



YÜZEY BASKILANMIŞ ADSORBAN MADDE
KULLANILARAK BAZI ESER ELEMENTLERİN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE HR-CS-AAS İLE TAYİNİ

Kübra TURAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Nisan – 2016

YÜZEY BASKILANMIŞ ADSORBAN MADDE KULLANILARAK BAZI ESER
ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE HR-CS-AAS İLE TAYİNİ

Kübra TURAN

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

Danışman: Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Nisan-2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kübra TURAN 'nın yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “YÜZEY BASKILANMIŞ ADSORBAN MADDE KULLANILARAK BAZI ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE HR-CS-AAS İLE TAYİNİ” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

20/04/2016

Üye : Doç. Dr. Orhan Murat KALFA (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Üye : Prof. Dr. Sibel TUNALI AKAR

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2016 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %18 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Kübra TURAN

YÜZEY BASKILANMIŞ ADSORBAN MADDE KULLANILARAK BAZI ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE HR-CS-AAS İLE TAYİNİ

Kübra TURAN

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2016

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Orhan Murat KALFA

ÖZET

Bu çalışmada, yüzey baskılama metodu kullanılarak yeni adsorbanlar sentezlenmiştir. Cu(II) baskılanmış çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) (Cu(II)-BÇDKNT) ve Co(II) baskılanmış aktif karbon (Co(II)-BAK) adsorbanı katı faz özütlemeye yönteminde katı faz olarak kullanılmıştır. Zenginleştirilme işleminden sonra Cu(II) ve Co(II) iyonları HR-CS-AAS ile tayin edilmiştir. Her iki metal için de ayrı ayrı en uygun pH ve geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi, çözelti hacmi, akış hızı, kapasite, seçicilik vb. parametrelerin geri kazanım verimine etkisi araştırılmıştır. Cu(II) iyonları için; pH 5, akış hızı 6 mL/min, çözelti hacmi 200 mL, kapasite 270,3 mg/g ve baskılanmamış adsorbanın kapasitesi 14,3 mg/g bulunmuştur. Co(II) için aynı parametreler sırasıyla; 7, 2 mL/min, 150 mL, 833,3 mg/g ve 188,7 mg/g olarak bulunmuştur. Belirlenen en uygun deney koşulları altında Cu(II) ve Co(II) için tayin sınırları (LOD) sırasıyla 0,068 µg/L ve 0,066 µg/L ve zenginleştirme faktörleri 40 ve 30 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için, belgeli referans madde analizi ve su örnekleri ile gerçek numune analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, Bakır, Çok duvarlı karbon nanotüp, Kobalt, Yüzey iyon baskılama, Zenginleştirme.

PRECONCENTRATION OF SOME TRACE ELEMENTS USING SURFACE IMPRINTED SOLID PHASES AND DETERMINATION WITH HR-CS-AAS

Kübra TURAN

Chemistry, M.S.Thesis, 2016

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Orhan Murat KALFA

SUMMARY

In this study, the new sorbents have been synthesized using surface imprinting method. Cu(II) imprinted multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) (Cu(II)-IMWCNT) and Co(II) imprinted activated carbon (Co(II)-IAC) were used as solid phases in the solid phase extraction method. After the preconcentration procedure Co(II) and Cu(II) ions were determined by HR-CS-AAS. The effects of the optimum parameters on the recovery for both of Cu(II) and Co(II) such as pH, eluent type and concentration, flow rate, sample volume, capacity, selectivity etc. were investigated. For Cu(II) ions some of parameters which were found pH of 5, a flow rate of 6 mL/ min, the samples volume of 200 mL, capacity of imprinted solid phase 270.3 mg/g and capacity of non-imprinted solid phase 14.3 mg/g. For Co(II) ions, respectively, the same parameters; 7, 2 mL/min, 150 mL, 833.3 mg/g and 188.7 mg/g were found. Under the optimum experimental conditions, the detection limits (LOD) and preconcentration factors for Cu(II) and Co(II) were found to be 0.068 µg/L and 0.066 µg/L; 40 and 30, respectively. In order to check the accuracy of the developed method, analysis of certified reference material and the real water sample were performed.

Keywords: Activated carbon, Cobalt, Copper, Multi-walled carbon nanotubes, Surface ion imprinting, Preconcentration.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisi ve tecrübesinden yararlandığım, insani değerlerini ve eğitimci kişiliğini örnek edindiğim, tez çalışmalarım boyunca öneri ve yardımlarını esirgemeyen, sorduğum her soruya sabırla ve titizlikle cevap veren ve tez çalışmalarımı dikkatle takip eden değerli tez hocam Doç. Dr. Orhan Murat KALFA'ya en derin saygılarımı sunuyor ve sonsuz teşekkür ediyorum.

Çalışmalarımızı rahatlıkla yürüttüğümüz Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarlarının yapılmasında büyük emeği olan ve güler yüzü ile her zaman motive olmamızı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a, çalışmalarımıza hiçbir karşılık beklemeden verdiği teknik destekten dolayı Sayın Prof. Dr. Sibel TUNALI AKAR'a teşekkür ederim.

Yüksek lisansa başladığım andan beri maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen, tezimin yapım aşamasında ve deneysel çalışmalarım boyunca ilgi ve yardımıyla yanımda olan, hayattaki deneyimlerinden her zaman faydalandığım, engin bilgileri ve bilimsel bakış açısıyla bizi her zaman doğruya ve güzele yöneltten sayın hocam Uzm. Dr. Rukiye SAYGILI'ya saygılarımı sunuyor ve sonsuz teşekkür ediyorum.

