

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI METAL İYONLARININ PATENT BLUE V İLE ÇOK
DUVARLI KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ**

**Tezi Hazırlayan
Zeliha ERBAŞ**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ocak 2015
NEVŞEHİR**

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI METAL İYONLARININ PATENT BLUE V İLE ÇOK
DUVARLI KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ**

**Tezi Hazırlayan
Zeliha ERBAŞ**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ocak 2015
NEVŞEHİR**

Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE danışmanlığında **Zeliha ERBAŞ** tarafından hazırlanan “**Bazı Metal İyonlarının Patent Blue V ile Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi ve Alevli AAS ile Tayini**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

30/12/2014

JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Üye : Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE

Üye : Yrd. Doç.Dr. Ramazan MERT

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun...31.12.2014...2014...5.1.02...
sayılı kararı ile onaylanmıştır.

12.1.2015
Doç.Dr. Şahlan ÖZTÜRK
Müdür
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Zeliha ERBAŞ

Zeliha E.

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım boyunca bana destek ve emeğini esirgemeyen ve ikinci danıŐmanlıđımı üstlenen değerli hocam sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK ve danıŐmanım sayın Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE' ye sonsuz saygı ve içten teŐekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalıŐmalarım sırasında yardım ve desteklerinden dolayı, ArŐ. Gör. Erkan YILMAZ' a, doktora öğrencisi Sevtap YİĞİT' e, yüksek lisans öğrencisi Demet ACAR' a teşekkür ederim.

Her zaman ilgi ve desteklerini yanımda hissettiğim aileme teşekkür ederim.

**BAZI METAL İYONLARININ PATENT BLUE V İLE ÇOK DUVARLI
KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ AAS
İLE TAYİNİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Zeliha ERBAŞ

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ,
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2015

ÖZET

Bu tez çalışmasında, Mn(II), Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyon yöntemiyle karbon nanotüp dolgulu kolonda zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini gerçekleştirildi. Metal iyonları pH 5,5' de patent blue V kompleksleri halinde kolonda çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutunduktan sonra 2 M HNO₃ ile elüe edilerek kantitatif olarak geri kazanım sağlandı. Yöntemin optimizasyonu için metal iyonlarını içeren model çözeltiler hazırlanarak pH, elüent konsantrasyonu, hacmi ve elüent türü, örnek ve elüent akış hızı, örnek hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi değişik analitik parametrelerin geri kazanıma etkisi incelendi. Yöntemde elde edilen ortalama geri kazanma değerleri genelde %95-105 aralığında olup geliştirilen yöntem çeşitli örneklerle uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Katı Faz Ekstraksiyonu, Patent Blue V, Çok Duvarlı Karbon Nanotüp, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi*

Tez Danışmanı: **Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE**

Sayfa Adeti: **51**

**PRECONCENTRATION OF SOME HEAVY METAL IONS WITH PATENT
BLUE V ON MULTI WALLED CARBON NANOTUBES AND
DETERMINATION BY FLAME AAS
(M. Sc. Thesis)**

Zeliha ERBAŞ

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
January 2015**

ABSTRACT

In this study, a solid phase extraction method for preconcentration of Mn(II), Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) and Ni(II) ions prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations has been investigated. Adsorption is achieved quantitatively on multiwalled carbon nanotubes at pH 5,5, then metal ions retained on the column were quantitatively eluted with 2 M HNO₃. The effect of various analytical parameters such as; the pH of the sample solution, volume of sample and the effect of different ions were evaluated on the metal ion containing model solutions for the optimization of the method. The average recoveries were in the range of 95-105 % and the presented procedure was applied to various samples.

Keywords: *Solid Phase Extraction, Patent Blue V, Multi Walled Carbon Nanotubes, Atomic Absorption Spectrometry*

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Aslıhan KARATEPE

Page Number: 51

İÇİNDEKİLER

KABÜL VE ONAY SAYFASI	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
1. BÖLÜM	
GİRİŞ	1
2. BÖLÜM	
ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	3
2.1. Eser Elementler ve Önemi.....	3
2.2. Zenginleştirme Metotları	5
2.2.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu	5
2.2.2. Elektrokimyasal zenginleştirme yöntemleri	6
2.2.3. Flotasyon yöntemiyle zenginleştirme	6
2.2.4. Uçurma yöntemiyle zenginleştirme.....	6
2.2.5 Katı faz ekstraksiyonu	6
2.2.5.1. Katı faz ekstraksiyon teknikleri.....	10
2.3. Analit Elementler ve Önemleri.....	11
2.3.1. Kadmiyum	11
2.3.2. Nikel	12
2.3.3. Bakır	12
2.3.4. Kurşun	13

2.3.5.	Kobalt	14	
2.3.6.	Mangan	14	
3. BÖLÜM			
KARBON NANOTÜPLER			15
3.1.	Karbon Nanotüpler ve Özellikleri	15	
3.1.1.	Mekanik özellikler	16	
3.1.2.	Isısal özellikler	17	
3.1.3.	Elektriksel özellikler	17	
3.1.4.	Kimyasal ve fiziksel özellikler	17	
3.2.	Karbon Nanotüp Çeşitleri	17	
3.3.	Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları	19	
3.4.	Katı Faz Ekstraksiyon Çalışmalarında Karbon Nanotüpler	20	
3.4.1.	Karbon nanotüplerin kullanıldığı bazı ayırma ve zenginleştirme çalışmaları	21	
4. BÖLÜM			
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ			23
4.1.1.	Işık kaynakları	23	
4.1.2.	Atomlaştırıcılar	24	
4.1.3.	Monokromatör	24	
4.1.4.	Alıcı	24	
4.1.5.	Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile elementlerin kantitatif tayini	25	
4.1.5.1.	Kalibrasyon doğrusu yöntemi	25	
4.1.5.2.	Standart ekleme yöntemi	25	
4.2.	AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler	25	
4.2.1.	Duyarlılık	25	
4.2.2.	Doğruluk	25	

4.2.3.	Keskinlik.....	25	
4.2.4.	Geri Kazanım.....	26	
4.2.5.	Gözlenebilme Sınırı (DL).....	26	
4.3.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	26	
5. BÖLÜM			
BULGULAR.....			28
5.1.	Gereç.....	28	
5.1.1.	Kullanılan cihazlar.....	28	
5.1.2.	Çalışmada kullanılan kimyasallar ve hazırlanışları	28	
5.2.	Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Analit İyonlarının Ayrılması ve Zenginleştirilmesi	31	
5.2.1.	Geri kazanıma pH' ın etkisi.....	32	
5.2.2.	Geri kazanıma ligant miktarının etkisi	33	
5.2.3.	Geri kazanıma elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi	34	
5.2.4.	Örnek ve elüent akış hızlarının etkisi	34	
5.2.5.	Örnek hacminin etkisi.....	37	
5.2.6.	Matriks iyonlarının etkisi	38	
5.2.7.	Gözlenebilme sınırı çalışması.....	39	
5.2.9.	Standart referans madde analizi.....	40	
5.2.10.	Yöntemin bazı gerçek örneklere uygulanması	41	
6. BÖLÜM			
TARTIŞMA VE SONUÇ			43
KAYNAKLAR			46
ÖZGEÇMİŞ			51

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Karbon nanotüplerin kimyasal uygulama alanları	19
Tablo 5.1.	AAS' de kullanılan standartlar	30
Tablo 5.2.	Analit iyonlarının geri kazanılmasına elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi.....	34
Tablo 5.3.	Geri kazanıma matriks iyonlarının etkisi.....	38
Tablo 5.4.	Oyun hamuru ve parmak boyası örneklerinde analit iyonlarının geri kazanılması çalışması	40
Tablo 5.5.	Standart referans madde analiz sonuçları	41
Tablo 5.6.	Bazı örneklerin analit içerikleri	42

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Katı faz ekstraksiyonunun genel işlem basamakları.....	9
Şekil 2.2.	Katı faz ekstraksiyonu kolonu	11
Şekil 3.1.	Grafit yüzeyin katlanması.....	15
Şekil 3.2.	Karbon malzemelerin kimyası	16
Şekil 3.3.	Tek duvarlı karbon nanotüp çeşitleri	18
Şekil 3.4.	Çok duvarlı karbon nanotüp	18
Şekil 3.5.	HNO ₃ ile yükseltgenmiş karbon nanotüp yüzey yapısı	21
Şekil 5.1.	Patent Blue (V) kimyasal formülü	30
Şekil 5.2.a.	Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için geri kazanım değerlerine pH'nın etkisi.....	32
Şekil 5.2.b.	Co(II), Cu(II) ve Mn(II) iyonları için geri kazanım değerlerine pH'nın etkisi.....	32
Şekil 5.3.a.	Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için geri kazanım değerlerine ligant miktarının etkisi	33
Şekil 5.3.b.	Co(II), Cu(II) ve Mn(II) iyonları için geri kazanım değerlerine ligant miktarının etkisi	33
Şekil 5.4.a.	Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için örnek akış hızının geri kazanıma etkisi.....	35
Şekil 5.4.b.	Co(II), Cu(II) ve Mn(II) iyonları için örnek akış hızının geri kazanıma etkisi.....	35
Şekil 5.5.a.	Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için elüent akış hızının geri kazanıma etkisi.....	36
Şekil 5.5.b.	Co(II), Cu(II) ve Mn(II) iyonları için elüent akış hızının geri kazanıma etkisi.....	36
Şekil 5.6.a.	Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için geri kazanım değerlerine örnek hacmi etkisi.....	37
Şekil 5.6.b.	Co(II), Cu(II) ve Mn(II) iyonları için geri kazanım değerlerine örnek hacmi etkisi	37

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik absorpsiyon spektrometresi
AES	Atomik emisyon spektrometresi
TDKNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
ÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
D ₂	Döteryum
FAAS	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
GS	Gözlenebilme sınırı
GSA	Gözlenebilme sınırının altında
IUPAC	Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
LOQ	Tayin sınırı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
MWCNT	Multiwalled carbon nanotubes
OKL	Oyuk katot lambası
PZC	Sıfır yük noktası
ppb	Milyarda bir
ppm	Milyonda bir
SRM	Standard referans madde
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi
UV-VIS	Ultraviyole-Visible spektroskopisi
ZF	Zenginleştirme faktörü

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve gelişen endüstri insanın yaşam kalitesini artırırken, çevre kirliliğinin artmasına da neden olmaktadır. Bu nedenlere bağlı olarak eser element analizleri önemli hale gelmiştir. Özellikle eser miktarlarda bulunan elementlerin, buldukları ortamların özelliklerini etkilediği görüldükçe eser analizler daha da önem kazanmıştır. Eser element analizleri; ziraat, tıp, biyoloji, çevre kirliliği gibi alanlarda yoğun araştırma konusudur.

Eser element terimi, genellikle katılarda % 10^{-2} nin altındaki derişimde çözeltilerde mg/L veya µg/L düzeyindeki element derişimidir. Genel olarak % 10^{-2} – 10^{-6} aralığına eser, % 10^{-6} dan daha küçük analitik derişimlerine ultra eser denilmektedir. Eser element tayini, büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş ortamdaki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Eser elementler buldukları ortamlarda ana bileşen yanında çok küçük derişimlerde olan eser elementler aletli analiz yöntemleriyle tayin edilir.

Birçok aletli analiz yöntemiyle, eser elementlerin tayininde bozucu etkiler bulunmaktadır. Bu yüzden eser elementlerin tayin öncesinde bozucu etkilerden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan ayırma işlemlerine “ayırma yöntemleri” denir. Eser elementin derişiminin artırılması son çözeltide yapılır, bu işlemlere de genel olarak “zenginleştirme” denir. Gerek doğru bir eser element analizine gerekse ayırma ve ön derişirme yöntemine olan ihtiyaç bu alandaki çalışmaların iki önemli noktasını oluşturmaktadır [1-3].

Eser elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), atomik emisyon spektrometresi (AES), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) gibi enstrümantal yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde, aletten alete, elementten elemente değişen birçok problem vardır. Analit ortamı tayin için uygun olsa bile, eser analit tayinleri için alınan sinyaller, aletin salınımı içinde kaybolabilir. Aletli tekniklerde kullanılan kalibrasyon standartları, olabildiğince örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine uygun hazırlanmalıdır [3,4].

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

Eser element analizinde karşılaşılan sorunların giderilmesinde en çok kullanılan zenginleştirme yöntemleri ayırma ve önderiştirme. Bu yöntemler arasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrolitik biriktirme, katı faz ekstraksiyonu gibi teknikler eser elementlerin tayininde oldukça etkin zenginleştirme yöntemlerindedir. Katı faz ekstraksiyon tekniği; organik çözücülerin az kullanımı, hızlı uygulanabilmesi, küçük miktarlarda ve defalarca kullanılabilir olması gibi üstünlüklere sahiptir.

Eser metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde, adsorpsiyon reçineleri ile dolgulu kolonlarla eser elementlerin zenginleştirilmesi ve çeşitli analiz teknikleri ile birlikte kullanılmaları yönünde çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir. Kolon dolgu maddesi olarak birçok doğal ve yapay madde kullanılmaktadır. Bunlar arasında aktif karbon, Amberlite XAD reçineleri, Silikajel, C-18, C-60, C-70 gibi bir çok adsorban kolon dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda karbon nanotüplerin adsorban madde olarak kullanımı dikkat çekmektedir. Bu katı fazın temel özellikleri arasında geniş yüzey alanına sahip olması, defalarca kullanılabilmesi ve safsızlık içermemeleri gibi özellikler sayılabilir. Adsorpsiyon ile zenginleştirme çalışmalarında katı faz üzerinde tutulan analitler uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir [1-3].

Bu çalışmada kolona yerleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp üzerine eser düzeyde bulunan Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının patent blue (V) kompleksleri halinde ayrılma ve zenginleştirilmesi geliştirildi. Yöntemin optimizasyonu için, pH' ın, ligant miktarının, elüent türü ve derişiminin, örnek hacminin, örnek ve elüent akış hızının ve ortam bileşenlerinin geri kazanımına etkileri incelendi. Yöntemin kesinliği ve gözlenebilme sınırı belirlendi. Geliştirilen yöntem optimum şartlarda oyun hamuru ve parmak boyası örneklerine yöntemin doğruluğu için analit ilavesi uygulandı. Tayinler alevli AAS ile gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2

ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

2.1. Eser Elementler ve Önemi

Eser element terimi, katılarda % 10^{-2} nin altındaki derişimde, çözeltilerde mg/L veya $\mu\text{g/L}$ düzeyindeki derişimde bulunan elementler için kullanılır. Düşük derişimlerde olmalarına rağmen eser elementler pek çok alanda önemli rol oynamaktadır [5].

Günümüzde analitik kimyanın önemli alanlarından biri haline gelen eser element analizleri, eser elementlerin değişik alanlardaki fonksiyonları anlaşıldıkça önem kazanmıştır. Teknolojinin gelişmesiyle, hava, su ve toprak kirlenmesi gibi çevre sorunlarının artması, eser element tayinlerinin önemini artırmaktadır. Çevre kirliliğinden gıda sektörüne kadar birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması, tayinlerinin yapılması önem kazanmıştır. Eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmış, günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir [6-9].

Eser elementler insan vücudunda enzim sistemlerinde, proteinlerin ve nükleik asitlerin sentezinde görev alır. Eser elementlerin yetersiz miktarda alınmaları çeşitli hastalıklara sebep olurken bazı elementlerin aşırı şekilde alınması ise, zararlı etki gösterebilir. Örneğin; civa, kurşun, arsenik gibi elementlerin çok düşük miktarları bile toksik etki gösterir. Bazı elementlerin ise, canlı organizmaların fonksiyonlarını sağlıklı bir şekilde yerine getirebilmeleri için son derece önemlidir [10]. Demir, mangan, kobalt, bakır, krom yaşamsal öneme sahip ve vücutta belli düzeylerde bulunması gereken temel elementlerdendir. Metaller, mineraller, bileşikler, çözeltiler, biyolojik ve organik maddeler vb. çeşitli ortamlarda bulunan eser element analizlerinin yapılabilmesi, analiz yöntemlerine bağlı olarak yeterli sinyallerin alınabilmesi ve eser elementlerin konsantrasyonlarının belli bir düzeyin üzerinde olmasıyla mümkündür. Analiz elementi dışındaki diğer bileşenler eser element tayinine olumsuz etki yapabilir ve farklı büyüklükte analitiksel sinyallerin oluşmasına neden olabilirler. Bunun sonucunda yeterince duyarlık, kesinlik ve doğrulukta sonuç alınamaz [11].

Eser element analizinde kullanılan yöntemlere göre eser element tayininde şu problemlerle karşılaşılır:

1. Eser element derişiminin, doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması,

2. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
3. Çok büyük miktardaki örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması,
4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük bir hacimde toplanması [12].

Analizi yapılacak örnek miktarının az olması ve örnekte tayini yapılacak olan eser elementin çok düşük derişimlerde olması analiz öncesinde zenginleştirme yöntemlerinin kullanılmasını gerektirmektedir [5].

