan yeteri güç absorplama yeteneğine sahiptir ve bu sıcaklık 10000 K kadar olabilir. İndüktif eşleşmiş plazma (ICP), doğru akım plazması (DCP) ve mikrodalga plazma (MIP) olarak adlandırılan üç tip yüksek sıcaklık plazma türü olup ICP daha sık kullanılmaktadır (139).

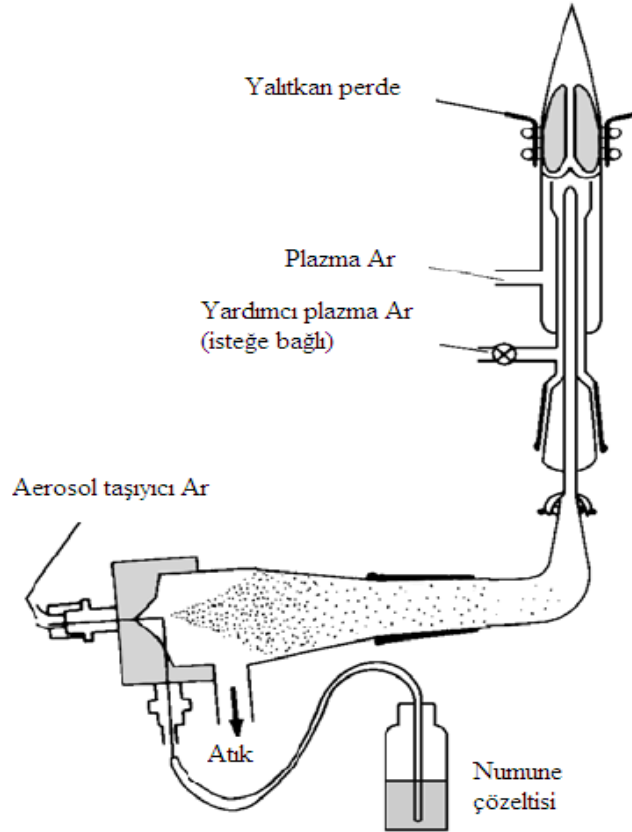


Şekil 2.22. ICP-MS sisteminin şematik gösterimi (140)

İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektroskopisinin genel şematik gösterimi şekil 2.22 deki gibi olup, bölümleri aşağıdaki başlıklar bünyesinde ayrıntılandırılmıştır.

2.7.1. Numune Enjeksiyon Sistemi

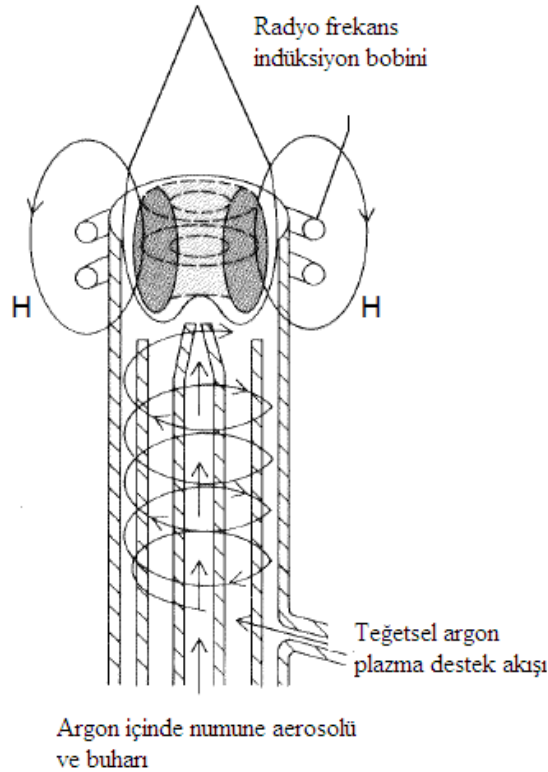
Numune şekil 2.24 de gösterilen hamlaç içine en içteki kuvars borudan ve argon akışıyla taşınır. Şekil 2. 23 numune enjeksiyonu için en yaygın kullanılan tipik bir düzenlemeyi gösterir. Burada numune bir argon akışıyla çapraz-akışlı sisleştirici içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar plazmaya taşınır. Aeroseller, ultrasonik bir sisleştirici vasıtasıyla sıvılardan da oluşturulmaktadır. Plazmaya sıvı ve katı numuneleri vermek için kullanılan diğer bir yöntem de elektrotermal buharlaştırmadır. Katılar için ayrıca lazer aşındırma sistemi cihazla entegre şekilde kullanılabilir (139).



Şekil 2. 23. Bir plazma kaynağına numunenin enjeksiyonu için tipik sisleştirici

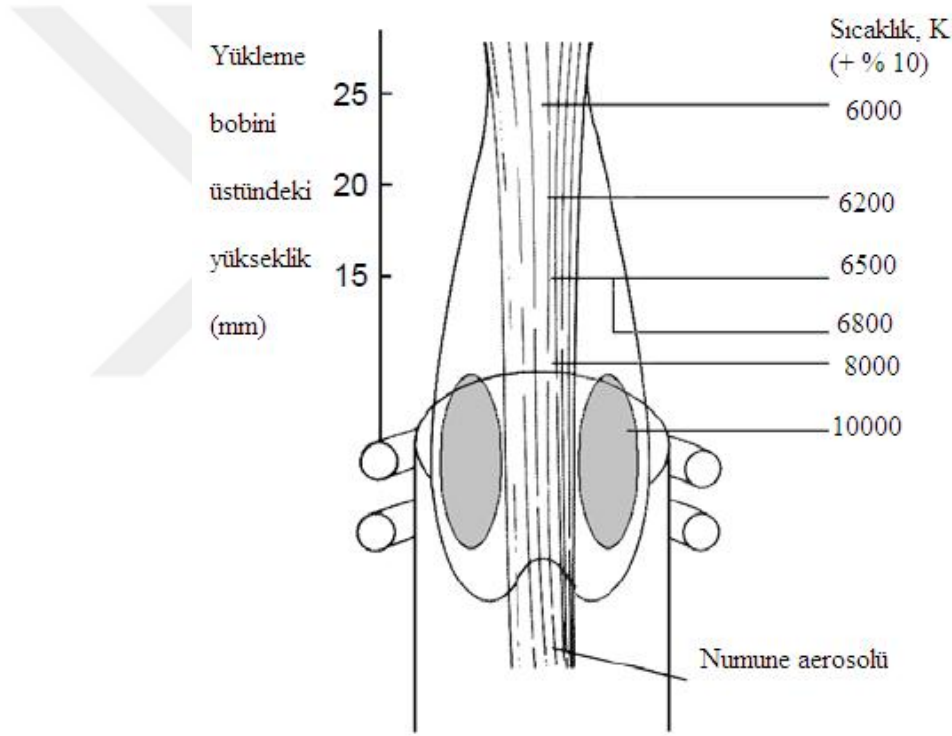
2.7.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı (ICP)

Şekil 2. 24 hamlaç adı verilen tipik bir indüktif eşleşmiş plazma kaynağının şemasıdır. Hamlaç, argon gaz akımının içinden geçtiği eş merkezli üç kuvars borudan yapılmıştır. Akan argonun iyonlaşması, bir Tesla bobininden bir kıvılcımla başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından (H ile gösterilen) oluşturulan manyetik alan salınımlarıyla etkileşir. Bu etkileşim iyon ve elektronların akmasına neden olur. İyon ve elektronların bu harekete karşı direnci sonucunda, bir ohmik ısı oluşur. Bu yolla oluşan plazma sıcaklığı, dıştaki silindirin termal izolasyonunu gerçekleştirecek kadar yüksektir. Bu izolasyon Şekil 2.24'de oklarla belirtildiği gibi borunun duvarlarına teğet olacak şekilde argon akışıyla sağlanır. Teğet akış, radyal olarak plazma merkezini ve içteki tüpün iç duvarlarını soğutur (139).



Şekil 2.24. Tipik indüktif eşleşmiş plazma

Analitin atomlaşması ve iyonlaşması plazmada gerçekleşir. Plazmanın çeşitli kısımlarındaki sıcaklıkların gösterildiği Şekil 2.25’ de numune atomları, 4000- 8000 K sıcaklık aralığında yaklaşık 2 ms kalırlar. Bu zaman ve sıcaklık alev yöntemlerinde en sıcak alev olarak kabul edilen asetilen/nitröz oksit’e göre 2-3 kat daha büyüktür. Bunun sonucunda daha iyi bir atomlaşma olur ve çok daha az kimyasal girişim sorunu ile karşılaşılır. Plazma kaynaklarının diğer bir üstünlüğü atomlaşmanın, oksit oluşumunu önleyerek, analitin ömrünü arttıran kimyasal olarak inert bir ortamda oluşturulmasıdır. Ayrıca ark, kıvılcım ve alevli kaynakların aksine plazmanın sıcaklığı nispeten her bölgede aynıdır ve bunun sonucu olarak self-absorpsiyon ve self-dönüşüm etkileriyle karşılaşılmaz (139).



Şekil 2.25. Tipik bir indüktif eşleşmiş plazma kaynağındaki sıcaklıklar

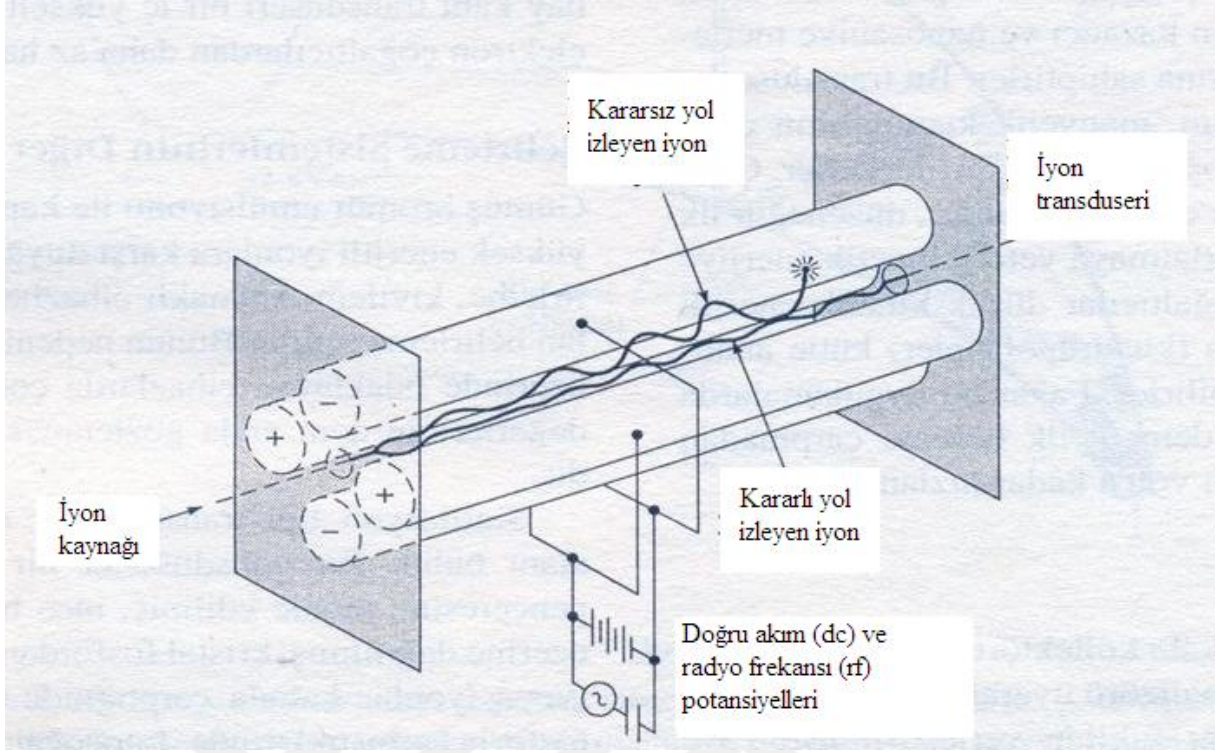
2.7.3. Plazma Ara Yüzeyi

Cihazın en kritik parçası, ICP hamlacını cihaza bağlayan ara birimdir ve bu birim 10^{-4} torr'dan daha düşük bir basınca gerek duyan kütle spektrometre ile birlikte atmosfer basıncında çalışır. Bu bağlantı pompa ile vakuma alınan bir ara yüzey bağlantı birimi ile sağlanır. Bu birim ortasında 1 mm'den küçük bir deliği olan ve suyla soğutulan, nikel bir numune verme konisinden oluşur. Sıcak plazma gazı, bu delikten basıncı bir pompa yardımıyla 1 torr civarında tutulan bir bölgeye geçer. Bu bölgede gaz hızla genişler ve soğur. Gazın bir kısmı küçük bir delikten sıyrıcı denen ikinci bir koniye ve buradan da basıncı, kütle spektrometresinin basıncıyla aynı tutulan odacığa geçer. Burada pozitif iyonlar, elektronlardan ayrılır ve moleküler türler, negatif bir potansiyel yardımıyla hızlandırılarak bir manyetik iyon merceği ile kuadropol kütle analizörünün giriş deliğine odaklandırılır (139).

2.7.4. Kütle Spektrometresi

ICP-MS sisteminin kütle spektrometresi kısmı hareketli iyonları kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayırarak tanımlama görevini yapar. İyonların çoğu tek yüklü olduğundan, oran basitçe iyonun kütlesine eşittir. Kütle spektrometreleri, kuadropol, uçuş zamanlı ve çift odaklamalı kütle spektrometreleri olmak üzere üç çeşittir. En bilinen kütle spektrometre tipi kuadropol analizörüdür (Şeki 2.26).

Kuadropol cihazı elektrot olarak iş gören dört paralel silindirik çubuktan oluşur. Karşılıklı çubuklar elektriksel olarak birbirine bağlıdır. Bir çift, değişebilir doğru akım kaynağının pozitif tarafına, diğer çift ise negatif ucuna bağlanır. İlaveten her çubuk çiftine değişebilir radyo frekanslı alternatif akım potansiyeli uygulanır. Bu cihazla bir kütle spektrumu elde etmek için, iyonlar, çubuklar arasındaki boşluğa 5-10 V'luk bir potansiyelle hızlandırılır. Bu arada çubuklara uygulanan doğru akım ve alternatif akım potansiyelleri, oranları sabit tutularak aynı anda arttırılır. Herhangi bir anda belli bir m/z değerine sahip olanların dışında bütün iyonlar çubuklara çarpar ve nötral moleküllere dönüşür. Sadece sınırlı bir aralıkta m/z değeri taşıyan iyonlar transdusere ulaşır. Tipik olarak, kuadropol cihazlar kütleleri bir birim farklı iyonları bile kolaylıkla ayırır (141).



Şekil 2.26. Bir kuadropol kütle spektrometre

2.7.5. ICP-MS' de Karşılaşılan Girişimler ve Matriks Etkileri

Girişim türleri spektroskopik ve spektroskopik olmayan şeklinde iki başlık altında toplanır. Spektroskopik olmayan girişim, örneğin matriksinde fazla miktarda bulunan ve yüksek derişimde iyonlaşabilen türlerin varlığında söz konusudur. Spektroskopik girişimler ise plazmadaki iyonik tür, analit iyonu ile aynı m/z değerine sahip olduğunda oluşur. Burada ayrıntılı olarak bu girişim türü incelenecektir (142).

2.7.5.1. Spektroskopik Girişimler

Spektroskopik girişimler, izobarik iyonlar, poliatomik iyonlar-çift yüklü iyonlar ve refrakter oksit iyonlardan kaynaklı girişimler olmak üzere üç grupta incelenir.

2.7.5.1.1. İzobarik Girişimler

İzobarik türler, aynı kütleyle sahip izotoplar olarak tanımlanır. Periyodik sistemde birçok element için izobarik çakışma söz konusu değilken bazı istisnai durumlar olabilmektedir. Örneğin indiyum'un $^{113}\text{In}^+$ ve $^{115}\text{In}^+$ olmak üzere iki kararlı izotopu vardır. Bunlardan birincisi $^{113}\text{Cd}^+$ ile, diğeri $^{115}\text{Sn}^+$ ile çakışarak izobarik girişime neden olur. Bir izobarik girişim bolluğu en fazla dolayısıyla en duyarlı izotopla oluşur. İzobarik çakışmalar, bolluk çizelgelerinden kolaylıkla bulunabileceğinden, düzeltmeler uygun yazılımlarla yapılabilir (142).

2.7.5.1.2. Çok Atomlu İyon Girişimleri

Plazma içindeki ve matriks ya da atmosferdeki türlerin etkileşimleri sonucu oluşan çok atomlu türlerin yarattığı girişimler çok atomlu iyon girişimleri olarak tanımlanır ve izobarik girişimlerden daha ciddi sorunlara neden olur. Önemli girişimlere neden olan çok atomlu iyonlara örnek olarak, $^{14}\text{N}_2^+$, $^{28}\text{Si}^+$, NOH^+ , $^{16}\text{O}_2^+$, $^{31}\text{P}^+$, $^{16}\text{S}^+$ ve $^{40}\text{ArO}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$ verilebilir. Girişim etkileri bir tanık çözelti kullanılarak veya farklı bir analit izotopu kullanılarak düzeltilebilir (142).

2.7.5.1.3. Oksit ve Hidroksit Türlerinin Girişimi

ICP-MS 'de karşılaşılan en ciddi problemlerden biri, analitin kendisi, matriks bileşenleri, çözücü ve plazma gazlarının oluşturduğu oksit ve hidroksitlerin sebep olduğu girişim türüdür. Analit ve matriks bileşenlerinin oksit ve hidroksitlerinden oluşan türlerin pikleri analit iyonlarının pikleri üst üste çakışarak girişime neden olur. Örneğin beş ayrı doğal izotopu olan titanın tek yüklü oksitlerin kütleleri 62, 63, 64, 65 ve 66 dır. Bu oksitlerin pikleri $^{62}\text{Ni}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$, $^{64}\text{Zn}^+$, $^{65}\text{Cu}^+$ ve $^{66}\text{Zn}^+$ analit pikleri ile girişim yaparlar. Oksit ve hidroksit oluşumu, enjektör akış hızı, radyofrekans gücü,

numune sıyrıcı boşluğu, numunenin girdiği deliğin büyüklüğü, plazma gaz bileşimi, oksijen giderilmesi ve çözücü uzaklaştırma etkinliği gibi parametrelere bağlı olduğundan, bu deneysel değişkenler ayarlanarak girişim etkileri giderilebilir (141).

2.7.5. 2. Matriks Etkileri

ICP-MS’de bozucu madde derişimleri 500-1000 µg/mL ‘den daha büyük olduğunda matriks etkisi söz konusu olur. Bu etki genellikle analit sinyalini zayıflatır. Matriks etkisi, daha seyreltik çözeltiler kullanarak, numune verme işlemini değiştirerek ya da birbirlerini etkileyen türleri ayırarak en aza indirilebilir. Aynı zamanda uygun bir iç standart kullanarak da bu sorunun üstesinden gelinebilir (142).

2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu

1927 yılında ABD’li fizikçiler Clinton Davisson ve Lester Germer tarafından gerçekleştirilen ve elektronların dalga yapısını ortaya koydukları deneylerinde de gösterdikleri gibi bir kütleye çarpan elektronlar sadece yansmazlar. Diğer bir olasılık ise yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda malzeme atomlarından gelerek yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan elektronlar numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanmasıdır (143). Dedektörler vasıtasıyla kolaylıkla toplanabilen bu elektronlar Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope)’in temelini oluşturur.

Taramalı Elektron Mikroskobu, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışan sistemlerdir. Elektron demeti kullanılarak yapılan tarama sırasında elektron demeti, malzemeye çarptığı anda gerçekleşen farklı etkileşimler sonucu bazı ışımalar meydana gelir. En sık meydana gelen ışımalar Şekil 2.27’ deki gibi şematize edilebilir. Bunlar,

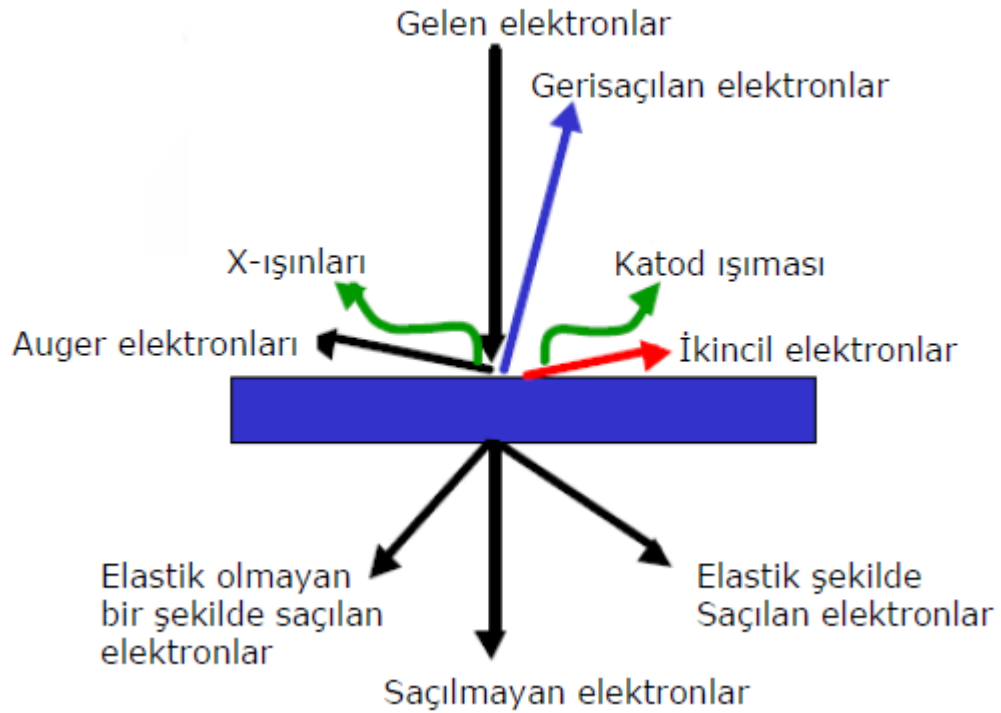
Katod ışıması: Malzeme atomlarının değerlik (dış kabuk) elektronlarının geçişleri sonucunda oluşan ışınlardır, malzeme atomlarının elektronik yapısı hakkında bilgi verir.

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

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

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

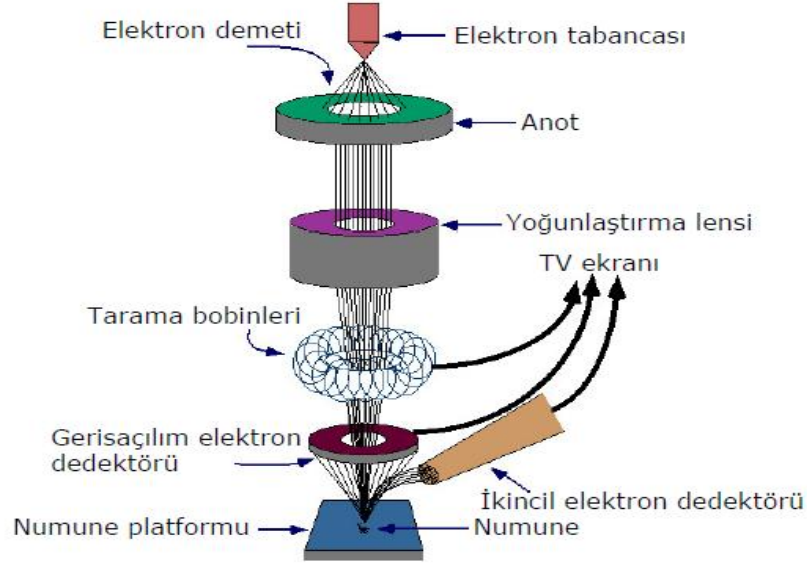
Auger elektronları: Malzeme atomlarının iç kabuklarından gelen elektronlardır, malzeme atomlarının bileşimi hakkında bilgi verir.



Şekil 2. 27. Elektron numune etkileşimi sonucu ortaya çıkan ışınmalar

Vakum altında elektron kaynağından çıkan elektron demeti yine aynı ortamda bulunan bir takım manyetik merceklere geçtikten sonra odaklanmış olarak malzeme üzerine gönderilir. Gelen elektronlar ile malzeme arasında esnek olmayan çarpışma sonucu malzemeden bir takım elektronlar çıkar. Bu tür malzemeden çıkan elektronlara

ikincil elektronlar denir. İkincil elektronlar algılayıcılarla (dedektör) tespit edilir. Algılayıcıya gelen elektronların oluşturduğu sinyal görüntüye dönüştürülür. Böylece incelenen malzemenin yüzeyi hakkında bilgi edinilir (144).



Şekil 2. 28. Mikroskop kolonunun şematik gösterimi

Bu yöntemin uygulanabilmesi için malzemenin biraz iletken olması, topraklanması ve yüzeyin çok temiz olması gerekir. Bu yöntemle ağır atomlardan oluşmuş malzeme yüzeyleri (altın gibi) çok iyi görüntülenebilir, ancak hafif atomlardan oluşmuş malzemeler için görüntüler pek iyi olmaz. Bu yöntemde görüntü hassasiyeti, oluşturulacak elektron demetinin hassasiyeti ile orantılıdır. Çok dar bir bölgede oluşturulan elektron demeti ile daha hassas görüntü elde edilir. Ayrıca elektron demetindeki elektronların enerjisi de görüntüyü etkiler. Taramalı elektron mikroskopunun iki türü vardır. Bunlardan birisi geri saçılan elektronları dikkate alır, diğeri ise ikincil elektronları dikkate alır. İkincil elektronlar malzemedan gelir, geri saçılan elektronlar ise elektron demetinden gelir, malzemeye ait değildir. Ancak malzeme hakkında sınırlı da olsa bilgi verebilir. Ayrıca ikincil elektronlar malzemedan çıkarken onlarla beraber X-ışınları da yayınlanır. X-ışınlarının dedektör yardımı ile incelenmesi sonucu malzeme hakkında ilave bilgiler edinilebilir (144).

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ise yüzey alanının zigzag elektron demetiyle tarandığı bir çeşit elektron mikroskobudur. SEM'e kıyasla daha açık ve detaylı görüntülerin alındığı yöntemde daha büyük büyütmelemlerle çalışılabilir. Ayrıca Energy Dispersive X-ray (EDX) dedektörü ile yüzeyde bulunan elementlerin bağıl bulunma bollukları hakkında bilgi verir (145,146).



3. GEREÇ VE YÖNTEM

Sunulan doktora tez çalışması ile bazı metallerin (Cu (II) ve Ni (II)) katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesine yönelik yeni bir adsorban materyali geliştirilmesi amaçlandı. Adsorban materyali olarak seçilen çok duvarlı karbon nanotüplerin modifiye edilme işleminde, simetrik yapıları diaminlerin salisilaldehit ile etanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonları sonucu sentezlenen yedi adet Schiff bazı kullanıldı. Sentezlenen Schiff bazları, Triton X-100 yardımıyla çok duvarlı karbon nanotüplere adsorbe ettirilerek bu adsorban materyali ile Cu (II) ve Ni (II)'nin zenginleştirilmesi sağlandı. Hazırlanan her bir modifiye adsorban materyali ve iki metal için optimizasyon çalışmaları yapılarak en uygun zenginleştirme şartları tespit edildi. Her iki metal için en uygun adsorban materyal(ler)i belirlenerek yöntemin doğruluğu BCR-277R Estuarine sediment - Trace elements, NIST-2670a Toxic elements in freeze dried urine ve NIST-1640a Natural water - Trace elements sertifikalı referans maddeler ile test edildi. Bu tez kapsamında yapılan bütün deneysel çalışmalar Mersin Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı Araştırma Laboratuvarı, Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarları ve Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

3.1. Kullanılan Cihazlar

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

Bakır ve nikel ölçümleri Agilent 7500ce İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile gerçekleştirildi. Cihazın çalışma koşulları Çizelge 3.1'de özetlendiği gibidir.

Çizelge. 3.1. ICP MS 'in çalışma koşulları

RF Gücü	1500 W
Örnekleme Derinliği	8,8mm
Plazma Gaz Akış Hızı	15 L/min
Taşıyıcı Gaz Akış Hızı	0,9 L/min
Yardımcı Gaz Akış Hızı	1L/min
İntegrasyon zamanı	0,60 s

- **Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)**

Adsorban materyali olarak kullanılan modifiye karbon nanotüplerin yüzey görüntüleri Zeiss /Supra 55 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu ile alındı.

- **Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi (FT-IR)**

Sentezlenen Schiff bazlarının, IR spektrumları Perkin Elmer Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi ile alındı ve karakterizasyonları gerçekleştirildi

- **Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR)**

Sentezlenen Schiff bazlarının, NMR spektrumları Bruker Ultrashield Plus Biospin GmbH Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi ile alındı ve karakterizasyonları gerçekleştirildi

- **Ultrasonik Banyo**

Adsorban materyalinin hazırlama sürecinde Bandelin, RK 100 H, Ultrasonik banyo kullanıldı.

- **Vakum Pompası**

Katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle gerçekleştirilen zenginleştirme çalışmaları boyunca akış hızı kontrolü, KNF, N026.1.2 AN.18 vakum pompası ile gerçekleştirildi.

- **Magnetik Karıştırıcı**

Adsorban materyalinin hazırlama sürecinde Velp Scientifica, manyetik karıştırıcı kullanıldı.