Kütahya'nın bana kattığı en güzel değerler olarak nitelendirdiğim yanımda olamasalar bile her zaman varlıklarını hissettiğim, en sıkıntılı zamanlarımda konuşup rahatladığım, her zaman iyi ki varlar dediğim güzel insanlara; Muradiye DURMUŞ'a, can dostlarım Ayşe OKUR, Yağmur KORKUT, Kübra KARA ve Eda EROL'a sonsuz teşekkür ediyorum.

Laboratuvar hayatımda ve sosyal hayatımda büyük yer kaplayan, sıkıntılı zamanlarımda desteğini esirgemeyen, mutlughumu paylaşan ve tez çalışmalarım boyunca elinden gelen her türlü yardımı karşılıksız sunan, çok değerli arkadaşım Semanur ŞEN'e ve tez çalışmam boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Dr. Handan GÜNAY'a çok değerli hocalarım Erhan BAŞAR ve Dr. Halil İLKİMEN'e laboratuvar arkadaşım Merve DAĞCI'ya teşekkür ediyorum.

Son olarak bugünlere gelmemi sağlayan, beni hayatımın her aşamasında destekleyen, her koşulda arkamda duran sevgili annem Şehriye TURAN'a, sevgili babam Sabri TURAN'a, kardeşim Emine TURAN'a sonsuz minnet ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. ESER ELEMENT VE ZENGİNLEŞTİRME.....	4
2.1. Eser Element	4
2.2. Zenginleştirme	5
2.2.1. Zenginleştirme yöntemleri	7
2.3. Katı Faz Özütleme Yöntemi	7
2.3.1. Katı faz özütleme basamakları.....	8
2.3.2. Katı faz özütleme teknikleri.....	9
2.3.2.1. Batch tekniği (Kesikli sistem).....	9
2.3.2.2. Kolon tekniği (Sürekli sistem).....	9
2.3.2.3. Yarı geçirgen süzgeç (membran) ile süzme tekniği.....	9
2.3.3. Zenginleştirme işleminde kullanılan adsorbanlar	9
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	10
2.4.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri.....	13
2.4.1.1. Işın kaynakları	14
2.4.1.2. Atomlaştırıcılar	17
2.4.1.3. Monokromatörler	18
2.4.1.4. Dedektörler.....	19
2.4.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler.....	19
2.4.2.1. Fiziksel girişimler.....	19
2.4.2.2. Kimyasal girişimler	19
2.4.2.3. İyonlaşma girişim.....	20
2.4.2.4. Spektral girişimler.....	21
2.4.2.5. Zemin girişimi.....	21
2.4.3. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin analitik performansı.....	23
2.4.3.1. Duyarlık	23

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

2.4.3.2. Doğruluk	23
2.4.3.3. Kesinlik.....	24
2.4.3.4. Gözlenebilme sınırı (LOD).....	24
2.4.3.5. Tayin sınırı (LOQ)	24
2.4.3.6. Doğrusal çalışma aralığı.....	24
2.4.3.7. Güven sınırı.....	25
2.4.4. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel tayin	25
2.5. Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Kaynak Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HR-CS-AAS).....	26
2.6. Bakır.....	28
2.6.1. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri	28
2.6.2. Bakırın biyolojik önemi	29
2.6.3. Bakırın kullanım alanları	29
2.6.4. Bakırın toksisitesi	30
2.7. Kobalt.....	30
2.7.1. Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri	30
2.7.2. Kobaltın biyolojik önemi	32
2.7.3 Kobaltın kullanım alanları	32
2.7.4. Kobaltın toksisitesi	34
2.8. Aktif Karbon	34
2.8.1. Aktif karbonun özellikleri.....	35
2.8.2. Aktif karbonun formları.....	36
2.8.3. Aktif karbonun üretimi	37
2.8.4. Aktif karbonun üretiminde kullanılan malzemeler	37
2.8.5. Aktif karbonun kullanım alanları.....	38
2.9. Karbon Nanotüp.....	38
2.9.1. Karbon nanotüplerin özellikleri	39
2.9.2. Karbon nanotüp çeşitleri	40
2.9.3. Karbon nanotüplerin üretimi.....	43
2.9.4. Karbon nanotüplerin kullanım alanları	46
3.1. Moleküler Baskılama	49
3.2. İyon Baskılama	49
4.LİTERATÜR ÖZETİ.....	51
5.DENEYSEL KISIM.....	57
5.1. Kullanılan Cihazlar	57
5.1.1. Yüksek çözünürlüklü sürekli kaynaklı atomik absorpsiyon spektrometresi.....	57

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

5.1.2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR).....	57
5.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	57
5.1.4. Termogravimetrik analiz (TG/DTA)	57
5.1.5. pH metre	58
5.1.6. Peristaltik pompa	58
5.1.7. Etüv	58
5.1.8. Ultrasonik banyo.....	58
5.1.9. Analitik terazi	58
5.1.10. Ultra saf su cihazı	58
5.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	58
5.2.1. Çok duvarlı karbon nanotüp ve aktif karbon	58
5.2.2. Kobalt stok çözeltisi, 1000 µg/mL.....	58
5.2.3. Kobalt stok çözeltisi, 1500 µg/mL.....	59
5.2.4. Bakır stok çözeltisi, 1000 µg/mL.....	59
5.2.5. Bakır stok çözeltisi, 1500 µg/mL.....	59
5.2.6. Nikel standart çözeltisi, 1000 µg/mL.....	59
5.2.7. Mangan standart çözeltisi, 1000 µg/mL.....	59
5.2.8. Çinko standart çözeltisi, 1000 µg/mL.....	59
5.2.9. Sertifikalı referans madde.....	60
5.2.10. 0,5 mol/L HCl çözeltisi.....	60
5.2.13. 1 mol/L HNO ₃ çözeltisi	60
5.2.14. 0,1 mol/L NaOH çözeltisi.....	60
5.3. Örnek Çözeltilerin Hazırlanması	60
5.3.1. Su örneklerinin hazırlanması	60
5.3.2. Sertifikalı referans su (Soft drinking water-Metals) örneğinin hazırlanması.....	60
5.3.3. Sertifikalı referans su (Simulated fresh water) örneğinin hazırlanması.....	61
5.4. Adsorbanların Sentezi	61
5.4.1. Cu(II) baskılanmış çok duvarlı karbon nanotüp sentezi	61
5.4.1.1. Çok duvarlı karbon nanotüpün aktifleştirilmesi.....	61
5.4.1.2. Bakır baskılama.....	62
5.4.2. Cu(II) baskılanmamış çok duvarlı karbon nanotüp sentezi	63
5.4.3. Co(II) baskılanmış aktif karbon sentezi.....	64
5.4.3.1. Aktif karbonun aktifleştirilmesi.....	64
5.4.3.2. Kobalt baskılama.....	64
5.4.4. Co(II) baskılanmamış aktif karbon sentezi	65
5.5. Adsorbanların Karakterizasyonu.....	65
5.5.1. Cu(II) baskılanmış çok duvarlı karbon nanotüpün karakterizasyonu	65
5.5.1.1. FT-IR analizi.....	65
5.5.1.2. SEM analizi.....	66
5.5.1.3. TG/DTA analizi.....	69