Eser analizde zenginleştirme yöntemleri tayin basamağında kolaylık sağlar. Bunları genel olarak şöyle sıralayabiliriz [12]:

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

Eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin uygulamaları üç farklı şekilde sınıflandırılabilir:

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

Eser element analizinde, özellikle mikro- makro uygulaması fazla kullanılmaktadır. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisiyle analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikro- mikro uygulaması eserlerin birbiri üzerinde girişimi söz konusu ise bu sorunu ortadan kaldırmayı sağlayacak yöntem türüdür[13].

2.2. Zenginleştirme Metotları

Zenginleştirme, ortamda bulunan eser elementin ortamda bulunan diğer matriks bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacme alınması işlemidir. Başlangıçta cihazın tayin sınırları altında konsantrasyona sahip olan eser elementler zenginleştirme işlemi sonunda analit derişimi artırılarak cihazın tayin sınırlarına çekilir, ortamda bulunan tayini engelleyecek diğer matriks bileşenleri uzaklaştırılır [5,10].

Eser element analizlerinde zenginleştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulmasının nedenleri arasında, analit miktarının aletin gözlenebilme sınırının altında olması, analitin bulunduğu matriks ortamın tayin için uygun olmaması örnek verilebilir [5].

Zenginleştirme, matriks uzaklaştırılarak ya da eser elementi ayırarak yapılır. Bir numunede bulunan eser elementler yerine ortamdaki matriks uzaklaştırılıyor ve eser element sulu fazda kalıyorsa buna matriks ayırması denir. Bir tayinde matriks ayırması mı yoksa eser element ayırmasının mı seçileceği numunenin yapısına ve seçilen zenginleştirme metoduna bağlıdır. Matriks basit bir yapıdaysa bu durumda matriks ortamdan uzaklaştırılır. Matriks; mineraller, alaşımlar ve topraklar gibi çok fazla element içeriyorsa eser elementler zenginleştirilir [14]. Zenginleştirme yönteminin seçiminde verim alabilmek için aşağıdaki bilgiler göz önünde bulundurulmalıdır [15].

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

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

2.2.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

Çözücü (sıvı-sıvı) ekstraksiyonu, çözeltilerde bulunan bileşiklerden birinin, suya göre daha kolay çözüldüğü ve suyla karışmayan bir çözücü yardımıyla çözeltilerden çekilmesine dayanan metottur [10].

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, basitliği, hızlı olması ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yere sahiptir. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır [13].

2.2.2. Elektrokimyasal zenginleştirme yöntemleri

Elektrokimyasal zenginleştirme; uygun çalışma koşulları sağlanarak eser elementler bir elektrot üzerinde elektrolizle biriktirilip sonrasında küçük hacimler içine sıyrılarak alınması ile yapılan zenginleştirme yöntemidir. Metal iyonlarının elektrolitik biriktirilmelerine elektrotun şekli ve türü, elektroliz hücresi ve şekli, örneğin bileşimi önemli ölçüde etki eder [10,16].

2.2.3. Flotasyon yöntemiyle zenginleştirme

Flotasyon, sulu çözüldüde bulunan iyonların gaz kabarcıkları yardımı ile çözelti yüzeyine çıkarılması işlemidir. Bu yöntem genellikle sanayide maden minerallerinin deriştirilmesinde kullanılmaktadır. Flotasyon yönteminde $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ gibi inorganik çöktürücüler, 1- nitroso-2 naftol, ditizon, 2-merkaptobenzotiyanol, tiyoanilid gibi organik çöktürücüler ve dodesilamin, sodyum dodesil sülfonat gibi yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır [10].

2.2.4. Uçurma yöntemiyle zenginleştirme

Kolay uçucu ve kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilien bazı elementler için son derece uygun bir yöntemdir. Yöntem matriksin eser elementten uçurularak ayrılması, ya da eser elementin matriksten uçurularak ayrılması olmak üzere iki şekilde uygulanır. Prensi olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur [14].

2.2.5 Katı faz ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu, çevre ve gıda, analitik biyokimya, farmasotik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik, organik sentez vb. alanlarda yaygın olarak kullanılan metodlardan birisidir [17]. Farmokoloji ve toksikoloji bilimleri kapsamında gıda numuneleri, su, toprak gibi çevresel, kan, serum, idrar gibi biyolojik örneklerdeki kirleticiler ile ilaç ve zehir analizleri katı faz ekstraksiyonu yönteminin en önemli kullanım alanlarıdır. Çevresel örneklerde, en çok sudaki $\mu g/L$ ve daha düşük düzeylerde bulunan organik kirleticilerin ve eser düzeydeki ağır metallerin ayrılıp zenginleştirilmeleri için bu yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda pek çok tıbbi bitkinin ekstraksiyonunda da yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmiştir [18]. Analiz yapılması istenen, plazma, serum, idrar gibi biyolojik, su, toprak, hava gibi çevresel örnekler ve gıda, farmasotik ürünler gibi çeşitli numuneler, genellikle aranan

maddenin dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matriks içerirler. Bu nedenle kompleks matrikslerdeki eser elementlerin bu ortamlardan ayrılması ve deriştirilmesi önemli bir basamaktır. Ayırma işlemi ile analitin analizine bozucu etki yapabilecek veya analiz cihazlarının kirlenmesine neden olabilecek kirliliklerin uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla çeşitli kimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında adsorpsiyona dayalı katı faz ekstraksiyonu en çok tercih edilen zenginleştirme yöntemlerinden biridir [19].

Katı faz ekstraksiyonun temeli sulu fazda bulunan analitlerin katı faza alınmasıdır. Yöntem olarak sıvı sıvı ekstraksiyona benzer olan katı faz ekstraksiyonunda fazlardan biri katı diğeri sıvıdır ve bu fazlar arasındaki etkileşime dayanır. Bu uygulama yöntemi, örnek içinde bulunan analit iyonlarının katı faz üzerinde tutunması ile saflaştırma ve deriştirme sağlar. Yöntem genellikle sıvı haldeki örneğin analitleri tutan bir katı içeren bir kolon, kartuş ya da diskten geçirilmesiyle uygulanır. Örneğin tamamı katı fazdan geçirildikten sonra analitler uygun bir çözücü yardımıyla katı fazdan alınır [5].

Katı faz ekstraksiyon yöntemini dört basamakta özetlemek mümkündür.

1. Katı faz şartlandırıcı adı verilen uygun bir çözücü ile yıkanarak istenmeyen safsızlıklar giderilmiş olur. Şartlandırma işlemi, kolondan uygun madde geçirilerek tutucu maddenin aktif hale getirilmesi ve matriksteki maddeler ile tekrarlanabilir etkileşim için gerekli ortamın sağlanabilmesi amacıyla yapılmaktadır [20].
2. Örnek yer çekimi kuvvetiyle veya pompa vasıtasıyla kolondan geçirilir. Örneğin kolondan akış hızı, analitlerin etkin olarak tutunmasını sağlayacak kadar yavaş, zaman kaybına neden olmayacak kadar da hızlı olmalıdır.
3. Uygun bir çözücü ile katı faz yıkanarak, katı faz üzerinde olabilecek matriks iyonları uzaklaştırılmış olur.
4. Kolondan uygun bir elüent geçirilerek, analit iyonları elüe edilir. Elüsyon için genelde şelatın yapısını bozan ve eser elementi serbest hale getiren bir asit kullanılmaktadır. Eğer ortamda, katı faz üzerinde analitten daha kuvvetli bir şekilde tutunabilecek türler varsa, elüsyondan önce uygun bir çözücü ile yıkanarak uzaklaştırılır [21].

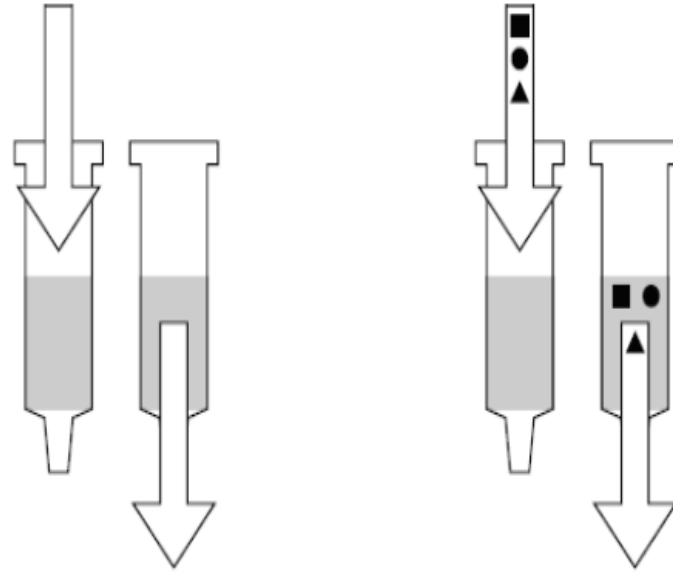
Katı faz olarak, adsorblama kapasitesi yüksek adsorbanlar kullanılır. Adsorblama kapasitesi yüksek olan doğal katılara örnek olarak kömür, kil, zeolit ve çeşitli metal filizleri verilebilir. Kullanılan adsorbanlar, inorganik ve organik bazlı olmak üzere iki sınıfa ayrılabilirler [14].

Eser elementlerin adsorbanlara tutunabilmesi için örnek çözeltisine ligant ilave edilip metal şelatları oluşturulur ve bu metal şelatları adsorbandan geçirilir. Adsorbanın yüzeyi ligantlarla etkileştirilerek metallerin bu adsorban üzerinde tutunması sağlanır. Bunlar, kimyasal immobilizasyon ve doyurma olarak da adlandırılan fiziksel adsorpsiyondur. Bu teknikte, şelat yapıcı, reçine ile etkileştirilerek reçine üzerinde tutunması sağlanır. Daha sonra metal çözeltisi bu adsorbandan geçirilerek, metallerin reçine üzerinde toplanması sağlanır. Uygun elüsyon çözeltisi kullanılarak reçine üzerinde tutunan metal şelatları elüe edilir. Şelat bileşikleri, organik bileşiklerle metal iyonları arasında oluşur [21].

Adsorblanan madde miktarı, katı maddenin yüzey büyüklüğüne ve gözenek çapına bağlı olarak değişir. Adsorbsiyonda adsorban maddenin özelliği önemli olduğu kadar adsorblanan maddenin elektriksel yükü, polaritesi, iyon ve molekül çapları, kullanılan çözücünün özelliği, çözücü ve adsorban arasındaki etkileşimler de önemli faktörlerdendir [21].

Küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesinde karşılaşılan sınırlamalar vardır. Bunlardan bazıları kirlilik, örnek miktarı, eser element kaybı ve yöntemin karmaşıklığı olarak sıralanabilir.

Ayırma işlemleri sırasında örneğe farklı kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Kirlenme adı verilen bu olay kullanılan kaplar, reaktifler ve laboratuar atmosferinden kaynaklanabilir. Kirlenmeyi belirlemek amacı ile örnek olmaksızın ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek “ kör deneme ” yapılır. Tayini yapılacak örnek miktarı, örnekleme ve işlem güçlükleri yüzünden sınırlıdır. Örneğin büyüklüğü, kullanılacak olan yöntem kadar, istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağlıdır. Zenginleştirme sırasında elementlerin bir kısmı kayba uğrayabilir. Bu kayıplar, yapılan zenginleştirme yöntemleri sırasında meydana gelen buharlaşma, dikkatsiz çalışma, tam olmayan ayırma ve çalışmada kullanılan malzemenin çeperlerinde kuvvetli adsorpsiyon sonucu oluşabilir. Bu faktörler bağıl hatanın yüksek olmasına neden olurlar [14,15,22]. Aşağıda Şekil 2.1. de katı faz ekstraksiyon yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.

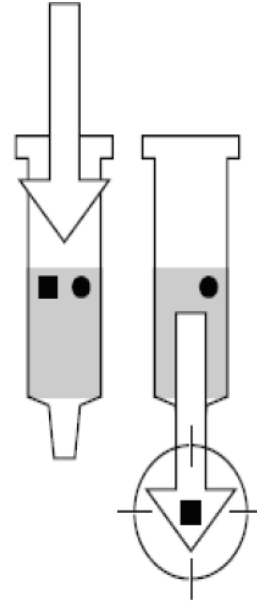
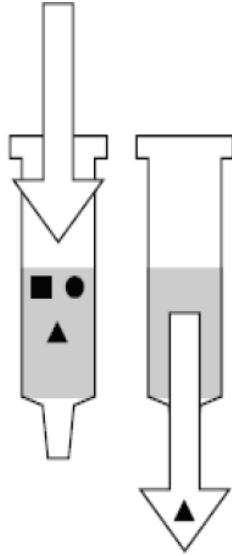


Şartlandırma

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

Tutunma (analitin geçirilmesi)

- Adsorblanan analit iyonları
- İstenmeyen matriks bileşenleri
- ▲ İstenmeyen matriks bileşenleri



Yıkama

- ▲ İstenmeyen matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması için kolon yıkanır.

Elüsyon

- Kolonda tutunan istenmeyen bileşenler
- Analize hazır saflaştırılmış ve zenginleştirilmiş

Şekil 2.1. Katı faz ekstraksiyonunun genel işlem basamakları [21]

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

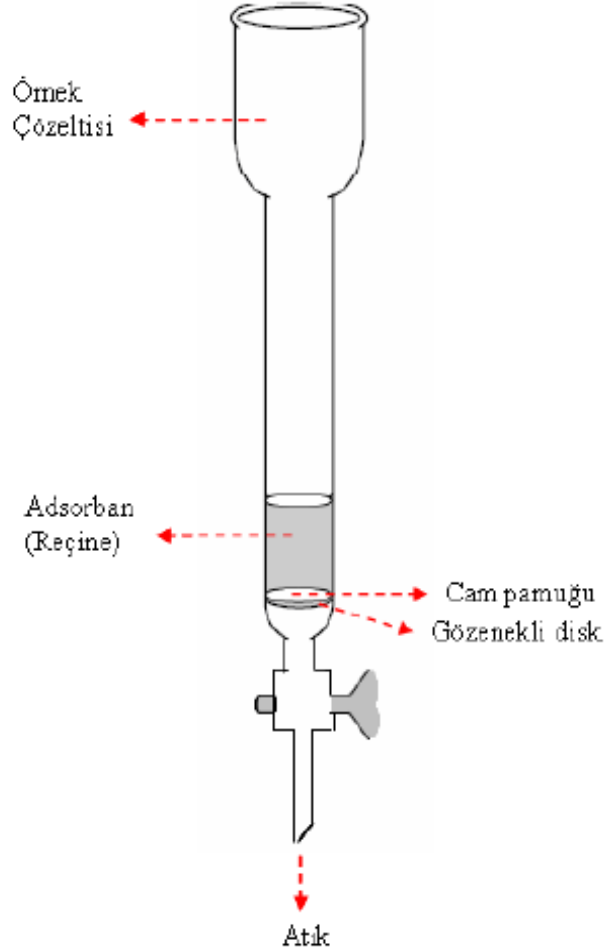
1. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında hızlı bir yöntemdir. Örnek hazırlama süresi diğer yöntemlere göre kısadır. Katı faz üzerine tutunan analit hızlıca elüe edilerek daha küçük bir hacme alınır.
2. Zenginleştirme faktörü, analitin deriştirilme oranının ölçüsüdür.
3. Harcanan reaktif miktarı az olduğu için düşük maliyetlidir, katı faz tekrar kullanılabilir.
4. Katı faz ekstraksiyonu tekniğinde kullanılan çözücü miktarı az olduğu için çevreyi kirletme riski düşüktür.
5. Katı faz ekstraksiyonu işlemleri, akış enjeksiyon tekniklerinden olan on-line zenginleştirme teknikleriyle de kombine edilerek kullanılabilir [18].

2.2.5.1. Katı faz ekstraksiyon teknikleri

Çalkalama tekniği: Bu yöntemde, analitin içinde bulunduğu çözeltiye katı faz maddesi konarak belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama, mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra katı faz, süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler, uygun çözücü ile desorbe edilerek tayin edilir. Katı fazda bulunan eser elementler desorbe edilmeden doğrudan katı faz teknikleriyle de tayin edilebilir. Çalkalama tekniği, dağılma katsayıları büyük olan eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılır [22].