- **Mikrodalga Fırın**

Örneklerin çözünürleştirme işleminde CEM marka Mars 240/50 model mikrodalga cihazı kullanıldı.

- **pH metre**

Çalışma süresince bütün pH ölçümleri, İnoLab pH 720 pH metre ile gerçekleştirildi.

- **Analitik Terazı**

Çalışma boyunca bütün tartımlar (10^{-4} g hassasiyetli) Mettler Toledo, AB-S analitik terazi ile gerçekleştirildi.

- **Etüv**

Bütün kurutma işlemleri için MMM. Group, Ecocell marka etüv kullanıldı.

- **Mikropipet**

Çözelti hazırlama ve seyreltme işlemlerinde Eppendorf marka 500-5000 μ L ve 100-1000 μ L aralığında ayarlanabilen mikropipetler kullanıldı.

- **Saf Su Cihazı**

Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan 18,2 m Ω deiyonize su Millipore, Milli-Q A-10 marka saf su cihazından temin edildi.

- **Buzdolabı**

Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltilerin, kimyasalların ve elde edilen örneklerin, muhafaza edilmesinde B 5231 No Frost Arçelik marka buzdolabı kullanıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Deneysel çalışmaların bütününde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup ticari olarak satın alınarak kullanıldı.

Adı	Markası ve Katalog no
• Çok duvarlı karbon nanotüp, D*L 110-170nm*5-9µm,	Sigma Aldrich, 659258
• Bakır (II) asetat mono hidrat,	Merck, 1.02710
• Nikel (II) asetat tetra hidrat,	Fluka, 72225
• Bakır standardı, 1000 mg/L,	Merck, 1.19786
• Nikel standardı, 1000 mg/L,	Merck, 1.19792
• Triton X-100,	Fluka, 93420
• 1,3 diamino propan,	Sigma Aldrich, D23602
• 1,4 diamino bütan,	Sigma Aldrich, D13208
• 1,6 diamino hekzan,	Sigma Aldrich, H11696
• 1,7 diamino heptan,	Sigma Aldrich, D17408
• 1,8 diamino oktan,	Sigma Aldrich, D22401
• 1,9 diamino nonan,	Sigma Aldrich, 187127
• 1,12 diamino dodekan,	Sigma Aldrich, D16401
• Salisilaldehit,	Merck, S3992340 422
• Nitrik Asit, \geq % 69, for trace analysis	Fluka, 84385
• Hidroklorik Asit, % 37,	Merck, 1.00314
• Sodyum Dihidrojen Fosfat di Hidrat,	Merck, 1.06345
• Di Sodyum Hidrojen Fosfat,	Merck, 1.06586
• Çinko Klorür,	Merck, 1.08815
• Kobalt Klorür Hekza Hidrat,	Merck, B540739

- Mangan Klorür Di Hidrat, Merck, 1.05917
- Kadmiyum Klorür, Fluka, 20899
- Fosforik Asit,% 85-88, Sıgma Aldrich,7664-38-2
- Amonyum asetat, BioBasicInc,03231339
- Asetik Asit, % 99, Sıgma Aldrich, 64-19-7
- Amonyum klorür, Merck, 1.01145
- Amonyak, % 25, Merck, 1.05432
- Etanol, Merck, 1.00986
- Aseton, DOP R11S9-16-23-33
- Metanol, Merck, 1.06009
- Polietilen kaplı cam yünü,

3.3. Kullanılan Çözeltiler

Yapılan bütün deneysel çalışmalarda 18,2 MΩ.cm (25 °C sıcaklıkta) deiyonize su kullanıldı. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanışı aşağıda belirtildiği gibidir.

pH 2 Tamponu: pH' sı 2,0 olan tampon çözelti hazırlamak için, NaH₂PO₄.2H₂O' dan 3,118 g alınarak bir miktar suda çözüldü. Üzerine % 85' lik o-H₃PO₄' den 1,27 mL (d= 1,685 g/mL) ilave edilerek karıştırıldı. pH metre ile pH ayarı yapılarak son hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 3 Tamponu: pH' sı 3,0 olan tampon çözelti hazırlamak için, 3,118 g NaH₂PO₄.2H₂O bir miktar suda çözüldü üzerine % 85' lik o-H₃PO₄' den, (d= 1,685 g/mL) 0.7 mL alınarak karıştırıldı. pH metre ile pH ayarı yapılarak son hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 4 Tamponu: pH' sı 4,0 olan tampon çözelti hazırlamak için, 15,4 g CH₃COONH₄ bir miktar suda çözüldü, üzerine 48 mL 17.29 M

CH₃COOH ilave edildi pH metre ile pH ayarı yapılarak son hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 5 Tamponu: pH' sı 5,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 15,4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 6.8 mL 17,29 M CH₃COOH ilave edildi. pH metre ile pH ayarı yapılarak son hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 6 Tamponu: pH' sı 6,0 olan tampon çözelti hazırlamak için, 11,7 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 400 µL 17,29 M CH₃COOH ilave edildi. pH metre ile pH ayarı yapılarak son hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 7 Tamponu: pH' sı 7 olan tampon çözelti hazırlamak için 0.957 g NaH₂PO₄.2H₂O az miktar suda çözüldü. Na₂HPO₄ tuzundan 0.565 g tartılarak bir miktar suda çözüldü. Her iki çözelti karıştırıldı. pH metre ile pH ayarı yapılarak son hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 8 Tamponu: pH'sı 8 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.07 g NH₄Cl tartılarak az miktar suda çözüldü ve üzerine 86 µL 13,38 M NH₃ çözeltisi ilave edildi. pH metre ile pH ayarı yapılarak son hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 9 Tamponu: pH'sı 9 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.07 g NH₄Cl tartılarak az miktar suda çözüldü ve üzerine 88 µL 13,38 M NH₃ çözeltisi ilave edildi. pH metre ile pH ayarı yapılarak son hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 10 Tamponu: pH'sı 10 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.07 g NH₄Cl tartılarak az miktar suda çözüldü ve üzerine 879 µL 13,38 M NH₃ çözeltisi ilave edildi. pH metre ile pH ayarı yapılarak son hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

- 1 M HNO₃ çözeltisi: Analitik saflıktaki stok Nitrik Asit (HNO₃> 69 %, d: 1,41 g mL⁻¹) çözeltisinden 8,01 mL alınarak 100 mL 'ye tamamlandı.
- 2 M HNO₃ çözeltisi: Analitik saflıktaki stok Nitrik Asit (HNO₃> 69 %, d: 1,41 g mL⁻¹) çözeltisinden 16,02 mL alınarak 100 mL 'ye tamamlandı.
- 4 M HNO₃ çözeltisi: Analitik saflıktaki stok Nitrik Asit (HNO₃> 69 %, d: 1,41 g mL⁻¹) çözeltisinden 32,04 mL alınarak 100 mL 'ye tamamlandı
- 1 M HCl çözeltisi: Analitik saflıktaki stok Hidroklorik Asit (HCl, 37%, d: 1,19 g mL⁻¹) çözeltisinden 8,29 mL alınarak 100 mL 'ye tamamlandı.
- 2 M HCl çözeltisi: Analitik saflıktaki stok Hidroklorik Asit (HCl, 37%, d: 1,19 g mL⁻¹) çözeltisinden 16,58 mL alınarak 100 mL 'ye tamamlandı.
- Stok Cu (II) çözeltisi: 1000 mg L⁻¹ stok Cu (II) çözeltisi, analitik saflıktaki Bakır (II) asetat mono hidrat'dan (C₄H₆CuO₄.H₂O) hazırlandı. İstenilen derişimdeki Cu (II) çözeltileri mevcut stoktan ve günlük olarak uygun seyreltmeler yapılarak hazırlandı.
- Stok Ni (II) çözeltisi: 1000 mg L⁻¹ stok Ni (II) çözeltisi, analitik saflıktaki Nikel (II) asetat tetra hidrat'dan (C₄H₆NiO₄.4H₂O) hazırlandı. İstenilen derişimdeki Ni (II) çözeltileri mevcut stoktan ve günlük olarak uygun seyreltmeler yapılarak hazırlandı.
- 100 µg L⁻¹ Zn (II): 100 µg L⁻¹ Zn (II) çözeltisi hazırlamak için, Çinko klorür 'den (ZnCl₂) 0,21 mg alınarak bir miktar suda çözüldü ve 1 L'ye tamamlandı.
- 100 µg L⁻¹ Co (II): 100 µg L⁻¹ Co (II) çözeltisi hazırlamak için, Kobalt klorür hekza hidrat'dan (CoCl₂ 6H₂O) 0,41 mg alınarak bir miktar suda çözüldü ve 1 L'ye tamamlandı.

100 µg L⁻¹ Mn (II): 100 µg L⁻¹ Mn (II) çözeltisi hazırlamak için, Mangan klorür dihidrat'dan (MnCl₂ 2H₂O) 0,29 mg alınarak bir miktar suda çözüldü ve 1 L'ye tamamlandı.

100 µg L⁻¹ Cd (II): 100 µg L⁻¹ Cd (II) çözeltisi hazırlamak için, Kadmiyum klorür'den (CdCl₂) 0,16 mg alınarak bir miktar suda çözüldü ve 1 L'ye tamamlandı.

3.4. Cam ve Plastik Malzemelerin Temizlenmesi

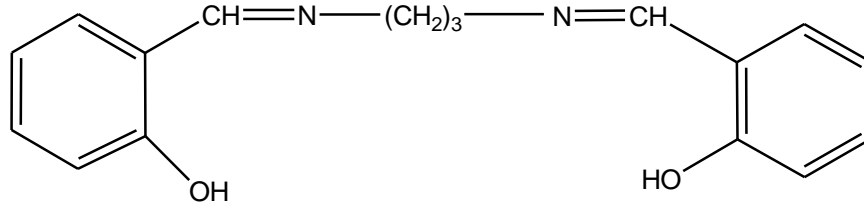
Deneylerde kullanılan tüm cam ve plastik malzemeler en az 48 saat % 10'luk (v/v) nitrik asit çözeltisi içinde bekletildikten sonra üç kez distile su ile yıkanarak durulandı ve üç kez de deiyonize sudan geçirildikten sonra kurutularak kullanıldı.

3.5. Ligandların Sentezlenmesi

Adsorban materyalinin modifiye edilme işleminde kullanılan yedi adet ligand, simetrik yapılu diaminlerin salisilaldehit ile etanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonları sonucu sentezlenen Schiff bazlarından seçildi (147, 148). Sentezlenen ligandların her biri için gerçekleştirilen sentez prosedürü ve reaksiyonları aşağıda belirtildiği gibidir.

3.5.1. N,N' Bis (salisiliden) 1,3 diamino propan'ın sentezi

Çalışmada ilk olarak sentezlenen N,N' Bis (salisiliden) 1,3 diamino propan Schiff bazı kullanıldı. Sentez için; 1,3 diamino propan (0.02 mol, 1,67 mL) ve salisilaldehit (0.04 mol, 4,18 mL) etil alkol (20 mL) ilave edilerek kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve çözünmeleri sağlandı. 1,3 diamino propan üzerine salisilaldehit yavaşça ilave edilerek oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oluşan sarı renkli kristaller vakum altında süzüldü ve IR, ¹H-NMR spektrumları alınarak karakterize edildi (Ek 1,2).

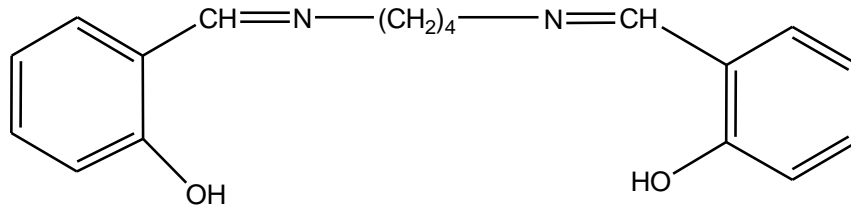


Şekil 3.1 N,N' Bis (salisiliden) 1,3 diamino propan'ın molekül yapısı ($C_{17}H_{18}N_2O_2$)

N,N' Bis (salisiliden) 1,3 diamino propan, $C_{17}H_{18}N_2O_2$ (Verim: % 96) ligandı çalışma boyunca L1 olarak adlandırılacaktır.

3.5.2. N,N' Bis (salisiliden) 1,4 diamino bütan'ın sentezi

Çalışmada sentezlenen diğer bir ligand da N,N' Bis (salisiliden) 1,4 diamino bütan dır. Sentez için; 1,4 diamino bütan (0.02 mol, 2,01 mL) ve salisilaldehit (0.04 mol, 4,18 mL) etil alkol (20 mL) ilave edilerek kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve çözünmeleri sağlandı. 1,4 diamino bütan üzerine salisilaldehit yavaşça ilave edilerek oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oluşan sarı renkli kristaller vakum altında süzüldü ve IR, 1H -NMR spektrumları alınarak karakterize edildi (Ek 1,2).



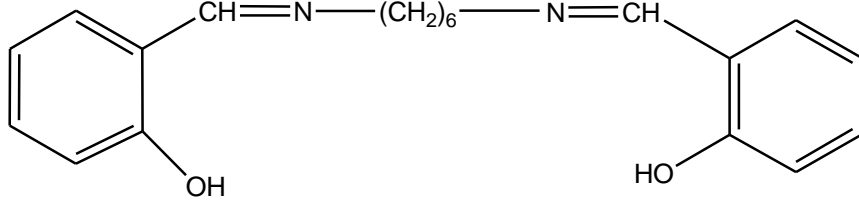
Şekil 3.2. N,N' Bis (salisiliden) 1,4 diamino bütan'ın molekül yapısı ($C_{18}H_{20}N_2O_2$)

N,N' Bis (salisiliden) 1,4 diamino bütan, $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (Verim: % 94) ligandı çalışma boyunca L2 olarak adlandırılacaktır.

3.5.3. N,N' Bis (salisiliden) 1,6 diamino hekzan'ın sentezi

N,N' Bis (salisiliden) 1,6 diamino hekzan Schiff bazının sentezi için; 1,6 diamino hekzan (0.02 mol, 2,32 g) ve salisilaldehit (0.04 mol, 4,18 mL) etil alkol (20 mL) ilave edilerek kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve çözünmeleri sağlandı. 1,6 diamino hekzan üzerine salisilaldehit yavaşça ilave edilerek oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oluşan

sarı renkli kristaller vakum altında süzöldü ve IR, ¹H-NMR spektrumları alınarak karakterize edildi (Ek 1,2).

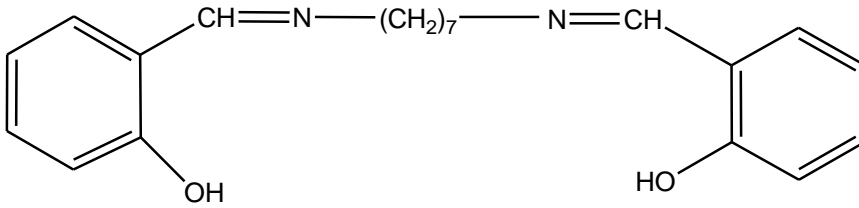


Şekil 3.3. N,N' Bis (salisiliden) 1,6 diamino hekzan'ın moleköl yapısı (C₂₀H₂₄N₂O₂)

N,N' Bis (salisiliden) 1,6 diamino hekzan, C₂₀H₂₄N₂O₂ (Verim: % 95) ligandı çalışma boyunca L3 olarak adlandırılacaktır.

3.5.4. N,N' Bis (salisiliden) 1,7 diamino heptan'ın sentezi

Çalışmada sentezlenen diğör bir ligand ise N,N' Bis (salisiliden) 1,7 diamino heptandır. Bunun için; 1,7 diamino heptan (0.02 mol, 2,61g) ve salisilaldehit (0.04 mol, 4,18 mL) etil alkol (20 mL) ilave edilerek kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve çözünmeleri sağlandı. 1,7 diamino heptan üzerine salisilaldehit yavaşça ilave edilerek oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oluşan sarı renkli kristaller vakum altında süzöldü ve IR, ¹H-NMR spektrumları alınarak karakterize edildi (Ek 1,2).



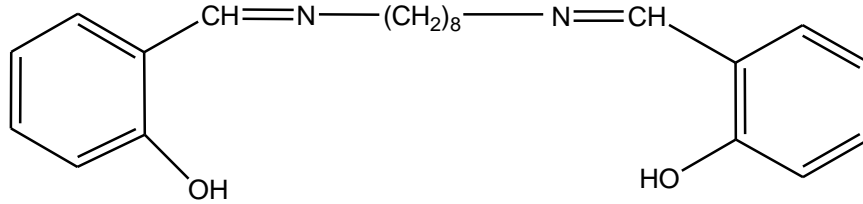
Şekil 3.4. N,N' Bis (salisiliden) 1,7 diamino heptan'ın moleköl yapısı (C₂₁H₂₆N₂O₂)

N,N' Bis (salisiliden) 1,7 diamino heptan, C₂₁H₂₆N₂O₂ (Verim: % 93) ligandı çalışma boyunca L4 olarak adlandırılacaktır.

3.5.5. N,N' Bis (salisiliden) 1,8 diamino oktan'ın sentezi

N,N' Bis (salisiliden) 1,8 diamino oktan Schiff bazının sentezi için; 1,8 diamino oktan (0.02 mol, 2,88 g) ve salisilaldehit (0.04 mol, 4,18 mL) etil alkol (20 mL) ilave edilerek kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve çözünmeleri sağlandı. 1,8 diamino oktan

üzerine salisilaldehit yavaşça ilave edilerek oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oluşan sarı renkli kristaller vakum altında süzüldü ve IR, ¹H-NMR spektrumları alınarak karakterize edildi (Ek).

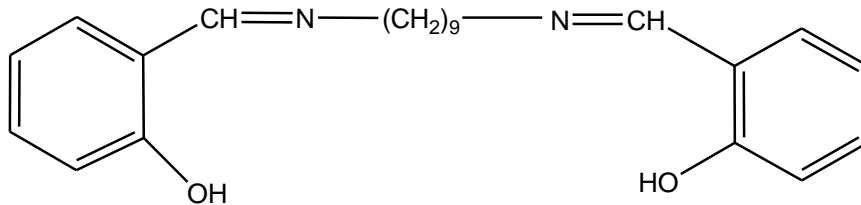


Şekil 3.5. N,N' Bis (salisiliden) 1,8 diamino oktan'ın molekül yapısı (C₂₂H₂₈N₂O₂)

N,N' Bis (salisiliden) 1,8 diamino oktan, C₂₂H₂₈N₂O₂ (Verim: % 96) ligandı çalışma boyunca L5 olarak adlandırılacaktır.

3.5.6. N,N' Bis (salisiliden) 1,9 diamino nonan'ın sentezi

N,N' Bis (salisiliden) 1,9 diamino nonan Schiff bazının sentezi için; 1,9 diamino nonan (0.02 mol, 3,17g) ve salisilaldehit (0.04 mol, 4,18 mL) etil alkol (20 mL) ilave edilerek kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve çözünmeleri sağlandı. 1,9 diamino nonan üzerine salisilaldehit yavaşça ilave edilerek oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oluşan sarı renkli kristaller vakum altında süzüldü ve IR, ¹H-NMR spektrumları alınarak karakterize edildi (Ek 1,2).



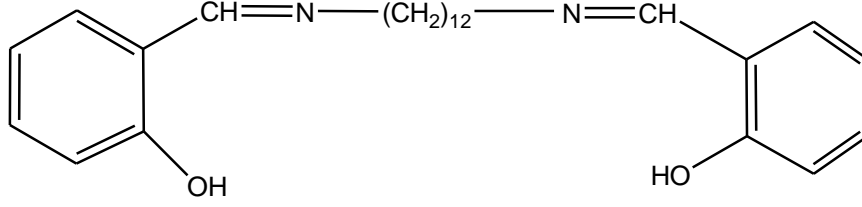
Şekil 3.6. N,N' Bis (salisiliden) 1,9 diamino nonan'ın molekül yapısı (C₂₃H₃₀N₂O₂)

N,N' Bis (salisiliden) 1,9 diamino nonan, C₂₃H₃₀N₂O₂ (Verim: % 94) ligandı çalışma boyunca L6 olarak adlandırılacaktır.

3.5.7. N,N' Bis (salisiliden) 1,12 diamino dodekan'ın sentezi

N,N' Bis (salisiliden) 1,12 diamino dodekan Schiff bazının sentezi için; 1,12 diamino dodekan (0.02 mol, 4,01 g) ve salisilaldehit (0.04 mol, 4,18 mL) etil alkol (20 mL) ilave edilerek kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve çözünmeleri sağlandı. 1,12 diamino dodekan üzerine salisilaldehit yavaşça ilave edilerek oda sıcaklığına gelmesi

beklendi. Oluşan sarı renkli kristaller vakum altında süzüldü ve IR, ¹H-NMR spektrumları alınarak karakterize edildi (Ek 1,2).



Şekil 3.7. N,N' Bis (salisiliden) 1,12 diamino dodekan'ın molekül yapısı (C₂₆H₃₆N₂O₂)

N,N' Bis (salisiliden) 1,12 diamino dodekan, C₂₆H₃₆N₂O₂ (Verim: % 95) ligandı çalışma boyunca L7 olarak adlandırılacaktır.

3.6. Schiff Bazlarının Karakterizasyonu

Sentezlenen Schiff bazlarının IR spektrumları Perkin Elmer Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi ile, ¹H-NMR spektrumları ise Bruker Ultrashield Plus Biospin GmbH Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi ile alındı. Sentezlenen ligandlara ait IR, ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Ek 1 ve Ek 2 de yer almaktadır.

3.7. Katı Faz Ekstraksiyon Kolonunun Hazırlanması

Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında iç çapı 10 mm ve 25 mL hacimli (katalog no: 066.03.025) cam kolonlar kullanıldı. Temizlenmiş kolonun en altına adsorban materyalinin kaybını önlemek için bir parça polietilen kaplı cam yünü konuldu. Üzerine kolon dolgu maddesi olarak kullanılan ve modifiye edilmiş 200 mg çok duvarlı karbon nanotüp konuldu. Üzerine polietilen kaplı cam yünü konularak kolon dolgu maddesi sabitlendi ve zenginleştirme prosedürüne hazır hale getirildi. Kolon her kullanımdan önce 20-25 mL deiyonize su ile yıkandı. Sonrasında ise çalışılacak model çözeltinin pH sına göre ilgili tampondan 15-20 mL ilave edilerek kolonun şartlanması sağlandı. Ortam pH sı pH metre ile kontrol edildi.

3.8. Adsorban Materyalinin Hazırlanması

Katı faz ekstraksiyonuyla Cu (II) ve Ni (II) nin zenginleştirilmesinde adsorban materyali olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüpün modifiye edilmesi için öncelikle, çok duvarlı karbon nanotüp HNO₃ ile muamele edildi. Bunun için, çalışmada kullanılan ve herhangi bir işleme tabi tutulmamış ham çok duvarlı karbon nanotüp, (Sigma Aldrich, 659258, D*L 110-170 nm*5-9 µm) den 500 mg alınarak üzerine 30 mL derişik HNO₃ (HNO₃ > 69 %, Fluka) ilave edildi ve ultrasonik banyoda, 120°C de 1 saat boyunca karıştırıldı (149). Vakum altında süzölen çok duvarlı karbon nanotüp nötral pH ya kadar deiyonize su ile yıkandı ve etüvde 100 °C de kurutuldu. Sonrasında ise sentezlenen 7 adet Schiff bazı

- N,N' Bis (salisiliden) 1,3 diamino propan, L1
- N,N' Bis (salisiliden) 1,4 diamino bütan, L2
- N,N' Bis (salisiliden) 1,6 diamino hekzan, L3
- N,N' Bis (salisiliden) 1,7 diamino heptan, L4
- N,N' Bis (salisiliden) 1,8 diamino oktan, L5
- N,N' Bis (salisiliden) 1,9 diamino nonan, L6
- N,N' Bis (salisiliden) 1,12 diamino dodekan, L7

Triton X-100 aracılığıyla çok duvarlı karbon nanotüplere adsorbe ettirildi. Bunun için nitrik asit ile işlem görmüş 200 mg çok duvarlı karbon nanotüp alındı ve sentezlenen her bir Schiff bazının % 0,2 (w/v) lik metanol daki çözeltisinden 50 mL ve 0,4 g Triton X 100 ilave edilerek önce ultrasonik banyoda 4 saat sonrasında ise manyetik karıştırıcıda 12 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen modifiye çok duvarlı karbon nanotüpler (MMWCNT) vakumda süzölerek oda sıcaklığında kurutuldu ve katı faz ekstraksiyonunda ağır metallerin zenginleştirilmesinde kullanılmak üzere hazır hale getirildi. Elde edilen modifiye karbon nanotüplerin isimlendirilmesi, anlatımda kolaylık olması adına şu şekilde kısaltıldı.

CNT & N,N' Bis (salisiliden) 1,3 diamino propan & Triton X-100: MWCNT L1
CNT & N,N' Bis (salisiliden) 1,4 diamino bütan, & Triton X-100: MMWCNT L2
CNT & N,N' Bis (salisiliden) 1,6 diamino hekzan, & Triton X-100: MMWCNT L3
CNT & N,N' Bis (salisiliden) 1,7 diamino heptan, & Triton X-100: MMWCNT L4
CNT & N,N' Bis (salisiliden) 1,8 diamino oktan, & Triton X-100: MMWCNT L5
CNT & N,N' Bis (salisiliden) 1,9 diamino nonan, & Triton X-100: MMWCNT L6
CNT&N,N' Bis (salisiliden) 1,12 diamino dodekan, & Triton X-100:MMWCNT L7

3.9. Sertifikalı Standart Referans Maddelerin Analize Hazırlanması

Çalışmada yöntemin doğruluğunu test etmek için üç adet sertifikalı referans madde kullanıldı. Bunlar, BCR-277R Estuarine sediment –Trace elements (European Commission DG Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements, IRMM), NIST-2670a Toxic elements in freeze dried urine (National Institute of Standards and Technology) NIST-1640a Natural water - Trace elements (National Institute of Standards and Technology) idi.

BCR-277R Estuarine sediment –Trace elements sertifikalı standart referans maddesinden, sertifikasında belirtildiği şekliyle 0,3 g alınarak çözünürlüştürme işlemi için migrodalga örnek çözücüsünün (CEM Mars 240/50) teflon kabına konuldu. Üzerine 5 mL nitrik asit (HNO₃) ve 1 mL hidrojen peroksit (H₂O₂) ilave edilerek seçilen uygun yakma programı uygulandı. Gerekli seyreltmeler yapılarak analize uygun hale getirildi.

NIST-2670a Toxic elements in freeze dried urine ve NIST-1640a Natural water - Trace elements sertifikalı standart referans maddeleri sertifikasında belirtilen kurallar çerçevesinde alındı ve gerekli seyreltmeler yapılarak analize hazır hale getirildi.

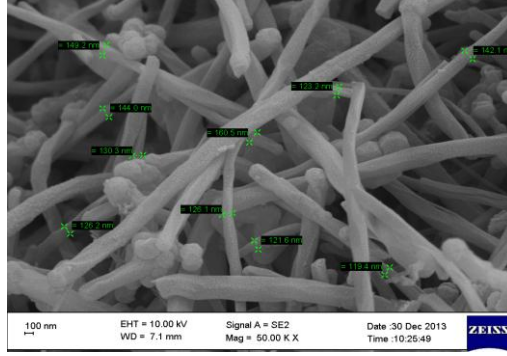
4. BULGULAR

Bölüm 3.8’de anlatıldığı gibi hazırlanan, Cu (II) ve Ni (II) nin zenginleştirilmesinde adsorban materyali olarak kullanılan modifiye çok duvarlı karbon nanotüplerin yüzey görüntüleri Zeiss /Supra 55 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu ile alındı. Hazırlanan yedi adet MMWCNT lerin yüzey görüntülerinin karşılaştırılmasında kolaylık olması adına herhangi bir işlem görmemiş ham çok duvarlı karbon nanotüplerin FESEM görüntülerinde yer verildi. Ayrıca her bir Schiff bazı ile modifiye MMWCNT’den alınan kesite ait haritalama (MAP) analizleri, yüzeye sıvı azot ve oksijen atomlarının bağıl bolluklarını göstermek amacıyla Energy Dispersive X-ray (EDX) dedektörü ile gerçekleştirildi. Haritalama analizlerinde karbon kırmızı, azot yeşil, oksijen ise mavi ile gösterildi.