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

5.5.2. Cu(II) baskılanmamış çok duvarlı karbon nanotüpün karakterizasyonu	70
5.5.2.1. FT-IR analizi.....	70
5.5.2.2. SEM analizi.....	71
5.5.2.3. TG/DTA analizi.....	71
5.5.3. Co(II) baskılanmış aktif karbon karakterizasyonu.....	72
5.5.3.1. FT-IR analizi.....	72
5.5.3.2. SEM analizi.....	73
5.5.3.3. TG/DTA analizi.....	76
5.5.4. Co(II) baskılanmamış aktif karbon karakterizasyonu.....	77
5.5.4.1. FT-IR analizi.....	77
5.5.4.2. SEM analizi.....	78
5.5.4.3. TG/DTA analizi.....	78
5.6. Katı Faz Özütleme ile Genel Zenginleştirme Yöntemi	79
5.6.1 Kolonun hazırlanması.....	79
5.6.2. Zenginleştirme ve tayin yöntemi	80
5.6.3. Adsorpsiyon kapasitesi tayin yöntemi	80
5.6.4. Seçicilik tayin yöntemi	81
5.7. Bakır İçin Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması.....	82
5.7.1. Kolonun hazırlanması	82
5.7.2. pH'ın geri kazanma verimine etkisi	83
5.7.3. Geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi.....	84
5.7.4. Akış hızı.....	84
5.7.5. Örnek çözelti hacmi	85
5.7.6. Adsorpsiyon kapasite.....	86
5.7.7. Kolonunun tekrar kullanılabilirliği	88
5.7.8. Seçicilik	88
5.7.9. Kesinlik.....	90
5.7.10. Analitik performans	91
5.7.10.1. Kalibrasyon grafiğı	91
5.7.11. Yöntemin doğruluğı ve gerçek numuneye uygulanması.....	92
5.8. Kobalt İçin Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması.....	93
5.8.1. Kolonun hazırlanması	94
5.8.2. pH'ın geri kazanma verimine etkisi	94
5.8.3. Geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi.....	95
5.8.4. Akış hızı.....	95
5.8.5. Örnek çözelti hacmi	96
5.8.6. Adsorpsiyon kapasite.....	97
5.8.7. Kolonun tekrar kullanılabilirliği	99
5.8.8. Seçicilik	99

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
5.8.9. Kesinlik.....	101
5.8.10. Analitik performans.....	102
5.8.11. Yöntemin doğruluğu ve gerçek numuneye uygulanması.....	103
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	105
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	115
ÖZGEÇMİŞ	



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Katı faz özütleme yöntemi basamakları.....	8
2.2. Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri.....	13
2.3. Oyuk katot lambasında atomun iyonlaşma mekanizması.....	14
2.4. Bir oyuk katot lambasının görünümü.....	15
2.5. Elektrotsuz boşalım lambasının görünümü ve bir kesiti.....	16
2.6. Yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynağı atomik absorpsiyon spektrometresi (HR-CS AAS) bileşenleri.....	27
2.7. Aktif karbonun görüntüsü.....	35
2.8. Aktif karbonun gözenek yapısı.....	36
2.9. Grafen tabakasından oluşan karbon allotropları.....	41
2.10. TDKNT ve ÇDKNT'nin oluşum şeması.....	41
2.11. Tek duvarlı karbon nanotüp yapısı.....	42
2.12. Çok duvarlı karbon nanotüpün yapısı.....	42
2.13. Kristal yapılarına göre karbon nanotüpler.....	43
2.14. Ark Boşalım Yönteminin Şematik Gösterimi.....	44
2.15. Lazer aşındırma yönteminin şematik gösterimi.....	45
2.16. Kimyasal buhar birikimi metoduyla KNT sentezi şematik gösterimi.....	45
3.1. Yüzey baskılama tekniği.....	47
3.2. Baskılama prensibinin şematik gösterimi.....	48
5.1. ÇDKNT'ün oksidasyon işleminin şematik gösterimi.....	62
5.2. Bakır baskılama reaksiyon mekanizması.....	63
5.3. Cu(II) Baskılanmamış adsorbanın reaksiyon mekanizması.....	63
5.4. Kobalt baskılama işleminin şeması.....	65
5.5. Çok duvarlı karbon nanotüp FT-IR Spektrumları.....	66
5.6. Çok duvarlı karbon nanotüpün SEM görüntüsü.....	67
5.7. Cu(II)-Non-BÇDKNT katı fazının TG/DTA eğrisi.....	72
5.8. Aktif karbon FT-IR Spektrumları.....	73
5.9. Aktif karbonun SEM görüntüsü.....	74
5.10. Aktifleştirme işlemi sonrası AK-COOH SEM görüntüsü.....	74
5.11. Baskılama işlemi öncesi Co(II)-BAK SEM görüntüsü.....	75
5.12. Co(II)-BAK SEM görüntüsü.....	75
5.13. Co(II)-BAK katı fazının baskılama işlemi öncesi TG/DTA eğrisi.....	76