Kolon tekniği: Katı faz ekstraksiyonu yönteminin diğer uygulama yöntemi olan kolon tekniği, çalkalama tekniği ile kıyaslandığında daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde, genellikle 0,5-1 cm çapında 10-15 cm uzunluğunda musluklu mini kolonlar kullanılır. Eser metalleri tutacak olan adsorban kolona doldurularak örnek çözeltisinin kolondan geçirilmesi için hazır hale getirilir. Adsorbanın hareket edip etkisini kaybetmemesi için kolon içerisinde alt ve üst kısımlardan cam pamuğu ile desteklenebilir. Asıl işlem öncesinde örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin kolondan geçirilmesi ile şartlandırma yapılabilir. Hazırlanan kolondan örnek çözeltisi geçirilerek eser elementlerin kolonda tutunması sağlanır. Eser elementi içeren çözeltinin pH ayarlaması, uygun şelatlaştırıcının eklenmesi vb. gibi gerekli ön işlemlerin ardından, örnek kolondan geçirilerek metal iyonlarının adsorban üzerinde tutunmaları sağlanır. Adsorban üzerinde tutunmuş istenmeyen maddeler varsa uygun bir çözelti kullanılarak, yıkama sayesinde uzaklaştırılır. Burada kullanılan çözücü, analiti etkilemeden sadece

matriks bileşenlerini önemli ölçüde desorbe edebilmelidir. Katı faz üzerinde adsorblanan analit iyonları, kolondan eluent denilen uygun bir çözücünün geçirilmesi ile daha küçük bir hacme alındıktan sonra analit derişimi tayin edilir [22]. Şekil 2.2.de katı faz ekstraksiyon kolonu gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Katı faz ekstraksiyonu kolonu [21]

2.3. Analit Elementler ve Önemleri

Bu kısımda, zenginleştirme çalışmaları yapılan eser elementler (Cd, Pb, Ni, Cu, Co ve Mn) hakkında; genel bilgi, tabiatta bulunuşu, kullanılma alanları, canlılardaki rolü, kimyası ve bazı örneklerdeki tayin edilmiş düzeyleri gibi bilgiler verilmiştir.

2.3.1. Kadmiyum

Kadmiyum ve bileşikleri; boya (boyar madde ve mürekkep üretimi), cam, tekstil, elektrik, pil, fungusit, insektisit ve metal alaşımlar ile sentetik polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [23]. Yapılan çalışmaları; kadmiyumun sanayi dalında

kullanılmasının, bu metalin toprak, hava ve su yoluyla gıda maddelerine bulaşma riskini artırdığını göstermektedir [24,25,26].

Kadmiyumun vücuda alınma yollarından biri de içme sularıdır. Maden, çinko tasfiye fırınları ve elektro kaplama sanayi artıklarının boşaltıldığı nehirlerde yüksek düzeyde kadmiyum saptanmıştır [27]. Gıda maddelerinde kadmiyum inorganik tuzlar şeklinde bulunabilir. Kadmiyumun etkisi hipertansiyona neden olmasıdır. Ağız yoluyla 15 mg kadmiyumun alınması insanlarda mide bulantısı ve kusmaya neden olur [28].

2.3.2. Nikel

Maden filizleri, tasfiye fırınları ve rafineri artıkları nikel kontaminasyonunun en önemli etkenleridir. Elektronik ve çelik, pil ve gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışma, bir saatlik pişirme sonrası çelikten gıda maddesine 0.13 - 0.22 ppb düzeyinde nikelin gıdaya geçtiğini göstermiştir. Bitkisel yağların hidrojenizasyonunda katalizör olarak kullanılan nikel, önemli kontaminasyon kaynaklarından biridir. Ağız yoluyla alınan nikelin büyük bir kısmı vücut tarafından absorplanmadan vücuttan atılır, bir kısmı akciğer, bağırsak ve deri gibi dokularda birikebilir [23,28].

2.3.3. Bakır

Bakır, doğada tüm canlılar için yaşamsal önemi olan bir eser elementtir. Bitkiler fotosentez ve oksidatif solunum için, hayvanlar ise oksidasyon olaylarında enzimlerin kontrollü çalışması için bakıra gerek duyarlar. Birçok ilkel deniz canlısında hemosiyanin yapısında bulunan bakır kanın rengini verir. Enzim bileşeni olarak çeşitli madde dönüşüm işlemlerinde görev alır [18].

Vücuda alınan miktara göre esansiyel ya da toksik etki gösteren bakırın emilimi ince bağırsaklarda gerçekleşir. Bakır emilimini mide ve bağırsağın pH düzeyi bakırın bulunduğu kimyasal formu, aynı ortamdaki diğer besin maddeleri, yaş, ırk ve fizyolojik durum gibi birçok faktör etkilemektedir. Emilen bakır serum albümin ve aminoasitlerle etkileşerek tüm vücuda dağılır. Vücutta karaciğerde toplanan bakır buradan enzimlerin yapısına aktarılır. Bakır, başta dışkı olmak üzere safra ve az oranda da olsa ter ve idrar ile atılmaktadır. Yetişkinlerin günde 2 mg bakıra ihtiyaç duyduğu tahmin edilmektedir. İnsan kanında ise litrede 0.8 mg bakır iyonu vardır. Bakır doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğin elmada ortalama 0.1-2.3 mg/kg bakır mevcutken, ay çekirdeğinde ise 14.3-19 mg/kg bakır bulunur. Anne sütü ortalama 200-400 µg/L bakır içerir ve bebek ağırlığı başına 50 µg bakır alır. Bakır eksikliğine bağlı olarak

hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterir [27]. Bakır hücre solunumu, kemik oluşumu, kalp fonksiyonları, bağ doku gelişimi omuriliğin miyelin oluşumu, keratinizasyon, doku pigmentasyonu için gereklidir. Bakır kanda 0,9 mg/L düzeyini geçmemelidir. Normal bir erişkin insanda 100-150 mg kadar bakır bulunur. İçme sularında 0,05-1,5 mg/L WHO'nun belirlediği sınır değeridir fakat bu düzey için bazı ülkelerde sınırlama yoktur. Tozlu havada sınır değer 1 mg/m³ olup, normal havada 0,2 mg/m³ dür. Fındık, fıstık, kakao ve birçok sebzeler yeterli bakır içerir. Başta karaciğer olmak üzere sakatat, balıklar ve deniz ürünleri bakırca zengindir [14].

İleri derecede beslenme ve bağırsakta emilme bozukluğu olanlarda bakır eksikliği görülebilir. Bu durumda kansızlık, cilt ve kemik kusurları ve zeka gelişme bozuklukları görülür. Ev ve besi hayvanlarında bakır eksikliğinde büyümeleri yavaşlar. Yüksek miktarda vücuda bakır alınırca öldürücü olur. Ayrıca kan diyalizi yaptırılanların eser bakırdan bile korunması gerekir. Askorbik asit ve molibden bakır emilimini azalttığı için bu maddeler alındığında da bakır eksikliği görülür [18].

2.3.4. Kurşun

Düşük derişimde ve az miktarda uzun süre alındığında kronik zehirlenme yapması kurşun için karakteristiktir. Kurşun; akü, petrol, boya sanayinde, pillerde, elektrik kablolarında, seramiklerin renklendirilmesinde, plastiklerde, alaşımlar, cam ve insektisit sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [29].

Kurşunun vücutta toksik etki yaratabilmesi için kanda veya yumuşak dokularda belli bir düzeye kadar birikmesi gerekir. Yaş, beslenme ve fizyolojik durumlar gibi birçok faktöre bağlı olarak etkisi değişmektedir. Çocuklar için 40-80 µg Pb/100 mL toksik belirtilerin görülebileceği, 80 µg Pb/100 mL kurşun zehirlenmelerinin görüldüğü düzeydir [27].

Kurşun için yapılan çalışmalar da kurşunun sinir sistemi, kan, mide, bağırsak ve böbrekler üzerinde olumsuz etkilere neden olduğunu göstermiştir. Üreme ve akciğerler de etkilenen organlardır. Kurşunun akut belirtileri kalp yetmezliği, koma ve ölümdür. Deney hayvanların da kansere neden olduğu da saptanmıştır [28].

Çevre kirliliğine sebep olan kurşunun önemli bir bölümü motorlu araçlarda kullanılan benzinin yanması sonucu ortaya çıkan tetra etil kurşundan kaynaklanmaktadır. Otoyol ve ana caddeler boyunca havaya geçen, çayır ve otlarda kalan kurşun zararlı etki yapar.

Tetraetil kurşun zehirlenmesi, merkezi sinir sistemini etkileyerek yorgunluk, uykusuzluk ve ileri safhada işitme-görme bozukluğu, kramp ve komaya, hatta ölüme neden olur. Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayını azalmaktadır. Endüstriyel atıkların su yoluyla taşınması sonucu denizlerde ve buradaki canlılarda da kurşun bulaşımına rastlanmaktadır. Kurşun, kalsiyum metabolizmasına etki ederek vücut tarafından kalsiyum iyonu gibi algılanarak kemiklerde birikir ve toksik etki gösterir. Kurşun, rafineri yakınlarındaki topraklarda 1000 mg/kg düzeyinde belirlenmiştir. Yapısında kurşun bulunan borulardan geçen su, gıdaların taşınması ve saklanması için kullanılan kaplardaki kurşun lehimleri de gıdalarda kontaminasyona neden olmaktadır. Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) içme sularında kurşun sınır değerini 0,005 mg/L olarak belirlemiştir. Sert ve kireçli suların kurşun boru ile taşınmasında hiçbir sakınca yoktur. Asidik ve yumuşak sular için ise sakıncalı olabilir. Havada sınır değeri olarak 0,2 mg/m³ kabul edilmiştir [14,27,29].

2.3.5. Kobalt

Kobalt ve bileşikleri; ısıya dayanıklı magnetik alanlarda, mıknatıs çeliği ve paslanmaz çelik üretiminde, petrol ve kimya endüstrisinde katalizör olarak, galvanik kaplamacılıkta, tuzları, emaye, porselen ve cam boyamak amacıyla, bileşikleri ise boyacılıkta pigment olarak kullanılmaktadır. Canlı türlerinde B₁₂ vitamini için gerekli bir element olmakla birlikte büyük miktarları toksiktir. Havadaki derişimi en fazla 0,5 mg/m³ dür. Kobaltın deriye teması alerjik rahatsızlıklara, ağız yoluyla alınması sindirim ve hematolojik bozukluklara sebep olur [16,18].

2.3.6. Mangan

Mangan tüm canlılar için yaşamsal öneme sahip eser elementler arasındadır. Mangan genellikle doğada birçok elementle (Fe, Co, Pb gibi) bağlı biçimde bulunur. Metal endüstrisinde alaşımlarda, karbon ve alkali pillerin üretiminde ve bazı enzimlerin yapısında bulunur, bazı enzimlerin yapısını da aktifler [23].

Manganla yapılan çalışmalarda bu metalin toprak, hava ve su yoluyla gıda maddelerine bulaşma riskinin olduğu görülmektedir. Gıdalarda mangan seviyesi toprak türünün değişimiyle de değişiklik göstermektedir. Gıda maddelerinde işlevsel olarak işlenmesi kontaminasyon artışına neden olmaktadır [30,31,32].

Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) yetişkin insanlar için günlük değerini 2-9 mg olarak tavsiye etmektedir. Bu seviyede çeşitli gıdalarla (kayısı gibi) vücuda alımı sağlanabilir. Manganın kansorejenliği hakkında bilgi bulunmamaktadır [32,33].

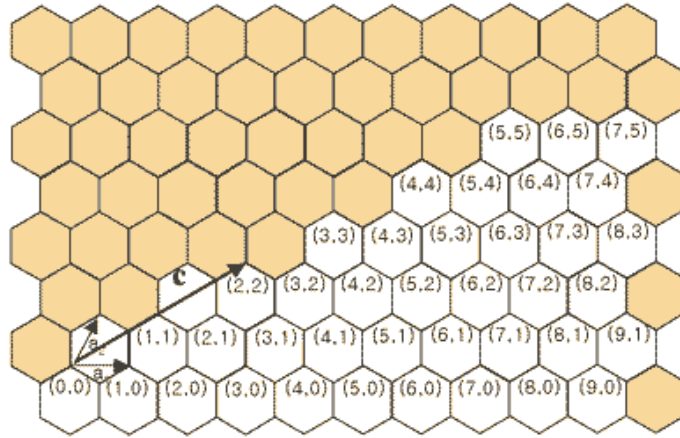
BÖLÜM 3

KARBON NANOTÜPLER

3.1. Karbon Nanotüpler ve Özellikleri

Canlı organizma yapısının temel taşlarından karbon; tabiatta doğal olarak bulunduğu gibi nanoteknolojik laboratuvar ortamlarında da üretilmektedir. Karbon sağlam yapıda olmasından dolayı avantajlı bir elementtir ve periyodik cetvelde elementler içinde sıfır boyuttan üç boyuta kadar izomeri bulunan tek elementtir [14].

Karbon nanotüplerin keşfi, 1991 yılında Japonya'nın NEC Laboratuvarlarında S. Iijima ve grubu tarafından bulunmuştur. Tek duvarlı karbon nanotüpler ise S. Iijima ve T. Ichihashi tarafından ilk kez 1993 yılında sentezlenerek elde edilmiştir. Grafitten lazer buharlaştırma yöntemiyle elde edilen tüpler, grafit tabakaların kıvrılarak silindir şekline gelmesiyle içi boş boru halini almaktadır [13,27]. Şekil 2.1. de grafit yüzeyin katlanma şekli görülmektedir.



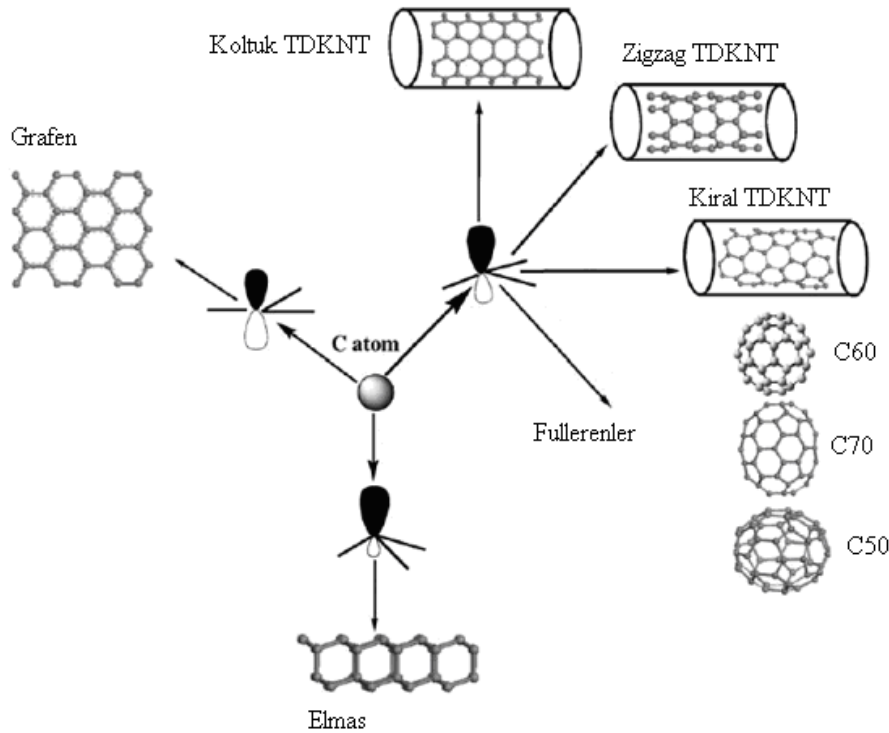
Şekil 3.1. Grafit yüzeyin katlanması [13].

Karbon nanotüpler karbon atomlarının çapı 1 nm' den küçük olan silindir şeklinde ve uzunluğu birkaç mikrondan birkaç nanometreye kadar olabilen ve sadece karbon atomlarından meydana gelen yapılardır [34]. Nanotüpler silindirik eşmerkezli kabukların toplanmasıyla yani birleşmesiyle oluşan yapılardır [35].

Farklı çap ve boyda olabilen bu yapıların uçları açık ya da kapalı, duvarları tek veya iç içe geçmiş silindirler halinde olabilir. Nanotüplerin gerilmeye karşı çok sağlam bir malzeme özelliği vardır. Hasarsız bir karbon nanotüp ağırlığının yaklaşık 300 milyon katı bir ağırlığa dayanabilecek sağlamlıktadır [36].

Karbon nanotüpün geometrisine (çapına ve silindir yüzeyin kıvrımına göre) bağlı olarak nanotüpler metal ve yarı iletken özelliği gösterirler. Örneğin koltuk modeli karbon nanotüp metal özellik gösterirken, zikzak modeli yarı metal özellik göstermektedir. İdeal durumda, bir karbon nanotüp tek katmanda oluşabildiği gibi çok katmanlı silindirik grafit tabakasından da oluşabilmektedir [36].

Karbon malzemelerin kimyası Şekil 3.2’de görüleceği üzere, saf elementli diğer malzemelere göre olağanüstü özelliklere sahiptir.



Şekil 3.2. Karbon malzemelerin kimyası [18].