4.1. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin FESEM Görüntüleri

4.1.1. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L1 ‘in FESEM Görüntüsü

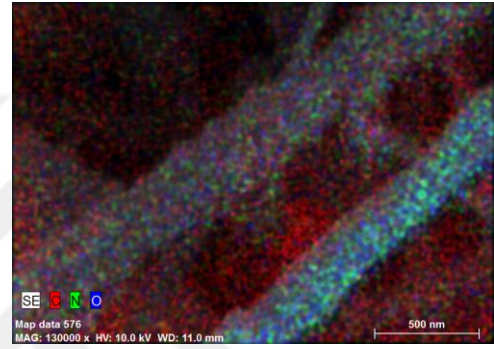
Modifiye edilen ilk adsorban materyali L1 ile modifiye edilen adsorbandır. Bu adsorban materyaline ait FESEM görüntüsü Şekil 4.2’de verilmiştir. Ligandın karbon nanotüp yüzeyinde adsorpsiyonun daha net şekilde anlaşılabilmesi için herhangi bir işlem görmemiş (ham) çok duvarlı karbon nanotüpe ait FESEM görüntüsü de Şekil 4.1 ‘de verilmiştir. Görüntüler karşılaştırıldığında karbon nanotüplerin çaplarında net bir şekilde kalınlaşma olduğu görülmektedir. Bu artışın kaynağı yüzeye tutunan L1 Schiff bazıdır. Şekil 4.3’de ise MAP analizine ait FESEM görüntüsü görülmektedir. Alınan kesite ait MAP analizi sonucu karbon nanotüp yüzeyinde var olan karbon, azot ve oksijen atomlarının bağıl bollukları gösterilmektedir. Yüzeyde var olan atomlar sırasıyla kırmızı, yeşil ve mavi ile gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Ham MWCNT'nin FESEM görüntüsü



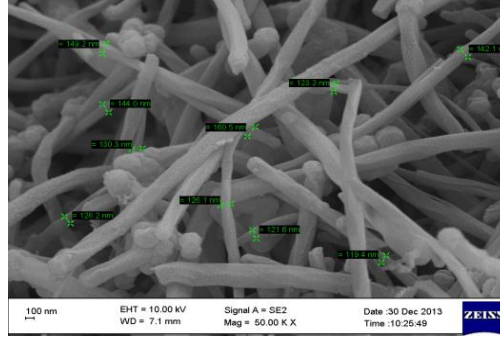
Şekil 4.2. MMWCNT L1'in FESEM görüntüsü



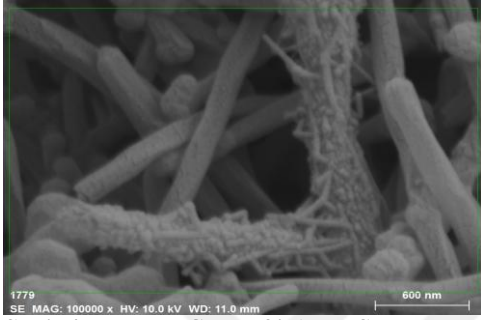
Şekil 4.3. MMWCNT L1'in MAP analizi

4.1.2 Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L2' nin FESEM Görüntüsü

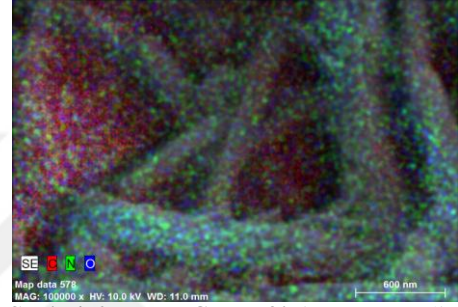
Diğer bir adsorban materyali ise sentezlenen L2 ligandı ile modifikasyonu sonucu elde edilmiştir. Bu adsorban materyaline ait FESEM görüntüsü Şekil 4.5'de verilmiştir. Ligandın karbon nanotüp yüzeyinde adsorpsiyonun daha açık bir şekilde anlaşılabilmesi için herhangi bir işlem görmemiş (ham) çok duvarlı karbon nanotüpe ait FESEM görüntüsüne de yer verilmiştir (Şekil 4.4). Görüntüler kıyaslandığında karbon nanotüplerin çaplarında bir kalınlaşma olduğu çap ölçümlerinden kolayca anlaşılmaktadır. Bunun nedeni L2 Schiff bazının karbon nanotüp yüzeyine adsorbe olmasıdır. Şekil 4.6'da ise MAP analizine ait FESEM görüntüsü görülmektedir. MAP analizi sonucu karbon nanotüp yüzeyinde var olan karbon, azot ve oksijen atomlarının bağıl bolluklarını göstermek amacıyla yüzeyde var olan atomlar sırasıyla kırmızı, yeşil ve mavi ile gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Ham MWCNT'nin FESEM görüntüsü



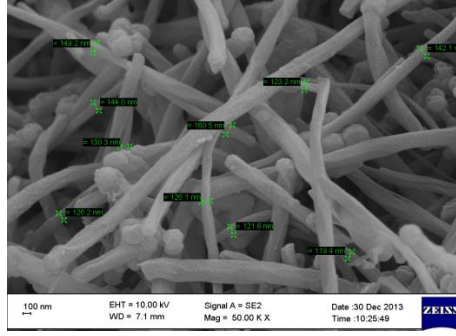
Şekil 4.5. MMWCNT L2'nin FESEM görüntüsü



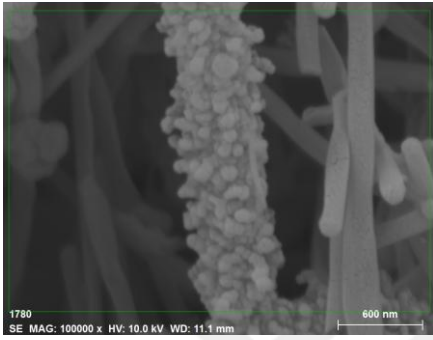
Şekil 4.6. MMWCNT L2'nin MAP analizi

4.1.3. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L3'ün FESEM Görüntüsü

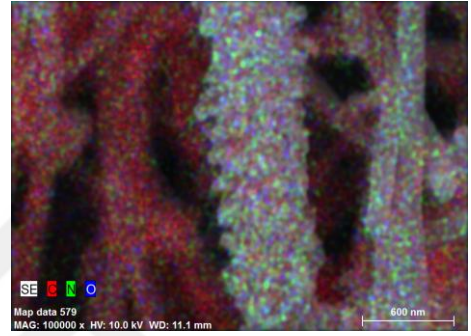
Çok duvarlı karbon nanotüpün L3 ligandı ile modifikasyonu sonucu elde edilen MMWCNT L3'e ait FESEM görüntüsü ise Şekil 4.8'de verilmiştir. L3 ligandının karbon nanotüp yüzeyinde adsorpsiyonu göstermek amacıyla Şekil 4.7'de görülen herhangi bir işlem görmemiş (ham) çok duvarlı karbon nanotüpe ait FESEM görüntüsünden yararlanılmıştır. Görüntüler kıyaslandığında karbon nanotüplerin çaplarında bir kalınlaşma olduğu çap ölçümlerinden görülmektedir. Bunun nedeni karbon nanotüp yüzeyine L3 Schiff bazının adsorbe olmasıdır. Şekil 4.9'da ise MAP analizine ait FESEM görüntüsü görülmektedir. MAP analizi sonucu karbon nanotüp yüzeyinde var olan karbon, azot ve oksijen atomlarının bağlı bolluklarını göstermek amacıyla yüzeyde var olan atomlar sırasıyla kırmızı, yeşil ve mavi ile gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Ham MWCNT' nin FESEM görüntüsü



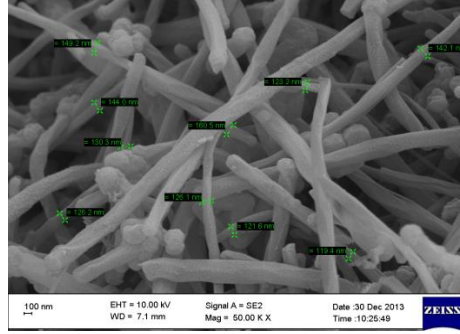
Şekil 4.8. MMWCNT L3'ün FESEM görüntüsü



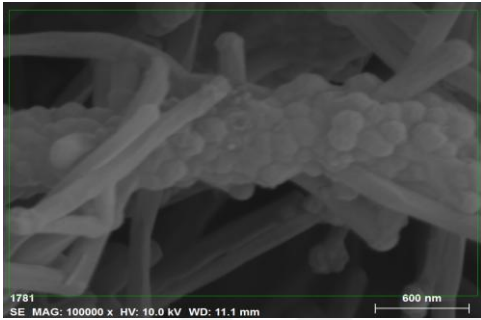
Şekil 4.9. MMWCNT L3'ün MAP analizi

4.1.4. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L4'ün FESEM Görüntüsü

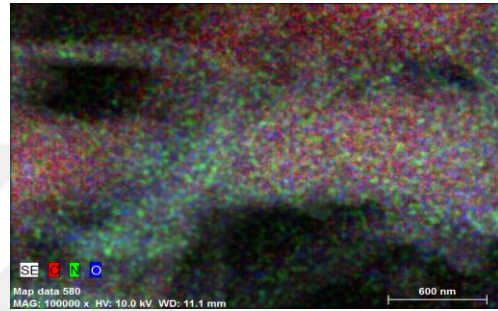
Elde edilen diğer bir adsorban materyali ise L4 ligandı ile modifikasyon sonucu oluşturulan MMWCNT L4 'dür. Bu adsorban materyaline ait FESEM görüntüsü Şekil 4.11'de verilmiştir. Ligandın karbon nanotüp yüzeyinde adsorpsiyonun daha açık bir şekilde anlaşılabilmesi için herhangi bir işlem görmemiş (ham) çok duvarlı karbon nanotüpe ait FESEM görüntüsüne de yer verilmiştir (Şekil 4.10). Görüntüler açıkça karbon nanotüp çaplarında bir kalınlaşma olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni L4 Schiff bazının karbon nanotüp yüzeyine adsorbe olmasıdır. Şekil 4.12'de ise MAP analizine ait FESEM görüntüsü verilmektedir. MAP analizi sonucu karbon nanotüp yüzeyinde var olan karbon, azot ve oksijen atomlarının bağlı bolluklarını göstermek amacıyla yüzeyde var olan atomlar sırasıyla kırmızı, yeşil ve mavi ile gösterilmiştir.



4.10. Ham MWCNT'nin FESEM görüntüsü



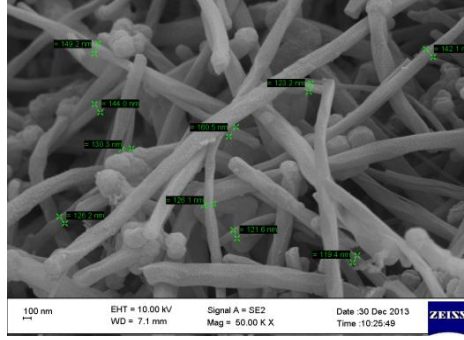
4.11. MMWCNT L4'ün FESEM görüntüsü



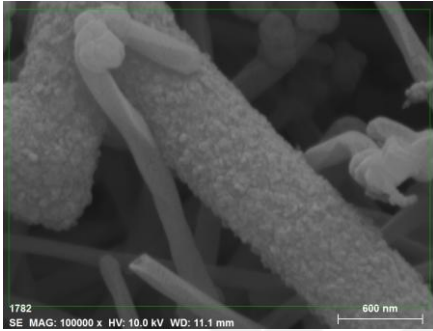
4.12. MMWCNT L4'ün MAP analizi

4.1.5. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L5' in FESEM Görüntüsü

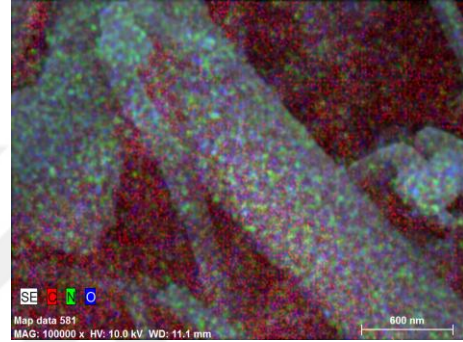
Çok duvarlı karbon nanotüpün L5 ligandı ile modifikasyonu sonucu elde edilen MMWCNT L5'e ait FESEM görüntüsü ise Şekil 4.14'de verilmiştir. L5 ligandının karbon nanotüp yüzeyinde adsorpsiyonu göstermek amacıyla Şekil 4.13'de görülen herhangi bir işlem görmemiş (ham) çok duvarlı karbon nanotüpe ait FESEM görüntüsünden yararlanılmıştır. Görüntüler kıyaslandığında karbon nanotüplerin çaplarında bir kalınlaşma olduğu çap ölçümlerinden kolayca anlaşılmaktadır. Bunun nedeni karbon nanotüp yüzeyine L5 Schiff bazının adsorbe olmasıdır. Şekil 4.15'de ise MAP analizine ait FESEM görüntüsü yer almaktadır. MAP analizi sonucu karbon nanotüp yüzeyinde var olan karbon, azot ve oksijen atomlarının bağıl bolluklarını göstermek amacıyla yüzeyde var olan atomlar sırasıyla kırmızı, yeşil ve mavi ile gösterilmiştir.



4.13. Ham MWCNT'nin FESEM görüntüsü



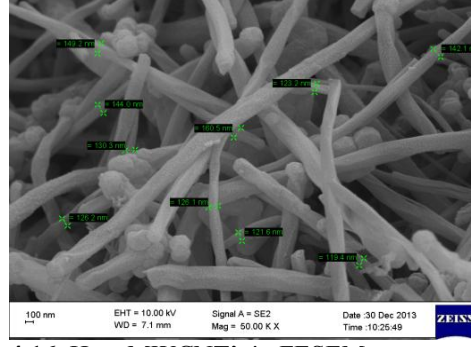
4.14. MMWCNT L5'in FESEM görüntüsü



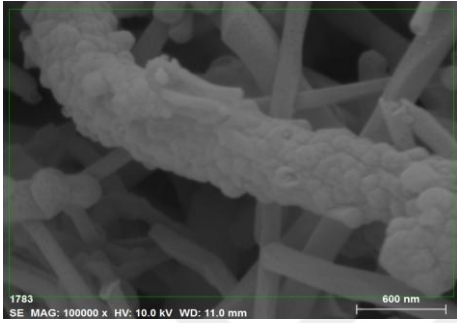
4.15. MMWCNT L5'in MAP analizi

4.1.6. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L6 'nın FESEM Görüntüsü

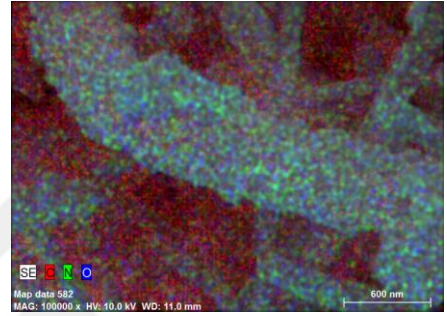
Sentezlenen L6 ligandı ile modifiye edilen adsorban materyaline ait FESEM görüntüsü Şekil 4.17'de verilmiştir. Ligandın karbon nanotüp yüzeyinde adsorpsiyonun açıkça görülmesi için herhangi bir işlem görmemiş (ham) çok duvarlı karbon nanotüpe ait FESEM görüntüsü Şekil 4.16 'da verilmiştir. Görüntüler karşılaştırıldığında karbon nanotüplerin çaplarında net bir şekilde kalınlaşma olduğu görülmektedir. Bu artışın kaynağı yüzeye tutunan L6 Schiff bazıdır. Şekil 4.18'de ise MAP analizine ait FESEM görüntüsü görülmektedir. Alınan kesite ait MAP analizi sonucu karbon nanotüp yüzeyinde var olan karbon, azot ve oksijen atomlarının bağlı bollukları gösterilmektedir. Yüzeyde var olan atomlar sırasıyla kırmızı, yeşil ve mavi ile gösterilmiştir.



4.16. Ham MWCNT'nin FESEM görüntüsü



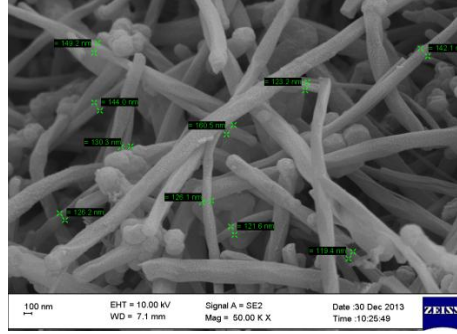
4.17. MMWCNT L6'nin FESEM görüntüsü



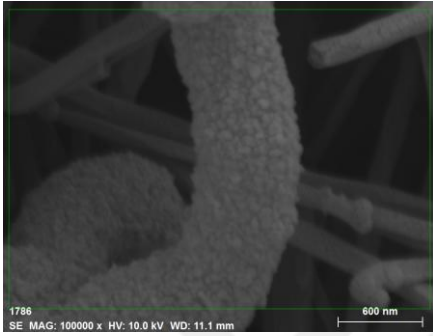
4.18. MMWCNT L6'nin MAP analizi

4.1.7. Modifiye Çok Duvarlı Karbon Nanotüp L7 'nin FESEM Görüntüsü

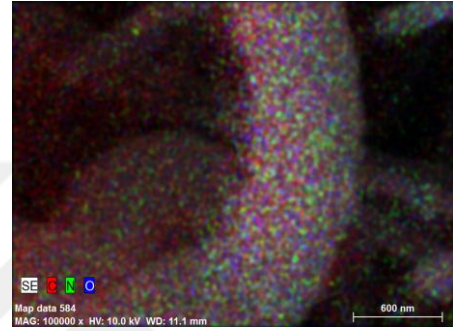
Elde edilen son adsorban materyali ise L7 ligandı ile modifikasyon sonucu oluşturulan MMWCNT L7 'dür. Bu adsorban materyaline ait FESEM görüntüsü Şekil 4.20'de verilmiştir. Ligandın karbon nanotüp yüzeyinde adsorpsiyonun daha açık bir şekilde anlaşılabilmesi için herhangi bir işlem görmemiş (ham) çok duvarlı karbon nanotüpe ait FESEM görüntüsüne de yer verilmiştir (Şekil 4.19). Görüntüler açıkça karbon nanotüp çaplarında bir kalınlaşma olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni L7 Schiff bazının karbon nanotüp yüzeyine adsorbe olmasıdır. Şekil 4.21'de ise MAP analizine ait FESEM görüntüsü verilmektedir. MAP analizi sonucu karbon nanotüp yüzeyinde var olan karbon, azot ve oksijen atomlarının bağlı bolluklarını göstermek amacıyla yüzeyde var olan atomlar sırasıyla kırmızı, yeşil ve mavi ile gösterilmiştir.



4.19. Ham MWCNT'nin FESEM görüntüsü



4.20. MMWCNT L7'nin FESEM görüntüsü



4.21. MMWCNT L7'nin MAP analizi

4.2. Geri Kazanıma pH Etkisi ve Optimum pH Belirlenmesi

Hazırlanan yedi adet adsorban materyalinin her biri için, Cu (II) ve Ni (II)' nin zenginleştirilmesinde ortam pH sınır etkisini anlayabilmek için,

1 $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ Cu (II) , 1 $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ Ni (II) içeren model çözeltiler ilgili tamponlar kullanılarak pH 2-10 arasında ayarlandı. Her bir adsorban materyali için ayrı kolonlar kullanarak model çözeltiler belli akış hızlarında kolonlardan geçirildi, nitrik asit kullanılarak kolondan geri alındı ve ICP-MS ile tayin edildi.

4.2.1. L1 ve L2 Ligandlarıyla Yapılan pH Çalışmaları

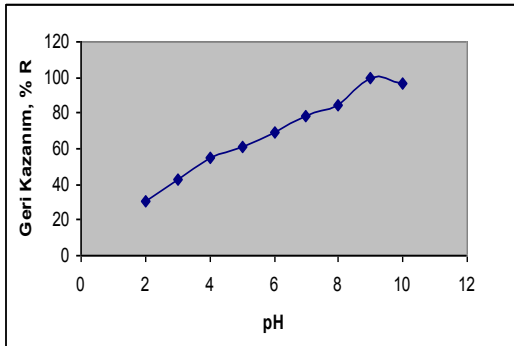
L1 ve L2 ligandları ile modifiye edilmiş adsorban materyallerinin kullanıldığı zenginleştirme çalışmalarında her iki metal (Cu (II), Ni (II)) için pH 2-10 arasında elde edilen geri kazanım değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. MMWCNT L1, MMWCNT L2 ile Cu (II) ve Ni (II) için elde edilen geri kazanımlar

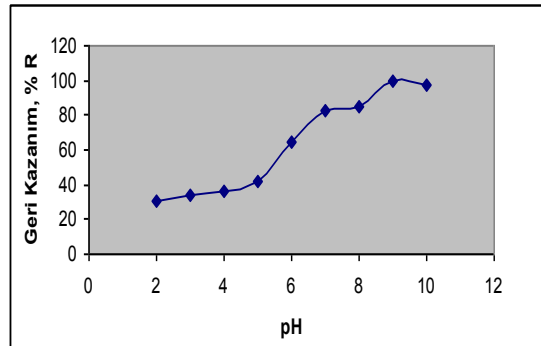
	MMWCNT L1 % Geri Kazanım*		MMWCNT L2 % Geri Kazanım*	
	Cu (II)	Ni (II)	Cu (II)	Ni (II)
pH 2	30,67±2,11	11,9±1,86	29,34±1,48	11,51±1,98
pH 3	42,61±1,54	11,98±2,08	34,46±1,54	16,11±2,81
pH 4	55,05 ±2,53	12,06±1,81	36,12±1,69	18,19±1,94
pH 5	61,23 ±1,44	15,36±1,64	42,29±2,61	18,34±1,27
pH 6	68,91± 2,01	31,98±2,83	64,55±1,86	22,17±1,56
pH 7	78± 2,63	49,41±1,66	82,55±2,08	67,95±2,26
pH 8	84,36± 1,61	101±1,31	80,69±2,38	102,74±1,86
pH 9	101,45± 1,45	94,73±2,01	101,55±1,61	94,71±2,06
pH 10	96,95±3,3	81,41±2,14	92,74±3,12	88,07±3,13

* Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi, (N=3)

Çizelge 4.1’de verilen geri kazanımların pH’ya karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen, sırasıyla MMWCNT L1 ve MMWCNT L2 Cu (II) için elde edilen grafikler Şekil 4.22 ve 4.23’de verilmiştir.

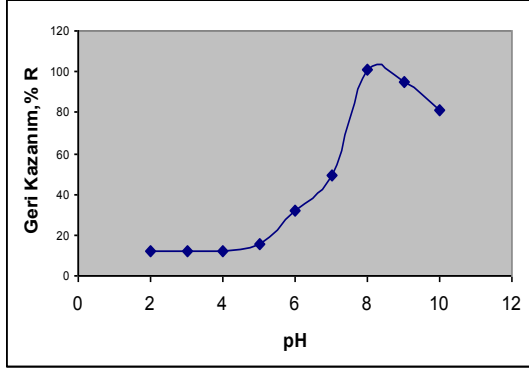


Şekil 4. 22. MMWCNT L1, Cu (II) için geri kazanım pH değişimi (2 mL 2 M HNO₃ ile geri alındı)

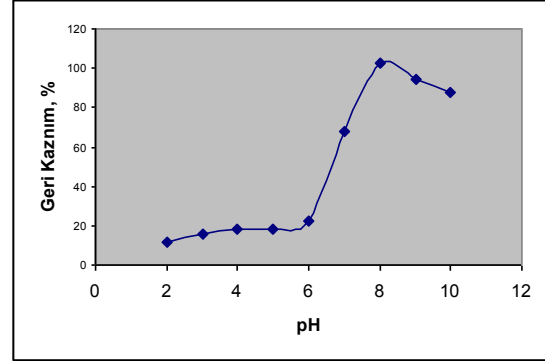


Şekil 4. 23. MMWCNT L2, Cu (II) için geri kazanım pH değişimi (2 mL 2 M HNO₃ ile geri alındı)

Şekil 4.24 ve 4.25’de ise Çizelge 4.1’de verilen sırasıyla MMWCNT L1 ve MMWCNT L2 Ni (II) için elde edilen geri kazanımların pH' ya karşı grafiğidir.



Şekil 4. 24. MMWCNT L1, Ni (II) için geri kazanım pH değişimi
(2 mL 2 M HNO₃ ile geri alındı)



Şekil 4. 25. MMWCNT L2, Ni (II) için geri kazanım pH değişimi
(2 mL 2 M HNO₃ ile geri alındı)

4.2.2. L3 Ligandıyla Yapılan pH Çalışmaları

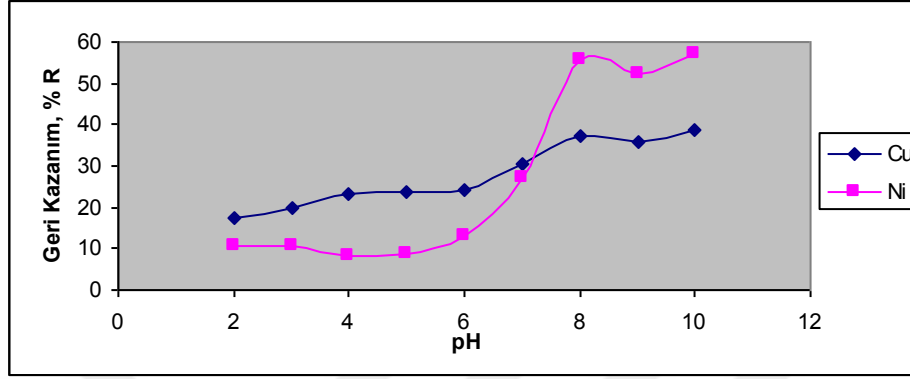
L3 ligandı ile modifiye edilmiş adsorban materyalinin kullanıldığı zenginleştirme çalışmalarında Cu (II) ve Ni (II) için pH 2-10 arasında bulunan geri kazanım değerleri Çizelge 4.2’de verildiği gibidir.

Çizelge 4.2. MMWCNT L3 ile Cu (II) ve Ni (II) için elde edilen geri kazanımlar
MMWCNT L3
% Geri Kazanım*

	Cu (II)	Ni (II)
pH 2	17,42±1,43	10,75±1,04
pH 3	19,87±1,41	10,69±1,21
pH 4	23,27±1,22	8,31±1,54
pH 5	23,68±1,32	8,87±1,24
pH 6	24,02±1,11	13,28±1,15
pH 7	30,38±1,27	27,18±1,36
pH 8	37,25±1,39	55,58±1,30
pH 9	35,98±1,27	52,1±1,24
pH 10	38,63±1,27	56,9±1,37

* Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi, (N=3)

Çizelge 4.2’de verilen geri kazanımların pH’ ya karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen, MMWCNT L3 Cu (II) ve Ni (II) için elde edilen grafik Şekil 4.26’da verilmiştir.



Şekil 4.26. MMWCNT L3, Cu (II) ve Ni (II) için geri kazanım pH değişimi

4.2.3. L4, L5, L6 ve L7 Ligandlarıyla Yapılan pH Çalışmaları

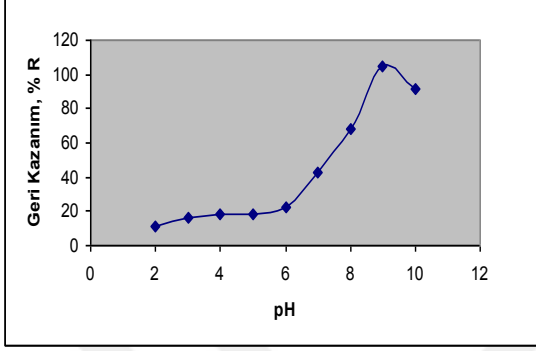
L4, L5, L6 ve L7 ligandları ile modifiye edilmiş adsorban materyallerinin kullanıldığı zenginleştirme çalışmalarında Cu (II) için pH 2-10 arasında elde edilen geri kazanım değerleri Çizelge 4.3’de özetlendiği gibidir.

Çizelge 4.3. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7 ile Cu (II) için elde edilen geri kazanımlar

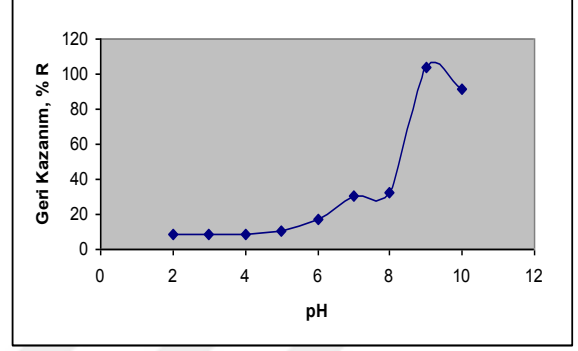
	MMWCNT L4 % Geri Kazanım* Cu (II)	MMWCNT L5 % Geri Kazanım* Cu (II)	MMWCNT L6 % Geri Kazanım* Cu (II)	MMWCNT L7 % Geri Kazanım* Cu (II)
pH 2	11,51±1,74	8,64±1,56	11,01±1,96	8,14±1,66
pH 3	16,11±1,69	8,14±1,24	11,9±2,36	8,66±1,46
pH 4	18,19±2,78	8,52±1,49	15,11±2,37	35,41±1,71
pH 5	18,34±1,64	10,62±3,05	16,76±2,14	36,12±1,85
pH 6	22,17±2,23	17,30±1,74	24,14±2,33	42,30±2,36
pH 7	42,31±1,61	30,67±2,54	34,46±2,04	67,73±2,46
pH 8	67,95±2,43	32,2±1,96	82,55±2,01	87,9±2,18
pH 9	104,27±2,01	104,30±1,79	96,96±2,43	94,04±1,64
pH 10	90,50±1,86	91,45±2,04	92,50±2,11	91,40±2,11

* Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

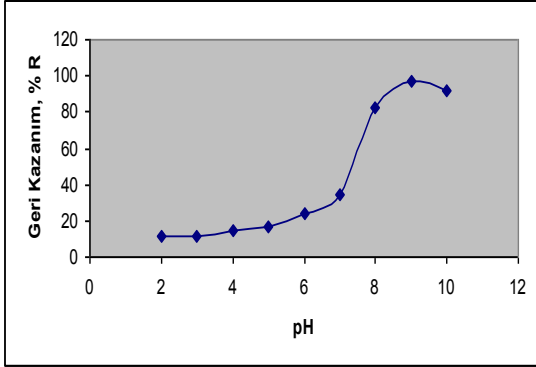
Çizelge 4.3’de verilen geri kazanımların pH’ ya karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen, sırasıyla MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 Cu (II) için elde edilen grafikler Şekil 4.27-4.30’da verilmiştir.