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.14. Co(II)-BAK katı fazının TG/DTA eğrisi	77
5.15. Non-Co(II)-BAK FT-IR Spektrumu	77
5.16. Co(II)-Non-BAK SEM görüntüsü.....	78
5.17. Co(II)-Non-BAK katı fazının TG/DTA eğrisi	79
5.18. pH'nın Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkisi.....	83
5.19. Akış hızının Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkisi	85
5.20. Örnek çözelti hacminin Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkisi.....	86
5.21. Cu(II)-ÇDKNT için doğrulaştırılmış Langmuir izotermi.	87
5.22. Cu(II)-Non-ÇDKNT için doğrulaştırılmış Langmuir izotermi.	87
5.23. Cu(II) alt tayininde kullanılan kalibrasyon grafiği.....	91
5.24. pH'nın Co(II)'nin geri kazanma verimine etkisi.....	94
5.25. Akış hızının Co(II)'nin geri kazanma verimine etkisi.	96
5.26. Örnek çözelti hacminin Co(II)'nin geri kazanma verimine etkisi.....	97
5.27. Baskılanmış adsorban için doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi	98
5.28. Baskılanmamış adsorban için doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi	98
5.29. Co(II) alt tayininde kullanılan kalibrasyon grafiği.....	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	29
2.2. Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	31
2.3. Kobaltın yaygın olarak kullanıldığı yerler.	33
5.1. Bakır ve Kobalt elementleri için HR-CS-AAS parametreler	57
5.2. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin Cu(II)'in geri kazanma verimine etkisi.....	84
5.3. Cu(II) iyon baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanların seçicilik katsayıları	89
5.4. Cu(II)'nin cam kolonda zenginleştirilmesinden elde edilen kesinlik verileri.....	90
5.5. Cu(II)'nin zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler.....	92
5.6. Cu(II) zenginleştirilmesinde belirlenen doğrusal çalışma aralığı.....	92
5.7. SRM (Soft drinking water- metals ERML-CA021a) Analiz Sonuçları.	92
5.8. Su örneklerdeki Cu(II) geri kazanım değerleri	93
5.9. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin Co(II)'nin geri kazanma verimine etkisi.....	95
5.10. Co(II) iyon baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanların seçicilik katsayıları	100
5.11. Co(II)'nin cam kolonda zenginleştirilmesinden elde edilen kesinlik verileri.....	101
5.12. Co(II)'nin zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler.	103
5.13. Co(II) zenginleştirilmesinde belirlenen doğrusal çalışma aralığı.....	103
5.14. SRM (Simulated fresh water NIST-1643e) Analiz Sonuçları.....	104
5.15. Su örneklerdeki Co(II) geri kazanım değerleri	104
6.1. Cu(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde farklı çalışmaların karşılaştırılması.....	109
6.2. Co(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde farklı çalışmaların karşılaştırılması	111

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

b	Langmiur sabiti
min	Dakika
N	Ölçüm sayısı
t	İstatistiksel parametre
s _b	Numune standart sapması
Q _o	Adsorpsiyon kapasitesi
s	Saniye
K	Kelvin
°C	Derece santigrat
µg	Mikrogram
kJ	Kilojoule
mmol	Milimol
L	Litre
mL	Mililitre
kg	Kilogram
g	Gram
mg	Miligram
ng	Nanogram
nm	Nanometre
mm	Milimetre
V	Volt
eV	Elektrovolt
Å	Angstrom (10 ⁻¹⁰ m)
A	Amper

Kısaltmalar

Açıklama

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
HR-CS-AAS	Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
AFS	Atomik Floresans Spektroskopisi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ(devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
GF-AAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
LS-FAAS	Oyuk Katot Lambalı (hat kaynaklı) Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
MS	Kütle Spektrometresi
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
ICP-MS	İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
LLE	Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
DLLME	Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon
SPE	Katı Faz Özütleme
IE	İyon Değişirme
CPE	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
RNA	Ribo Nükleik Asit
DNA	Deoksi Ribo Nükleik Asit
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı elektron mikraskopu)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
EDTA	Etilendiamintetra asetik asit
TEM	Transmission Electron Microscope (Taramalı elektron mikraskopu)
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
SRM	Sertifikalı Referans Madde
APDC	Amonyum pirolidin ditiyokarbamat.
EDL	Elektotsuz Boşaltım Lambası
CCD	Charged-Coupled Device

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ(devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
CVD	Kimyasal Buhar Birikimi
MIT	Molecular İmprinting Technique (Moleküler Baskılama Tekniği)
SIT	Surface İmprinting Technique (Yüzey Baskılama Tekniği)
MIP	Molecular İmprinted Polymer (Moleküler Baskılanmış Polimer)
NIP	Non- İmprinted Polymer (Baskılanmamış Polimer)
ZF	Zenginleştirme faktörü
KNT	Karbon Nanotüp
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
Cu(II)-BÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp üzerine bakır baskılanmış adsorban
Cu(II)-Non-BÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp üzerine baskılanmamış adsorban
Co(II)-BAK	Aktif karbon üzerine kobalt baskılanmış adsorban
Co(II)-Non-BAK	Aktif karbon üzerine baskılanmamış adsorban

1.GİRİŞ

Metallerin bazılarına canlı organizmalarda çeşitli fonksiyonların düzenli olarak yürütülebilmesi için çok az miktarda da olsa ihtiyaç duyulmaktadır. Fakat bazı metaller de Dünya Sağlık Örgütü ve Sağlık Bakanlığı gibi kuruluşlarca belirlenen sınır değerlerini aşması durumunda ve zehirli bileşenlerine dönüşmesi nedeniyle zararlı olabilmektedirler.