Karbonun genel yapıları grafit, elmas, karbon nanofiber, camsı karbon, siyah karbon karbin, karbolit, amorf karbon, sıvı karbon, fulleren (C60) ve karbon nanotüp şeklindedir ve tümüyle birbirlerinden farklı davranıştadır. Örneğin grafitte, plakalar halindeki karbon atomları sp^2 şeklinde bağlıdır. Elmas ise, atomları birbirleri ile sp^3 şeklinde bağlanmış kristal yapısıdır [18].

3.1.1. Mekanik özellikler

Karbon nanotüpler arasında bulunan C-C bağları elmastaki bağlardan daha kısa olup bu da yapı olarak elmastan daha güçlü bir materyal olduğunu göstermektedir. Grafit tabakasındaki karbon atomları arası kimyasal bağ doğada bilinen en güçlü bağlardan olduğundan, karbon nanotüplerin çok iyi mekanik özelliklere sahip olması

beklenmektedir. Bu durumda bileşik malzemelerin güçlendirilmesinde karbon nanotüpler önemli bir potansiyele sahiptir [18].

Nanotüpler bükülebilir, halka haline getirilebilir, sıkıştırıldıkları zaman eski haline dönerler, aşırı sıkıştırılmada bükülme kalıcı olur, gerilme direnci açısından en sert malzemelerdir. Nedeni ise karbon atomları arasındaki sp^2 bağıdır ve aşırı çekilmede plastik bozulma gözlenir ve aşırı sıkıştırılmada bükülme kalıcı olur [37].

3.1.2. Isısal özellikler

Yapılan çalışmalar sonucu karbon nanotüplerin yüksek ısısal iletkenliğe sahip olması büyük Young modülüne sahip olmasıyla alakalıdır. Fakat bu ölçümler teknik olarak zor olduğundan dolayı bu alandaki çalışmalar sadece teori üzerinde görülmektedir [38].

3.1.3. Elektriksel özellikler

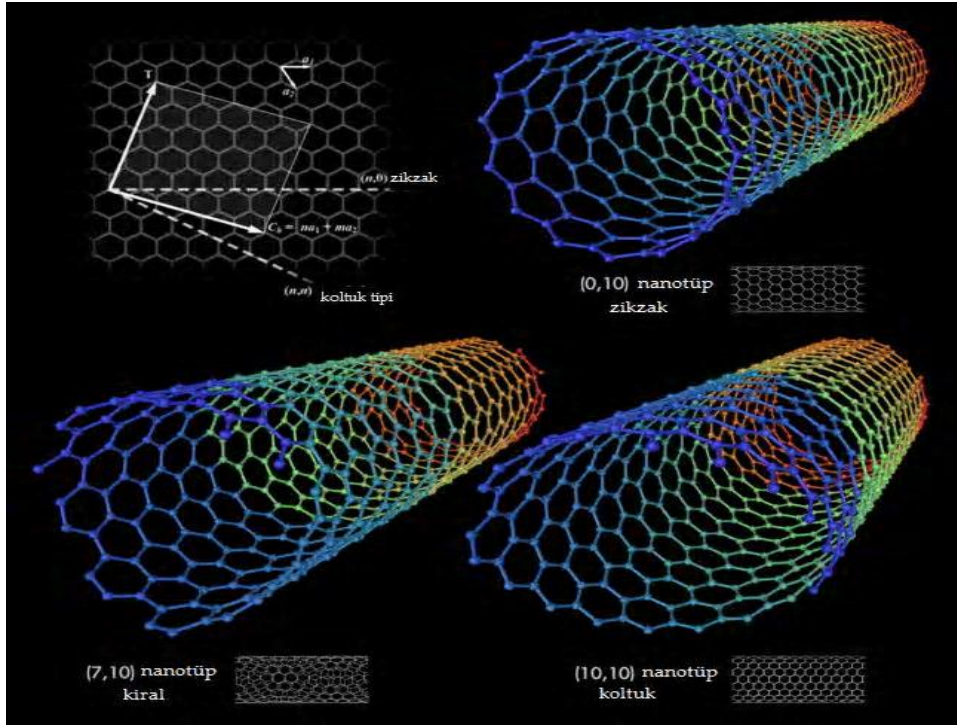
Karbon nanotüplerin yapısı değişikçe iletkenlik bant davranışı metallere kadar değişir ve bilinen hiçbir malzemede elektronik davranış bu kadar kolay ayarlanamaz. Çok duvarlı karbon nanotüplerde (ÇDKNT) katmanları farklı kristal yapısında olduğundan davranışları komplektir. Grafitin simetrik ve kendine has elektronik yapısı olduğu için, nanotüpün yapısı elektrik özelliklerini etkiler [13,14].

3.1.4. Kimyasal ve fiziksel özellikler

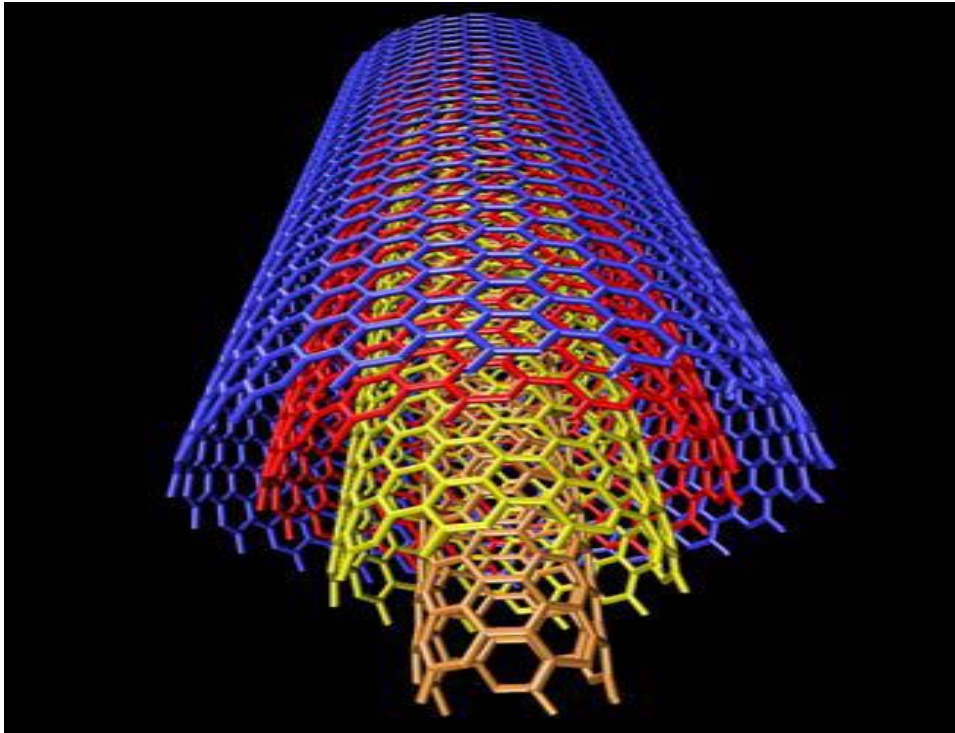
Bağ yapısı polar olmadığı için, nanotüpler suda çözünmezler ve kimyasal müdahaleler olmadığı sürece bir çözücüde çözünmezler. TDKNT' ler toluen, dimetil formamit gibi organik çözücüler ile kararlı çözeltiler oluşturabilir. Vakumda $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye, açık havada ise $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar kararlı halde durabilirler. Yüzey alanı-hacim oranı yüksektir (Katı faz ekstraksiyonunda tercih edilmelerinin en önemli sebebi budur) [14].

3.2. Karbon Nanotüp Çeşitleri

Karbon nanotüpler kendisini oluşturan grafen duvar sayısına göre sınıflandırılır. Tek duvarlı karbon nanotüpler, iki ucu kapalı çapı yaklaşık $0,7 - 10,0\text{ nm}$ 'ye sahip içi boş silindir yapılardır ve tek grafit yüzeyi kıvrılarak elde edilir. Çok duvarlı karbon nanotüpler, ikiden fazla grafen çepere sahip nanotüplerdir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin iç çapları $0,4 - 5\text{ nm}$, dış çapları ise yaklaşık 15 nm ' dir [27]. Şekil 3.3'te tek duvarlı nanotüp çeşitleri ve Şekil 3.4' de çok duvarlı nanotüp yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Tek duvarlı karbon nanotüp çeşitleri [13]



Şekil 3.4. Çok duvarlı karbon nanotüp [18]

3.3. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Karbon nanotüpler elektronik malzeme olarak manyetik ve optik nano aygıt yapımında, işlemci, süper iletkenler, ekran, diyot ve elektronik anahtar yapımında, atomik kuvvet mikroskopunda uç malzeme olarak kullanım alanları bulunmaktadır [18,36,39].

Karbon nanotüplerin yüksek yüzey alanları ve düşük dirençleri elektrokimya alanında, yakıt hücrelerinde metal desteği olarak kullanılan geleneksel karbon siyahının yerini alabileceği belirtilmiştir. Bunun yanı sıra, ideal bir elektrot malzemesidir. Amorf karbon elektrotlarla kıyaslayınca karbon nanotüpler, yüksek iletkenlik, yapısal dayanıklılık ve bağlayıcı gerektirmeden film hazırlayabilme gibi üstünlükler göstermektedir [38].

Karbon nanotüplerde lityum atomlarının depolanabildiğinin bulunmasıyla birlikte, karbon nanotüplerin pil yapımında kullanılması için çalışmalar devam etmektedir. Ancak bu durumu engelleyen iki durum mevcuttur; birincisi TDKNT' ler sabit bir voltajla yüklerini boşaltamamakta, diğeri ise yüksek miktarda lityum depolanmadığı için ağırlık açısından verim düşük olmaktadır. Hidrojen enerjisini kullanmada en büyük engellerden biri de hidrojenin depolanmasıdır. Günümüzde birçok araştırmacı karbon nanotüpler sayesinde hidrojeni depolamaya çalışmaktadır [13,18,39]. Tablo 2.1. de karbon nanotüplerin kimyasal uygulama alanları özet olarak verilmiştir.

Tablo 3.1. Karbon nanotüplerin kimyasal uygulama alanları [14,27]

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

Karbon nanotüplerdeki tüm atomlar aslında yüzey atomu olduğundan nanotüpler kimyasal sensör yapımı için önemli yapılardır. Karbon nanotüp sensörler, kendisine adsorplanan molekülün iletkenliğinde yol açtığı değişimin tespit edilmesi esasına göre işler. Karbon nanotüpler, yüksek elektron aktarım hızları ile, çözelti ortamlarında

çalışacak amfoterik elektrokimyasal sensörler ve özellikle biyosensörler için de çok uygundurlar [38].

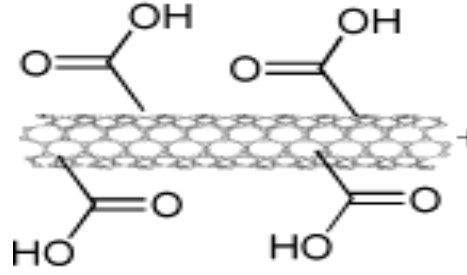
Karbon nanotüplerin yüksek yüzey alanı, mekanik kuvvet gibi özelliklerinden dolayı su hava ve diğer malzemeleri temizlemede kullanılan filtrelerde kullanılmaktadır. Karbon nanotüpten yapılmış ve CO gazına hassas bir sensör ile soba zehirlenmelerinin azaltılabileceği ya da fabrikalardaki tehlikeli maddelerinin sızıntıları anında tespit edilebilir [13].

Nanotüplerin kullanıldığı diğer alanlar: tekstil, askeriye, köprülerin çelik halatları ve spor malzemeleridir [27,39].

3.4. Katı Faz Ekstraksiyon Çalışmalarında Karbon Nanotüpler

Eser analizlerde araştırma alanlarından biri de, yeni zenginleştirme yöntemlerinde ve katı faz ekstraksiyonunda kullanılmak üzere yeni adsorbanların geliştirilmesidir. Özellikle geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı nanotüpleri, katı faz ekstraksiyonunda yeni nesil sorbentler olarak kullanmaya yöneltmiştir [18,40].

Yapılan çoğu çalışmada karbon nanotüplere kimyasal ve ısısız işlemlerin uygulanması sonucu metal iyonlarını adsorplama kapasitelerinin arttığı bilinmektedir. Çünkü karbon içerikli malzemelerin adsorpsiyon performansları büyük oranda yüzey fonksiyonel grupların yapısına ve miktarına bağlıdır. Aktif karbonun uygun reaktifler ile oksidasyonu sonucunda hidroksit ve karbonil yüzey guruplarında artış olduğu bilinmektedir. Benzer şekilde karbon nanotüplerin nitrik asit ile etkileştirilmesi sonucu yapıdan amorf karbon ve karbon partikülleri uzaklaştırılmakta ve buna ek olarak karbon yüzeyinde büyük oranda oksijenli fonksiyonel grupların oluşması ve hidrofilik özellik kazanması sağlanmaktadır. Bu durum ise karbon materyallerinin iyon değişim özelliklerini arttırmaktadır. Çok duvarlı karbon nanotüplerin yüzeyinde karboksilik asit gruplarının oluşturulması amacıyla sülfürik asit ve nitrik asit karışımının kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Bu çalışmalarda da araştırmacılar karbon nanotüpün duvarları boyunca karboksilik asit gruplarının oluştuğunu göstermişlerdir. Ancak derişik nitrik asit ile uzun süreli etkileşiminde yüzeydeki asidik grupların bozunduğu da belirtilmektedir. Şekil 2.5' de HNO₃ ile yükseltgenmiş karbon nanotüp yüzey yapısı görölmektedir [41].



Şekil 3.5. HNO₃ ile yükseltgenmiş karbon nanotüp yüzey yapısı [41]

Metal iyonlarının adsorpsiyonunda en önemli parametrelerden biri bilindiği üzere pH'dır. Yüzeyin yükü çevrili olduğu elektrolitin pH'ına bağlıdır. Net yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerine "Sıfır Yük Noktası" (PZC) adı verilir. Yapılan çalışmalarda, nitrik asit ile etkileştirilmiş karbon nanotüplerin sıfır yük noktalarının düşük pH değerlerinde olduğu saptanmıştır. Bu durumda düşük pH değerleri yüzeyde oluşan asidik grupların kanıtıdır [41].

3.4.1. Karbon nanotüplerin kullanıldığı bazı ayırma ve zenginleştirme çalışmaları

Soylak ve arkadaşları (2011), bazı çevresel ve gıda örneklerinde bulunan eser düzeydeki metallerin zenginleştirilmesi için çok duvarlı karbon nanotüp içeren bir katı faz ekstraksiyonu çalışması yayınlamışlardır [42].

Karatepe ve arkadaşları (2011), çift duvarlı karbon nanotüp disk üzerinde bazı metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonları ile ilgili bir çalışma yayınlamışlardır [43].

Liang ve arkadaşları (2005), çeşitli su örneklerinde Cu(II)'nin zenginleştirilmesi amaçlı katı faz olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlar, zenginleştirme faktörü olarak 150'ye ulaşmışlardır [44].

Tarley ve arkadaşları (2006), basit bir akışa enjeksiyonlu kolon zenginleştirme sisteminde çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlar ve sistemin zenginleştirme faktörünü 51 olarak tespit etmişlerdir [45].

El-Sheikh ve arkadaşları (2007), farklı boyutlardaki çok duvarlı karbon nanotüplerin doğal sularda bulunan farklı elementlerin zenginleştirme verimleri üzerine etkilerini incelemişler, bazik ortamda gerçekleştirilen çalışmalarda 20 zenginleştirme faktörüne ulaşmışlardır [46].

Tüzen ve arkadaşları (2008), çok duvarlı karbon nanotüp üzerine immobilize edilmiş *Pseudomonas Aeruginosa*'yı biyosorbent olarak kullanmış ve bazı çevre örneklerinde Co(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III) ve Ni(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonunu

gerçekleştirmişlerdir. Sistemde, bazik ortamda 50 zenginleştirme faktörüne ulaşmışlardır [47].

Liang ve Han (2006), AAS ile kombine bir akışa enjeksiyonlu on line zenginleştirme mikrokolon sisteminde sorbent olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlar Cd (II) ve Cu (II)' yi çeşitli örneklerde tespit ederek zenginleştirme faktörünü 24-25 olarak tespit etmişlerdir [48].

Tüzen ve arkadaşları (2008), adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüp, ligant olarak APDC (amonyum pirolidin ditiyokarbamat) kullanarak katı faz ekstraksiyon sisteminde kullanarak bu sistemde Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyon sisteminde mikrodalga ile çözünürleştirme işlemi sonrasında edilen çeşitli gıda ve çevre örneklerine uygulamışlardır [49]

Tüzen ve Soylak (2007), adsorban olarak Cr(VI)'nin çok duvarlı karbon nanotüp üzerine amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ligandı şeklinde katı faz ekstraksiyonun krom türleme çalışması yaparak asidik ortamda 100 zenginleştirme faktörüne ulaşmışlardır [50].