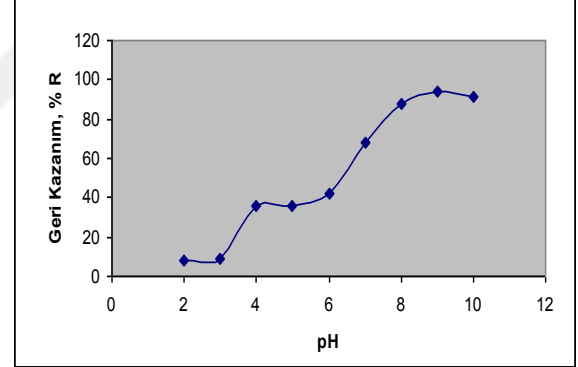
Şekil 4. 27. MMWCNT L4 Cu (II) için geri kazanım pH değişimi
(2 mL 4 M HNO₃ ile geri alındı)



Şekil 4. 28. MMWCNT L5 Cu (II) için geri kazanım pH değişimi
(2 mL 4 M HNO₃ ile geri alındı)



Şekil 4. 29. MMWCNT L6 Cu (II) için geri kazanım pH değişimi
(2 mL 4 M HNO₃ ile geri alındı)



Şekil 4.30. MMWCNT L7 Cu (II) için geri kazanım pH değişimi
(2 mL 4 M HNO₃ ile geri alındı)

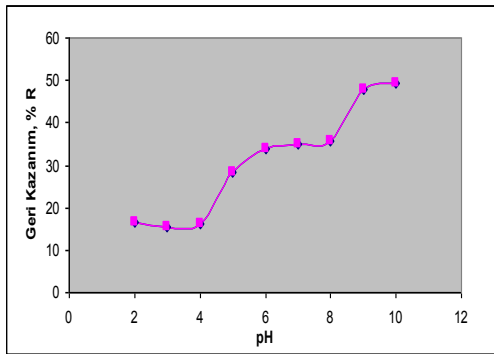
L4, L5, L6 ve L7 ligandları ile modifiye edilmiş adsorban materyallerinin kullanıldığı zenginleştirme çalışmalarında Ni (II) için pH 2-10 arasında elde edilen geri kazanım değerleri Çizelge 4.4’de verildiği gibidir.

Çizelge 4.4. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7 ile Ni (II) için elde edilen geri kazanımlar

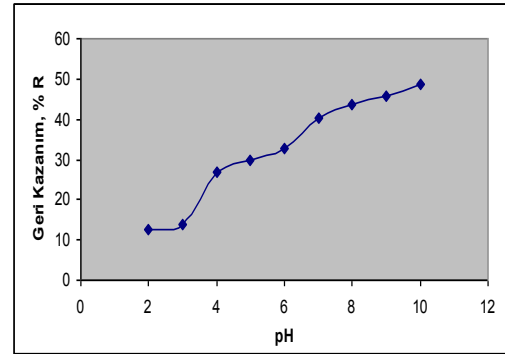
	MMWCNT L4 % Geri Kazanım* Ni (II)	MMWCNT L5 % Geri Kazanım* Ni (II)	MMWCNT L6 % Geri Kazanım* Ni (II)	MMWCNT L7 % Geri Kazanım* Ni (II)
pH 2	16,55±1,13	12,69±1,23	10,63±1,05	7,07±1,02
pH 3	15,33±1,22	13,9±0,70	13,66±1,07	6,05±1,19
pH 4	16,17±1,30	26,92±1,21	24,77±1,27	12,77±1,17
pH 5	28,18±1,11	29,6±0,99	34,85±1,20	28,83±1,13
pH 6	33,81±1,02	32,75±1,45	31,08±1,17	30,9±1,33
pH 7	35±1,39	40,43±1,05	35,9±1,28	33,22±1,21
pH 8	35,7±1,09	43,8±1,33	45,53±1,31	43,9±1,13
pH 9	47,7±1,30	45,55±1,12	45,95±1,24	47,4±1,19
pH 10	49,25±0,91	48,75±1,24	48,08±1,17	48,38±1,14

* Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi, (N=3)

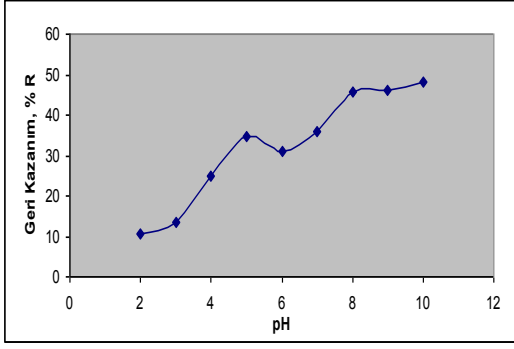
Çizelge 4.4’de verilen geri kazanımların pH’ ya karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen, sırasıyla MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 Ni (II) için elde edilen grafikler Şekil 4.31-4.34’de verilmiştir.



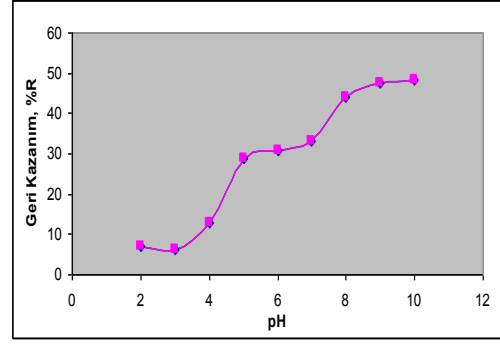
Şekil 4. 31. MMWCNT L4 Ni (II) için geri kazanım pH değişimi (2 mL 4 M HNO₃ ile geri alındı)



Şekil 4. 32. MMWCNT L5 Ni (II) için geri kazanım pH değişimi (2 mL 4 M HNO₃ ile geri alındı)

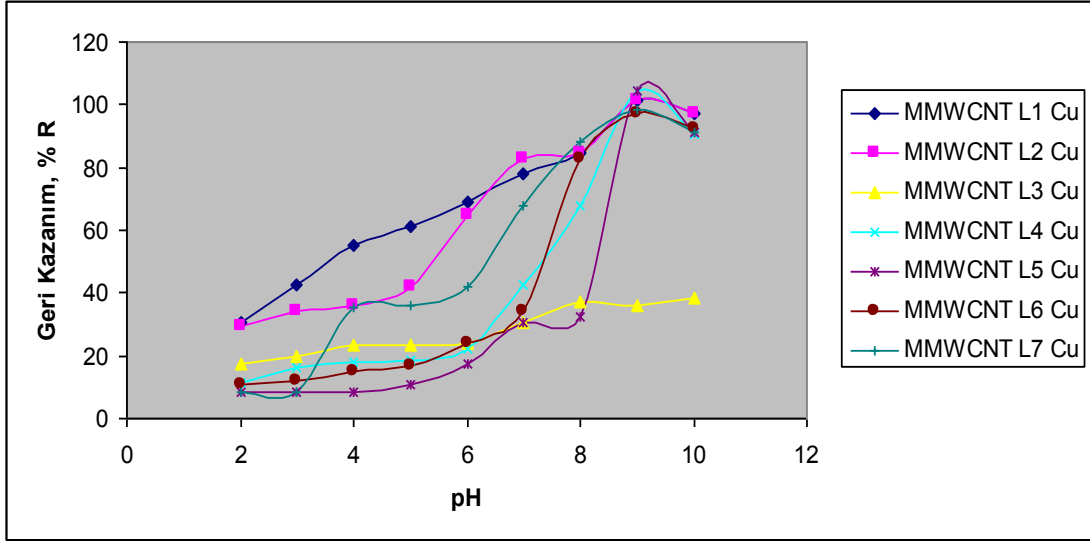


Şekil 4. 33. MMWCNT L6 Ni (II) için geri kazanım pH değişimi
(2 mL 4 M HNO₃ ile geri alındı)

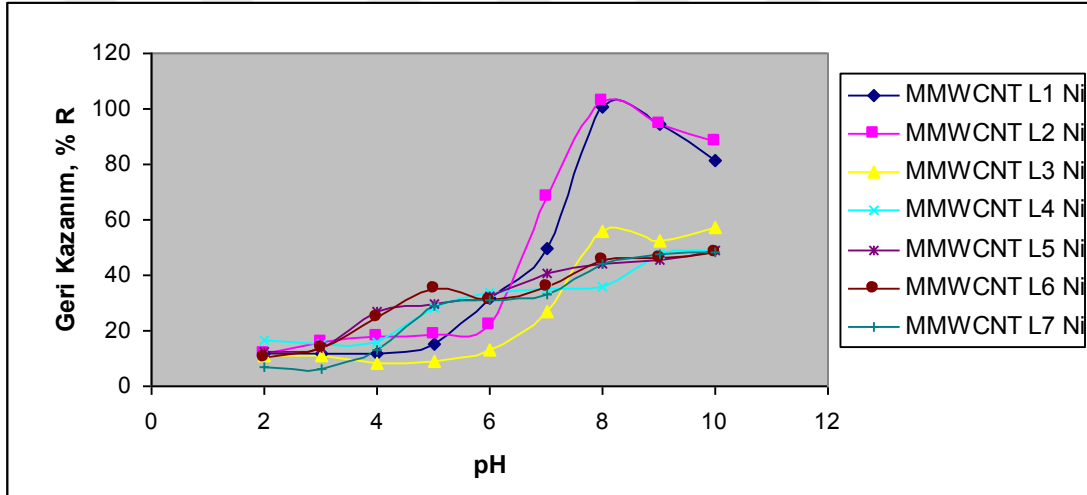


Şekil 4.34.MWCNT L7 Ni (II) için geri kazanım pH değişimi
(2 mL 4 M HNO₃ ile geri alındı)

Tüm adsorban materyalleri ile Cu (II) için elde edilen geri kazanımların pH ile değişim grafiği Şekil 4. 35’de görülmektedir. Aynı şekilde yine tüm adsorban materyalleri ile Ni (II) için elde edilen geri kazanım değerlerinin pH’ ya karşı grafiği Şekil 4.36’daki gibidir. Cu (II) için L3 haricinde tüm ligandlarla pH 9 ‘da anlamlı kantitatif geri kazanım (% 94,04-104,30) değerleri elde edildi. Bu değerler Çizelge 4.1 ve 4.3’de gösterildiği gibidir. L3 ligandıyla yapılan Cu (II) ve Ni (II) çalışmalarında ise tüm pH’larda geri kazanımların % 60’ın altında kaldığı tespit edildi (Çizelge 4.2) ve çalışmanın devamında bu ligand ile çalışılmadı. Ni (II) için elde edilen bulgular, L1 ve L2 ligandıyla pH 8’de nikelin % 94’ün üzerinde geri kazanımla elde edildiğini gösterdi (Çizelge 4.1). Diğer ligandlarla (L3, L4, L5 L6 ve L7) Ni (II) için yapılan çalışmalar geri kazanım değerlerinin % 60’ın üzerine çıkmadığını gösterdi (Çizelge 4.2, Çizelge 4.4). Yukarıda elde ettiğimiz bulguların ışığında, çalışmanın bundan sonraki kısmında Cu (II) çalışmalarına pH 9’da L1, L2, L4, L5, L6 ve L7 ligandlarıyla, Ni (II) çalışmaları ise pH 8’de L1 ve L2 ligandlarıyla devam edildi.



Şekil 4.35. Tüm adsorban materyalleri ile Cu (II) için geri kazanım pH değişimi



Şekil 4.36. Tüm adsorban materyalleri ile Ni (II) için geri kazanım pH değişimi

4.3. Karbon Nanotüplerin Modifikasyon İşleminde En Uygun Ligand Derişiminin Belirlenmesi

Katı faz ekstraksiyon yöntemiyle bakır ve nikelin zenginleştirilmesinde kullanılan çok duvarlı karbon nanotüplerin modifiye edilmesi işleminde kullanılan Schiff bazı derişiminin geri kazanım üzerine etkisini araştırmak için, farklı derişimlerde Schiff bazı çözeltileri kullanılarak karşılaştırma yapıldı.

- Modifiye işleminde % 0,1 (w/h) ligand çözeltilisinden 50 mL kullanıldığında; aynı koşullar için geri kazanım değerleri bütün adsorban materyalleri için % 71,07-77,57 arasında değişirken (Çizelge 4.5, 4.6),
- Modifiye işleminde % 0,2 (w/h) ligand çözeltilisinden 50 mL kullanıldığında; aynı koşullar için geri kazanım değerleri bütün adsorban materyalleri için % 94,27-104,57 arasında değiştiği görüldü (Çizelge 4.5, 4.6).
- Modifiye işleminde % 0,3 (w/h) ligand çözeltilisinden 50 mL kullanıldığı durumda ise aynı koşullar ve bütün adsorban materyalleri için elde edilen geri kazanım değerleri, % 0,2 (w/h) ligant çözeltilisinin kullanıldığı duruma göre anlamlı derecede farklılık göstermedi (Çizelge 4.5, 4.6).

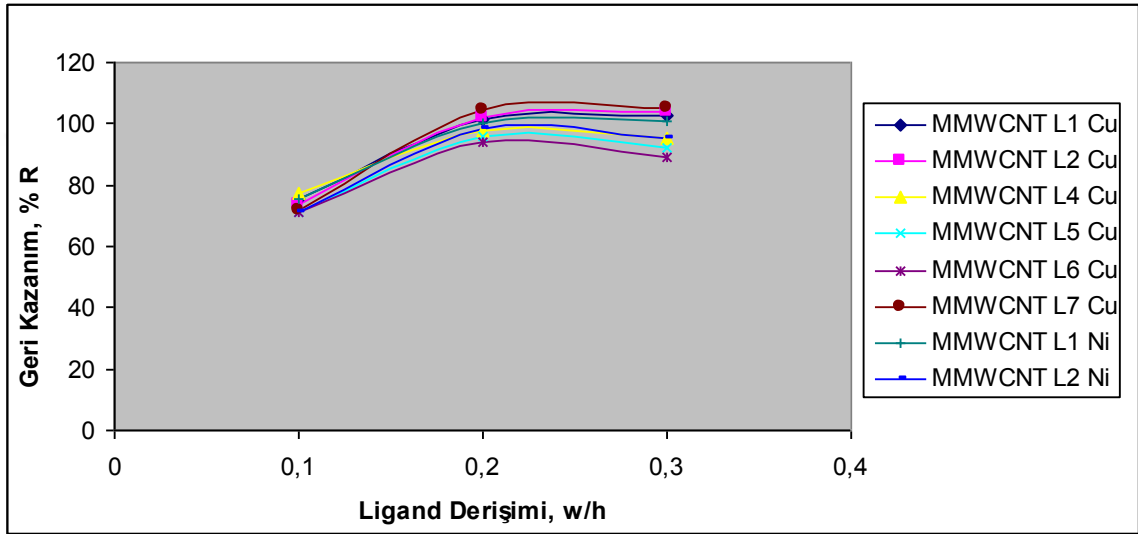
Çizelge 4.5 ve 4.6’da verilen geri kazanım değerleri ligand derişimine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4. 37’deki grafik elde edildi. Bu grafikte anlaşıldığı üzere çok duvarlı karbon nanotüplerin modifikasyon işleminde kullanılan en uygun ligand derişimi % 0,2 (w/h) olarak tespit edildi.

Çizelge 4.5. MMWCNT L1, L2 Cu (II) ve Ni (II) için farklı ligand derişimlerinde elde edilen geri kazanımlar

% Ligand Derişimi, w/h	MMWCNT L1 % Geri Kazanım* Cu (II)	MMWCNT L2 % Geri Kazanım* Cu (II)	MMWCNT L1 % Geri Kazanım* Ni (II)	MMWCNT L2 % Geri Kazanım* Ni (II)
0,1	75,27	73,33	75,39	71,3
0,2	101,47	102,07	100,35	98,34
0,3	102,93	103,77	100,53	95,47

Çizelge 4.6. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7 Cu (II) için farklı ligand derişimlerinde elde edilen geri kazanımlar

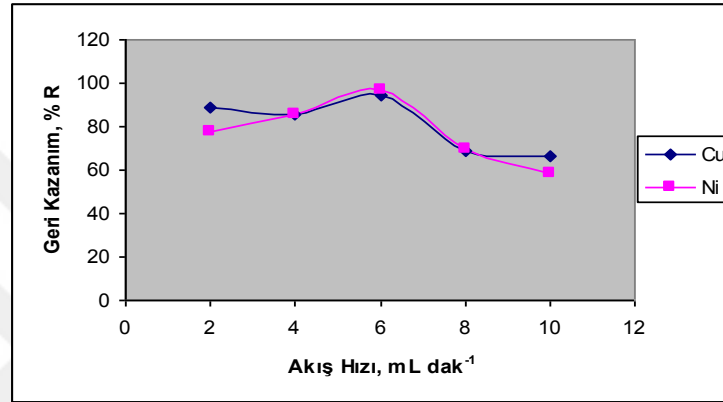
% Ligand Derişimi, w/h	MMWCNT L4 % Geri Kazanım* Cu (II)	MMWCNT L5 % Geri Kazanım* Cu (II)	MMWCNT L6 % Geri Kazanım* Cu (II)	MMWCNT L7 % Geri Kazanım* Cu (II)
0,1	77,57	71,07	71,37	71,47
0,2	97,5	96,17	94,27	104,57
0,3	95,2	91,97	89,17	105,27



Şekil 4.37. Adsorban materyalleri için ligand derişimi geri kazanım değişimi

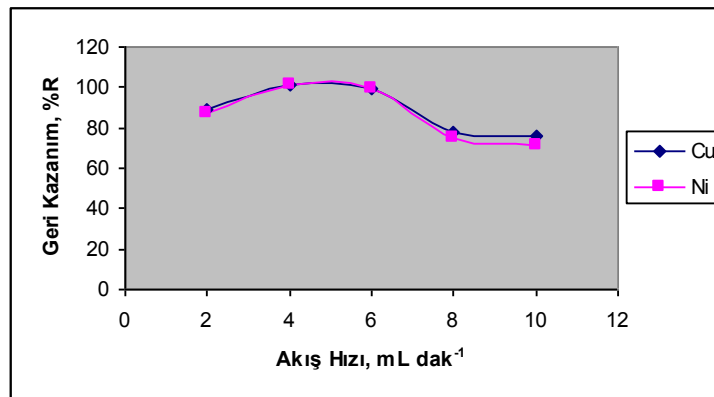
4.4. Belirlenen Her Bir Adsorban Materyali ve İlgili Metal İçin, Model Çözeltilerin Akış Hızı Optimizasyonu

1 µg/100 mL Cu (II) ve Ni (II) içeren model çözeltiler, MMWCNT L1 dolgulu farklı kolonlardan sırasıyla 2,4,6,8 ve 10 mL dak⁻¹ akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda tutunan metaller 5 mL 2 M HNO₃ kullanılarak geri alındı. Elde edilen geri kazanımlar akış hızına göre grafiğe geçirildi. Optimum model çözelti akış hızı Cu (II) ve Ni (II) için 6 mL dak⁻¹ olarak tespit edildi (Şekil 4.38).



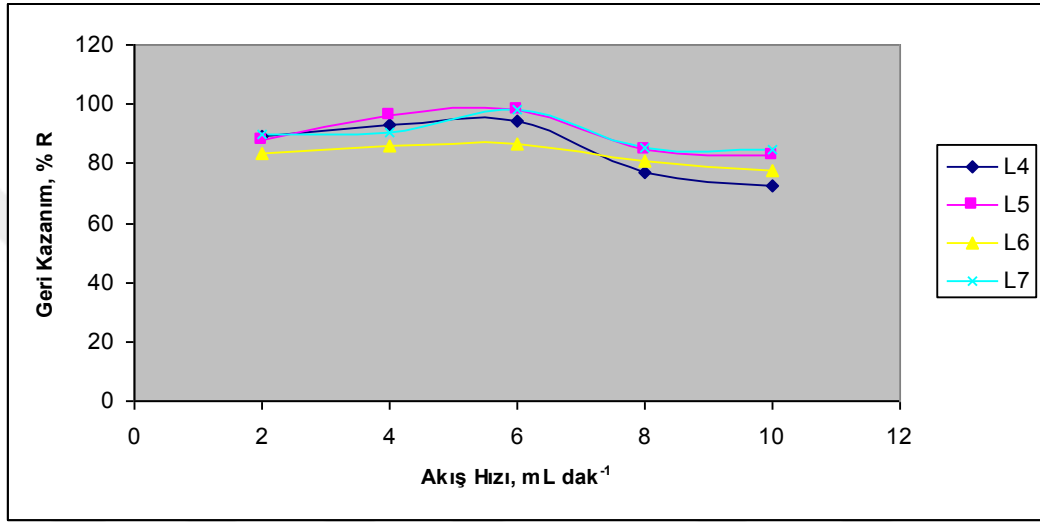
Şekil 4.38. MMWCNT L1, Cu (II) ve Ni (II) için model çözelti akış hızı geri kazanım değişimi

1 µg/100 mL Cu (II) ve Ni (II) içeren model çözeltiler, MMWCNT L2 dolgulu farklı kolonlardan sırasıyla 2,4,6,8 ve 10 mL dak⁻¹ akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda tutunan metaller 2 mL 2 M HNO₃ kullanılarak geri alındı. Elde edilen geri kazanımlar akış hızına göre grafiğe geçirildi. Optimum model çözelti akış hızı Cu (II) ve Ni (II) için 5 mL dak⁻¹ olarak tespit edildi (Şekil 4.39).



Şekil 4.39. MMWCNT L2 Cu (II) ve Ni (II) için model çözelti akış hızı geri kazanım değişimi

1 µg/100 mL Cu (II) içeren model çözeltiler, MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 dolgulu farklı kolonlardan sırasıyla 2,4,6,8 ve 10 mL dak⁻¹ akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda tutunan metaller 2,5 mL 4 M HNO₃ kullanılarak geri alındı. Elde edilen geri kazanımlar akış hızına göre grafiğe geçirildi. Optimum model çözelti akış hızı Cu (II) için 6 mL dak⁻¹ olarak tespit edildi (Şekil 4. 40).



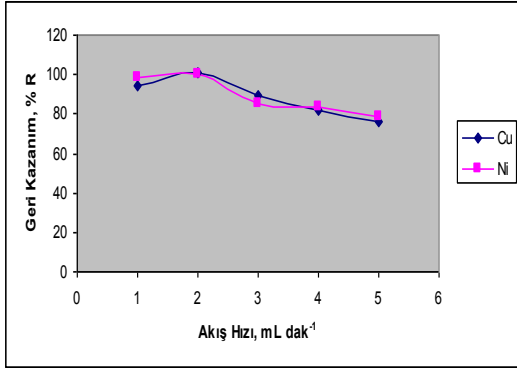
Şekil 4.40. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7 Cu (II) için model çözelti akış hızı geri kazanım değişimi

4.5. Her Bir Adsorban Materyali/Metal Kombinasyonu İçin Elüent Seçimi ve Elüent Akış Hızı Optimizasyonu

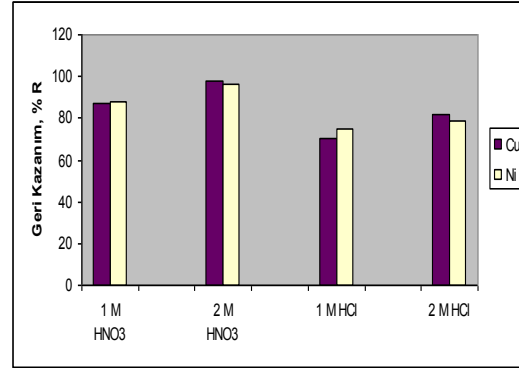
1 µg/100 mL Cu (II) ve Ni (II) içeren model çözeltiler, MMWCNT L1 dolgulu farklı kolonlardan 6 mL dak⁻¹ akış hızıyla geçirildi. Kolonda tutunan metaller 5 mL 2 M HNO₃ kullanılarak ve sırasıyla 1,2,3,4 ve 5 mL dak⁻¹ akış hızı olacak şekilde geri alındı. Elde edilen geri kazanımlar elüent akış hızına göre grafiğe geçirildi. Optimum elüent akış hızı Cu (II) ve Ni (II) için 2 mL dak⁻¹ olarak tespit edildi (Şekil 4.41)

Aynı koşullarda geri alma işlemi 1 M HNO₃, 2 M HNO₃, 1 M HCl ve 2 M HCl için tekrarlandı. Elde edilen geri kazanımlar elüent tipine göre grafiğe geçirildi. En uygun

elüent 2 M HNO₃ olarak tespit edildi (Şekil 4. 42) ve % geri kazanımlar hesaplandı (Çizelge 4.7).



Şekil 4.41. MMWCNT L1 Cu (II) ve Ni (II) için elüent akış hızı geri kazanım değişimi



Şekil 4.42. MMWCNT L1 Cu (II) ve Ni (II) için elüent türü geri kazanım değişimi

Çizelge 4.7. MMWCNT L1 Cu (II), Ni (II) için farklı elüent türlerinde elde edilen geri kazanımlar

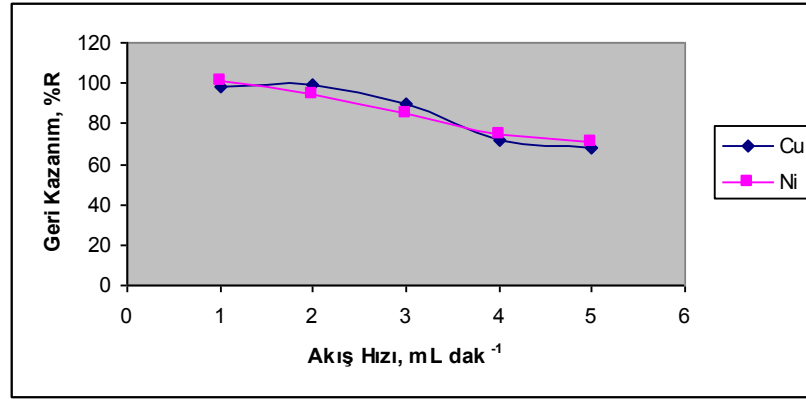
	MMWCNT L1	
	% Geri Kazanım*	
	Cu (II)	Ni (II)
1 M HNO ₃	86,84±1,75	88,12±4,20
2 M HNO ₃	98,06±1,73	96,32±3,88
1 M HCl	70,22±3,94	74,58±3,58
2 M HCl	81,42±3,98	79,02±1,73

* Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

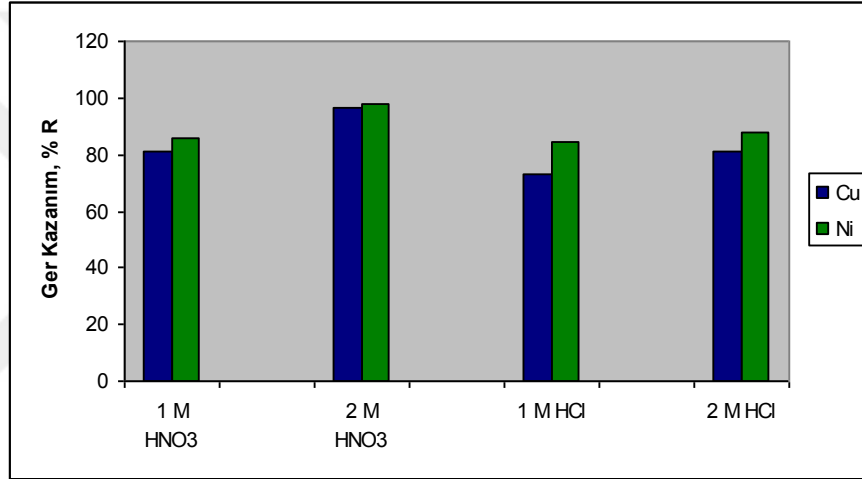
1 µg/100 mL Cu (II) ve Ni (II) içeren model çözeltiler, MMWCNT L2 dolgululu farklı kolonlardan 5 mL dak⁻¹ akış hızıyla geçirildi.

Kolonda tutunan metaller 2 mL 2 M HNO₃ kullanılarak ve sırasıyla 1,2,3,4 ve 5 mL dak⁻¹ akış hızı olacak şekilde geri alındı. Elde edilen geri kazanımlar elüent akış hızına göre grafiğe geçirildi. Optimum elüent akış hızı Cu (II) ve Ni (II) için 2 mL dak⁻¹ olarak tespit edildi (Şekil 4. 43).

Aynı koşullarda elüsyon 1 M HNO₃, 2 M HNO₃, 1 M HCl ve 2 M HCl için tekrarlandı. Elde edilen geri kazanımlar elüent tipine göre grafiğe geçirildi. En uygun elüent 2 M HNO₃ olarak tespit edildi (Şekil 4.44) ve % geri kazanımlar hesaplandı (Çizelge 4.8).