Su, toprak ve havanın metal iyonları ile kirlenmesi evrensel bir çevre problemidir. Sanayi faaliyetleri, fosil yakıtların yanması, tarımsal faaliyetler, madencilik faaliyetleri, atmosferik emisyonlar, toprak ve kayaçlar gibi çeşitli kaynaklar çevreye sürekli eser metallerin salınımına neden olmaktadır (Türker, 2012).

Sanayi alanındaki gelişmelerin artmasıyla çevreye verilmekte olan toksik ve kirlletici maddelerin ve aynı zamanda meydana gelen kirliliğin boyutları hızla artmaktadır. Çevreye yayılan bu kirlilikler zamanla doğada birikirler. Canlılar için önemli olan bir element, çevre kirliliğinin artmasıyla ekosistem döngüsünde miktarı artacağı için canlıların besin zincirine girerek organizma üzerinde zehirli etkiye neden olacaktır.

Su insanlar için vazgeçilmez temel taşlardan biridir. İnsanlar, ihtiyaçları (yaşamsal ve ekonomik) karşılamak için su döngüsünden aldıkları suyu, kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye geri verirler. Bu döngüde, suya karışan maddeler, suyun özelliklerinin değişmesine ve kalitesinin bozulmasına sebep olur. Dolayısıyla, içme suyu, gıda, oyuncak vb. ürünlerin kalitesi için belirlenen direktifler ve standartlar gibi ulusal ve uluslar arası düzenlemeler, bu materyallerdeki en yüksek izin verilen toksik metal seviyesini sınırlamaktadır (Council Directive 98/83/EC, 1998; TS 266, 2005; WHO, 2008).

Su kalitesini, dolayısıyla yaşam kalitesini bozan bu kirlilikler eser miktarda ya da büyük miktarlarda olabilir. Büyük miktardaki kirlilikleri gidermek genellikle kolaydır. Ancak eser düzeydeki metallerin tayin edilmesindeki zorluklar bu metallerin giderimini de zorlaştırmaktadır. Bu yüzden ağır metal ya da organik veya inorganik kirliliği gidermeden önce kirliliğe neden olan bileşimlerin miktarını bilmek önemlidir. Bu nedenle de düşük derişimdeki (1 µg/L-100 mg/L) eser metallerin kantitatif tayini gereklidir ve çok önemlidir. Bu nedenle, çevresel örneklerdeki eser metallerin tayini için hızlı, kesin, doğru, duyarlı ve seçici analitik yöntemlerin gelişimine ihtiyaç duyulmaktadır.

Son yıllarda, su, toprak, gıda örneklerindeki, elektronikte ve birçok alanda kullanılan metalik malzemelerdeki eser metaller tayin edilebilmektedir. Bu amaçla, alevli atomik

absorpsiyon spektrometrisi (FAAS), grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi (GF-AAS), yüksek çözünürlüklü sürekli kaynak atomik absorpsiyon spektrometresi (HR-CS-AAS), indüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) ve indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) gibi enstrümental yöntemler kullanılabilir. Fakat ortam girişimlerinin üstesinden gelmek ve yöntemin duyarlık ve seçiciliğini artırmak için analitik tayin tekniklerinin gelişmesine rağmen, eser metallerin tayinden önce hala bir ön işlem gerekmektedir.

Örneklerdeki eser metalleri doğru ve kesin olarak tayin etmek için, muhtemel ortam girişimleri ve eser metallerin düşük derişimleri nedeniyle genellikle bir ayırma ve zenginleştirme tekniği gerekmektedir. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde katı faz özütleme, sıvı-sıvı özütleme, birlikte çöktürme, flotasyon, iyon değıştirme, uçuculaştırma gibi birçok teknik kullanılmaktadır. Ucuz, basit, hızlı olması, daha yüksek zenginleştirme faktörü ve daha tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmesi nedeniyle katı faz özütleme tekniği en yaygın kullanılan teknikler arasındadır.

Katı faz özütleme alanındaki yeni çalışmalar, asit ve bazlara dayanıklılık, analite seçicilik, geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi iyi performanslı yeni adsorban materyallerin sentezlenmesiyle ilgilidir. Bu amaçla sayısız çoklukta madde ticari olarak satın alınabilir, sentezlenebilir ve katı faz özütleyici olarak kullanılabilir. Son yıllarda katı faz özütleyici olarak yüzey baskılanmış adsorbanlar (Karabörk, 2007; Lv, vd., 2013; Li vd., 2014; Sadeghi ve Jahani, 2014; Zou, vd., 2014; Ding ve Heiden, 2014; Li, vd., 2015; Hao, vd., 2015; Gao, vd., 2015), kendine özgü özellikleri nedeniyle giderek artan bir önem kazanmaktadır.

Baskılama tekniği; belirli bir moleküle ya da iyonla özgü, özel seçici bağlanma yerlerine sahip boşluklar oluşturmak için kullanılan bir tekniktir. Baskılama teknolojisi hedef molekül ya da iyon için, kalıp molekül ya da kalıp iyon kullanılarak oluşturulan, özel bağlanma yerleri bulunduran sentetik adsorbanlar hazırlamaya imkân verir. Hazırlanan baskılanmış adsorbanlar kalıp molekül veya iyonu anahtar-kilit tipi bir etkileşimle yeniden bağlama yeteneğine sahiptir. Hedef molekül olarak iyon kullanılabilir. Baskı kalıbı olarak iyon kullanıldığında yöntem iyon baskılama olarak adlandırılabilir (Vallano ve Remcho, 2000; Batra ve Shea, 2003; Aşçı, 2008; Yolcu, 2011).