Afzali ve Mostafavi (2008), modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp kullanarak Co (II) zenginleştirme çalışmalarını kolonda gerçekleştirmişler ve zenginleştirme faktörünü 300 olarak bulmuşlardır [51].

Özcan (2010), Fe(III), Cu(II), Mn(II) ve Pb(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için çok duvarlı karbon nanotüpleri kolona doldurmuş ve katı faz olarak kullanmıştır. pH 8 ve pH 10 aralığında Fe(III), Cu(II), Mn(II) ve Pb(II) iyonları kantitatif olarak çok duvarlı karbon nanotüplere adsorplanmış ve 1,0 M HNO₃-aseton karışımı ile desorbe edilmiştir [39].

Soylak' ın (2014) yaptığı çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp tartrazin ligandı ile doyurularak Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının alevli AAS ile tayini sağlanmış ve zenginleştirme faktörü 40 olarak bulunmuştur [52].

Behbahani ve arkadaşları (2013), modifiye edilmiş karbon nanotüp kullanarak yaptıkları çalışmalarını su ve gıda örneklerine uygulanmıştır. Yöntemin zenginleştirme faktörü 360 olarak bulunmuştur [53].

Mostafavi ve arkadaşları (2014), modifiye edilmiş karbon nanotüple Mn(II) iyonunun tayinini gerçekleştirmiş ve zenginleştirme faktörü 100 olarak elde edilmiştir [54].

BÖLÜM 4

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması temeline dayanır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi ve daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir [1,9,15].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi özellikle metallerin eser analizinde kullanılan bir yöntemdir. Örnekteki toplam metal miktarı ile ilgilenir, metalin örnekteki molekül şekli ile ilgilenmez. Yöntem çok duyarlıdır, elementlerin derişimlerini mümkün olduğu kadar düşük düzeylerde, genellikle 1 ppm'in altında tayin edebiliriz. Yöntemin diğer önemli avantajlarından birisi, tayinlerin diğer elementlerin varlığında da yapılabilmesidir [15,55].

Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS kullanımı popülerdir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan analitik uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir [1,9,56].

Atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı, absorpsiyon ortamı(atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcıdan oluşur.

4.1.1. Işık kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde incelenen element dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle emisyon hattı dar olan ışık kaynakları kullanılır [27]. Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan ışık kaynakları, oyuk katot lambaları, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, buhar boşalım ve yüksek ışımali lambalar halinde sıralanabilir [10,12].

Atomik absorsiyonda yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası, bir metal anot ve silindir şeklinde bir katot içeren cam silindirli lambadır. İçinde düşük basınçlı argon veya neon vardır. Anot, titan, tungsten gibi metallerden yapılmıştır. Katot, analiz elementinin çok saf metali veya uygun bir alaşımından yapılmıştır. Elektrotlar arasına 100-400 volt' luk bir gerilim uygulandığında 1-50 mA' lik bir akım oluşturulur, inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar hızla katoda çarpar ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar [12,27].

Elektrotsuz boşalım lambaları elektrot içermez ve oyuk katot lambalarından onlarca hatla çok daha büyük ışın şiddeti oluşturur. Bu lambalar As, Se ve Sb gibi uçucu olan, kısa dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir [5,15].

4.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

Alevli atomlaştırıcılar; yakıcıya farklı elementlerin atomlaştırılması için farklı yanıcı ve yakıcı gaz gönderilir. Analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karıştırılır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır, atomlaşma alev içinde meydana gelir [5,16]. Alevli atomlaştırıcılarda $\mu\text{g/ml}$ seviyesinde tayinler yapılabilir [5].

Alev sıcaklığı alevi oluşturan gaz karışımına bağlı olarak değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları Hava/Asetilen ve Azotprotoksit/Asetilen'dir. Hava/Asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır. Azotprotoksit/Asetilen karışımının alevi ise, yüksek sıcaklığa ulaşması yanında indirgen karakterde olan bir karışımdır[15,27].

Alevsiz atomlaştırıcılar, elektrotermal atomlaştırıcılar da denir. Alevli AAS'ye göre daha düşük gözlenebilme sınırı olması nedeniyle geliştirilmiştir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en önemli olanı grafit fırındır. Örnek 5–10 μL olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir, akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir[5,18]. Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı zor ve pahalıdır. Büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir, μL seviyesinde numune kullanılır[10, 18].

4.1.3. Monokromatör

Monokromatörün görevi, alıcıya gidecek ışığı spektral hatlarına ayırmak ve rezonans hattını izole etmek için kullanılır. AAS'de monokromatör olarak, prizma veya grating kullanılır [3].

4.1.4. Alıcı

AAS'de ışık sinyalini elektronik sinyale dönüştürmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizilmiş bir seri dinod ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelir [3].

4.1.5. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile elementlerin kantitatif tayini

AAS yönteminde genellikle metal özelliği gösteren elementlerin tayini yapılır. AAS'de elementlerin kantitatif analizleri için, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme yöntemi kullanılır.

4.1.5.1. Kalibrasyon doğrusu yöntemi

AAS'de kantitatif analizler Lambert-Beer yasasını esas alır. Derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbans değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon doğrusu elde edilir, örneğin absorbansı ölçülür ve grafik yardımıyla analiz elementinin derişimi bulunur.

4.1.5.2. Standart ekleme yöntemi

Örneğin matriksi tam olarak bilinmediği durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için örnek en az üç kısma ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme saf su ile tamamlanır. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiler eklenir ve hacmi ilk kısım ile aynı değere kadar saf su ile tamamlanır. Her çözeltilerin absorbansı ölçülür, eklenen element derişimlerine karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, çözeltideki bilinmeyen derişimini verir [3,27].

4.2. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

4.2.1. Duyarlılık

Duyarlılık çok düşük analit derişimini algılayabilme kabiliyetidir. Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlılık olarak tanımlanır [56].

4.2.2. Doğruluk

Ölçülen bir değer gerçekte kabul edilen değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değer gerçekte değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile ifade edilir, doğruluk tam olarak tayin edilemez [56].

4.2.3. Kesinlik

Aynı yolla elde edilen deneysel verilerin arasındaki uyuma kesinlik denir. Kesinlik; rastgele ya da belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik ölçüleri, standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans olarak sayılabilir [56].

4.2.4. Geri Kazanım

Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değerlerin başlangıç değerine oranıdır. Geri kazanma verimi yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanılır.

4.2.5. Gözlenebilme Sınırı (DL)

Gözlenebilme sınırı analitin tayin edilebilen en küçük derişimidir, AAS' de kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi ile (3s/b) gözlenebilme sınırı değeri bulunur.

4.2.6. Tayin Sınırı (LOQ)

Genel olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabileceği derişim gözlenebilme sınırının bazen 5-10 katı olarak alınır. Bu değere tayin sınırı denir [56].

4.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır.

Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltide farklı olmasından ortaya çıkar, bu özellikler sisleşme verimini etkiler. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarındandır [12,27].

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimler; ya zor eriyen yada buharlaşan tuz oluşur ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır[10,18].

İyonlaşma girişimi; Bazı elementler kolaylıkla iyonlaşır ve bu durum, temel düzeyde bulunan atom sayısının azalmasına neden olur. Analitin iyonlaşması, sonuçların gerçek sinyallerden daha düşük çıkmasına yol açar. Atomlaşma sıcaklığının düşürülmesi ve ya örnek ve standartlara daha kolay iyonlaşabilen başka bir elementin ilave edilmesi ile iyonlaşma girişimleri önlenir. Bunun içinde Li, Na ve Cs gibi iyonlaşma potansiyeli küçük ve kolaylıkla iyonlaşabilen elementler eklenir [12,18].

Spektral girişim, atomlaştırıcıdaki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorblaması veya yayması sonucu oluşur. Örnekte

bulunan başka bir elementin absorpsiyon hattı ile analizi yapılacak analitin absorpsiyon hatlarının çakışması sonucu görülen girişimlerdir [18,55].

Zemin girişimi; atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biri de, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler, çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith – Hieftje yöntemidir [55].

BÖLÜM 5

BULGULAR

Bu çalışmada, oyun hamuru örneklerinde, yüz ve parmak boyası örneklerinde eser miktarda bulunan Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(II) iyonlarının patent blue (V) kompleksleri halinde katı fazda ayırma ve zenginleştirilmesi yapıldı ve konsantrasyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçüldü.

Çok duvarlı karbonnanotüp dolgulu kolonda patent blue (V) şelatları halinde tutunan Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn (II) iyonları ortamdan 2,0 M 10 mL HNO₃ ile elüe edilerek daha küçük bir hacme alındı.

5.1. Gereç

5.1.1. Kullanılan cihazlar

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi: Yöntemde eser elementlerin tayini için Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı.

Analitik terazi: Kullanılacak kimyasalların tartımları 0,1 g duyarlılıktaki OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazide yapılmıştır.

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

Saf su cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan suyun elde edilmesinde Nüve marka saf su cihazı kullanılmıştır.

Mikropipet: Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Nichiryo ve İsolab marka 10–100 µL 100–1000 µL arasında ayarlanabilen mikropipetler kullanılmıştır.

Katı faz ekstraksiyon kolonu: Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında iç çapı 1 cm ve uzunluğu 15 cm olan bir cam kolon kullanılmıştır.

5.1.2. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve hazırlanışları

Çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta maddeler ve saf su kullanıldı. Stok çözeltiler, incelenen her bir element için analitik saflıktaki nitrat tuzlarından, derişimi 1000 µg/mL olacak şekilde ve % 1'lik HNO₃' de hazırlandı.

Stok ve ara stok çözeltileri: Kadmiyum, kurşun, nikel, bakır, kobalt ve mangan tayini için kullanılacak çözeltiler 1000 mg/L stok çözeltilerden saf su ile günlük olarak uygun konsantrasyonlarda hazırlanarak zenginleştirme işlemlerinde kullanılmıştır. Stok çözeltiler seyreltilerek istenilen derişime getirilmiştir.

1 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 6,9 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

2 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 13,8 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

1 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik derişik HCl' den 8,3 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

2 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik derişik HCl' den 16,6 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

Asetonda 1 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 6,9 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0,79 ve % 99) ile 100 mL' ye tamamlandı.

Asetonda 1 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik derişik HCl' den 8,3 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0,79 ve % 99) ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 2,0 tamponu: pH'ı 2 olan tampon çözelti hazırlamak için (d= 1,71g/mL) % 85'lik o-H₃PO₄' den 245 µL; NaH₂PO₄.2H₂O'dan 3,118 g alınarak karıştırılmış ve 100 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 3,0 tamponu: pH'ı 3 olan tampon çözelti hazırlamak için %85'lik o-H₃PO₄ 'den 135 µL; 3,118 g NaH₂PO₄.2H₂O'dan alınarak karıştırılmış saf su ile 100 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 4,0 tamponu: pH'ı 4 olan tampon çözelti hazırlamak için 15,4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 57,6 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 5,0 tamponu: pH'ı 5 olan tampon çözelti hazırlamak için 15,4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 8 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 5,5 fosfat tamponu: pH'ı 5,5 olan tampon çözelti hazırlamak için 19,3g NaH₂PO₄.2H₂O ve 6,97 g Na₂HPO₄.7H₂O tartılarak alındı suda çözüldü ve pH metre yardımı ile pH'ı ayarlanıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 6,0 tamponu: pH'ı 6,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 21,09 g NaH₂PO₄.2H₂O ve 7,61g Na₂HPO₄.7H₂O suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 7,0 fosfat tamponu: pH'ı 7 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,244 g NaH₂PO₄.2H₂O ve 1,067 g Na₂HPO₄.7H₂O suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

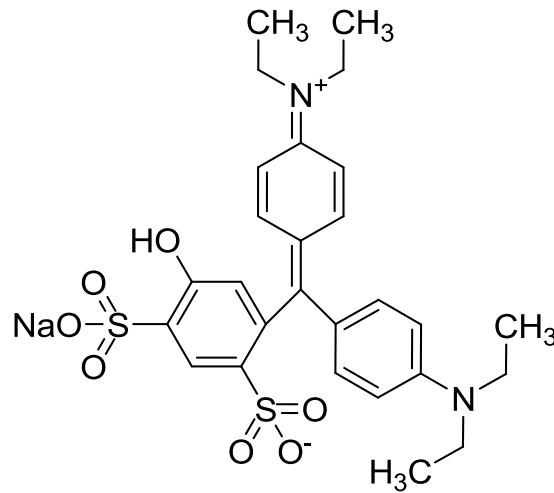
pH 8,0 tamponu: pH'ı 8 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,07 g NH₄Cl suda çözüldü, üzerine 78 µL 14,7 M NH₃ eklendi ve saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

AAS' de kullanılan standartlar: Yapılan deneysel çalışmada analitin artan miktarına göre hazırlanan 6 adet standart hazırlanmıştır. Analit ve yabancı iyonlar için kullanılan çoğu elementin nitrat tuzlarından 1000 mg/L olacak şekilde % 1' lik HNO₃ ortamında hazırlandı. Kullanılan standart derişimleri Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 5.1. AAS' de kullanılan standartlar

	Ni, Cu, Co	Cd, Mn,	Pb
1.standart(µg/mL)	0,5	0,1	1
2. standart(µg/mL)	1	0,25	2
3.standart(µg/mL)	2	0,5	3
4.standart(µg/mL)	3	1	4
5.standart(µg/mL)	4	2	5
6.standart(µg/mL)	5	3	6

Patent Blue (V) : Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında, kompleksleştirici olarak patent blue (V) (% 0,1 w/v) saf su içerisinde hazır hale getirilerek kullanılmıştır. Patent blue (V) ligandının kimyasal formülü Şekil 5.1' de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Patent Blue (V) kimyasal formülü

5.2. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Analit İyonlarının Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Kolona çok duvarlı karbon nanotüpten 0,2 g alınıp doldurulduktan sonra kolondan derişik HNO₃ çözeltisi geçirilerek yıkandı. Çözelti geçirilirken kolonda bekletildi ve saf su ile temizlendi, adsorbanın üzeri bir parça cam pamuğu ile kapatıldı, sonraki her adım başında belirlenen pH' da kolon tamponla şartlandırıldı. Zenginleştirme çalışmaları için ilk olarak model çözeltiler hazırlandı. Bu amaçla, 1 ppm'lik eser analit içeren 25 mL' lik model çözeltiler pH 5,5' a tamponlandı. Model çözeltilere, kompleksleştirici reaktif olarak saf suda hazırlanmış % 0,1' lik patent blue (V) çözeltisinden 2000 µL eklendi. Model çözelti ortamı 25 mL yapıldı. 0,2 g çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon saf su ile yıkandı, kolonu şartlandırmak için 5 mL tampon çözelti geçirildi. Bu işlem her kolonda alıkonma öncesi tekrarlandı. Kolonda analitleri geri kazanmak için 10 mL 2 M HNO₃ ile elüsyon yapıldı. Analitlerin tayini alevli AAS ile yapıldı. Kör çözeltiler için de aynı işlem uygulandı.

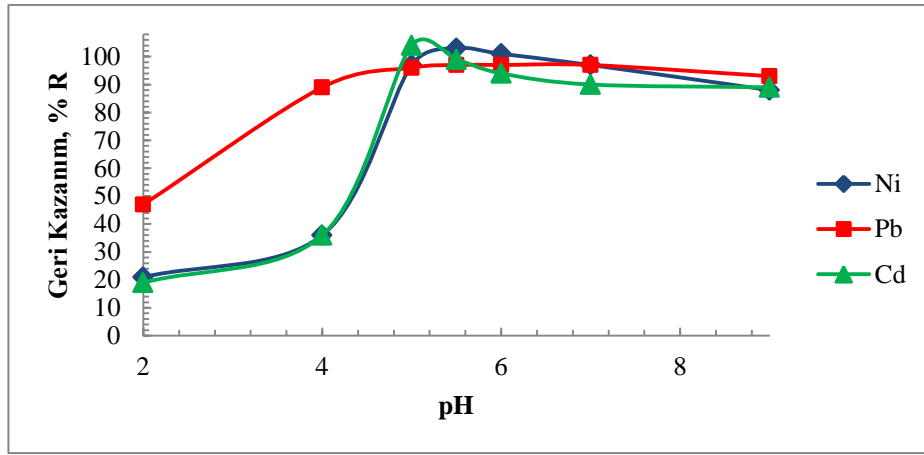
Katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle patent blue (V) ligandı ile farklı pH aralıklarında Cd, Pb, Ni, Cu, Co ve Mn iyonlarının çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde en iyi verimle adsorplandığı aralıklar tespit edilmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemiyle pH'nın etkisi, model çözelti ve elüent çözeltisi akış hızları, elüent türü ve derişimi, örnek hacmi ve matriks etkisi gibi değişkenler taranarak optimum şartlar belirlenmiştir. Geri kazanma verimi için;

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

formülü kullanılmıştır. Buradaki tayin ile bulunan derişim; kolondaki adsorban üzerinde tutunan ve 10 mL 2M HNO₃ ile elüe edilip, 10 mL' lik hacme alınan çözeltideki analit iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde okunan derişimidir. Teorik olarak bulunması gereken derişim ise; %100 olarak elüsyon gerçekleştirildiğinde AAS' de okunması gereken metal iyonu derişimidir. Deneysel olarak bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime bölünmesi ve 100 ile çarpılmasıyla % geri kazanma değeri hesaplanır. Aşağıda yöntemin optimizasyon işlemleri anlatılmıştır.