Şekil 4.43. MMWCNT L2 Cu (II) ve Ni (II) için elüent akış hızı geri kazanım değişimi



Şekil 4.44. MMWCNT L2 Cu (II) ve Ni (II) için elüent türü geri kazanım değişimi

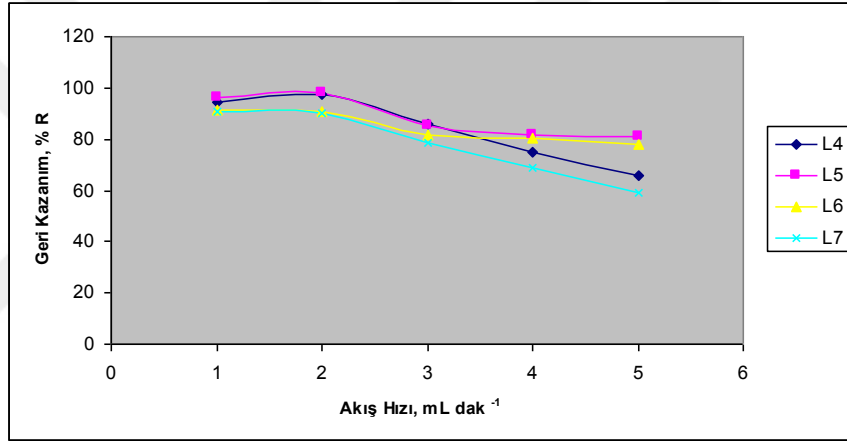
Çizelge 4.8. MMWCNT L2 Cu (II), Ni (II) için farklı elüent türlerinde elde edilen geri kazanımlar

	MMWCNT L2 % Geri Kazanım*	
	Cu (II)	Ni (II)
1 M HNO ₃	81,31±2,48	86,1±3,87
2 M HNO ₃	96,83±1,09	97,64±1,83
1 M HCl	73,26±2,83	84,60±3,70
2 M HCl	81,14±3,86	88,12±3,71

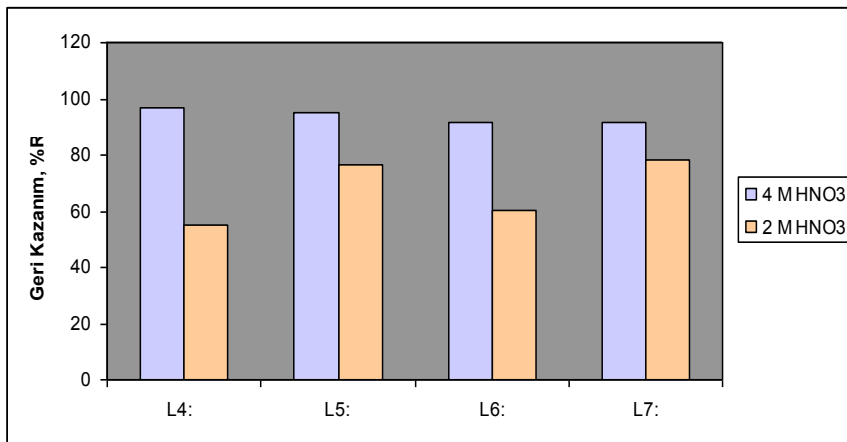
* Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm t_{s}/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

1 $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ Cu (II) içeren model çözeltiler, MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 dolgulu farklı kolonlardan 6 mL dak^{-1} akış hızıyla kolondan geçirildi. Kolonda tutunan metaller 2,5 mL 4 M HNO_3 kullanılarak ve sırasıyla 1,2,3,4 ve 5 mL dak^{-1} akış hızı olacak şekilde geri alındı. Elde edilen geri kazanımlar elüent akış hızına göre grafiğe geçirildi. Optimum elüent akış hızı Cu (II) için 2 mL dak^{-1} olarak tespit edildi (Şekil 4.45).

Aynı koşullarda elüsyon 2 M HNO_3 , 4 M HNO_3 , için tekrarlandı. Elde edilen geri kazanımlar elüent tipine göre grafiğe geçirildi. En uygun elüent 4 M HNO_3 olarak tespit edildi (Şekil 4.46) ve % geri kazanımlar hesaplandı (Çizelge 4. 9).



Şekil 4.45. MMWCNT L4, L5, L6, L7 Cu (II) için elüent akış hızı geri kazanım değişimi



Şekil 4.46. MMWCNT L4, L5, L6, L7 Cu (II) için elüent türü geri kazanım değişimi

Çizelge 4.9. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7 Cu (II) için farklı elüent türlerinde elde edilen geri kazanımlar

	Cu (II), 4 M HNO ₃ % Geri Kazanım*	Cu (II), 2 M HNO ₃ % Geri Kazanım*
MMWCNT L4	96,83±3,24	55,2±2,19
MMWCNT L5	95,20±1,19	76,55±2,49
MMWCNT L6	91,50±2,24	60,29±2,64
MMWCNT L7	91,58±1,73	78,43±2,22

*Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

Geliştirilen yöntem ile Cu (II) ve Ni (II) nin zenginleştirilmesinde kullanılacak adsorban materyali seçimi ve metal kombinasyonu için en uygun koşullar Çizelge 4.10'da özetlendiği gibidir.

Çizelge 4.10. Cu (II) ve Ni (II) nin zenginleştirilmesinde kullanılacak en uygun koşullar

Adsorban Materyali	Analit	pH	Elüent Türü ve Derişimi	Model Çözelti Akış Hızı	Elüent Çözelti Akış Hızı
MMWCNT L1	Cu (II)	9	2M HNO ₃	6 mL dak ⁻¹	2 mL dak ⁻¹
MMWCNT L1	Ni (II)	8	2M HNO ₃	6 mL dak ⁻¹	2 mL dak ⁻¹
MMWCNT L2	Cu (II)	9	2M HNO ₃	5 mL dak ⁻¹	2 mL dak ⁻¹
MMWCNT L2	Ni (II)	8	2M HNO ₃	5 mL dak ⁻¹	2 mL dak ⁻¹
MMWCNT L4	Cu (II)	9	4M HNO ₃	6 mL dak ⁻¹	2 mL dak ⁻¹
MMWCNT L5	Cu (II)	9	4M HNO ₃	6 mL dak ⁻¹	2 mL dak ⁻¹
MMWCNT L6	Cu (II)	9	4M HNO ₃	6 mL dak ⁻¹	2 mL dak ⁻¹
MMWCNT L7	Cu (II)	9	4M HNO ₃	6 mL dak ⁻¹	2 mL dak ⁻¹

4.6. Geri Kazanıma Yabancı İyon Etkisi

Çizelge 4.10'da belirtilenen en uygun koşullarda Cu (II) ve Ni (II) nin zenginleştirilmesinde, ortamda bulunma ihtimali olan çinko, kobalt, mangan ve kadmiyumun geri kazanımlar üzerine etkileri incelendi.

MMWCNT L1, MMWCNT L2 ile bakır ve nikel tayinine yabancı iyon etkisini içeren sonuçlar Çizelge 4. 11'de verilmiştir. MMWCNT L4 ve MMWCNT L5 ile bakır tayininde yabancı iyonların girişim etkisi Çizelge 4. 12'de, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 ile bakır tayininde elde edilen sonuçlar Çizelge 4. 13'de belirtildiği gibidir.

Çizelge 4.11. MMWCNT L1, L2 Cu (II) ve Ni (II) için yabancı iyonların varlığında elde edilen geri kazanımlar

Yabancı İyon	Yabancı İyon/Analit	MMWCNT L1 % Geri Kazanım Cu (II)*	MMWCNT L2 % Geri Kazanım Cu (II)*	MMWCNT L1 % Geri Kazanım Ni (II)*	MMWCNT L2 % Geri Kazanım Ni (II)*
Zn	10	95,74±2,24	94,4±2,43	93,83±2,72	91,06±1,18
Co	10	97,44±2,71	95,58±2,6	93,10±2,37	92,43±2,83
Mn	10	94,7±2,58	95,52±1,25	95,9±2,28	93,9±1,14
Cd	10	96,16±2,09	95,56±1,41	93,17±1,64	94,73±2,71

*Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

Çizelge 4.12. MMWCNT L4, L5 Cu (II) için yabancı iyonların varlığında elde edilen geri kazanımlar

Yabancı İyon	Yabancı İyon/Analit	MMWCNT L4 % Geri Kazanım, Cu (II)*	MMWCNT L5 % Geri Kazanım, Cu (II)*
Zn	10	91,98±2,79	91,00±1,97
Co	10	91,80±2,86	94,21±2,94
Mn	10	92,50±2,37	91,77±2,38
Cd	10	92,05±2,38	91,41±2,43

*Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

Çizelge 4.13. MMWCNT L6, L7 Cu (II) için yabancı iyonların varlığında elde edilen geri kazanımlar

Yabancı İyon	Yabancı İyon/Analit	MMWCNT L6 % Geri Kazanım, Cu (II)*	MMWCNT L7 % Geri Kazanım, Cu(II)*
Zn	10	90,23±2,15	90,70±2,73
Co	10	90,30±2,59	90,15±2,48
Mn	10	90,45±2,73	90,34±1,44
Cd	10	90,91±2,46	90,42±1,69

*Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

4.7. Farklı Derişimlerde ve Örnek Hacimlerinde Hazırlanan Model Çözeltiler İle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları ve Elde Edilen % Geri Kazanımlar

MMWCNT L1 ve MMWCNT L2 ile Çizelge 4.10'daki koşullarda Cu (II) ve Ni (II) için farklı derişimlerde ve örnek hacimlerinde zenginleştirme çalışmaları yapıldı, % geri kazanımlar hesaplandı. MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 ile ise sadece Cu (II) için zenginleştirme çalışmaları yapılarak % geri kazanımlar hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14-4.18' de verildiği gibidir.

Çizelge 4.14. MMWCNT L1, farklı derişim ve hacimlerde pH=9'da Cu (II) çözeltileri için elde edilen geri kazanımlar

Model Çözelti Derişimi/Hacmi	Elüsyon Türü/Hacmi	Bulunması Gereken Değer (ppb)	Bulunan Değer (ppb)	Zenginleştirme Faktörü	Geri Kazanım (% R)*
10 µg L ⁻¹ / 100 mL	2 mL 2M HNO ₃	500	517,4	50	103,48±2,12
10 µg L ⁻¹ / 200 mL	2,5 mL 2M HNO ₃	800	776,8	80	97,1±1,94
5 µg L ⁻¹ / 200 mL	4 mL 2M HNO ₃	250	240,8	50	96,32±2,63
2 µg L ⁻¹ / 100 mL	2,5 mL 2M HNO ₃	80	79,46	40	99,33±1,76

*Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

Çizelge 4.15. MMWCNT L1, farklı derişim ve hacimlerde pH=8'de Ni (II) çözeltileri için elde edilen geri kazanımlar

Model Çözelti Derişimi/Hacmi	Elüsyon Türü/Hacmi	Bulunması Gereken Değer (ppb)	Bulunan Değer (ppb)	Zenginleştirme Faktörü	Geri Kazanım (%R)*
10 µg L ⁻¹ / 100 mL	2 mL 2M HNO ₃	500	432	50	86,4±2,58
10 µg L ⁻¹ / 200 mL	2,5 mL 2M HNO ₃	800	800,6	80	100,08±2,37
5 µg L ⁻¹ / 200 mL	4 mL 2 M HNO ₃	250	223,2	50	89,28±1,63
2 µg L ⁻¹ / 100 mL	2,5 mL 2 M HNO ₃	80	70,37	40	87,96±1,65

*Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

Çizelge 4.16. MMWCNT L2, farklı derişim ve hacimlerde pH=9'da Cu (II) çözeltileri için elde edilen geri kazanımlar

Model Çözelti Derişimi/Hacmi	Elüsyon Türü/Hacmi	Bulunması Gereken Değer (ppb)	Bulunan Değer (ppb)	Zenginleştirme Faktörü	Geri Kazanım (%R)*
10 µg L ⁻¹ / 100 mL	2 mL 2M HNO ₃	500	448,1	50	89,62±2,37
10 µg L ⁻¹ / 200 mL	2,5 mL 2M HNO ₃	800	756,3	80	94,54±1,74
5 µg L ⁻¹ / 200 mL	4 mL 2 M HNO ₃	250	247,2	50	98,88±1,31
2 µg L ⁻¹ / 100 mL	2,5 mL 2 M HNO ₃	80	71,82	40	89,78±2,11

* Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

Çizelge 4.17. MMWCNT L2, farklı derişim ve hacimlerde pH=8'de Ni (II) çözeltileri için elde edilen geri kazanımlar

Model Çözelti Derişimi/Hacmi	Elüsyon Türü/Hacmi	Bulunması Gereken Değer (ppb)	Bulunan Değer (ppb)	Zenginleştirme Faktörü	Geri Kazanım (%R)*
10 µg L ⁻¹ / 200 mL	2,5 mL 2M HNO ₃	800	805,2	80	100,65±1,55
5 µg L ⁻¹ / 200 ml	4 mL 2 M HNO ₃	250	236,3	50	94,52±1,79
2 µg L ⁻¹ / 100 mL	2,5 mL 2M HNO ₃	80	75,82	40	94,78±2,41

* Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

Çizelge 4.18. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7, farklı derişim ve hacimlerde pH=9’da Cu (II) çözeltileri için elde edilen geri kazanımlar

Model Çözelti Derişimi/Hacmi	Elüsyon Türü/Hacmi	Bulunması Gereken Değer (ppb)	Bulunan Değer (ppb)	Zenginleştirme Faktörü	Geri Kazanım (% R)*
MMWCNT L4 10 µg L ⁻¹ / 100 mL	2,5 mL 4 M HNO ₃	400	380,8	40	95,2±1,79
MMWCNT L5 10 µg L ⁻¹ / 100 mL	2,5 mL 4 M HNO ₃	400	366,3	40	91,58±1,51
MMWCNT L6 10 µg L ⁻¹ / 100 mL	2,5 mL 4 M HNO ₃	400	371,4	40	92,85±1,38
MMWCNT L7 10 µg L ⁻¹ / 100 mL	2,5 mL 4 M HNO ₃	400	365,5	40	91,34±1,99

* Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

4.8. Yöntemin Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırının Belirlenmesi

Analitik performans ölçütleri kapsamında değerlendirilen, gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırının (LOQ) belirlenmesi amacıyla, her bir modifiye adsorban materyali ve her bir metal için 10 tanık çözelti hazırlandı. Çizelge 4. 10’da belirtilen en uygun koşullarda, geliştirilen yöntem tanık çözeltilere uygulandı. Elde edilen elüentler ICP-MS ile analiz edildi.

$$LOD = x_m + 3s$$

LOQ=3*LOD eşitliklerini kullanarak hesaplandı (150). Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.19-4.21’de verildiği gibidir.

Çizelge 4.19. MMWCNT L1 için LOD, LOQ değerleri

MMWCNT L1	LOD (µg L ⁻¹)	LOQ (µg L ⁻¹)
Cu (II)	0,0455	0,1365
Ni (II)	0,0477	0,1431

Çizelge 4.20. MMWCNT L2 için LOD, LOQ değerleri

MMWCNT L2	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu (II)	0,0389	0,1167
Ni (II)	0,0193	0,0579

Çizelge 4.21. MMWCNT L4, L5, L6 ve L7 için LOD, LOQ değerleri

	MMWCNT L4 Cu (II)	MMWCNT L5 Cu (II)	MMWCNT L6 Cu (II)	MMWCNT L7 Cu (II)
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,0405	0,0931	0,1238	0,0576
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,1215	0,2793	0,3714	0,1728

4.9. Yöntemin Standart Referans Maddelere Uygulanması

Geliştirilen yöntemin doğruluğu NIST-1640a Natural water - Trace elements (National Institute of Standards and Technology), NIST-2670a Toxic elements in freeze dried urine (National Institute of Standards and Technology) ve BCR-277R Estuarine sediment –Trace elements (European Commission DG Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements, IRMM) sertifikalı standart referans maddeler ile kontrol edildi.

Bunun için örnekler bölüm 3.9 'da anlatıldığı gibi hazırlandı ve her bir adsorban materyali için çizelge 4.10' da belirtilen koşullarda, katı faz ekstraksiyonu yöntemi uygulandı, elde edilen elüentlerin bakır ve nikel ölçümleri ICP-MS ile gerçekleştirildi. SRM 1640a Trace elements in natural water ile yapılan analiz sonuçları Çizelge 4.22'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 4.22. SRM 1640a Trace elements in natural water için elde edilen sonuçlar

	Adsorban Materyali	Analit	Sertifikalı Değer (µg/L)	Bulunan Değer* (µg/L)	% Geri Kazanım
SRM 1640a Trace elements in natural water	MMWCNT L1	Cu (II)	85,75±0,51	86,58±1,46	100,97
	MMWCNT L1	Ni (II)	25,32±0,14	24,46±2,81	96,60
	MMWCNT L2	Cu (II)	85,75±0,51	86,95±1,75	101,43
	MMWCNT L2	Ni (II)	25,32±0,14	24,28±2,42	95,89
	MMWCNT L4	Cu (II)	85,75±0,51	83,02±1,32	96,82
	MMWCNT L5	Cu (II)	85,75±0,51	81,5±1,88	95,04
	MMWCNT L6	Cu (II)	85,75±0,51	81,37±1,37	94,89
	MMWCNT L7	Cu (II)	85,75±0,51	81,33±2,75	94,85

* Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

Çizelge 4.23 de ise geliştirilen yöntemin SRM 2670a Toxic elements in urine sertifikalı standart referans maddesine uygulanması sonucu elde edilen sonuçlar görünmektedir

Çizelge 4. 23. SRM 2670 a Toxic elements in urine için elde edilen sonuçlar

	Adsorban Materyali	Analit	Sertifikalı Değer (µg/L)	Bulunan Değer* (µg/L)	% Geri Kazanım
SRM 2670a Toxic elements in urine	MMWCNT L1	Cu (II)	110,± 4	109,82±1,98	99,84
	MMWCNT L1	Ni (II)	100	100,82±1,68	100,82
	MMWCNT L2	Cu (II)	110,± 4	108,09±2,62	99,08
	MMWCNT L2	Ni (II)	100	102,48±1,94	102,48
	MMWCNT L4	Cu (II)	110,± 4	106,09±2,18	96,45
	MMWCNT L5	Cu (II)	110,± 4	107,1±1,87	97,36
	MMWCNT L6	Cu (II)	110,± 4	104,03±1,29	94,57
	MMWCNT L7	Cu (II)	110,± 4	103,74±1,42	94,31

*Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

Geliştirilen yöntemin BCR-277R Estuarine sediment sertifikalı standart referans maddesine uygulanması sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.24 'de belirtildiği gibidir.

Çizelge 4.24. BCR-277R Estuarine sediment için elde edilen sonuçlar

	Adsorban Materyali	Analit	Sertifikalı Değer (mg/kg)	Bulunan Değer* (mg/kg)	% Geri Kazanım
	MMWCNT L1	Cu (II)	63±7	62,75±2,34	99,6
	MMWCNT L1	Ni (II)	130±8	127,4±2,04	98
BCR-277R Estuarine sediment	MMWCNT L2	Cu (II)	63±7	61,15±1,51	97,06
	MMWCNT L2	Ni (II)	130±8	126,8±1,54	97,54
	MMWCNT L4	Cu (II)	63±7	60,97±2,35	96,78
	MMWCNT L5	Cu (II)	63±7	61,05±1,91	96,9
	MMWCNT L6	Cu (II)	63±7	60,20±1,71	95,56
	MMWCNT L7	Cu (II)	63±7	60,3±2,24	95,71

* Bulunan sonuçlar % 95 güven seviyesinde ve $X_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$ şeklinde verildi (N=3)

4. 10. Sertifikalı Standart Referans Maddelerle Elde Edilen Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi

4.10.1. Cu (II) ve Ni (II) için MMWCNT L1, MMWCNT L2 Adsorban Materyallerinin Karşılaştırılması

Çalışmada MMWCNT L1, MMWCNT L2 ile Cu (II) ve Ni (II)'nin zenginleştirilmesinde, çalışılan üç farklı sertifikalı standart referans madde için ortalamalar arasındaki farkın karşılaştırılması amacıyla t testi kesinliklerin karşılaştırılması amacıyla F testi uygulandı (151). Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.25-4.30'da verildiği gibidir.

Çizelge 4.25. SRM 1640a ile MMWCNT L1 ve MMWCNT L2, Ni (II) için t ve F testi sonuçları
SRM 1640a Trace elements in natural water

MMWCNT L1, Ni	MMWCNT L2, Ni
$X_{1L1} = 25,39$	$X_{1L2} = 23,20$
$X_{2L1} = 23,20$	$X_{2L2} = 25,10$
$X_{3L1} = 24,79$	$X_{3L2} = 24,54$
$X_{ortL1} = 24,46$	$X_{ortL2} = 24,28$
$s_1 = 1,13$	$s_2 = 0,97$

$S_b = 1,06$, $t = 0,21$ bulunur. $t_k = 2,78$ (% 95 güven seviyesi, $N=4$)
 $t < t_k$, $0,21 < 2,78$ olduğundan
Ortalamalar arasında anlamlı bir fark yoktur.

$$F = (s_1)^2 / (s_2)^2 = 1,36$$

$F_k = 19$ (% 95 güven seviyesi, $N=2$)

$F < F_k$, $1,36 < 19$ olduğundan

Ölçümlerin kesinlikleri arasında anlamlı bir fark yoktur.

Çizelge 4.26. SRM 2670 a ile MMWCNT L1 ve MMWCNT L2, Ni (II) için t ve F testi sonuçları
SRM 2670a Toxic elements in urine

MMWCNT L1, Ni	MMWCNT L2, Ni
$X_{1L1} = 100,04$	$X_{1L2} = 101,63$
$X_{2L1} = 101,22$	$X_{2L2} = 103,17$
$X_{3L1} = 101,20$	$X_{3L2} = 102,64$
$X_{ortL1} = 100,82$	$X_{ortL2} = 102,48$
$s_1 = 0,68$	$s_2 = 0,78$

$S_b = 0,73$, $t = 2,78$ bulunur. $t_k = 2,78$ (% 95 güven seviyesi, $N=4$)
 $t \leq t_k$, $2,78 \leq 2,78$ olduğundan
Ortalamalar arasında anlamlı bir fark yoktur.

$$F = (s_1)^2 / (s_2)^2 = 0,76$$

$F_k = 19$ (% 95 güven seviyesi, $N=2$)

$F < F_k$, $0,76 < 19$ olduğundan

Ölçümlerin kesinlikleri arasında anlamlı bir fark yoktur.

Çizelge 4.27. BCR-277R ile MMWCNT L1 ve MMWCNT L2, Ni (II) için t ve F testi sonuçları
BCR-277R Estuarine sediment

MMWCNT L1, Ni	MMWCNT L2, Ni
$X_{1L1}= 126,50$	$X_{1L2}= 125,73$
$X_{2L1}= 128,11$	$X_{2L2}= 127,41$
$X_{3L1}=127,59$	$X_{3L2}= 127,26$
$X_{ortL1}= 127,4$	$X_{ortL2}= 126,80$
$s_1=0,82$	$s_2=0,92$

$S_b=0,87$, $t=0,84$ bulunur. $t_k=2,78$ (% 95 güven seviyesi, $N=4$)
 $t \leq t_k$, $0,84 < 2,78$ olduğundan
Ortalamalar arasında anlamlı bir fark yoktur.

$$F = (s_1)^2 / (s_2)^2 = 0,79$$

$F_k = 19$ (% 95 güven seviyesi, $N=2$)

$F < F_k$, $0,79 < 19$ olduğundan

Ölçümlerin kesinlikleri arasında anlamlı bir fark yoktur.

Çizelge 4.28. SRM 1640a ile MMWCNT L1 ve MMWCNT L2, Cu (II) için t ve F testi sonuçları
SRM 1640a Trace elements in natural water

MMWCNT L1, Cu	MMWCNT L2, Cu
$X_{1L1}= 87,10$	$X_{1L2}= 86,2$
$X_{2L1}= 86,70$	$X_{2L2}= 87,60$
$X_{3L1}= 85,94$	$X_{3L2}= 87,05$
$X_{ortL1}= 86,58$	$X_{ortL2}= 86,95$
$s_1=0,59$	$s_2=0,71$

$S_b=0,65$, $t=0,697$ bulunur. $t_k=2,78$ (% 95 güven seviyesi, $N=4$)
 $t < t_k$, $0,697 < 2,78$ olduğundan
Ortalamalar arasında anlamlı bir fark yoktur.

$$F = (s_1)^2 / (s_2)^2 = 0,69$$

$F_k = 19$ (% 95 güven seviyesi, $N=2$)

$F < F_k$, $0,69 < 19$ olduğundan

Ölçümlerin kesinlikleri arasında anlamlı bir fark yoktur.

Çizelge 4.29. SRM 2670 a ile MMWCNT L1 ve MMWCNT L2, Cu (II) için t ve F testi sonuçları
SRM 2670a Toxic elements in urine

MMWCNT L1, Cu	MMWCNT L2, Cu
$X_{1L1}= 110,30$	$X_{1L2}= 107,10$
$X_{2L1}= 108,90$	$X_{2L2}= 109,20$
$X_{3L1}=110,26$	$X_{3L2}= 107,97$
$X_{ortL1}= 109,82$	$X_{ortL2}= 108,09$
$s_1=0,80$	$s_2=1,06$

$S_b=0,94$, $t=2,25$ bulunur. $t_k=2,78$ (% 95 güven seviyesi, $N=4$)
 $t < t_k$, $2,25 \leq 2,78$ olduğundan
Ortalamalar arasında anlamlı bir fark yoktur.

$$F = (s_1)^2 / (s_2)^2 = 0,57$$

$F_k = 19$ (% 95 güven seviyesi, $N=2$)

$F < F_k$, $0,57 < 19$ olduğundan

Ölçümlerin kesinlikleri arasında anlamlı bir fark yoktur.

Çizelge 4.30. BCR-277R ile MMWCNT L1 ve MMWCNT L2, Cu (II) için t ve F testi sonuçları
BCR-277R Estuarine sediment

MMWCNT L1, Cu	MMWCNT L2, Cu
$X_{1L1}= 63,73$	$X_{1L2}= 60,70$
$X_{2L1}= 61,85$	$X_{2L2}= 62,10$
$X_{3L1}=62,67$	$X_{3L2}= 60,65$
$X_{ortL1}= 62,75$	$X_{ortL2}= 61,15$
$s_1=0,94$	$s_2=0,82$

$S_b=0,89$, $t=2,21$ bulunur. $t_k=2,78$ (% 95 güven seviyesi, $N=4$)
 $t \leq t_k$, $2,21 < 2,78$ olduğundan
Ortalamalar arasında anlamlı bir fark yoktur.

$$F = (s_1)^2 / (s_2)^2 = 1,31$$

$F_k = 19$ (% 95 güven seviyesi, $N=2$)

$F < F_k$, $1,31 < 19$ olduğundan

Ölçümlerin kesinlikleri arasında anlamlı bir fark yoktur.

4.10.2. Cu (II) için MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 Adsorban Materyallerinin Karşılaştırılması

Çalışmada MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 ile Cu (II)'nin zenginleştirilmesinde çalışılan üç farklı sertifikalı standart referans madde için ortalamalar arasındaki farkın karşılaştırılması amacıyla tek faktörlü ANOVA testi gerçekleştirildi (152). Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.31-4.33'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.31. SRM 1640a ile MMWCNT L4, L5, L6, L7 Cu (II) tek faktörlü ANOVA testi sonuçları

MMWCNT L4, Cu		MMWCNT L5, Cu
$X_{1L4}= 81,50$		$X_{1L5}= 80,70$
$X_{2L4}= 83,72$		$X_{2L5}= 81,59$
$X_{3L4}=83,84$		$X_{3L5}=82,21$
$X_{ort4}= 83,02$	SSF= 5,95, SSE= 7,69	$X_{ortL5}= 81,5$
$s_{L4}=1,32$	MSF= 1,98, MSE= 0,96	$s_{L5}=0,76$
	F= MSF/MSE=2,06	
	$F_k=4,07>2,06$	
	olduğundan	
	Ortalamalar arasında	
	anlamli bir fark yoktur.	
MMWCNT L6, Cu		MMWCNT L7, Cu
$X_{1L6}=80,80$		$X_{1L7}=81,83$
$X_{2L6}=81,90$		$X_{2L7}=82,10$
$X_{3L6}=81,41$		$X_{3L7}=80,06$
$X_{ortL6}=81,37$		$X_{ortL7}=81,33$
$s_{L6}=0,55$		$s_{L7}=1,11$

Çizelge 4.32. BCR-277R ile MMWCNT L4, L5, L6, L7 Cu (II) tek faktörlü ANOVA testi sonuçları

MMWCNT L4, Cu			MMWCNT L5, Cu	
$X_{1L4}= 59,9$			$X_{1L5}= 61,25$	
$X_{2L4}= 61,70$			$X_{2L5}= 60,20$	
$X_{3L4}=61,31$			$X_{3L5}=61,70$	
$X_{ortL4}= 60,97$		SSF= 1,76, SSE= 5,56 MSF= 0,59, MSE= 0,69 F= MSF/MSE=0,85 $F_k=4,07>0,85$ olduğundan Ortalamalar arasında anlamlı bir fark yoktur.	$X_{ortL5}= 61,05$	
$s_{L4}=0,95$			$s_{L5}=0,77$	
MMWCNT L6, Cu			MMWCNT L7, Cu	
$X_{1L6}=60,93$			$X_{1L7}=59,57$	
$X_{2L6}=60,11$			$X_{2L7}=61,31$	
$X_{3L6}=59,56$			$X_{3L7}=60,02$	
$X_{ortL6}=60,2$			$X_{ortL7}=60,30$	
$s_{L6}=0,69$			$s_{L7}=0,90$	

Çizelge 4.33. SRM 2670 a ile MMWCNT L4, L5, L6, L7 Cu (II) tek faktörlü ANOVA testi sonuçları

MMWCNT L4, Cu			MMWCNT L5, Cu	
$X_{1L4}= 107,05$			$X_{1L5}= 107,97$	
$X_{2L4}= 105,90$			$X_{2L5}= 106,60$	
$X_{3L4}=105,32$			$X_{3L5}=106,73$	
$X_{ortL4}= 106,09$		SSF= 23,69, SSE= 3,88 MSF= 7,89, MSE= 0,49 F= MSF/MSE=16,10 $F_k=4,07<16,10$ olduğundan Ortalamalar arasında anlamlı bir fark vardır.	$X_{ortL5}= 107,10$	
$s_{L4}=0,88$			$s_{L5}=0,76$	
MMWCNT L6, Cu			MMWCNT L7, Cu	
$X_{1L6}=104,60$			$X_{1L7}=103,92$	
$X_{2L6}=103,90$			$X_{2L7}=103,10$	
$X_{3L6}=103,59$			$X_{3L7}=104,20$	
$X_{ortL6}=104,03$			$X_{ortL7}=103,74$	
$s_{L6}=0,52$			$s_{L7}=0,57$	

ANOVA testinde elde edilen sonuçlara göre NIST-1640a Natural water - Trace elements ve BCR-277R Estuarine sediment - Trace elements sertifikalı referans maddelerde ortalamalar arasında anlamlı bir fark bulunmadı. SRM 2670a Toxic elements in urine sertifikalı standart referans maddesinde yapılan ölçümler sonucunda ise adsorban materyallerin ortalamalarının istatistiksel olarak birbirinden farklı olduğunu gösterdi. Hangi ortalamaların anlamlı olarak farklı olduğunu belirlemek için en küçük anlamlı fark LSD (152) yöntemi uygulandı. Karşılaştırma % 95 seviyesinde, 8 serbestlik derecesindeki t değerleri (153) kullanılarak bulunan LSD değerleri ile yapıldı. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.34’de belirtildiği gibidir.