Bu tez çalışmasında, zenginleştirme yöntemlerinden biri olan katı faz özütleme yöntemi kullanılarak, sulu çözeltilerdeki eser metaller (Co(II) ve Cu(II)) yüksek çözünürlüklü sürekli kaynak atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Bu doğrultuda, son zamanlarda yaygın olarak kullanılan yüzey baskılanmış adsorbanların sentezi ve karakterizasyonu

gerçekleştirilmiştir. Bu sentezin amacı, bakır ve kobalt için adsorpsiyon kapasitesi, etkinliği ve seçiciliği artırılmış, zenginleştirme faktörü yüksek, tekrar tekrar kullanılabilen çevrim faktörü yüksek, doğruluğu ve kesinliği kabul edilebilen, elde edilen sonuçlarının tekrarlanabilir olduğu ve analitik performansının iyi olduğu adsorbanlar elde edebilmektir. Hazırlanma amacına uygun özelliklere sahip adsorbanlar katı faz olarak kullanılmış ve öncelikli alanlarda inorganik kirleticiler içerisinde yer alan bazı Cu(II) ve Co(II) eser elementlerinin sulu çözeltilerden zenginleştirilme şartlarının belirlendiği bir yöntem geliştirilmiştir.



2. ESER ELEMENT VE ZENGİNLEŞTİRME

2.1. Eser Element

Bir sistemde, diğer bileşenlere oranla çok az miktarda bulunan elementlere “eser element” denir. Eser derişim olarak kabul edilen derişim aralığı gelişen eser analiz tekniklerine bağlı olarak değişim göstermektedir. 1940’lı yıllarda % 10^{-1} – 10^{-2} , çok nadir olarak da % 10^{-3} derişimler eser derişimler olarak kabul edilirken, 1950’lerde % 10^{-3} – 10^{-5} , 1970’lerden sonra % 10^{-6} – 10^{-8} derişimleri eser derişim olarak belirtilmiştir. Bugünkü kullanım şekline göre % 10^{-2} – 10^{-6} derişim aralığı eser derişim, % 10^{-6} ’nın altındaki derişimler ise ultra-eser olarak kabul edilmektedir. Eser element terimi, bir örnek içinde mg/L veya µg/L derişime sahip elementler için kullanılmaktadır.

Eser element çalışmaları birçok alan açısından önem taşımaktadır. Özellikle son zamanlardaki hızlı endüstrileşme sonucunda çevreye yayılan eser elementlerin hava, su ve toprağı kirletmesi sonucunda canlılar üzerindeki olumsuz etkileri ve çevre sorunlarının giderek büyümesi eser element tayinlerine olan ilgi arttırmaktadır.

Ayrıca eser elementler proteinler ve nükleik asitlerin sentezinde de görev aldıkları için insan vücudu ve metabolizması üzerinde pek çok etkiye sahiptir. Yaklaşık 50’ye yakın elementin insan vücudunda eser düzeyde bulunduğu bilinmektedir. Eser elementler yüksek derişimler de toksik etkiye sahip oldukları için insan sağlığı yönünden de eser element tayinlerini önemli hale getirmiştir. Bu nedenle, insan vücudu ve metabolizmasında olan, su kaynakları, toprak ve havaya karışan eser düzeydeki elementlerin analizi için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir.

Eser element tayini terimi, çok miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içerisindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Eser elementler, bulundukları ortamlarda çok düşük derişimde oldukları için ancak aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirler. Eser düzeydeki elementlerin tayininde grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi (GF-AAS), alevli atomik absorpsiyon (FAAS), oyuk katot lambalı (hat kaynaklı) atomik absorpsiyon spektroskopisi (LS-FAAS), yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynaklı alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (HR-CS-FAAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES), indüktif eşlenmiş plazmalı–atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), indüktif eşlenmiş plazmalı–kütle spektrometresi (ICP-MS), kütle spektrometresi (MS), UV ultraviyole–görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS), florimetre gibi spektral aletlere ek olarak voltametri gibi elektroanalitik yöntemlerde kullanılmaktadır.

Aletli yöntemlerde, her aletin gözlenebilme sınırı farklıdır. Tayini yapılacak analitin derişimi azaldıkça elementten elemente, örnekten örneğe, değişen birçok problemle karşılaşmaktadır. Eser elementlerin düşük derişimlere sahip oldukları için tayinleri her aletli yöntem ile doğrudan yapılamaz. Ancak matriks adı verilen örneğin ana bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Aynı derişime sahip bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmaya neden olan etkiye “girişim etkisi” denir. Bu durum tayinin duyarlılığına ve doğruluğuna etki eder. Hatta bazı hallerde tayin yapılamaz. Girişim etkisinin olmadığı ortamlar, eser element tayini için uygun ortamlardır. Eser element tayinlerinde kullanılan aletli analiz yöntemleri, bağıl yöntemler olduğundan girişim etkilerinin olmaması için standartlar kullanılarak örneklerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin mümkün olduğu kadar birbirine benzetilmesi gerekir. Bunun için, tayin basamağında kullanılacak standartların hazırlanması eser element tayinlerinde karşılaşılan en önemli problemlerden biridir (Kalfa, 2009).

Eser element analizinde karşılaşılan sorunların giderilmesinde en çok kullanılan yöntemler ayırma-zenginleştirme yöntemleridir. Bu yöntemler genel olarak zenginleştirme yöntemleri olarak adlandırılır. Eser elementler için yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemleri; sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE), elektrokimyasal biriktirme, birlikte çöktürme, iyon değiştirme (IE), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME), katı faz ekstraksiyonu (SPE)’dur. Bu yöntemlerin hepsinin temel prensibi sulu fazdan ikinci bir faza analitin geçirilmesidir.