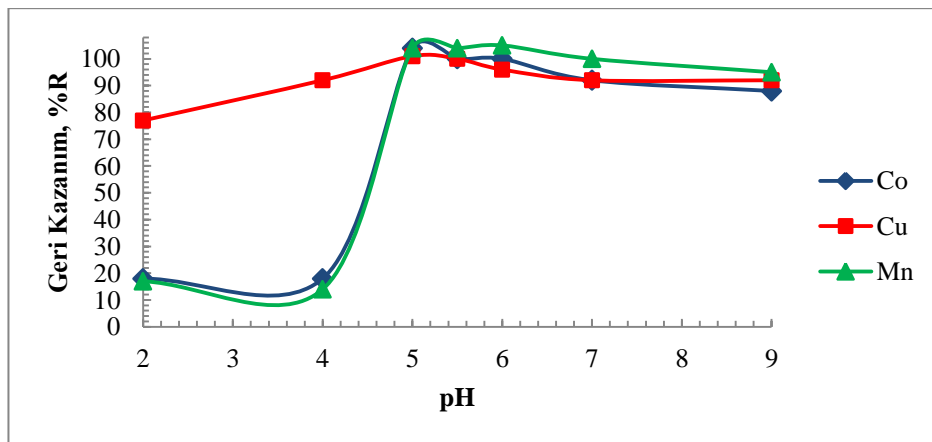
5.2.1. Geri kazanıma pH' ın etkisi

Eser metal iyonlarının karbon nanotüp üzerinde tutunması ortamın pH değerine bağlı olduğundan, optimum pH aralıklarını belirlemek için tampon çözeltiler kullanılarak farklı pH değerlerinde model çözeltiler hazırlanmıştır. Zenginleştirme işlemi uygulandıktan sonra örneklerin absorbanları alevli AAS ile ölçülmüştür. Geri kazanma değerleri üç paralel çalışma sonucunun ortalaması alınarak hesaplamalar yapılmış ve optimum pH 5,5 olarak seçilmiştir. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 5.2' de gösterilmiştir. Şekil 5.2 incelendiğinde Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonları pH 5-7 arasında, Co(II) ve Cu(II) iyonları pH 5-6 arasında kantitatif olarak geri kazanılmıştır.



Şekil 5.2.a. Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için geri kazanım değerlerine pH'ın etkisi

(N=3)

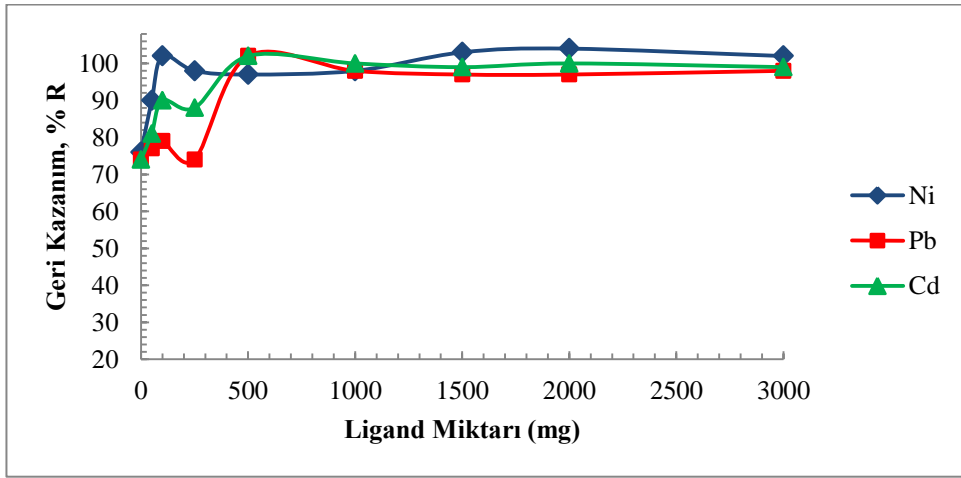


Şekil 5.3.b. Co(II), Cu(II) ve Mn(II) iyonları için geri kazanım değerlerine pH'ın etkisi

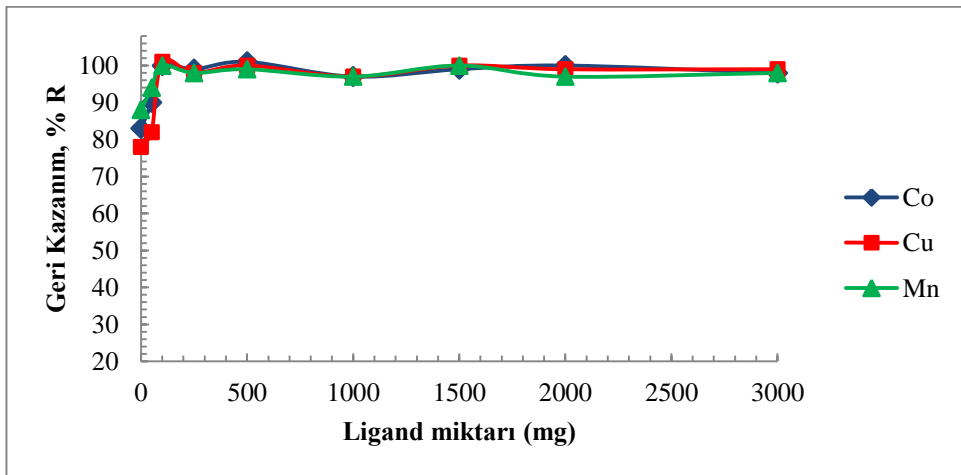
(N=3)

5.2.2. Geri kazanıma ligant miktarının etkisi

Metal iyonlarını kompleks haline getirmek için patent blue (V) ligand olarak kullanılmıştır. Optimum ligand miktarını belirlemek için farklı miktarlarda patent blue (V) çözeltisi (% 0,1, w/v) model çözeltilere ilave edilmiştir. Optimum kantitatif değer olarak 2000 μg ligand miktarı seçilmiştir. Ligand miktarı taraması sonuçları Şekil 4.3' de verilmiştir. Şekil 5.3 incelendiğinde sonuçlar Mn(II) iyonu için 50-3000 μg , Ni(II) ve Cu(II) iyonları için 100-3000 μg , Pb(II) ve Cd(II) iyonları için 500-3000 μg , Co(II) iyonu için 250-3000 μg arasında kantitatifdir.



Şekil 5.4.a. Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için geri kazanım değerlerine ligant miktarının etkisi (N=3)



Şekil 5.5.b. Co(II), Cu(II) ve Mn(II) iyonları için geri kazanım değerlerine ligant miktarının etkisi (N=3)

5.2.3. Geri kazanıma elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi

Çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda tutunan analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüent kullanılması gerekir.

Bu nedenle elüsyon işlemini gerçekleştirmek için elüent olarak 1 M, 2 M HNO₃, 1 M, 2 M HCl, ve asetonda 1 M HNO₃ ve asetonda 1 M HCl çözeltileri kullanıldı ve geri kazanma değerlerine olan etkileri araştırıldı. Geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 5.2' de verildi.

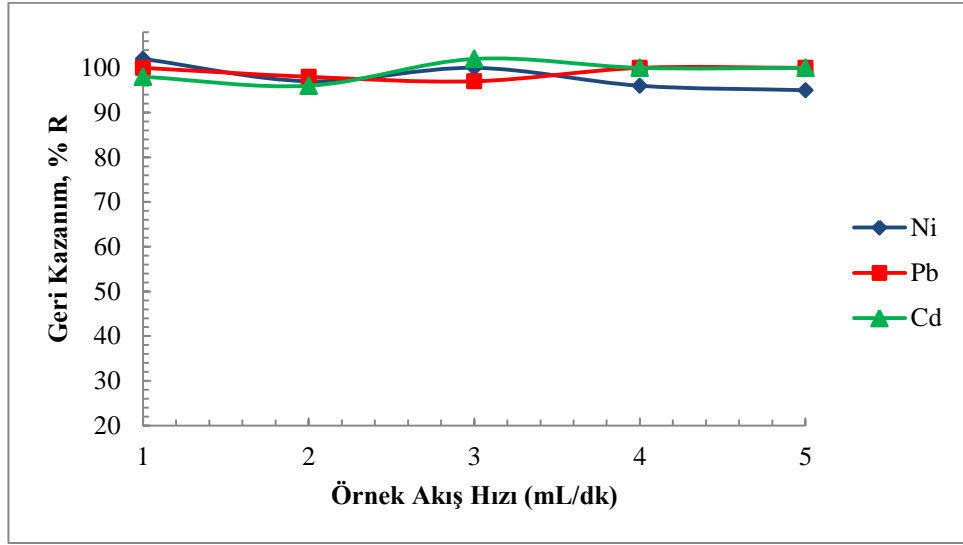
Tablo 5.2. Analit iyonlarının geri kazanılmasına elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi (N=3).

Elüent Türü	Elüent Hacmi (mL)	Geri Kazanım (% R)					
		Mn	Cd	Pb	Cu	Ni	Co
1 M HNO ₃	10	100 ± 6	97 ± 1	91 ± 3	100 ± 1	97 ± 5	97 ± 1
2 M HNO ₃	10	100±2	97±6	99±2	98±2	99±2	100±2
1 M HCl	10	90±5	83±3	95±5	81±3	84±1	87±3
1 M HCl	5	73 ± 2	71 ± 1	98 ± 2	67 ± 2	65 ± 4	73 ± 3
2 M HCl	10	95±2	86±3	77±6	81±3	93±1	92±2
2 M HCl	5	92 ± 1	88 ± 3	88 ± 2	87 ± 3	94 ± 2	91 ± 2
Asetonda 1 M HCl	10	99±1	96±3	97±2	95±2	95±5	96±3
Asetonda 1 M HCl	5	97 ± 3	97 ± 0	93 ± 0	97 ± 2	93 ± 4	94 ± 2
Asetonda 1 M HNO ₃	10	91±2	95±3	97±0	93±5	95±1	90±1
Asetonda 1 M HNO ₃	5	98 ± 4	101 ± 3	97 ± 3	87 ± 2	95 ± 6	104 ± 4

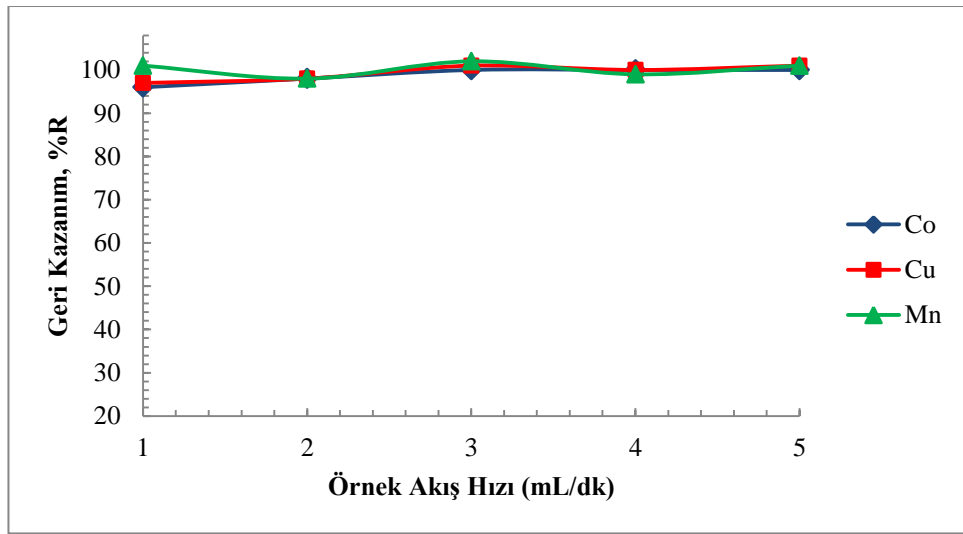
Tablo 5.2' de verilen sonuçlar incelendiğinde bütün analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığı elüentin 2 M HNO₃ olduğu görülmektedir. Bu nedenle çalışmanın devamında elüent olarak 10 mL 2 M HNO₃ kullanılmıştır.

5.2.4. Örnek ve elüent akış hızlarının etkisi

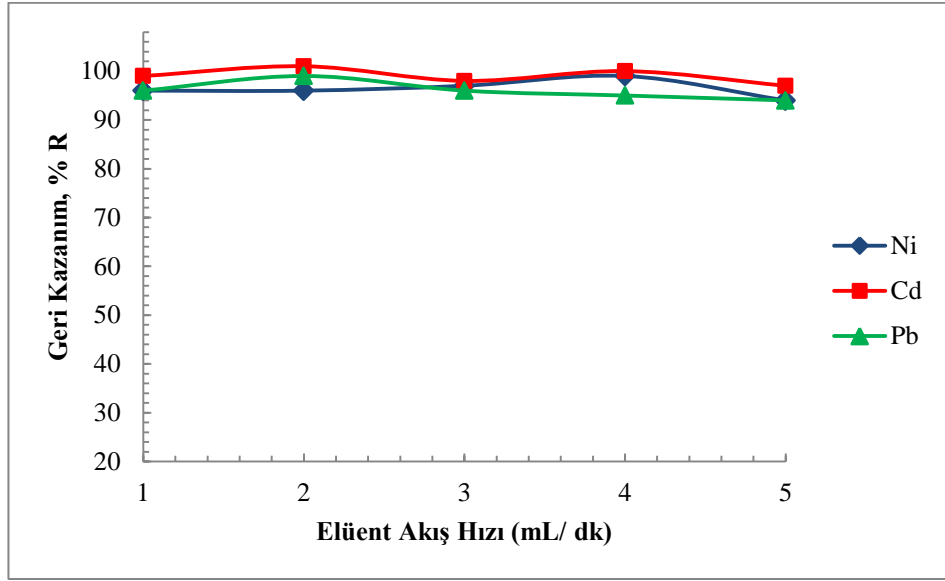
pH 5,5 olarak ayarlanan 25 mL hacmindeki model çözeltiler çeşitli akış hızlarında kolondan geçirilerek akış hızının etkisi incelenmiştir. Düşük akış hızları yer çekimi etkisi ile gerçekleştirilirken, yüksek akış hızları için su trompu kullanılmıştır. Optimum model çözelti ve optimum elüent akış hızlarının 3 mL/dk olduğu görülmüştür. Örnek akış hızının geri kazanıma etkisi Şekil 5.4' te, elüent akış hızının geri kazanıma etkisi ise şekil 5.5'te verilmiştir.