Çizelge 4.34. SRM 2670 a ile MMWCNT L4, L5, L6, L7 Cu (II) % 95 güven seviyesinde LSD testi
% 95 Güven Seviyesinde, 8 serbestlik derecesi, $t=2,31$ için, LSD değeri: 1,32

MMWCNT L4	MMWCNT L5
$X_{ortL4}= 106,09$	$X_{ortL5}=107,10$
MMWCNT L6	MMWCNT L7
$X_{ortL6}= 104,03$	$X_{ortL7}= 103,74$

MMWCNT L4- MMWCNT L5= 1,01 <1,32 olduğundan fark anlamlı değildir.

MMWCNT L4- MMWCNT L6= 2,06 >1,32 olduğundan fark anlamlıdır.

MMWCNT L4- MMWCNT L7= 2,35 >1,32 olduğundan fark anlamlıdır.

MMWCNT L5- MMWCNT L6= 3,07 >1,32 olduğundan fark anlamlıdır.

MMWCNT L5- MMWCNT L7= 3,36 >1,32 olduğundan fark anlamlıdır.

MMWCNT L6- MMWCNT L7= 0,29 <1,32 olduğundan fark anlamlı değildir.

5. TARTIŞMA

Katı faz ekstraksiyon (SPE) tekniği, analitik tekniklerle eş zamanlı olarak kullanılması, daha az organik çözücü tüketimi ve sağladığı diğer avantajları nedeniyle özellikle eser analizlerin örnek hazırlama sürecinde sıklıkla kullanılır. Daha etkili ve yüksek zenginleştirme kapasitelerine sahip adsorban materyallerinin üretilmesi ve bu konuda daha çok araştırmanın ve uygulamanın yapılması, tekniğin gelişimiyle yakından ilişkilidir. Karbon nanotüplerin (CNT) geniş adsorplama kapasitelerine sahip yüzey alanları, çok farklı şekillerde dizayn edilebilen yüzey fonksiyonel grupları, bu nano yapıların çeşitli analitik proseslerde adsorban materyali olarak kullanılmasını ve bununla ilgili yoğun bir ilgiyle araştırılıyor olmasını da beraberinde getirmektedir. Katı faz ekstraksiyon tekniğiyle ilgili çalışmalarda karbon nanotüplerin kullanımı son yıllarda artarak devam etmektedir. Yapılan çalışmalar karbon nanotüplerin, daha yaygın ve geleneksel olarak kullanılan C^{18} silika ve aktif karbona kıyasla çok daha etkili adsorplama davranışı sergilediğini göstermektedir (105, 154).

Herhangi bir işlem görmemiş haliyle karbon nanotüplerin, katı faz adsorban materyali olarak kullanıldığı çalışmalar var olmakla beraber (108, 155) çeşitli yöntemlerle işlevselleştirilmiş karbon nanotüplerin daha yüksek adsorplama davranışı sergilediği çalışmalar literatürde bildirilmektedir (110, 111, 114). Bu nedenle karbon nanotüplerin işlevselleştirilerek veriminin artırılmasına yönelik çalışmalar devam etmektedir.

Yeni bir adsorban materyali olarak umut vaadeden karbon nanotüplerle, 1930'lu yılların başından beri metaller için iyi bir ligand olduğu bilinen Schiff bazlarının beraber kullanımıyla, katı faz ekstraksiyonu için yeni bir adsorban materyali geliştirilmesi amacıyla bu çalışma planlandı. Yeni ve ileri bir materyal olan çok duvarlı karbon nanotüpler, metal iyonları için güçlü bir ligand olan Schiff bazları ile modifiye edildi. Kullanılan yedi adet Schiff bazı Bölüm 3.5'de anlatıldığı gibi simetrik diaminlerin salisilaldehit ile etanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonları sonucu sentezlendi. Elde edilen bu yeni adsorban materyalleri ile Cu (II) ve Ni (II)'nin zenginleştirilmesi için en uygun adsorban materyali/metal kombinasyonları belirendi.

Geliştirilen yöntemin doğruluğu NIST-1640a Natural water-Trace elements, NIST-2670a Toxic elements in freeze dried urine ve BCR-277R Estuarine sediment-Trace elements sertifikalı referans maddeler ile test edildi.

Toplam yedi farklı ligand ile modifiye edilen yeni adsorban materyallerinin kullanıldığı çalışmada Cu (II) için pH 9’da MMWCNT L1, MMWCNT L2, MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 adsorban materyalleri ile % 94,04–104,30 arasında değişen kantitatif geri kazanımlar elde edildi (Çizelge 4.1, 4.3, Şekil 4.22, 4.23, 4.27 – 4.30). MMWCNT L3 adsorban materyali ile yapılan çalışmalarda ise tüm pH ‘larda Cu (II) için, geri kazanımların % 40’ın altında kaldığı görüldü (Çizelge 4.2, Şekil 4.26). Ni (II) için yapılan çalışmalarda MMWCNT L1 ve MMWCNT L2 adsorban materyalleri için pH 8’de % 94’ün üzerinde geri kazanımlar elde edildi (Çizelge 4.1, Şekil 4.24, 4.25). MMWCNT L3, MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 adsorban materyalleri ile yapılan Ni (II) zenginleştirme çalışmalarında geri kazanım değerlerinin % 60’ın üzerine çıkmadığı gözlemlendi (Çizelge 4.2, Çizelge 4.4, Şekil 4.26, 4.31 – 4.34).

Elde ettiğimiz bu bulgular Ni (II)’nin zenginleştirilmesi için MMWCNT L1 ve MMWCNT L2 adsorban materyallerinin uygun ve elverişli olduğunu gösterdi. Diğer beş modifiye adsorban materyali ise Ni (II)’nin zenginleştirilmesinde tatmin edici sonuç vermedi. Cu (II) için elde edilen bulgular ise MMWCNT L3 adsorban materyali haricinde kalan altı adsorbanın bakırın zenginleştirilmesinde uygun ve elverişli olduğunu gösterdi. Bunların içinde MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 adsorban materyallerinin sadece Cu (II)’nin zenginleştirilmesinde seçici olduğu sonucuna varıldı. En yüksek zenginleştirme faktörü MMWCNT L1 ve MMWCNT L2 adsorban materyali ile her iki metal için 80 olarak tespit edildi (Çizelge 4.14–4.17). MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 adsorban materyalleri ile Cu (II) için en yüksek zenginleştirme faktörü 40 bulundu (Çizelge 4.18). MMWCNT L1 adsorban materyali ile Cu (II) için elde edilen LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,0455 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0,1365 $\mu\text{g L}^{-1}$ iken Ni (II) için bu değerler aynı sırayla 0,0477 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0,1431 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplandı. MMWCNT L2 adsorban materyali ile Cu (II) nin zenginleştirilmesinde elde edilen LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,0389 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0,1167 $\mu\text{g L}^{-1}$, Ni (II) için bu değerler aynı sırayla 0,0193 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0,0579 $\mu\text{g L}^{-1}$ şeklinde bulundu. MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6

ve MMWCNT L7 adsorban materyalleri ile yapılan Cu (II) zenginleştirme çalışmalarında ise bulunan LOD değerleri sırasıyla $0,0405 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,0931 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,1238 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0,0576 \mu\text{g L}^{-1}$ dir. Aynı sırayla LOQ değerleri ise $0,1215 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,2793 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,3714 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0,1728 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplandı (Çizelge 4.19-4.21).

Geliştirilen yöntemle SRM 1640a Trace elements in natural water sertifikalı standart referans maddesinde yapılan ölçümler sonucu Cu (II), MMWCNT L1, MMWCNT L2, MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 ile sırasıyla % 100,97, % 101,43, % 96,32, %95,04, % 94,89 ve % 94,85 geri kazanımlar elde edildi. Ni (II) için yapılan ölçümlerde ise MMWCNT L1, MMWCNT L2 ile sırasıyla % 96,60 ve % 95,89 geri kazanımla elde edildi (Çizelge 4.22).

MMWCNT L1, MMWCNT L2, MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 ile SRM 2670a Toxic elements in urine sertifikalı standart referans maddesinde yapılan Cu (II) ölçümleri için sırasıyla % 99,84, % 99,08, % 96,45, %97,36, % 94,57 ve % 94,31 geri kazanımlar elde edildi. Ni (II) ölçümlerinde ise MMWCNT L1, MMWCNT L2 ile sırasıyla % 100,82 ve % 102,48 geri kazanımlar elde edildi (Çizelge 4.23).

BCR-277R Estuarine sediment sertifikalı standart referans maddesinde yapılan Cu (II) ölçümleri sonucunda MMWCNT L1, MMWCNT L2, MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 ile sırasıyla % 99,6, % 97,06, %96,78, % 96,9, % 95,56 ve % 95,71 geri kazanımlar elde edildi. Ni (II) ise MMWCNT L1, MMWCNT L2 ile sırasıyla % 98 ve % 97,54 geri kazanımlar elde edildi (Çizelge 4.24).

MMWCNT L1 ve MMWCNT L2 kullanılarak sertifikalı standart referans maddelerde yapılan Cu (II) ve Ni (II) ölçümlerinde ortalamalar arasındaki farkın karşılaştırılması amacıyla t testi, kesinliklerin karşılaştırılması amacıyla F testi yapıldı (Çizelge 4.25-4.30). Her iki teste de istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmadı. MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 kullanılarak sertifikalı standart referans maddelerde yapılan Cu (II) ölçümlerinde ortalamalar arasındaki farkın karşılaştırılması amacıyla tek faktörlü ANOVA testi yapıldı (Çizelge 4.31-4.33). Sonuçlar, sadece SRM 2670a Toxic elements in urine sertifikalı standart referans maddesinde ortalamalar arasında istatistiksel fark olduğunu ortaya koydu. Sözkonusu sertifikalı standart referans maddede hangi ortalamaların anlamlı olarak

farklı olduğunu tespit edebilmek için LSD yöntemi uygulandı. SRM 2670a Toxic elements in urine sertifikalı standart referans maddesi için MMWCNT L4- MMWCNT L5, MMWCNT L6- MMWCNT L7 için ortalamalar arasında istatistiksel bir fark bulunmadı (Çizelge 4.34).

Deneysel bulgular ve istatistiksel hesaplamalar, MMWCNT L1 ve MMWCNT L2'nin her iki metalin de zenginleştirilmesinde yüksek verimle kullanılabilir olduğunu gösterdi. Elde ettiğimiz sonuçlar ve literatür bilgisi de çalışmamızı destekler niteliktedir. MMWCNT L1 ve MMWCNT L2'nin modifiye edilme işleminde kullanılan Schiff bazları sırasıyla N,N' Bis (salisiliden) 1,3 diamino propan ve N,N' Bis (salisiliden) 1,4 diamino bütanın ilgili metallere kararlı komplekslerine ait kristal yapılarına ait yayınlar mevcuttur (156, 157).

Çalışılan her iki metal için de MMWCNT L3 ile ilgili elde edilen geri kazanım değerlerinin tatmin edici sonuçlar vermemesi bu adsorban materyalinin ilgili metallere zenginleştirilmesi için uygun olmadığı kanısını hakim kıldı. Literatür incelendiğinde MMWCNT L3'ün modifiye edilme işleminde kullanılan N,N' Bis (salisiliden) 1,6 diamino hekzanın ne Cu (II) ne de Ni (II) ile kompleks verdiğine dair bir bilgiye ulaşılamadı.

Deneysel veriler MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 ile sadece bakırın zenginleştirilebildiğini gösterdi. MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6, MMWCNT L7 için yapılan istatistiksel hesaplamalar kullandığımız üç sertifikalı standart referans materyalden ikisi için anlamlı bir fark olmadığını gösterdi (Çizelge 4.31, 4.32). SRM 2670a ise bazı ortalamalar arasında anlamlı fark bulundu (Çizelge 4.33). Yaptığımız çalışmalarda elde ettiğimiz geri kazanım değerleri ve istatistik hesaplamaların sonuçları, MMWCNT L4, MMWCNT L5, MMWCNT L6 ve MMWCNT L7 nin Cu (II)'nin zenginleştirilmesinde kullanılabilecek birer adsorban materyali olduğunu ortaya koymaktadır. SRM 2670a maddesinde elde edilen istatistik hesaplamaların bir kısmının yukarıdaki sonuçlarımızı desteklemiyor olmasının kullanılan materyalin doğasından kaynaklı olduğu düşünülebilir. Çünkü idrar ve benzeri klinik materyaller kirlenmeye (kontaminasyon) açık ve eser analizde istenmeyen sonuçların kolaylıkla oluşabileceği materyallerdir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Boyutlarından beklenmeyecek kadar büyük etki yaratan özelliklerinden dolayı karbon nanotüpler, analitik kimyanın da içinde olduğu birçok disiplin tarafından araştırılmakta ve kullanılmaktadır. Analitik kimya için dikkat çekici uygulamalarından biri ise inorganik ve organik türlerin katı faz ekstraksiyonuyla analizinde adsorban materyali olarak kullanımınıdır. Karbon nanotüpler ve çeşitli gruplarla dizayn edilen bu yeni adsorban materyalleri ile yapılan saflaştırma-ayırma prosedürlerinin yeni mikroyırma tekniklerinin gelişmesine olanak sağlayacağı düşünülmektedir. Yakın gelecekte kiral karbon nanotüpler kullanılarak kiral ayrılmaların ve seçici olarak analitlerin ekstrakte edilmesinin mümkün hale geleceğine dair literatür bilgisine rastlanmaktadır (158). Bunun yanında karbon nanotüplerin hala yüksek maliyetle elde ediliyor olması ve çok kolay şekilde temin edilememesi bu alanda çalışmaların nispeten sınırlı sayıda kalmasına neden olmaktadır. Karbon nanotüplerin üretim süreçlerinde meydana gelen iyileştirmelerle, bu sorunlar en aza indirilebilir.

Yüksek adsorplama özelliği ve sahip olduğu geniş yüzey alanları ile karbon nanotüplerin, geleneksel olarak kullanılan katı faz adsorban materyallerine yeni ve güçlü bir alternatif olacağı aşikârdır. Bunun en önemli nedeni karbon nanotüplerin çeşitli şekillerde modifiye edilerek adsorplayacağı türe özgü yüzey fonksiyonel gruplarının tasarlanabilmesidir. Bu doktora tez çalışmasının hipotezi de bu bilgiye dayanarak oluşturuldu. Metal iyonları için güçlü bir ligand olan Schiff bazları kullanılarak karbon nanotüpler işlevselleştirildi ve metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde yeni bir adsorban materyali geliştirilmesi amaçlandı. Literatür incelendiğinde Schiff bazları-karbon nanotüp çalışmaları yok denecek kadar azdır (159). Yeni bir materyal olarak kabul edilen ve daha çok taze bir alan olan karbon nanotüplerle, 1930'lu yılların başından beri metaller için iyi bir ligand olduğu bilinen Schiff bazlarının bir arada kullanıldığı bu çalışmayla analitik kimya-koordinasyon kimyası literatürüne katkı sağlanacağı düşünülmektedir. Bu alan gerek Schiff bazları gerekse metallerle kolayca kompleks oluşturabilen diğer ligandların

karbon nanotüplerle bir arada kullanımı ile yeni adsorban materyallerinin geliştirilmesi için araştırmaya açıktır. Hatta daha ileri giderek bu tip adsorban materyallerinin ticari olarak geliştirilip kartuşlar halinde özellikle çevre, klinik vb alanlarda rutin analizlerde kullanıma sunulması yönünde bir temel oluşturacağı söylenebilir.



7. KAYNAKLAR

1. **Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H, Madrakian T.** Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of Pb(II) and Cr(III) in biological, food and environmental samples after preconcentration by modified nano-alumina. *Microchim Acta*, **2011**; 172:125–136.
2. **Wasim M, Arif M, Iqbal MS.** Determination of elements in different parts of goat brain using k_0 instrumental neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem*, **2014**; 300: 249–254.
3. **Çelen İ, Şenol F, Müezzinoğlu T.** Prostat kanserinde eser elementlerin rolü, derleme, *Üroonkoloji Bülteni*, **2011**; 2: 27-32.
4. **Cheng J, Ma X, Wu Y.** Silica Gel Chemically Modified with Ionic Liquid as Novel Sorbent for Solid-Phase Extraction and Preconcentration of Lead from Beer and Tea Drink Samples Followed by Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination. *Food Anal. Methods*, **2014**; 7: 1083–1089.
5. **De Andrade CK, Dos Anjos VE, Felsner ML, Torres YR, Quinária SP.** Direct determination of Cd, Pb and Cr in honey by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, **2014**; 146: 166–173.
6. **Khan N, Choi JY, Nho EY, Jamila N, Habte G, Hong JH, Hwang IM, Kim KS.** Determination of minor and trace elements in aromatic spices by micro-wave assisted digestion and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Food Chemistry*, **2014**; 158: 200–206.
7. **Chen Y, Li M, Fu L, Hou X, Jiang X.** Simultaneous determination of trace cadmium and lead in single human hair by tungsten electrothermal vaporization-flame atomic fluorescence spectrometry. *Microchem. J*, **2014**; 114: 182–186.
8. **Pérez-Gramatges A, Chat A.** Preconcentration of copper by cloud point extraction with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and determination by neutron activation. *J Radioanal Nucl Chem*, **2012**; 294: 163–170.
9. **Otaka A, Hokura A, Nakai I.** Determination of trace elements in soybean by X-ray fluorescence analysis and its application to identification of their production areas. *Food Chemistry*, **2014**; 147: 318–326.
10. **Fazelirad H, Taher MA.** Preconcentration of ultra-trace amounts of iron and antimony using ion pair solid phase extraction with modified multi-walled carbon nanotubes. *Microchim. Acta*, **2014**; 181: 655–662.

11. **Liang P, Ding Q, Song F.** Application of multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent for preconcentration of trace copper in water samples. *J. Sep. Sci.*, **2005**; (28): 2339–2343.
12. **Liang P, Sang H.** Determination of trace lead in biological and water samples with dispersive liquid–liquid microextraction preconcentration. *Analytical Biochemistry*, **2008**; 380: 21–25.
13. **Duran C, Ozdes D, Sahin D, Bulut VN, Gundogdu A, Soylak M.** Preconcentration of Cd(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples. *Microchem. J.*, **2011**; 98: 317–322.
14. **Ghaedi M, Tavallali H, Shokrollahi A, Zahedi M, Niknam K, Soylak M.** Preconcentration and Determination of Zinc and Lead Ions by a Combination of Cloud Point Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Clean*, **2009**; 37 (4–5): 328 – 333.
15. **Chen S, Liu C, Yang M, Lu D, Zhu L, Wang Z.** Solid-phase extraction of Cu, Co and Pb on oxidized single-walled carbon nanotubes and their determination by inductively coupled plasma mass, *J. Hazard. Mater.*, **2009**; 170: 247–251.
16. **Kara D, Fisher A, Hill SJ.** Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-4, *J. Hazard. Mater.*, **2009**; 165: 1165–1169.
17. **Gispert JR.** Coordination Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH &Co, **2008**; 132-136.
18. **Vigato PA, Tamburini S, Bertolo L.** The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives, *Coord. Hem. Rev.*, **2007**; 251: 1311-1492.
19. **Soliman EM, Saleh M.B, Ahmed SA.** New Solid phase extractors for selective separation and preconcentration of mercury(II) based silicagel immobilized aliphatic amines 2-thiophencarbaldehyde Schiff bases, *Anal. Chim. Acta*, **2004**; 523: 133-140.
20. **Baytak S, Balaban A, Türker AR, Erk B.** Atomic Absorption Spectrometric Determination of Fe(III) and Cr(III) in various samles after preconcentration by solid phase extraction with pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone, *J. Anal. Chem.*, **2006**; 61: 476-482.
21. **Wang D, Huang Y, Cai W, Tian M, Liu P, Zhang Y.** Functionalized Multi-Wall Carbon Nanotubes/Silicone Rubber Composite as Capacitive Humidity Sensor. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**; 40342–40349. DOI: 10.1002/APP.40342
22. **Lavanya R, Surya VJ, Lakshmi I, Iyakutti K, Vasu V, Mizuseki H, Kawazoe Y.** Hydrogen storage in TiO₂ functionalized (10, 10) single walled carbon nanotube (SWCNT) e First principles study. *International journal of hydrogen energy*, **2014**; 39 : 4973-4980.

23. **Speltini A, Merli D, Quartarone E, Profumo A.** Separation of alkanes and aromatic compounds by packed column gas chromatography using functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes as stationary phases. *J. Chromatogr, A*, **2010**; 1217: 2918–2924.
24. **Ghaedi M, Mokhtari P, Montazerzohori M, Asghari A, Soylak M.** Multiwalled carbon nanotube impregnated with bis(5- bromosalicylidene)-1,3-propandiamine for enrichment of Pb²⁺ ion. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2014**; (20): 638–643.
25. **Ravelo-Pérez LM, Herrera-Herrera AV, Hernández-Borges J, Rodríguez-Delgado MÁ.** Carbon nanotubes: Solid-phase extraction. *J. Chromatogr, A*, 2010: 1217: 2618–2641.
26. **Yılmaz V.** Yeni Baskılı Polimer Ve Şelat Yapıcı Reçineler Kullanarak Bazı Eser Elementlerin Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayini. Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, **2011**.
27. **Mc Naught AD, Wilkinson A.** *Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book (Second Ed.)* Blackwell Science, London, UK, **1997**.
28. **Parsons PJ, Barbosa Jr F.** Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine. *Spectrochimica Acta Part B*, **2007**; 62: 992–1003.
29. **Tudan C, Weber FX, Levine KE.** The status of trace elements analysis in biological systems. Editorial. *Bioanalysis*, **2011**; 3(15): 1695–1697.
30. **Reichert DE, Lewis JS, Anderson CJ.** Metal complexes as diagnostic tools. *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**;184: 3–66
31. **Özkan TB.** Çocuklarda Wilson Hastalığı. *Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, **2005**; 31 (3): 163-170.
32. Toxicological Profile For Copper. U.S. Department Of Health And Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, **2004**. Erişim: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.pdf>. Erişim tarihi: 16.06.2015.
33. Meslek Hastalıkları ve İş ile İlgili Hastalıklar Tanı Rehberi. Erişim: http://www.csgb.gov.tr/csgbPortal/ShowProperty/WLP%20Repository/isggm/dosyalar/isgip_saglik_tani. Erişim tarihi: 16.06.2015.
34. Toxicological Profile For Nickel. U.S. Department Of Health And Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, **2005**. Erişim: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>. Erişim tarihi: 16.06.2015.
35. **Skoog, DA, West DM, Holler, FJ, Crouch SR.** Analitik Kimya Nedir. Kılıç E, Hamza Y. *Analitik Kimya Temel İlkeler*, 8. Baskı, Ankara: Bilim Yayıncılık, **2004**: 5-11.

36. **Soylak M, Ercan O.** Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbonnanotubes. *J. Hazard. Mater.*, **2009**; 168: 1527-1531.
37. **AQ Shah, TG Kazi, MK Jamali, MB Arain, HI Afridi, N. Jalbani, GA Kandhro, JA Baig, RA Sarfraz, R Ansari.** Comparison of electrothermal and hydride generation Atomic absorption spectrometry for the determination of total arsenic in broiler chicken. *Food Chem.*, **2009**; 113: 1351–1355.
38. **Sereshti H, Heravi YE, Samadi S.** Optimized ultrasound-assisted emulsification microextraction for simultaneous trace multielement determination of heavy metals in real water samples by ICP-OES. *Talanta*, **2012**; 97: 235–241
39. **ZH Wang, X.P. Yan, Z.P. Wang, Z.P. Zhang, L.W. Liu.** Flow injection on-line solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of (ultra) trace rare earth elements in environmental materials using maleic acid grafted polytetrafluoroethylene fibers as sorbent. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2006**; 17: 1258
40. **O'Sullivan JE, Watson RJ, Butler ECV.** An ICP-MS procedure to determine Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn in oceanic waters using in-line flow-injection with solid-phase extraction for preconcentration. *Talanta*, **2013**; 115: 999–1010.
41. **Beni V, Ogurtsov VI, Bakunin NV, Arrigan DWM, Hill M.** Development of a portable electroanalytical system for the stripping voltammetry of metals: determination of copper in acetic acid soil extracts. *Anal. Chim. Acta*, **2005**; 552: 190-200.
42. **Lemos VA, Teixeira LSG, Bezerra MA, Costa ACS, Castro JT, Cardoso LAM, Jesus DS, Santos ES, Baliza PX, and Santos LN.** New Materials for Solid-Phase Extraction of Trace Elements. *Applied Spectroscopy*, **2008**; 43: 303–334.
43. **Abkenar SD, Hosseini M, Dahaghin Z, Salavati-Niasari M, Jamali MR.** Speciation of Chromium in Water Samples with Homogeneous Liquid-Liquid Extraction and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2010**; 31 (10): 2813-2818.
44. **Salahinejad M, Aflaki F.** Optimization and determination of Cd (II) in different environmental water samples with dispersive liquid–liquid microextraction preconcentration combined with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Environ Monit Assess*, **2011**; 177:115–125.
45. **Shah F, Kazi T G, Afridi H I, Naeemullah, Arain M B, Baig J A.** Cloud point extraction for determination of lead in blood samples of children, using different ligands prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry: A multivariate study. *J. Hazard. Mater.*, **2011**; 192: 1132–1139.

46. **Baysal A, Akman S, Calisir F.** A novel slurry sampling analysis of lead in different water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after coprecipitated with cobalt/pyrrolidine dithiocarbamate complex. *J. Hazard. Mater.*, **2008**; 158: 454–459.
47. **Ghaedi M, Montazerzohori M, Hekmati A and Roosta M.** Solid phase extraction of heavy metals on chemically modified silica-gel with 2-(3-silylpropylimino) methyl-5-bromophenol in food samples, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2013; 93(8): 843-857.
48. **Ghaedi M, Montazerzohori M, Biyareh M N, Mortazavi K and Soylak M.** Chemically bonded multiwalled carbon nanotubes as efficient material for solid phase extraction of some metal ions in food samples. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **2013**; 93(5): 528–542.
49. **Leyden DE, Wegscheider W.** Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Samples. *Analytical Chemistry*, **1981**; 53 (9): 1059-1065
50. **Liang YUY, Hua WJ.** Recent advances in flow-based sample pretreatment for the determination of metal species by atomic spectrometry. *Chinese Science Bulletin*, **2013**; 58(17): 1992-2002
51. **Burguera JL, Burguera M.** Recent on-line processing procedures for biological samples for determination of trace elements by atomic spectrometric methods. *Spectrochim. Acta Part B*, **2009**; 64: 451–458.
52. **Camel V.** Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochim. Acta Part B*, **2003**; 58: 1177–1233.
53. **Kara D, Fisher A, Hill S J.** Comparison of some newly synthesized chemically modified Amberlite XAD-4 resins for the preconcentration and determination of trace elements by flow injection inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Analyst*, **2006**; 131: 1232–1240.
54. **Gil RA, Cerutti S, Gásquez JA, Olsina RA, Martinez LD.** Preconcentration and speciation of chromium in drinking water samples by coupling of online sorption on activated carbon to ETAAS determination. *Talanta*, **2006**; 68: 1065–1070.
55. **Alan M, Fisher AS, Kara D.** Preconcentration of heavy metals and matrix elimination using silica gel chemically modified with 2,3-dihydroxybenzaldehyde. *Separation Science and Technology*, **2007**; 42 (4): 879–895.
56. **Rodriguez Y, Tyson JF.** Determination of antimony by atomic absorption spectrometry with flow injection hydride generation by a tetrahydroborate-form anion-exchanger. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2006**; 21: 757–762.
57. **Martins AO, Silva LE, Laranjeira MCM, Favere VT.** Application of chitosan functionalized with 8-hydroxyquinoline: determination of lead by flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta*, **2005**: 150: 27–33.