2.2. Zenginleştirme

Eser elementlerin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması işlemine “zenginleştirme” denir (Saygılı, 2014). Zenginleştirmenin amacı, yüksek bir zenginleştirme faktörünü elde etmek için, elüsyon hacminin mümkün olduğunca küçük olması ve örnek hacmi mümkün olduğunca kadar yüksek olmalıdır (Türker, 2012). Tayin elementini gerek uygun bir ortama almak, gerekse deriştirmek amacı ile ayırma-zenginleştirme yöntemleri denilen çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler genel olarak zenginleştirme yöntemleri olarak adlandırılmaktadır.

Birçok durumda eser elementin içinde bulunduğu ortam ya da örnekten kaynaklanan girişimler, tayin üzerine olumsuz etki yapar. Bu ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. En iyi sonucun elde edilmesi için bu etkilerin en düşük seviyelere indirilmesi gerekir. Ayrıca eser elementlerin analizlerinde gözlenebilir bir sinyal elde edilebilmesi için eser element derişiminin tayin sınırının üzerinde olması gereklidir. Kısaca, bir

numunedeki eser elementler, mevcut analiz yöntemleriyle doğrudan tayin edilemediklerinde zaman bir zenginleştirme yöntemine ihtiyaç duyulur. Zenginleştirme yöntemleri kullanılarak eser elementler matriks ortamından uzaklaştırılır ve derişimleri tayin sınırının üzerine çıkarılır.

Neden zenginleştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulur (Tokalıoğlu,1997; Altun, 2013);

- Eser element derişiminin doğrudan tayin yapılamayacak kadar küçük olması,
- Başlangıç örneğinde bulunan çok küçük miktarlardaki ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin tayini,
- Tayini yapılacak olan eser elementin çok büyük bir örnekten ayrılması,
- Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analiti ortamdan ayırmak ve küçük bir hacimde toplamak gibi amaçlarla, ayırma ve zenginleştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulur.

Eser element tayinlerinde kullanılan ayırma-zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında birçok kolaylık sağlanır. Bu kolaylıklar aşağıdaki gibi sıralanabilir (Saygılı, 2014; Erdoğan, 2005);

- Eser element derişimi artırılarak yöntemin duyarlılığı artırılır.
- Eser elementler bilinen uygun bir ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.
- Büyük örnek hacimleri küçük örnek hacimlerine düşürüldüğü için örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin sınırları düşürülür.
- Seçimlilik artırılır.

2.2.1. Zenginleştirme yöntemleri

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden yaygın olarak kullanılanlar şunlardır;

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

Son yıllarda, zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme yöntemi; basit, hızlı ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı bir ortamdaki eser elementlerin analizinde en sık kullanılan yöntemdir.

2.3. Katı Faz Özütleme Yöntemi

Sıvı faz içerisinde bulunan tayin edilecek türün katı bir faz üzerinde toplanmasına dayanan bir yöntemdir. Bir katı faz üzerinde tutunabilen analitlerin adsorpsiyonu ve sonra uygun geri alma çözeltisi ile katı faz üzerinden desorpsiyonunu esas alan zenginleştirme yöntemlerine denir. Kısaca bu yöntem ile tayin edilecek element hem kendi ortamından uzaklaştırılabilir hem de zenginleştirilebilir.

Ayırma/zenginleştirme yöntemleri arasında, katı faz özütleme (SPE) eser metal analizleri için en sık kullanılan teknik haline gelmiştir. SPE teknikleri sulu numunelerden eser metallerin tespiti için, birçok geleneksel sıvı-sıvı özütleme yöntemi yerine geliştirilmiştir. SPE yönteminde kesikli sistem (batch) veya kolon teknikleri kullanılabilir (Türker, 2007).

SPE'nin diğer ayırma teknikleri göre birçok avantajı vardır. Bunlar;

1. Düşük miktarda çözücü kullanımı,
2. Düşük bertaraf maliyetleri,
3. Kısa ekstraksiyon süresi,
4. Yüksek verim,

5. Çevre için güvenli olması,
6. Bazı cam malzemelerin kullanımını ortadan kaldırması,
7. Analitleri büyük numune hacimlerinden izole etmesi sonucu daha az ya da minimum buharlaşma kayıpları,
8. Analiz yapan kişinin organik çözücülere maruz kalmasını azaltması,
9. Daha tekrarlanabilir sonuçlar vermesidir (Türker, 2012).

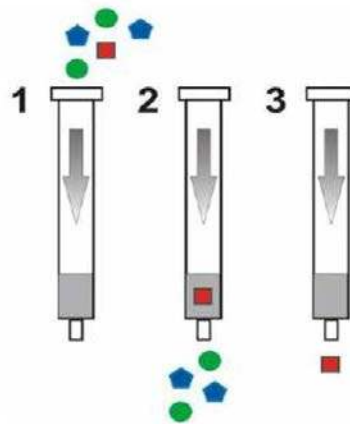
2.3.1. Katı faz özütleme basamakları

Katı faz özütleme yöntemi için belirli temel işlem basamakları vardır. Bunlar,

Şartlandırma basamağı; Katı faz ile örnek temas ettirilmeden önce, katı faz pH, iyonik şiddet, polarite gibi özellikler yönünden örnek çözücüsü ile aynı özelliklere sahip bir tanık çözeltinin temas ettirilmesi ile şartlandırılır. Bu basamağın eksik veya yetersiz uygulanması genellikle tayin edilecek türün daha zayıf adsorplanması ile sonuçlanır (Erdoğan, 2012).

Yükleme basamağı; Tayin edilecek türü içeren örnek çözeltisinin katı faz ile temas ettirilmesi ile analitin katı faz üzerinde adsorplanması sağlanır.