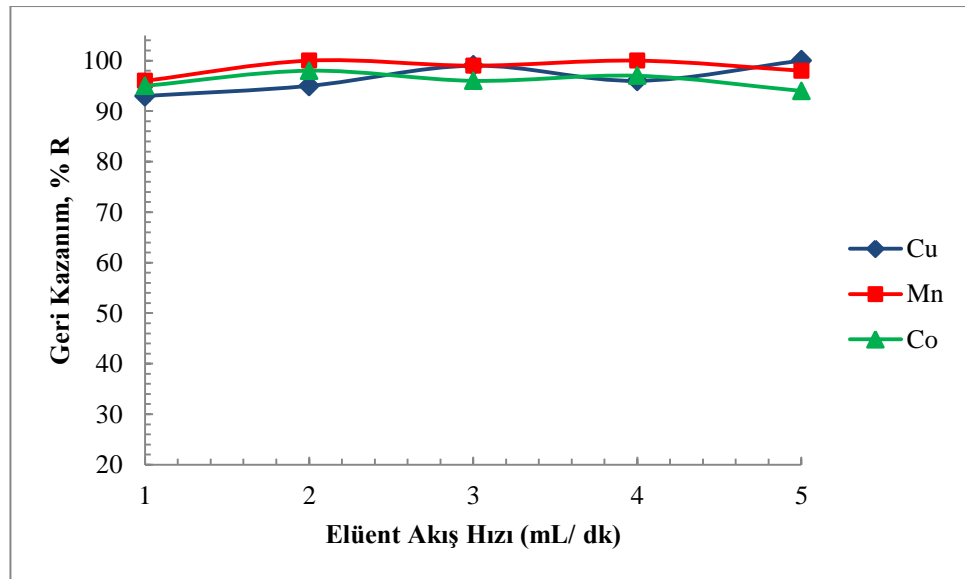
Şekil 5.6.a. Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için örnek akış hızının geri kazanıma etkisi
(N=3)



Şekil 5.7.b. Co(II), Cu(II) ve Mn(II) iyonları için örnek akış hızının geri kazanıma etkisi
(N=3)



Şekil 5.8.a. Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için elüent akış hızının geri kazanıma etkisi (N=3)

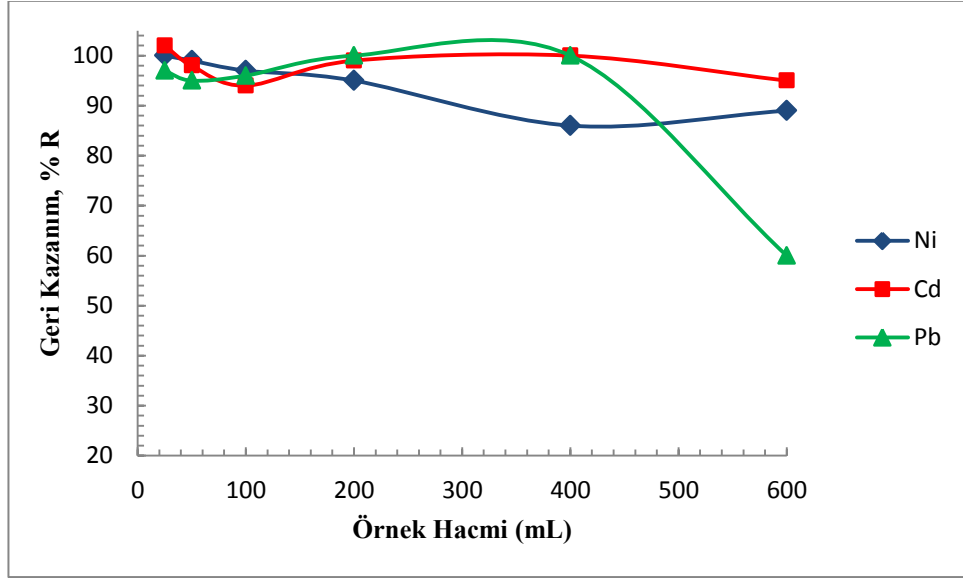


Şekil 5.9.b. Co(II), Cu(II) ve Mn(II) iyonları için elüent akış hızının geri kazanıma etkisi (N=3)

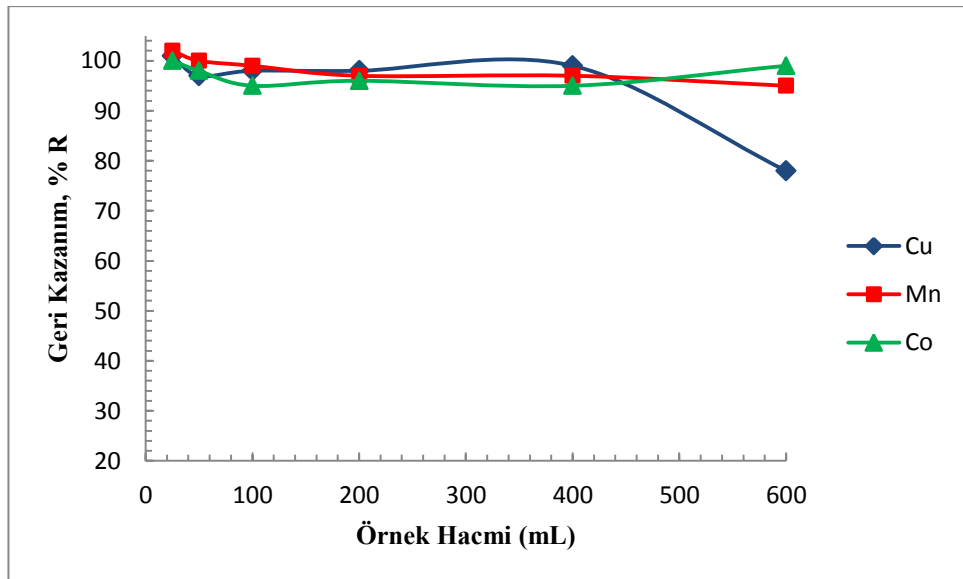
Örnek akış hızı ve elüent akış hızının çalışılan aralıkta bütün analit iyonları için kantitatif olduğu görülmektedir.

5.2.5. Örnek hacminin etkisi

Yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için en önemli faktörlerden birisi de örnek hacmidir. Optimize şartlarda metal iyonlarının adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 25-600 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanarak yöntem uygulandı. Sonuçlar Şekil 5.6' da gösterilmiştir.



Şekil 5.10.a. Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için geri kazanım değerlerine örnek hacminin etkisi (N=3)



Şekil 5.11.b. Co(II), Cu(II) ve Mn(II) iyonları için geri kazanım değerlerine örnek hacminin etkisi (N=3)

Şekil 5. 6 incelendiğinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının uygulanan yöntemle 400 mL'ye kadar kantitatif olarak geri kazanıldığı, Cd(II), Co(II) ve Mn(II) iyonlarının çalışılan aralığın tamamında kantitatif geri kazanım sağladığı Ni(II) iyonlarının ise 200 mL' ye kadar kantitatif olduğu görülmektedir.

5.2.6. Matriks iyonlarının etkisi

Yöntemin gerçek örneklerle uygulanması ve alevli AAS ile tayinlerde ortamda bulunabilecek alkali, toprak alkali, geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilen analitlerin geri kazanma değerlerine etkileri araştırılmış sonuçlar Tablo 5.3' de verilmiştir.

Tablo 5.3. Geri kazanıma matriks iyonlarının etkisi (N=3)

İyon	Eklendiği Madde	Derişim (mg/L)	Geri Kazanım (% R)					
			Pb	Cu	Ni	Co	Mn	Cd
Na ⁺	NaNO ₃	15000	99±1	97±1	96±2	99±1	97±1	96±1
K ⁺	KCl	2500	103±2	102±1	104±2	99±1	100±1	97±2
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	3000	97±2	100±1	99±2	94±2	94±1	98±1
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	20	97±1	95±2	98±2	-	99±2	99±1
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	15	96±1	96±2	98±2	99±1	95±1	98±2
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	15	95±2	96±2	-	94±1	97±1	95±1
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	2500	98±1	96±2	100±2	96±1	96±1	99±2
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	15	97±2	97±2	96±2	95±1	96±2	-
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	20	-	95±2	96±2	95±2	93±2	100±2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	15	100±1	-	98±2	95±2	96±1	97±1
Cl ⁻	KCl	20000	99±1	95±1	96±2	98±3	95±2	97±2
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	99±1	102±3	96±2	96±2	96±2	101±1
Mn ²⁺	MnSO ₄ .H ₂ O	20	102±2	98±3	97±1	95±2	-	95±0
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	2500	99±1	95±2	96±2	94±1	98±1	96±3

Tablo incelendiğinde çalışılan derişim değerleri için sonuçların matriks bileşenlerinden etkilenmediği görülmektedir.

5.2.7. Gözlenebilme sınırı çalışması

Gözlenebilme sınırının (GS) tayini için 10 paralel 100 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 10 mL' ye tamamlandı ve standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi ile (3s/b) gözlenebilme sınırı değeri hesaplandı. Yöntemin gözlenebilme sınırının hesaplanmasında zenginleştirme faktörleri dikkate alındı. İyonların gözlenebilme sınırları sırası ile;

Cd(II): 0,21 µg/L,

Pb(II): 7,71 µg/L

Ni(II): 3,52 µg/L

Cu(II): 1,43 µg/L

Mn(II): 0,47 µg/L

Co(II): 1,96 µg/L olarak bulunmuştur.

5.2.8. Gerçek örneklerden analit iyonlarının geri kazanım çalışmaları

Geliştirilen yöntemin geçerliliğini test etmek için gerçek örneklere analit eklenerek, geri kazanabilirliği test edildi. Gerçek örnek olarak oyun hamuru ve parmak boyası örnekleri kullanılmıştır. Oyun hamurundan 2,0 g hassas terazide tartılarak alındıktan sonra üzerine 10 mL HNO₃ eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 °C' de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra örnek üzerine tekrar 10 mL HNO₃ ve 10 mL H₂O₂ ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 °C' de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra örnek bir miktar saf su ile alınıp, çözelti mavi band süzgeç kağıdından süzildükten sonra saf su ile 25 mL' ye tamamlanıp zenginleştirme yöntemi uygulandı. Çözünürleştirme işlemi tamamlandıktan sonra örneklere 10 ve 20 µg Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(II) iyonları eklendi ve yöntem 5 paralel örnek için uygulandı ve AAS ile yapılan ölçümün ardından örneklerde bulunan analit derişimleri kalibrasyon doğrusu kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar Tablo 5.4'te verilmektedir.

Tablo 5.4. Oyun hamuru ve parmak boyası örneklerinde analit iyonlarının geri kazanılması çalışması (N=5)

Analit	Eklenen, µg	Play-doh oyun hamuru (turuncu)		Faber Castell parmak boyası (kırmızı)	
		Bulunan, µg	Geri Kazanım, % R	Bulunan, µg	Geri Kazanım, % R
Co	0	GSA	-	GSA	-
	10	9,7±0.1	97±2	9,5±0.2	95±4
	20	19.6±0.3	98±3	19.9±0.1	99±1
Cu	0	GSA	-	4.1±0.1	-
	10	9,5±0.2	95±4	13.9±0.1	98±2
	20	19.8±0.1	99±1	23.5±0.2	97±2
Cd	0	0,14±0,0	-	2.2±0.0	-
	10	9.85±0.1	98±2	11.8±0.1	96±2
	20	20±1.0	100±1	21.2±1.0	95±1
Mn	0	1,2±0,1	-	GSA	-
	10	11,1±0	99±0	9,4±0.2	94±4
	20	21,2±0.2	100±2	18.5±0.2	98±2
Ni	0	GSA	-	GSA	-
	10	5.0±0	100±0	10.0±0	100±0
	20	9.5±0.5	95±5	19.6±0.4	96±4
Pb	0	GSA	-	GSA	-
	10	9,8±0.1	98±2	10.0±0	100±0
	20	19.9±0.2	99±2	19.0±0.2	95±2

GSA: Gözlenebilir sınırdan altındadır, $\bar{x}_{ort} \pm s$

5.2.9. Standart referans madde analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntem ile standart referans GSS-10 (soil) madde analizi yapılmıştır. Bu amaçla GSS-10 (soil) örneğinin analizi için 3 paralel 1,0 g'lık miktarlar hassas şekilde tartıldı ve üzerine 15 mL derişik HNO₃ ilave edildikten sonra beherler saat camı ile kapatılarak 100-150°C' de ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra soğutulup tekrar 10 mL HNO₃ ve 10 mL derişik H₂O₂ karışımı eklenilip yine yaklaşık 100-150°C' de kuruluğu yakın buharlaştırıldı. Sonra örnek saf su ile mavi band süzgeç kâğıdından

süzüldü, 25 mL' ye tamamlandı. Elde ettiğimiz çözeltiye geliştirilen zenginleştirme yöntemi doğrudan uygulandı. Sonuçlar Tablo 5.5' de verilmiştir.

Tablo 5.5. Standart referans madde analiz sonuçları (N=3)

Analit	Sertifika Değeri($\mu\text{g/L}$)	Bulunan Değer($\mu\text{g/L}$)	Geri Kazanım(% R)
Cu	19 \pm 1	18,2 \pm 0,3	96
Pb	22,2 \pm 2	21,8 \pm 2	98
Mn	681 \pm 13	669 \pm 4	98
Cd	0,105 \pm 0,013	GSS	-
Co	11,7 \pm 0,5	12,4 \pm 0,2	105
Ni	26 \pm 1	25,3 \pm 0,2	97

5.2.10. Yöntemin bazı gerçek örneklere uygulanması

Geliştirilen yöntem oyun hamuru, parmak boyası, yüz boyası ve pastel boya gibi örneklerde bulunan Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(II) iyonlarının tayini için kullanılmıştır. Bu amaçla örneklerden 1,0- 2,0 g hassas bir biçimde tartılıp behere alındıktan sonra üzerine 15 mL HNO₃ eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde 100- 150⁰C' de kuruluğa kadar buharlaştırıldı.

Örnek üzerine tekrar 10 mL HNO₃ ve 10 mL H₂O₂ ilave edilerek ısıtıcı tablada 100- 150⁰C' de kuruluğa kadar tekrar buharlaştırıldı. Saf su ile alınan örnekler mavi band süzgeç kağıdından süzülüp, 25 mL saf suya tamamlanıp zenginleştirme yönteminin uygulanmasına hazır hale getirildi. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile analiz edildi. Tayinler gerekli durumlarda seyreltme yapılarak gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 5.6' da verilmiştir.

Tablo 5.6. Bazı oyun hamuru ve boya örneklerinin analit içerikleri (N=5)

Örnek	Pb	Cu	Ni	Cd	Co	Mn
	µg/g					
Play-Doh oyun hamuru (turuncu)	GSA	GSA	2,7±0,0	0,14±0,0	GSA	1,2±0,1
Play-Doh oyun hamuru (mavi)	GSA	0,8±0,0	3,9±0,0	0,14±0,0	GSA	1,2±0,0
Play-Doh oyun hamuru (pembe)	GSA	1,3±0,0	3,2±0,0	0,21±0,0	GSA	2,4±0,4
Lets oyun hamuru (kırmızı)	1,4±0	GSA	1,5±0	0,3±0,0	GSA	1,4±0,1
Lets oyun hamuru (yeşil)	1,4±0	0,5±0,0	2,3±0,1	0,3±0,0	GSA	1,9±0,0
Play Dough oyun hamuru (mavi)	GSA	27,8±0,3	1,2±0,0	0,4±0,0	GSA	0,8±0,1
Play Dough oyun hamuru (yeşil)	GSA	19,3±0,2	1,3±0,1	0,4±0,0	GSA	0,9±0,1
Play Dough oyun hamuru (kırmızı)	GSA	25,1±0,7	1,3±0,1	0,4±0,0	GSA	0,9±0,1
Gülen Boya parmak boyası (yeşil)	4,8±0,8	218,8± 15	3,1±0,4	1,2±0,1	GSA	6,6±0,5
Gülen Boya parmak boyası (sarı)	3,7±0,1	4,16±0,15	3,5±0,4	1,3±0,1	GSA	12,9±1,2
Pritt parmak boyası (sarı)	1,7±0,0	GSA	2,7±0,2	GSA	GSA	6,5±0,3
Pritt parmak boyası (yeşil)	1,8±0,0	143,5±7,7	2,6±0,3	GSA	GSA	13,0±0,7
Pritt parmak boyası (kırmızı)	1,7±0,0	GSA	3,6±0,5	GSA	GSA	7,6±0,3
Nova Color parmak boyası (yeşil)	3,5±0,2	GSA	3,2±0,7	0,7±0,0	GSA	4,4±0,2
Nova Color parmak boyası (mavi)	3,6±0,3	4,1±0	5,3±0,3	0,5±0,0	GSA	9,9±0,5
Poliart yüz boyası (beyaz)	4,9±1,0	GSA	3,5±0,4	1,5±0,2	GSA	GSA
Poliart yüz boyası (yeşil)	8,0±0,8	157,7±9,2	1,8±0,1	2,0±0	GSA	GSA

GSA: Gözlenebilir sınırdan altındadır, $\bar{x} \pm s$

BÖLÜM 6

TARTIŞMA VE SONUÇ

Sunulan tez çalışmasında, bazı eser metal iyonlarının tayini için katı faz ekstraksiyonu ve alevli AAS kombinasyonunu içeren yeni bir zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Katı faz olarak çok duvarlı karbon nanotüpün kullanıldığı çalışmada kompleksleştirici olarak patent blue V kullanılmıştır.

Kolona yerleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde sulu çözeltide bulunan Cu (II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) ve Mn (II) iyonlarının zenginleştirilerek alevli AAS ile tayini yapılmıştır. Optimum deneysel koşulların belirlenmesi için metal iyonlarının geri kazanımı üzerine pH, ligant miktarı, örnek hacmi, eluent türü ve hacmi, örnek ve elüent akış hızları ve matriks gibi değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile yapılan zenginleştirme yönteminin doğruluğunu test etmek için, yöntem standart referans maddeye uygulanmıştır. Oyun hamuru ve çeşitli parmak boyası örneklerine analit ekleme geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca geliştirilen yöntem için gözlenebilme sınırı tayini yapılmıştır.

Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında analitin kolonda tutunması ortamın pH' ına bağlı olduğundan, öncelikle pH' ın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla analit metallerini içeren model çözeltilerin pH değerleri 2,0-9,0 aralığında ayarlanarak yöntem uygulanmıştır. Optimum geri kazanma pH 5,5'da elde edilmiştir ve bundan sonraki çalışmalarda pH değeri 5,5 olarak belirlenmiştir. Şekil 5.2. deki sonuçlar incelendiğinde Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonlarının pH 5-7 arasında, Co(II) ve Cu(II)'nin pH 5-6 arasında kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmektedir.

Metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı açısından kullanılan ligant miktarı da önemli parametrelerden biridir. Model çözeltiler 0-3000 mg aralığında ligant içerecek şekilde hazırlanarak yöntem uygulanmış ve Şekil 5.3' teki sonuçlar elde edilmiştir.

Şekil 5.3' te görüldüğü gibi, Mn(II) 50-3000 µg, Ni(II) ve Cu(II) iyonları için 100-3000 µg, Pb(II) ve Cd(II) iyonları için 500-3000 µg, Co(II) iyonu için 250-3000 µg değerleri arası kantitatifdir. Bu sonuçlar doğrultusunda optimum ligant miktarı 2000 µg olarak belirlenmiş ve çalışmanın devamında bu şekilde kullanılmıştır.

Örnek akış hızının geri kazanma değerlerine olan etkisini görebilmek amacıyla pH' ı 5,5' a ayarlanmış 25,0 mL hacmindeki model çözeltiler çeşitli akış hızlarında vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda tutunan Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu (II), Co(II) ve Mn(II) iyonları 10,0 mL 2,0 M HNO₃ ile elüe edildi. 10,0 mL hacime alınan analit

derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Şekil 4.4' te verilen sonuçlara göre çalışılan bütün analitler 1,0–5,0 mL/dk örnek akış hızı aralığında kantitatif olarak geri kazanılmış, çalışmanın devamında örnek akış hızı 3,0 mL/dk olarak belirlenmiştir.

Kolonda tutunan Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu (II), Co(II) ve Mn(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılmasında elüent akış hızının da etkilidir. Bu amaçla pH' ı 5,5' a ayarlanmış olan 25,0 mL hacmindeki model çözeltiler 3,0 mL/dk akış hızı ile karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirildi. Kolonda tutunan analit iyonları 10,0 mL 2,0 M HNO₃ ile akış hızı dakikada 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 mL olacak şekilde elüe edildi. Şekil 5.5' te görüldüğü gibi çalışılan aralıkta tüm analit değerleri kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Çalışmada incelenen analit iyonlarının geri kazanma verimlerine elüent türü ve derişiminin etkisi için en uygun elüent tipinin belirlenmesi için farklı derişimlerde HCl, HNO₃, asetonda HNO₃ ve asotonda HCl çözeltileri elüent olarak denenmiş sonuçlar Tablo 5.3' te verilmiştir. Kantitatif geri kazanım değerleri elde edilen 10 mL 2 M HNO₃ çalışmanın devamında elüent olarak kullanılmıştır

Katı faz ekstraksiyon işleminde örnek hacminin geri kazanıma olan etkisini incelemek amacıyla Şekil 5.6' da görülen 25,0- 600,0 L arasında değişen hacimlerde model çözelti ortamından analitlerin geri kazanma çalışması yapıldı. Şekil 4.6 incelendiğinde Cd(II) 600 mL' ye kadar kantitatif, Ni(II) 200 mL' ye kadar kantitatif ve Cu(II), Mn(II), Pb(II) ve Co(II) iyonları için 400 mL' ye kadar kantitatif olduğu görülmektedir.

Yöntemin optimizasyonu model çözelti ortamında yapılmıştır. Fakat bazı katyon ve anyonların yöntemin bazı gerçek örneklerle uygulanması esnasında girişim yaptığı ve geri kazanım değerlerine etki ettiği bilinmektedir. Girişim yaptığı düşünülen bu türler model çözeltilere eklenmiş ve pH' sı 5,5' e ayarlandıktan sonra optimize şartlarda kolondan geçirilmiştir. Alevli AAS ile tayinlerde ortamda bulunabilecek K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Co²⁺, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Pb²⁺, Mn²⁺, Cl⁻, PO₄³⁻, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ gibi katyon ve anyonların katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilen kadmiyum, kurşun, nikel, bakır, mangan ve kobalt iyonlarının geri kazanma değerlerine etkileri araştırılmıştır. İncelenen matriks iyonları ve derişimi Tablo 5.3' te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre analit iyonları, çalışılan derişimlerdeki matriks bileşenlerinden etkilenmeden kantitatif olarak geri kazanılmaktadır.

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırını tayin etmek için 10 paralel 100,0 mL kör örnek hazırlanarak geliştirilen yöntem uygulandı ve standartlara karşı alevli AAS ile derişim

değerleri tayin edildi. Kör değerlerin standart sapmasının üç katını esas alan gözlenebilme sınırı değeri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Geliştirilen yöntemde analitlerin gözlenebilme sınırı derişimleri, Cd(II) : 0,21 µg/L, Pb(II) : 7,71 µg/L, Ni(II): 3,52 µg/L, Cu(II):1,43 µg/L, Mn (II) :0,47 µg/L, Co (II) :1,96 µg/L olarak bulundu.

Eser analizde geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacı ile standart ekleme ve standart referans madde analizi çalışmaları yapılır. Geliştirdiğimiz yöntemi kullanarak standart ekleme çalışması yapmak üzere Play-Doh marka oyun hamuru ve Faber Castell marka parmak boyası örnekleri kullanılmıştır. Oyun hamuru örneğinden 2,0 g ve parmak boyası örneğinden 1,0 g alınarak gerekli çözünürleştirme işlemi yapılmış ve örnekler üzerine 10 ve 20 µg Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) ve Co(II) iyonları ilave edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda standart ekleme çalışma sonuçlarının Tablo 5.5'te görüldüğü gibi kantitatif olduğu görülmüştür. Ayrıca yöntemin doğruluğunu tayin etmek amacıyla, geliştirilen yöntem GSS-10(soil) standart referans maddesinin analizinde kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.5' te verilmiştir. Bu sonuçlara göre standart referans maddenin içerdiği analit iyonları geliştirilen yöntemle kantitatif olarak tayin edilmiştir.

Yöntemin gerçek örneklere uygulanması için Kayseri ilinde satılan bazı oyun hamuru, yüz boyası ve parmak boyası örnekleri alınmıştır. Analit iyonlarının derişimlerinin belirlenmesi amacıyla örnekler çözünürleştirildikten sonra geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemi uygulanmış ve Tablo 5.6' daki sonuçlar elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntem analitik açıdan incelendiğinde iyi bir doğruluk ve kesinliğe sahip olduğu görülmektedir. Kullanılan katı faz çalışma boyunca değiştirilmeden yaklaşık 400 kez kullanılmış olmasına karşın yine de kullanılabilir durumdadır. Katı fazın özelliklerini kaybetmeden defalarca kullanılabilmesi yöntemin üstünlüklerinden biridir. Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesi nedeniyle etkili bir çoklu element zenginleştirme yöntemidir. Yöntemin uygulaması tez kapsamında çeşitli oyun hamuru ve boyalar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ancak yöntemin optimizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre su, gıda ve toprak örneği gibi çeşitli örneklerde bulunan Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) ve Co(II) iyonlarının analizi için de uygulanabilir.

KAYNAKLAR

1. Büyükpatır, E., “Altın, Palladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 Dolgulu Kolanla Katı Faz Ekstraksiyonu”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*,1-4, Kayseri. 2000.
2. Aydın, Z., “Çeşitli örneklerde vanadyumun HPLC-AAS ile türlemesi ve arsenik tayini”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi*, 1-4,Kayseri, 2009.
3. Sahan, S., “Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Selat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Adsorpsiyon Özeliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 1-4, Kayseri. 2006.
4. Soylak, M., Elci, L., Dogan, M., “Solid phase extraction of trace metal ions with amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis”, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 19 (3), 329-344. 2001.
5. Karatepe A., “Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 7-14,50-58, Kayseri, 2006.
6. Tuzen, M., Soylak, M., “Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108”, *Journal of Hazardous Materials*, 129 (1-3), 266-273. 2006.
7. Mendil, D., Ünal, Ö.F., Tuzen, M., Soylak, M., “Determination of trace metals in different fish species and sediments from the river Yeşilırmak in Tokat, Turkey”, *Food and Chemical Toxicology*, 48 (5), 1383-1392. 2010.
8. Mizuike, A., “Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis”, *Springer-Verlag*, 45-57, New York, 1983.
9. Armagan, F., “Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 18-24, Kayseri, 2000.
10. Aydın, A., “Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirilmesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 4-14, Kayseri, 2010.

11. Divrikli, D., “Seryum Hidroksit Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi Türlemesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 4-9, Kayseri. 2001.
12. Kariper, İ.A., “Katı faz ekstraksiyonu ile eser element zenginleştirilmesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 3-10, Kayseri, 2008.
13. Ercan, Ö., “Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu ile Tayini”, *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 4-42, Kayseri. 2008.
14. Hasercan, Şahinbaş, D., “Katı faz ekstraksiyonu ile bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 4-35, Kayseri, 2011.
15. Ünsal, Y.E., “Altının Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 5-44, Kayseri. 2009.
16. Kızıl, N., “Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi”, *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 4-17, Kayseri, 2010.
17. Fritz, JS., “Analytical Solid Phase Extraction”, *Wiley-VCH*, 2-14, New York, 1999.
18. Duran, A., “AAS İle Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi Ve Türlendirmesi”, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 6-27,45-73, Tokat, 2010.
19. Stevenson, D., “Immuno-affinity solid phase extraction”, *Journal of Chromatography B*, 745, 39-48, 2000.
20. Zief, M., “Solid Phase Extraction for Sample Preparation”, *Phillipsburg, JT*, 125-128, Baker, 2005.
21. Aydın, F., “Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 7-28,72-84, Kayseri, 2008.
22. Saraçoğlu. S., “Chromosorb-102 reçinesi kullanılarak katı faz özütleme yöntemiyle eser elementlerin zenginleştirilmesi ve AAS ile tayini”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 22-23, Kayseri, 2001.
23. Concon, J.M., “Marcel Dekker, Inc., Food Toxicology. Part B: Contaminants and Additives”, 28-39, *New York*. 1988.

24. Marcovecchio, E., Moreno, V.J., Perez, A., "Determination of Heavy Metal Concentrations In Biota of Bahia Blanca, Argentina", *The Science of The Environment*, 75, 181- 190, 1988.
25. El Nabawi, A., Heinzow, B., Kruse, H., "As, Cd, Cu, Pb, Hg and Zn in Fish From Alexandria Region, Egypt. Bull. Environ", *Contam. Toxicol.*, 39, 889-897. 1987.
26. Barak, N.A.E., Mason. C.F., "Mercury, Cadmium and Lead In Eels and Roach: The Effects of Size, Season and Locality On Metal Concentrations In Fiesh and Liver", *Science of The Total Environment*, 92, 249-256, 1990.
27. Yılmaz E. "Karbon nanotüp üzerinde bazı metal iyonlarının Zenginleştirilmesi", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 4-23, 33-40, Kayseri, 2012.
28. Beliles, R.V., "Metals, in Toxicology. The Basic Science of Poisons. L.J. Casarett & J. Ditil (Eds). ", *Macmillan Publ. Co, Inc. New York*, 57-63,1975.
29. Çandır, S., "Sulu Ortamdaki Bazı Eser Metal İyonlarının AAS ile Tayinleri Öncesi Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi", *Erciyes Üniversitesi. Sağlık Bilimleri Enstitüsü , Yüksek Lisans tezi*, 26-40, Kayseri, 2007.
30. Tuzen, M., Soylak, M., "Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal , ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations", *Journal of Hazardous Materials*, 162, 724–729, 2009.
31. Tuzen, M., Soylak, M., "Evaluation of trace element contents in canned foods marketed from Turkey", *Food Chemistry*, 102, 1089–1095, 2007.
32. Ozcan, S., Satiroğlu, N., Soylak, M., "Column solid phase extraction of iron(III), copper(II), manganese(II) and lead(II)ions food and water samples on multi-walled carbon nanotubes", *Food and Chemical Tox.*, 48, 2401–240, 2010.
33. Saracoğlu, S., Tuzen, M., Soylak, M., "Evaluation of trace element contents of dried apricot samples from Turkey", *Journal of Hazardous Materials*, 167, 647–652, 2009.
34. Mincezweski, J., Chwastowska, J., Dybesynski, R., "Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis", Ellis Horwood Ltd., *Chichester*, 125-128, New York, 1982.
35. Bundy, F.P., "Direct Conversion of Graphite to Diamond In Static Pressure Apparatus", *Journal of Chemical Physics*, (38)631-643, 1963.

36. Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., “Nanoteknoloji Ve Tekstil Uygulamaları”, Tekstil Ve Konfeksiyon, *Ege Üniversitesi, İzmir*, 3, 18-22, 2006.
37. Topçuoğlu, A., “Nanotüp mucizesi”, Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi, *Yeni Ufuklara Eki*, 12-15, 2002.
38. Mutlay, İ., “Sürekli Karbon Nanotüp Üretimi”, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 15-22, Ankara, 2007.
39. Özcan, S.G., “Karbon Nanotüpler Kullanılarak Metal İyonlarının Katı-Faz Ekstraksiyonu Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini”, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 6-15, Ankara, 2010.
40. Massimiliano, D.V., Stephane, E., James, R.H.J., “Introduction to Nanoscale Science and Technology”, *New York*, 2004.
41. Lin, Y., Rao, A.M., Sadanadan, B., Kenik, E.A., Sun, Y.P, “Functionalizing Multiple-Walled Carbon Nanotubes With Aminopolymers”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (6), 1294-1298, 2002.
42. Soylak, M., Yılmaz, E., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., “Solid Phase Extraction on Multiwalled Carbon Nanotubes and Flame Atomic Absorption Spectrometry Combination For Determination of Some Metals Ions In Environmental and Food Samples”, *Toxicological and Environmental Chemistry*. 93(5),873-885, 2011.
43. Karatepe, A., Soylak, M., Elci, L., “Solid Phase Extraction of Some Metals Ions on a Double-walled Carbon Nanotube Disk and Determination By Flame Atomic Absorption Spectrometry”, *Journal of AOAC International*. 94(5),1617-1624, 2011.
44. 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.*, 28, 2339-2343, 2005.
45. Tarley, C.R.T., Barbosa, A.F., Segatelli, M.G., Figueiredo, E.C., Luccas, P.O., “Highly Improved Sensitivity of TS-FF-AAS For Cd (II) Determination at ng L⁻¹ Levels Using A Simple Flow Injection Microcolumn Preconcentration System With Multi-wall Carbon Nanotubes”, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 21, 1305-1313, 2006.
46. El-Sheikh, A.H., Sweileh, J.A., Al-Degs, Y.S., “Effect of Dimensions of Multi-walled Carbon Nanotubes On Its Enrichment Efficiency of Metal Ions From Environmental Waters”, *Anal. Chim. Acta*, 604, 119-126, 2007.

47. Tuzen, M., Saygi, K.O., Usta, C., Soylak, M., "Pseudomonas aeruginosa immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions", *Bioresource Technology*, 99 (6), 1563-1570, 2008.
48. Liang, H.D. ve Han, D.M., "Multi-walled Carbon Nanotubes As Sorbent For Flow Injection On-line Microcolumn Preconcentration Coupled With Flame Atomic Absorption Spectrometry For Determination of Cadmium and Copper", *Analytical Letters*, 39, 2285-2295, 2006.
49. Tüzen, M., Saygi, K.O., Soylak, M., "Solid Phase Extraction of Heavy Metal Ions In Environmental Samples On Multiwalled Carbon Nanotubes", *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2), 632-639, 2008.
50. Tuzen, M. ve Soylak, M., "Multiwalled Carbon Nanotubes For Speciation of Chromium In Environmental Samples", *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1-2), 219-225., 2007.
51. Afzali, D., Mostafavi, A., "Potential of Modified Multiwalled Carbon Nanotubes With 1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol As A New Solid Sorbent For The Preconcentration of Trace Amounts of Cobalt(II) Ion", *Analytical Sciences*, 24 (9), 1135-1139, 2008.
52. Soylak, M., Topalak, Z., "Multivalled carbon nanotube impregnated with tartrazine: Solid phase extractant for Cd(II) and Pb(II)", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 581-585, 2014.
53. Behbahani, M., Bagheri, A., Amini, M., 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*, 48-53, 2013.
54. Afzali, D., Mostafavi, A., Etemadi, F., Ghazizadeh, A., "Application of modified multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent for separation and preconcentration of trace amounts of manganese ions", *Arabian Journal of Chemistry*, 187-191, 2012.
55. Kılınç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., "Enstrümantal Analiz ilkeleri", *Bilim Yayıncılık*, Ankara.,157-158,215-217, 2001.
56. Skoog A., West D.M., Holler F.J. Crouch S.R., "Analitik Kimya", Kılınç, E. ve Köseoğlu, F., *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 92-95, 213-215,2001.

ÖZGEÇMİŞ

Zeliha ERBAŞ 1988 yılında Ordu'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ordu'da tamamladı. 2007'de kazandığı Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 2011 yılında mezun oldu. Aynı yıl Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.

e-posta : erbaszeliha@gmail.com