58. **Yılmaz V, Kartal Şenol.** Determination of Some Trace Metals by FAAS after Solid-phase Extraction with Amberlite XAD-1180/TAN Chelating Resin. *Analytical Sciences*, **2012**; 28: 515-521.
59. **Ozelik G, Imamoglu M, Yildiz SZ, Kara D.** Chemically Modified Silica Gel with N-(2-aminoethyl)- Salicylaldehyde for Simultaneous Solid Phase Extraction and Preconcentration of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) in waters. *Water Air Soil Pollut*, **2012**; 223:5391–5399.
60. **Rastkari N, Ahmadkhaniha R, Yunesian M.** Single-walled carbon nanotubes as an effective adsorbent in solid-phase microextraction of low level methyl *tert*-butyl ether, ethyl *tert*-butyl ether and methyl *tert*-amyl ether from human urine, *J. Chromatogr. B*, **2009**; 877: 1568–1574.
61. **Mamalis AG, Vogtländer LOG, Markopoulos A.** Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes. *Precision Engineering*, **2004**; 28: 16–30.
62. Nano Teknolojinin Tarihi. Erişim: http://www.nanoturk.com/NT_tarihi.htm. Erişim tarihi: 16.06.2015.
63. **Iavicoli I, Leso V, Mano M, Schulte PA.** Biomarkers of nanomaterial exposure and effect: current status. *J Nanopart Res*, **2014**; 16: 2302-2309 DOI 10.1007/s11051-014-2302-9.
64. **Woo T.H. and Kim Y.I.** The Financial Modeling of Nanotechnology (NT) for the Energy Industry Using Systems Thinking Decision Making. *Energy Sources, Part B*, **2014**; 9:165–173 DOI: 10.1080/15567249.2011.563262.
65. **Chakrabarti MH, Brandone NP, Hajimolana SA, Tariq F, Yufit V, Hashim MA, Hussain MA, Low CTJ, Aravin PV.** Application of carbon materials in redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, **2014**; 253: 150-166.
66. **Monajjemı M, Kharghanian L, Khaleghian M. and Chegini H.** Quantum Study of Amino Acid Bind to Carbon Nanotube in View of Magnetic Properties. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **2014**; 22 (8): 709–725.
67. **Kobeissy FH, Gulbakan B, Alawieh A, Karam P, Zhang Z, Guingab-Cagmat J D, Mondello S, Tan W, Anagli J, and Wang K.** Post-Genomics Nanotechnology Is Gaining Momentum: Nanoproteomics and Applications in Life Sciences. *Omics A Journal of Integrative Biology*, 2014; 18 (2): 111-131.
68. **Safari J, Zarnegar Z.** Advanced drug delivery systems: Nanotechnology of health design A review. *Journal of Saudi Chemical Society*, **2014**; 18: 85–99.
69. **Seal S, Karn B.** Safety aspects of nanotechnology based activity. *Safety Science*, **2014**, 63: 217–225.

70. **Ronzani C, Casset A, Pons F.** Exposure to multi-walled carbon nanotubes results in aggravation of airway inflammation and remodeling and in increased production of epithelium-derived innate cytokines in a mouse model of asthma. *Arch Toxicol*, **2014**, 88:489–499. DOI 10.1007/s00204-013-1116-3
71. **Kuchibhatla SVNT, Karakoti AS, Bera D, Seal S.** One dimensional nanostructured materials. *Progress in Materials Science*, 2007; 52: 699–913.
72. **Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE.** C₆₀:Buckminsterfulleren, *Nature*, **1985**, 318 (14): 162.
73. **Loiseau A, Launois P, Petit P.** Polymorphism and Structure of Carbons Roche S, Salvetat JP. Understanding Carbon Nanotubes From Basics to Applications. Springer, **2006**: 1-4.
74. **Pyrzynska K,** Carbon nanotubes as sorbents in the analysis of pesticides. *Chemosphere*, **2011**, 83: 1407–1413.
75. **Iijima S.** Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **1991**, 354: 56-57.
76. **Iijima S, Ichihashi T.** Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, **1993**; 363: 603–605.
77. **Balasubramanian K, Burghard M.** Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. *Small*, **2005**; 1(2): 180–192.
78. Türkiye’de nanoteknoloji. Bilim ve Teknik, **2005**. Erişim: <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/turkiyenano.pdf>. Erişim tarihi: 16.06.2015.
79. **Zeng Q, Li Z, Zhou Y.** Synthesis and Application of Carbon Nanotubes. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2006**, 15: 235-246.
80. **Dai H.** Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, **2002**; 500: 218–241.
81. **Ren X, Chen C, Nagatsu M, Wang X.** Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering Journal*, **2011**; 170: 395-410.
82. **Valcárcel M, Cárdenas S, Simonet BM.** Role of Carbon Nanotubes in Analytical Science, *Anal. Chem.* **2007**, 79: 4788-4797.
83. **Niyogi S, Hamon MA, Hu H, Zhao B, Bhowmik P, Sen R, Itkis ME, Haddon RC.** Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35: 1105-1113.

84. **Banerjee S, Hemraj-Benny T, Wong SS.** Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.*, **2005**,17(1): 17-29.
85. **Li J, Jia G, Zhang Y.** Chemical Anisotropies of Carbon Nanotubes and Fullerenes Caused by the Curvature Directivity. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13: 6430 – 6436
86. **Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M.** Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **2006**, 106: 1105-1136.
87. **Zhang Y, Bai Y, Yan B.** Functionalized carbon nanotubes for potential medicinal applications. *Drug Discovery Today.* **2010**, 15 (11/12): 428-435.
88. **Sun YP, Fu K, Lin Y, Huang W.** Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. *Acc. Chem. Res.*, **2002**; 35 (12): 1096-1136.
89. **Grujicic M, Cao G, Rao AM, Tritt TM, Nayak S.** UV-light enhanced oxidation of carbon nanotubes. *Applied Surface Science.* **2003**; 214: 289–303.
90. **Felten A, Bittencourt C, Pireaux JJ.** Gold clusters on oxygen plasma functionalized carbon nanotubes: XPS and TEM studies. *Nanotechnology.* **2006**; 17:1954–1959.
91. **Tsang SC, Harris PJF, Green MLH.** Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide. *Nature*, **1993**; 362: 520–522.
92. **Küçükıldırım BO, Eker A A.** Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları. *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, 2012; 53 (630): 34-44.
93. **Pantarotto D, Singh R, McCarthy D, Erhardt M, Briand JP, Prato M, Kostarelos K, Bianco A.** Functionalized carbon nanotubes for plasmid DNA gene delivery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**; 43: 5242–5246.
94. **Liu Y, Wu DC, Zhang WD, Jiang X, He CB, Chung TS, Goh SH, Leong KW.** Polyethylenimine-grafted multiwalled carbon nanotubes for secure noncovalent immobilization and efficient delivery of DNA. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**; 44: 4782–4785.
95. **Speltini A, Merli D, Quartarone E, Profumo A.** Separation of alkanes and aromatic compounds by packed column gas chromatography using functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes as stationary phases. *J. Chromatogr. A*, **2010**; 1217: 2918–2924.
96. **Liang X, Liu SH, Liu X, Jiang S.** Layer-by-layer self-assembled multi-walled carbon nanotubes/silica microsphere composites as stationary phase for high performance liquid chromatography. *J. Sep. Sci.* **2010**; 33: 3304–3312.

97. **Stege PW, Sombra LL, Messina G, Martinez LD, Silva MF.** Determination of melatonin in wine and plant extracts by capillary electrochromatography with immobilized carboxylic multi-walled carbon nanotubes as stationary phase. *Electrophoresis*, **2010**; 31: 2242–2248.
98. **Liu X, Ding Z, He Y, Xue Z, Zhao X, Lu X.** Electrochemical behavior of hydroquinone at multi-walled carbon nanotubes and ionic liquid composite film modified electrode. *Colloids Surf. B*, **2010**, 79: 27–32.
99. **Scida K, Stege PW, Haby G, Messina GA, García CD.** Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review. *Anal. Chim. Acta*, **2011**; 691: 6–17.
100. **Zhang BT, Zheng X, Li HF, Lin JM.** Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review. *Anal. Chim. Acta*, **2013**; 784: 1–17.
101. **Latorre CH, Méndez JÁ, García JB, Martín SG, Crecente RMP.** Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review. *Anal. Chim. Acta*, **2012**; 749: 16–35.
102. **Zhou Q, Xiao J, Wang W, Liu G, Shi Q, Wang J.** Determination of atrazine and simazine in environmental water samples using multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for preconcentration prior to high performance liquid chromatography with diode array detector. *Talanta*, **2006**; 68: 1309–1315.
103. **López-Feria S, Cárdenas S, Valcárcel M.** One step carbon nanotubes-based solid-phase extraction for the gas chromatographic–mass spectrometric multiclass pesticide control in virgin olive oils. *J. Chromatogr. A*, **2009**; 1216: 7346–7350.
104. **Wang L, Zhao H, Qiu Y, Zhou Z.** Determination of four benzodiazepine residues in pork using multiwalled carbon nanotube solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **2006**; 1136: 99–105.
105. **Fang GZ, He JX, Wang S.** Multiwalled carbon nanotubes as sorbent for on-line coupling of solid-phase extraction to high-performance liquid chromatography for simultaneous determination of 10 sulfonamides in eggs and pork. *J. Chromatogr. A*, **2006**; 1127: 12–17.
106. **Cai YQ, Jiang GB, Liu JF, Zhou QX.** Multi-walled carbon nanotubes packed cartridge for the solid-phase extraction of several phthalate esters from water samples and their determination by high performance liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta*, **2003**; 494: 149–156.
107. **Liu X, Ji Y, Zhang Y, Zhang H, Liu M.** Oxidized multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase microextraction fiber for determination of phenols in aqueous samples. *J. Chromatogr A*, **2007**; 1165: 10–17.

108. **Liang P, Zhao E, Ding Q, Du D.** Multiwalled carbon nanotubes microcolumn preconcentration and determination of gold in geological and water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **2008**; 63: 714–717.
109. **Tuzen M, Saygi KO, Soylak M.** Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater*, **2008**; 152: 632–639.
110. **Ghaseminezhad S, Afzali D, Taher M.A.** Flame atomic absorption spectrometry for the determination of trace amount of rhodium after separation and preconcentration onto modified multiwalled carbon nanotubes as a new solid sorbent, *Talanta*, **2009**; 80: 168–172.
111. **Shamspur T, Mostafavi A.** Application of modified multiwalled carbon nanotubes as a sorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au(III) and Mn(II), *J. Hazard. Mater*, **2009**; 168: 1548–1553.
112. **Chen S, Liu C, Yang M, Lu D, Zhu L, Wang Z.** Solid-phase extraction of Cu, Co and Pb on oxidized single-walled carbon nanotubes and their determination by inductively coupled plasma mass, *J. Hazard. Mater*, **2009**; 170: 247–251.
113. **Wang J, Ma X, Fang G, Pan M, Ye X, Wang S.** Preparation of iminodiacetic acid functionalized multi-walled carbon nanotubes and its application as sorbent for separation and preconcentration of heavy metal ions, *J. Hazard. Mater*, **2011**; 186: 1985–1992.
114. **Vellaichamy S, Palanivelu K.** Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. *J. Hazard. Mater*, **2011**; 185: 1131–1139.
115. **Yuan CG, Zhang Y, Wang S, Chang A.** Separation and preconcentration of palladium using modified multi-walled carbon nanotubes without chelating agent, *Microchim. Acta*, **2011**; 173:361–367.
116. **Méndez JÁ, García JB, Crecente RMP, Martín SG, Latorre CHA.** A new flow injection preconcentration method based on multiwalled carbon nanotubes for the ETA-AAS determination of Cd in urine, *Talanta*, **2011**; 85: 2361-2367.
117. **Tajik S, Taher MA.** A new sorbent of modified MWCNTs for column preconcentration of ultra trace amounts of zinc in biological and water samples, *Desalination*, **2011**; 278: 57–64.
118. **López-García I, Rivas RE, Hernández-Córdoba M.** Use of carbon nanotubes and electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters, *Talanta*, **2011**; 86: 52–57.
119. **Behbahani M, Bagheri A, Amini MM, Sadeghi O, Salarian M, Najafi F, Taghizadeh M.** Application of multiwalled carbon nanotubes modified by diphenylcarbazine for selective

solid phase extraction of ultra traces Cd(II) in water samples and food products. *Food Chemistry*, **2013**; 141: 48–53.

120. **Ghaedi M, Montazerzohori M, Nazari E. and Nejabat R.** Functionalization of multiwalled carbon nanotubes for the solid-phase extraction of silver, cadmium, palladium, zinc, manganese and copper by flame atomic absorption spectrometry. *Hum Exp Toxicol*, **2013**; 32 (7): 687-697.
121. **Madadzadeh M, Taher MA, Ashkenani H.** Determination of ultra-trace amounts of cadmium by ET-AAS after column preconcentration with a new sorbent of modified MWCNTs. *Environ Monit Assess*, **2013**; 185:4097–4105.
122. **Ghaedi M, Montazerzohori M, Rahimi N, Biysreh MN.** Chemically modified carbon nanotubes as efficient and selective sorbent for enrichment of trace amount of some metal ions. *J. Ind. Eng. Chem*, **2013**; 19:1477–1482.
123. **Nabid MR, Sedghi R, Bagheri A, Behbahani M, Taghizadeh M, Oskooie HA, Heravi MM.** Preparation and application of poly(2-amino thiophenol)/MWCNTs nanocomposite for adsorption and separation of cadmium and lead ions via solid phase extraction. *J. Hazard. Mater*, **2012**; 203–204: 93– 100.
124. **Kocaefe Çetin.** NANOTIP: yaşam bilimlerinde nanoteknoloji uygulamaları. *Hacettepe Tıp Dergisi*, **2007**; 38:33-38.
125. **Bianco A, Kostarelos K, Partidos CD. and Prato M.** Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes. *Chem. Commun*, **2005**; 7(5): 571–577.
126. **Bianco A, Kostarelos K and Prato M.** Applications of carbon nanotubes in drug delivery. *Current Opinion in Chemical Biolog*, **2005**; 9: 674–679.
127. **Schiff H.** Mittheilungen aus dem universita" tslaboratorium in Pisa: Eine neue reihe organischer basen. *Justus Liebigs Ann Chem*, **1864**; 131(1):118–119.
128. **Martell AE, Calvin M.** Die Chemie der Metallchelate Verbindungen. 3th edition, Specker H, Verlag Chemie Weinheim, **1958**: 129-132.
129. **Adabiardakani A, Hakimi M, Kargar H.** Cinnamaldehyde Schiff Base Derivatives: A Short Review. *World Applied Programming*, **2012**; 2(11), : 472-476.
130. **Ergün Ü.** ONO ve ONNO Tipindeki Schiff Bazlarının Geçiş Metalleri Komplekslerinin Termal Bozunma Tepkimelerinde Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi ve Bazı Koordinasyon Bağ Enerjilerinin Hesaplanması. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2009**.

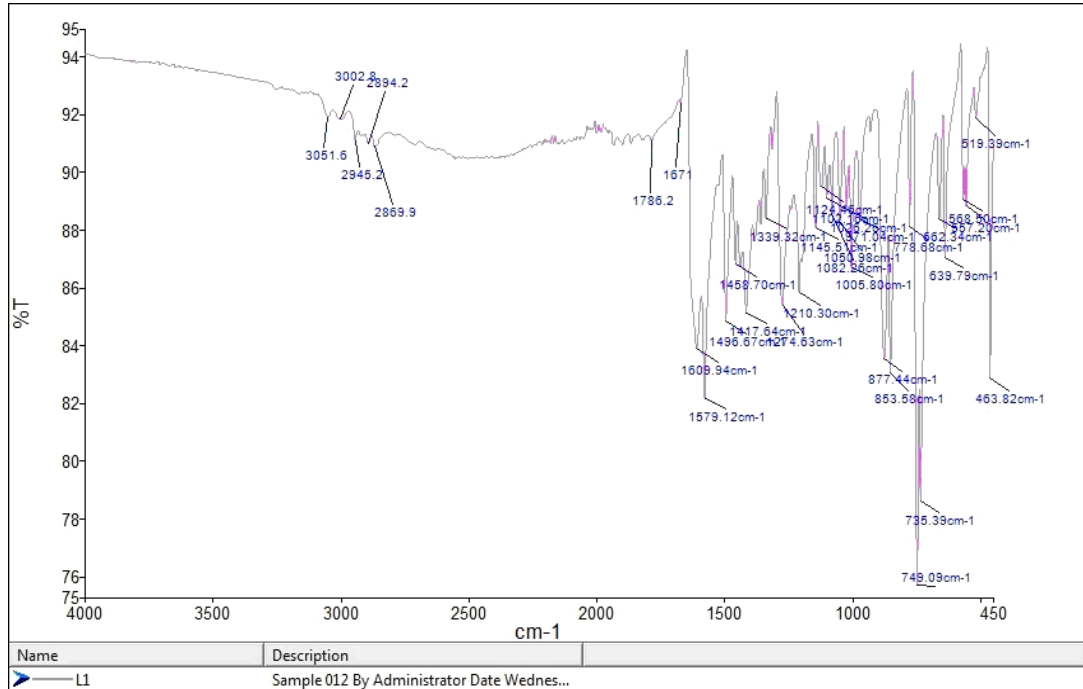
131. Calligaris, M, Randaccio, R. In *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Wilkinson G, Gillard, McCleverty RD. Oxford, London, **1987**, Chapter 20.
132. Pramanik HAR, Das G, Bhattacharjee CR, Paul PC, Mondal P, Prasad SK, Rao DSS. Tunable Emissive Lanthanidomesogen Derived from a Room-Temperature Liquid-Crystalline Schiff-Base Ligand. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19: 13151 – 13159.
133. Hoshino H, Saitoh Y, Nakano K, Takahashi T, Yotsuyanagi T. Reversed –Phase High – Performance Liquid-Chromatographic Determination Systems Specific to Ultratrace Hard Metal Ions with Tridentate Schiff Bases and Pyridylhydrazones. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **2001**; 74(7): 1279-1284.
134. Dhahagani K, Kumar SM, Chakkaravarthi G, Anitha K, Rajesh J, Ramu A, Rajagopal G. Synthesis and spectral characterization of Schiff base complexes of Cu(II), Co(II), Zn(II) and VO(IV) containing 4-(4-aminophenyl)morpholine derivatives: Antimicrobial evaluation and anticancer studies. *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**; 117: 87–94.
135. Thalamuthu S, Annaraj B, Neelakantan MA. A systematic investigation on biological activities of a novel double zwitterionic Schiff base Cu(II) complex. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2014**; 118: 120–129.
136. Şakiyan İ, Ozdemir R, Ögütçü H. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activities of New N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)-amino Acid (L-Tyrosine, L Arginine, and L-Lysine) Schiff Bases and Their Manganese(III) Complexes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **2014**; 44: 417–423.
137. Tyagi M, Chandra S, Tyagi P. Mn(II) and Cu(II) complexes of a bidentate Schiff's base ligand: Spectral, thermal, molecular modelling and mycological studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2014**; 117: 1–8.
138. Dhanaraj CJ, Johnson J. Synthesis, characterization, electrochemical and biological studies on some metal(II) Schiff base complexes containing quinoxaline moiety. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2014**; 118: 624–631.
139. Skoog, DA, Holler, FJ, Nieman, TA. Atomik Emisyon Spektroskopisi. Kılıç E, Köseoğlu F, Yılmaz H. *Enstrümental Analiz İlkeleri*, 5. Baskı, Ankara: Bilim Yayıncılık, **1998**: 230-235.
140. Erişim: http://www.gso.uri.edu/icpms/how_does.htm. Erişim tarihi: 17.06.2015.
141. Skoog, DA, Holler, FJ, Nieman, TA. Atomik Kütle Spektrometri. Kılıç E, Köseoğlu F, Yılmaz H. *Enstrümental Analiz İlkeleri*, 5. Baskı, Ankara: Bilim Yayıncılık, **1998**: 262-263.
142. Skoog, DA, Holler, FJ, Nieman, TA. Atomik Kütle Spektrometri. Kılıç E, Köseoğlu F, Yılmaz H. *Enstrümental Analiz İlkeleri*, 5. Baskı, Ankara: Bilim Yayıncılık, **1998**: 265-266.

143. **Egerton RF.** Physical Principles of Electron Microscopy. An Introduction to TEM, SEM and AEM. Springer. **2005**; 1-19
144. Taramalı elektron mikroskobu pdf. Erişim:
[http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU\[6\].pdf](http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU[6].pdf). Erişim tarihi: 17.06.2015
145. Erişim: <http://www.vcbio.science.ru.nl/en/feSEM/info/feSEMfaq/>. Erişim tarihi: 18.06.2015
146. Erişim: <http://www.photometrics.net/feSEM.html>. Erişim tarihi: 18.06.2015
147. **Gündüz T, Gündüz N, Kılıç E, Atakol O, A K.** Titrations in Non-aqueous Media: Part IX. Potentiometric Titrations of Symmetrical Aliphatic Diamines and Their Schiff Bases in Different Solvents, *Analyst*, **1987**; 112: 1735-1738.
148. **Von AE Martell und M Calvin, Nach der amerik, Ausgabe von.** Chemistry of the Metal Chelate Compounds. übersetzt von H. Specker Die Chemie der Metallchelate-Verbindungen. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. VIII, **1958**: 576.
149. **Barbosa AF, Segatelli MG, Pereira AC, Santos AS, Kubota LT, Luccas PO, Tarley CRT.** Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **2007**; 71: 1512–1519.
150. **Konieczka P, Namieśnik J.** Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory *A Practical Approach*. Lochmüller CH. *Duke University Taylor & Francis Group*, **2009**: 144-147.
151. **Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR.** İstatistik Veri İşlenmesi ve Değerlendirilmesi. Kılıç E, Yılmaz H. *Analitik Kimya Temel İlkeler*, 8. baskı, Ankara: Bilim Yayıncılık, **2004**: 142-159.
152. **Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR.** İstatistik Veri İşlenmesi ve Değerlendirilmesi. Kılıç E, Yılmaz H. *Analitik Kimya Temel İlkeler*, 8. baskı, Ankara: Bilim Yayıncılık, **2004**: 160-167.
153. **Funk W, Dammann V, Donnevert G.** Quality Assurance in Analytical Chemistry, 2nd Ed., WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, **2007**: 263.
154. **Pyrzyńska K, Bystrzejewsk M.** Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2010**; 362: 102–109.
155. **Liang P, Liu Y, Guo L.** Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration with multiwalled carbon nanotubes. *Spectrochim. Acta Part B*, **2005**; 60: 125 – 129.

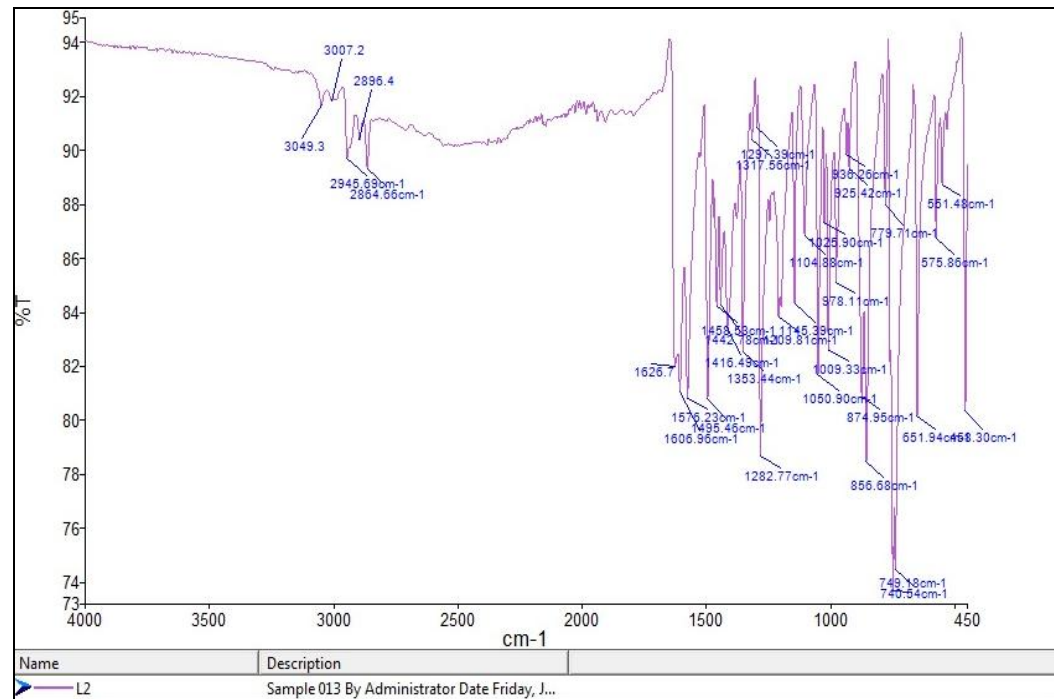
- 156. Drew MGB, Prasad RN, Sharma RP.** Structures of (N,N'-Trimethylenedisalicylideneaminato) nickel (II) (1) and (N,N'-Trimethylenedisalicylideneaminato) copper (II) (2). *Acta Cryst*, **1985**; C41: 1755-1758.
- 157. Z. Yao HH, Lo JM, Chen BH, Lu TH.** [N,N'-Bis(salicylidene)-1,4-diiminobutane copper(II)]. *Acta Cryst*, **1997**; C53: 1012-1013.
- 158. Valcárcel M, Cárdenas S, Simonet BM, Moliner-Martínez Y, Lucena R.** Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes. *Trends in Analytical Chemistry*, **2008**, 27(1): 34-43.
- 159. Shamspur T.** Solid Phase Extraction of Trace Amounts of Palladium Ions Using Multiwalled Carbon Nanotube Modified by N,N'-Bis (2-Hydroxybenzylidene)- 2,2'(Aminophenylthio) Ethane Prior to Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Bull. Chem. Soc. Ethiop*, **2012**; 26(1): 19-26.

EKLER

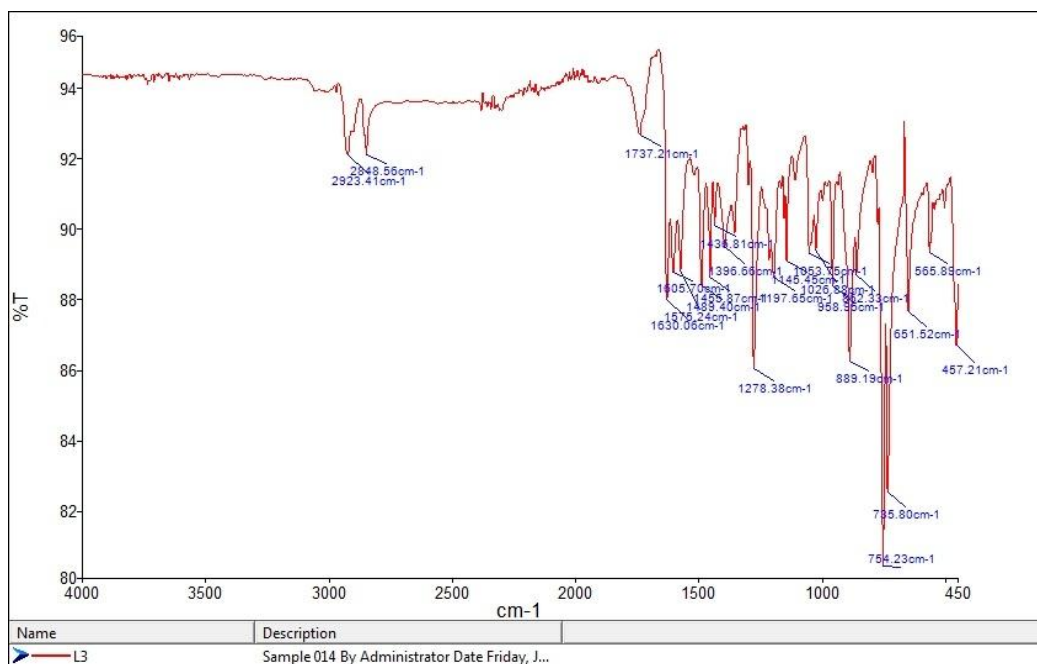
EK-1



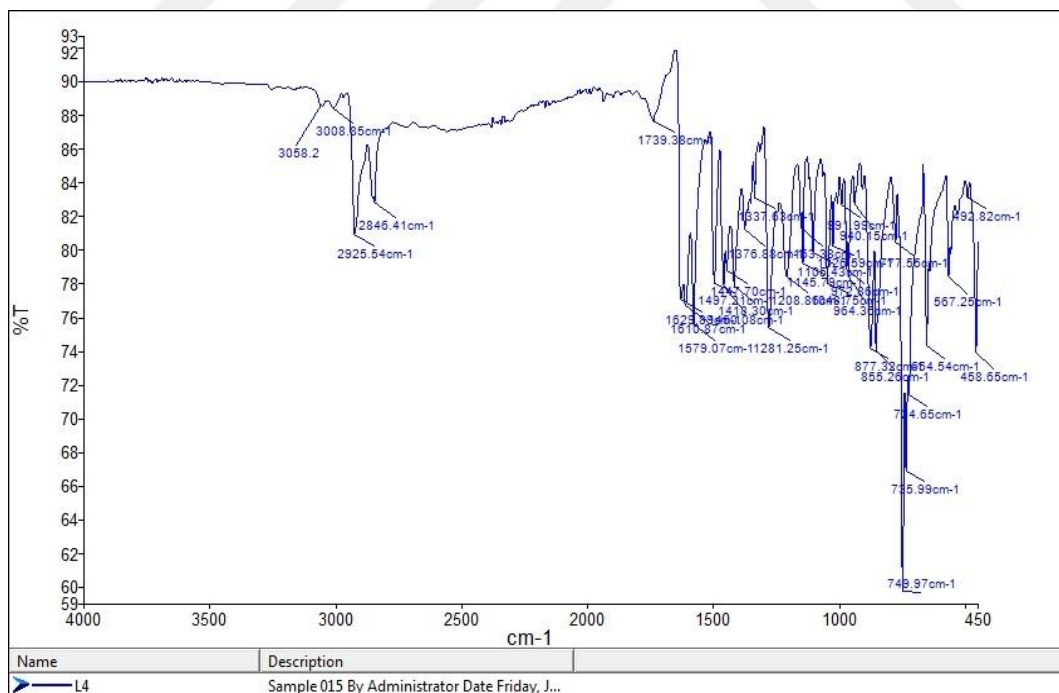
L1 ligandına ait IR spektrumu



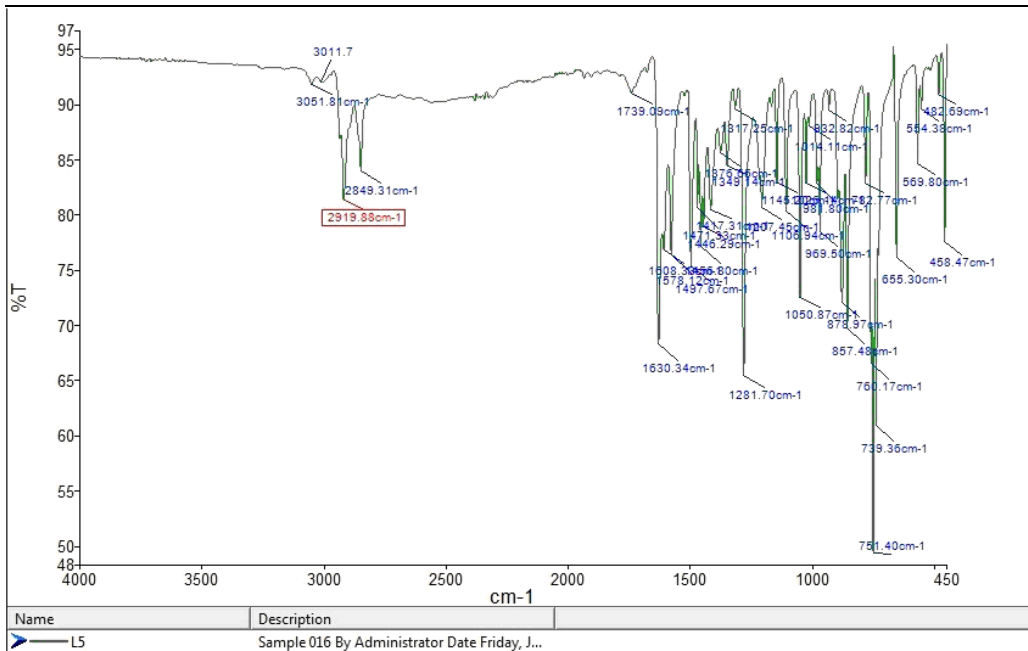
L2 ligandına ait IR spektrumu



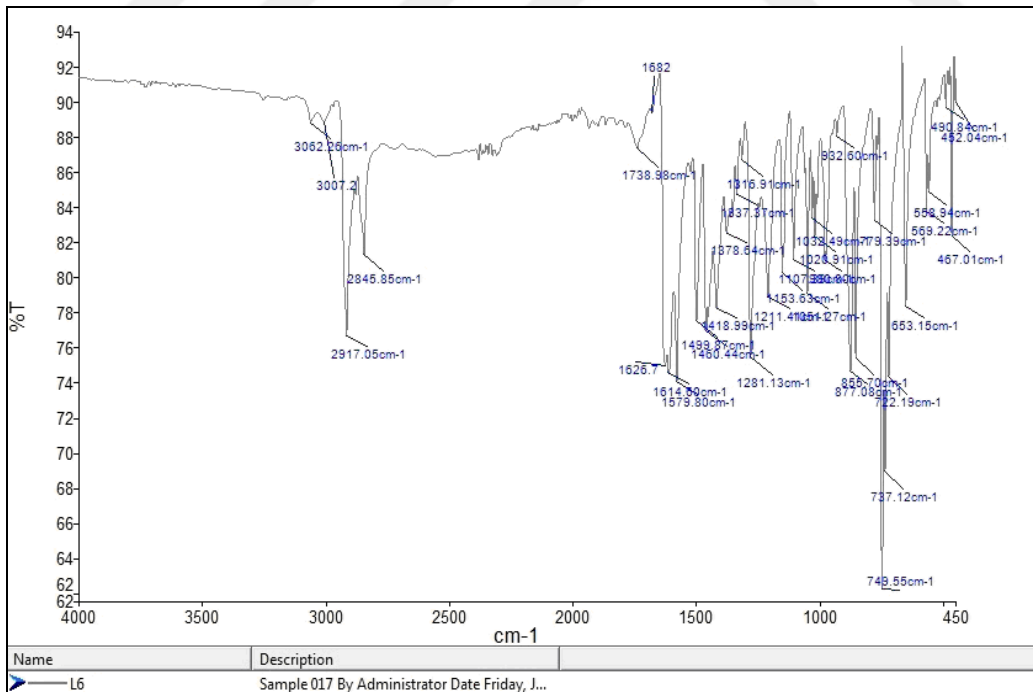
L3 ligandına ait IR spektrumu



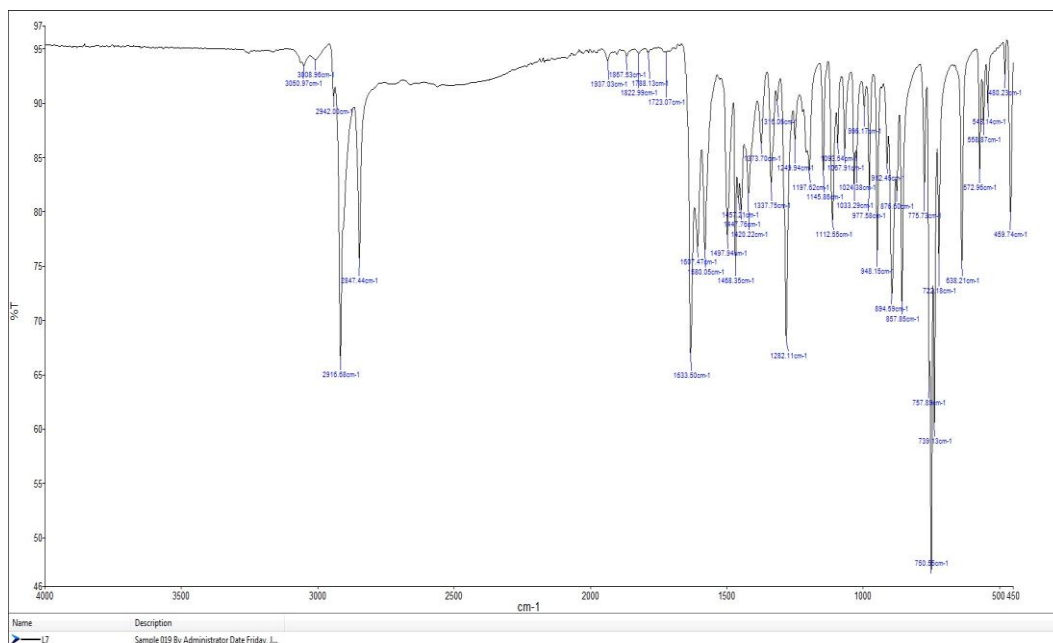
L4 ligandına ait IR spektrumu



L5 ligandina ait IR spektrumu

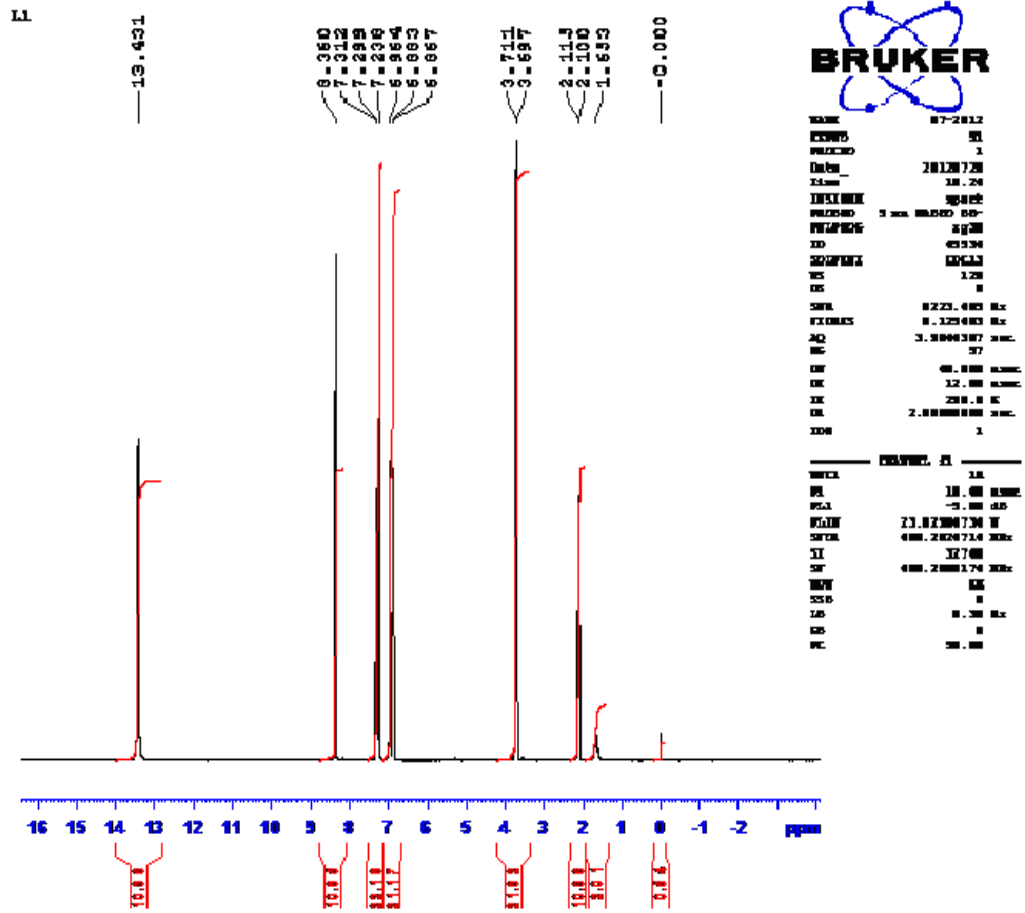


L6 ligandina ait IR spektrumu



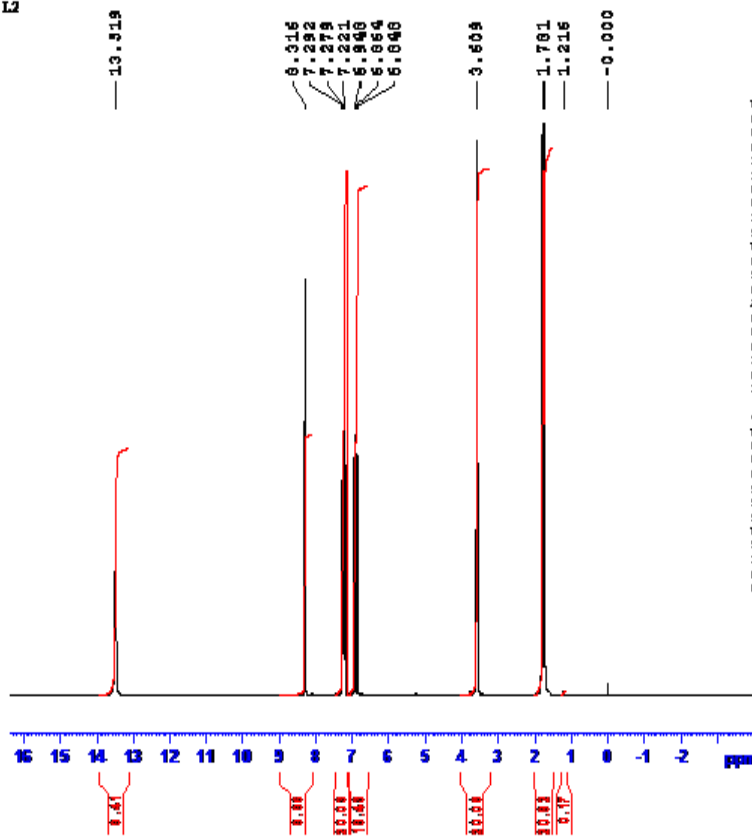
L7 ligandina ait IR spektrumu

EK-2



L1 ligandina ait ^1H -NMR spektrumu

L2



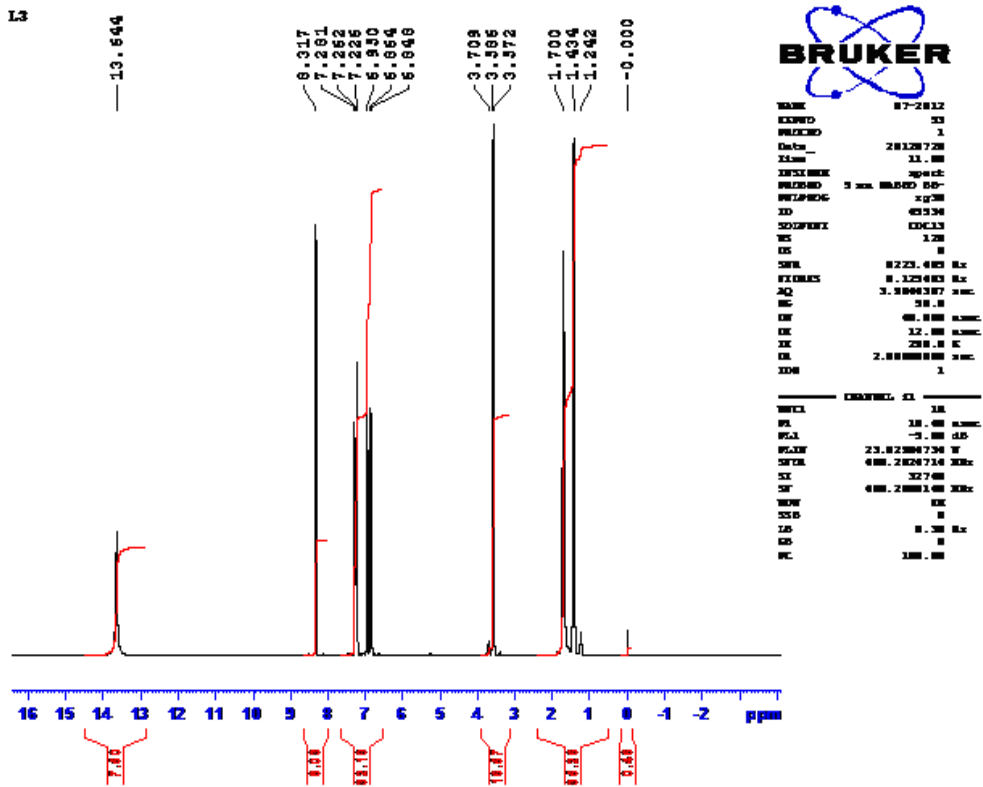
```

NAME      BT-2012
EXPNO     52
PROCNO    1
Date_     20120728
Time      18.43
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm BBOBO DQ-
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   DMS-D6
NS         128
DS         4
SWH        8223.483 Hz
F2 (MHz)   400.125483
AQ         3.9869387 sec
RG         384
SF         400.125483 MHz
AQ         3.9869387 sec
SI         32768
SF         400.125483 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.300 Hz
GB         0
PC         1.000000
  
```

```

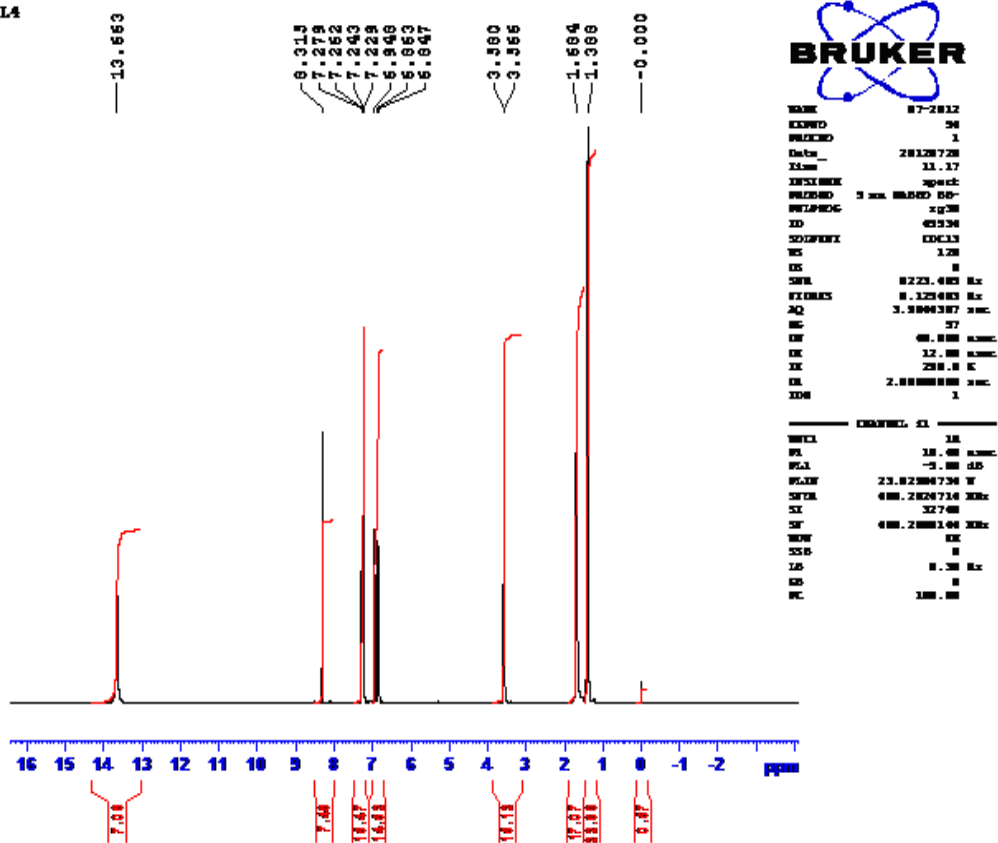
CHANNEL f1
NUC1       1H
P1         12.00
PL1        -1.00 dB
RG1        23.82884736
SFO1       400.1254834 MHz
SI         32768
SF         400.1254834 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.300 Hz
GB         0
PC         1.000000
  
```

L2 ligandina ait ¹H-NMR spektrumu



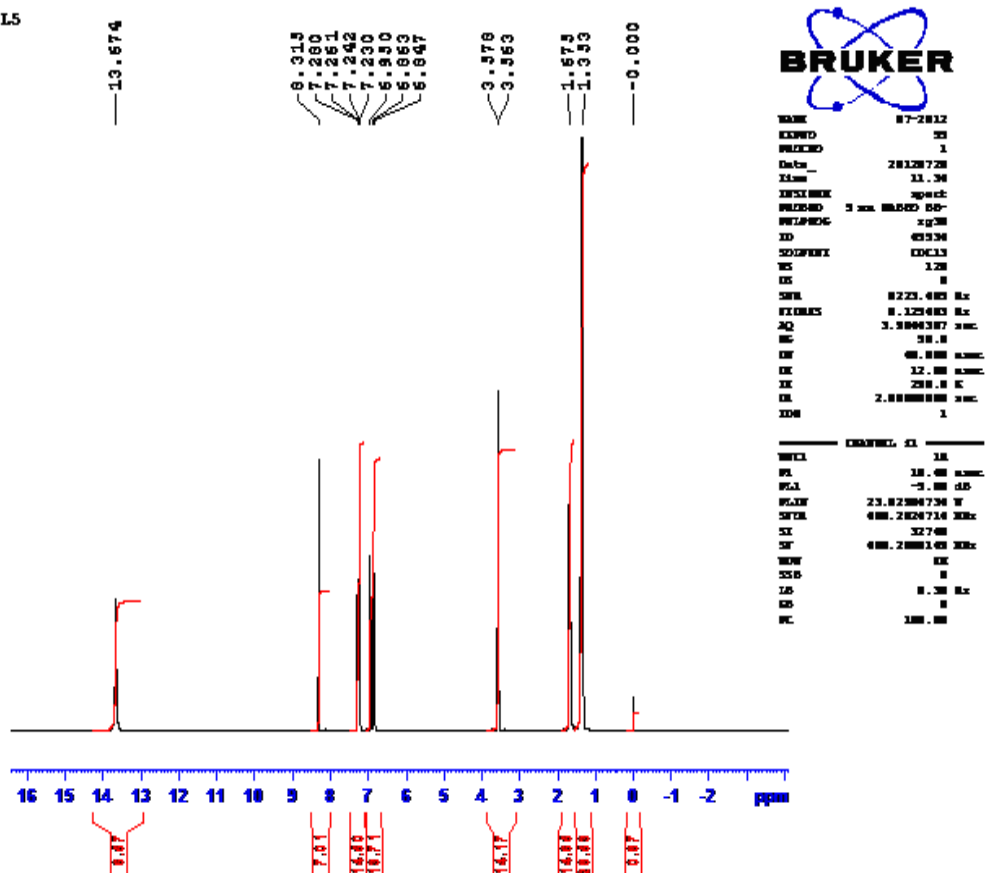
L3 ligandina ait ^1H -NMR spektrumu

L4



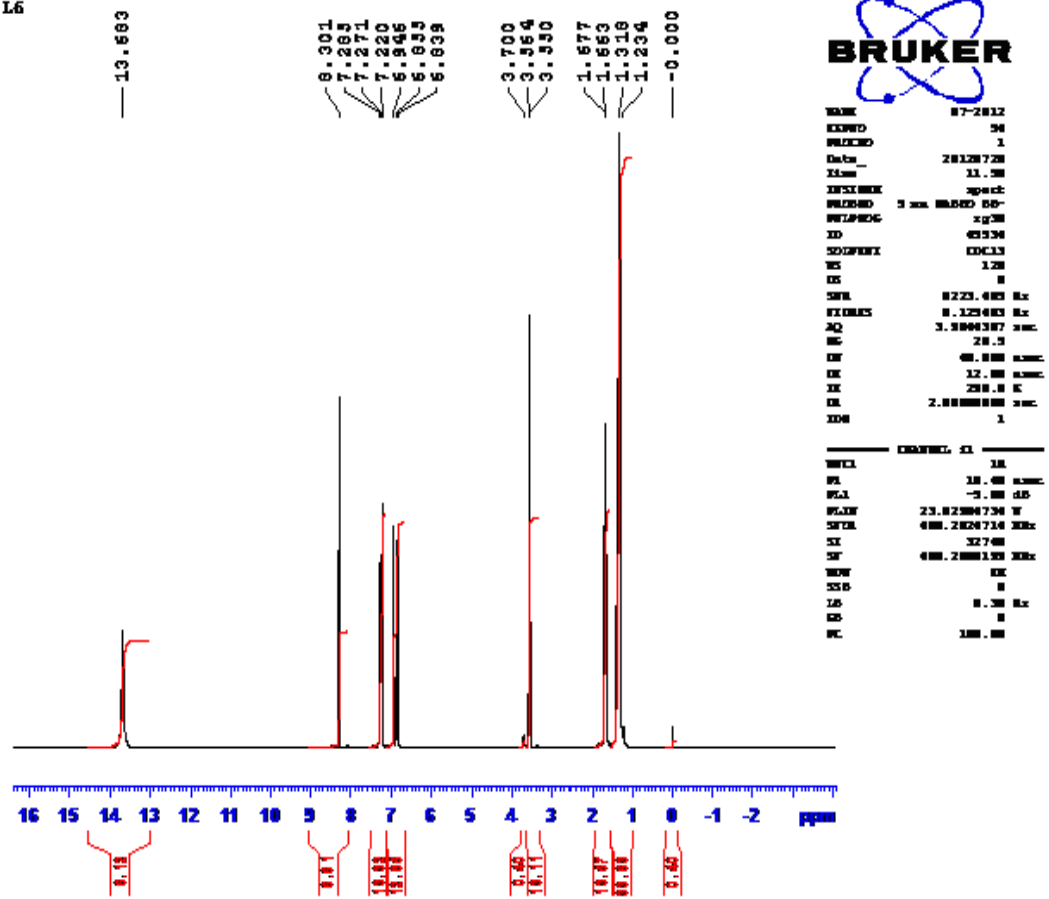
L4 ligandına ait ^1H -NMR spektrumu

L5



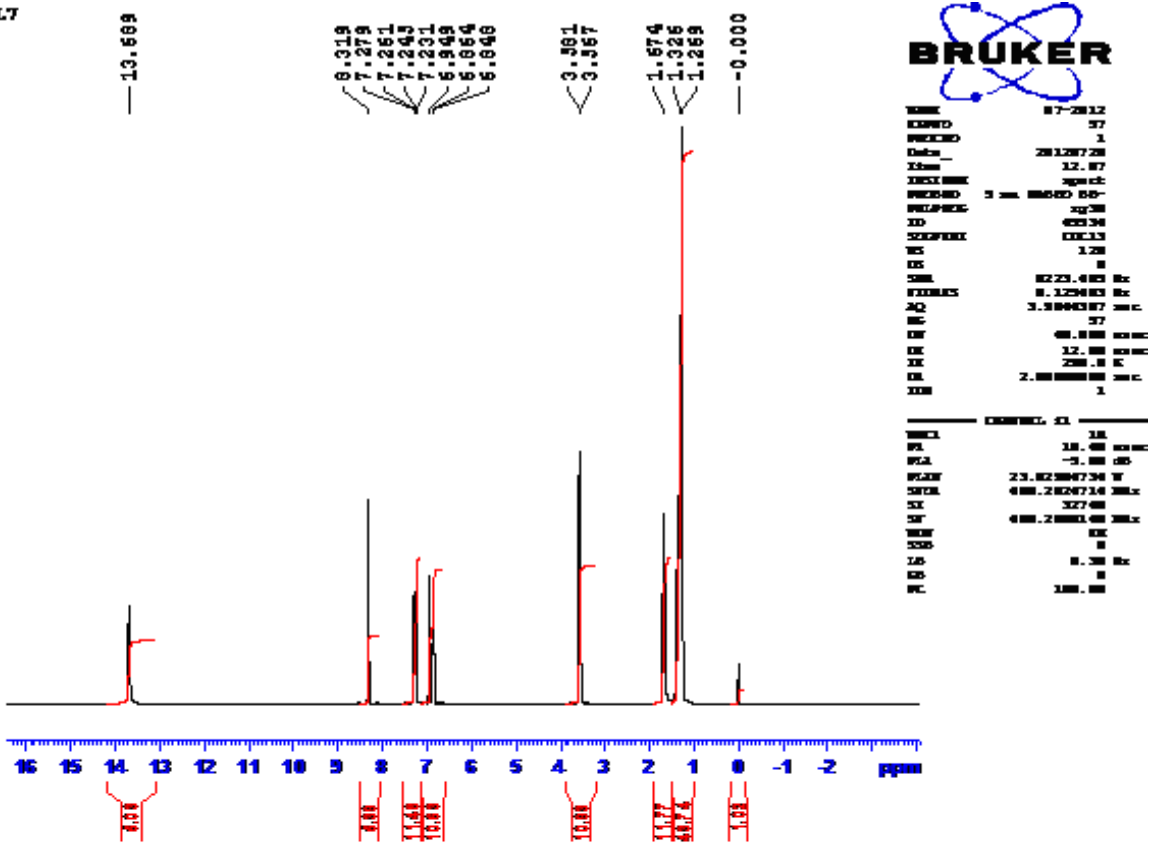
L5 ligandina ait ^1H -NMR spektrumu

L6



L6 ligandina ait ¹H-NMR spektrumu

L7



L7 ligandina ait ¹H-NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Selda Doğan alhan 18 Haziran 1981 tarihinde Elazığ'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Mersin'de tamamladı. 2000–2004 yılları arasında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimini tamamladı. 2004–2005 yılları arasında aynı üniversitede Kimya Öğretmenliği tezsiz yüksek lisansını tamamladı. Yüksek lisans eğitimini 2009 yılında Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda tamamladı. Halen aynı Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak doktora eğitimine devam etmektedir.