Geri alma basamağı; Tayin edilecek türlerin desorpsiyonu için katı faz, küçük hacimde bir çözelti veya saf çözücü ile temas ettirilir. Bu basamakta geri alma veriminin yüksek olması için elüent çözücüsünün tayin edilecek maddeyi tamamen katı fazdan sökmesi gerekir.



Şekil 2.1. Katı faz özütleme yöntemi basamakları.

Şekil 2.1'e bakıldığında 1 numaralı kolon önce şartlanır sonra hazırlanan eser element çözeltisi kolona yüklenir. 2.kolonda adsorpsiyon olayı gerçekleşir. 3. kolon da uygun geri alma çözeltisi sayesinde tutulan madde desorpsiyon olayıyla çözelti ortamına geri alınır. Yapılan işlemler sonucunda, geri kazanma verimi % 100 olmalıdır. Fakat düşük derişimlerde çalışıldığından, %5'lik hatalar normal olup, % 95'lik geri kazanma verimleri analitik amaçlar için yeterli kabul edilmektedir.

2.3.2. Katı faz özütleme teknikleri

2.3.2.1. Batch tekniğı (Kesikli sistem)

Analitin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz ilave edilerek belirli bir süre birlikte çalkalanır. Çalkalama, mekanik ve ultrasonik olarak yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra katı faz çözeltiden süzme veya dekantasyon ile ayrılır (Külcü, 2011). Analit iyonları uygun bir enstrümantel yöntem ile tayin edilebilir.

2.3.2.2. Kolon tekniğı (Sürekli sistem)

Kolon tekniğı, eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Yöntemin temeli; katı faz bir kolona yerleştirilir ve çalışılan pH'a ayarlanır ve üzerinden belli bir akış hızında örnek geçirilir. Örnekte bulunan analit iyonları katı faz üzerinde tutunurken matriks iyonu ya da molekülleri katı faz üzerinde tutunmazlar. Bu şekilde analit ve matriks birbirinden ayrılmış olur (Külcü, 2011). Katı faz üzerinde tutunan analit iyonları uygun bir geri alma çözeltisiyle geri alınıp enstrümantel yöntem ile tayin edilebilir.

2.3.2.3.Yarı geçirgen süzgeç (membran) ile süzme tekniğı

Örnek çözeltisi tutma özelliğıne sahip bir yarı geçirgen süzgeçten süzülür. Süzgeçte tutunan elementler uygun bir geri alma çözeltisi ile geri alınır ve tayin edilir. Bu teknik, büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlere uygulanır.

Bu tez çalışmasında katı faz özütleme yönteminde kolon tekniğı kullanılmıştır.

2.3.3. Zenginleştirme işleminde kullanılan adsorbanlar

Katı faz özütleme yönteminde birçok malzeme katı faz olarak kullanılabilir. Değışik yöntemler kullanılarak hazırlanmış reçineler, modifiye organik ve anorganik bileşikler, karbon tabanlı birçok bileşik, biyomalzemeler ve nanomalzemeler özellikle son zamanlarda popüler olan polimer ya da farklı baskılama teknikleri kullanılarak elde edilen moleküler baskılanmış, iyon baskılanmış veya yüzey baskılanmış malzemeler kullanılabilir.

Chelex 100 reçinesi (Nomngongo, vd., 2013), silika jel (Ngeontae, vd, 2007; Chang, vd., 2008; Sharma, vd., 2013), Amberlite XAD reçineler (Baytak ve Türker, 2005; Prabhakaran ve Subramanian, 2004), poliüretan köpük (Moawed, vd., 2006) aktif karbon (Daorattanachai, vd., 2005; Gil, vd., 2006; Li, vd., 2009; Zhang, vd., 2010; He, vd., 2010), manyetik nanopartikül (Mohammadi, vd., 2014; Mirabi, vd., 2015), Karbon nanotüp (Tüzen ve Soylak, 2007; Özcan vd., 2010), fullerenler (Fischnallera, vd., 2013; Serrano, vd., 2006), grafen (Wang, vd., 2012 a; Wang, vd., 2012 b; Sitko, vd., 2013; Ding vd., 2015), kitosan (Ding, vd., 2015; Ziaei, vd., 2014), modifiye silika (Hu, vd., 2015; Chrzanowska, vd., 2015), reçineler ve şelat, C18 silika (Ortiz-Villanueva, vd., 2014), nano B₂O₃/TiO₂ kompozit malzeme (Kalfa, vd. 2009), polimerik sorbentler (Huck ve Bonn, 2000), yüzey baskılanmış malzeme (Jiang, vd., 2006; Jiang, vd., 2007; Chang, vd., 2007; Zheng, vd., 2007; Chang, vd., 2008; Wang, vd., 2009), moleküler baskılı polimer (Andersson, 2000; Haupt, 2001; Cormack Qiao, vd., 2006; Tamayo, vd., 2007; Baggiani, vd., 2007; He, vd., 2007; Beltran vd., 2010; Turiel ve Martin-Esteban, 2010; Yang, vd., 2014) veya iyon baskılanmış polimer (Biju, vd., 2003; Say, vd., 2003; Andaç, vd., 2004; Ersöz, vd., 2004; Rao, vd., 2006; Birlik, vd., 2007; Zhao, vd., 2007; Otero-Romani, vd., 2008; Singh ve Mishra, 2009; Yılmaz, vd., 2014) gibi birçok sentezlenmiş katı faz vardır.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Spektroskopi, elektromanyetik ışımının ve bazı parçacıkların bir miktar madde tarafından; saçılması, yansıtılması, soğurulması veya salınması ile ilgilenen kısaca ışın-madde etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Sürekli gelişmekte olan bir daldır. Mevcut teknikler iyileştirilirken aynı zamanda yeni teknikler de geliştirilmektedir.

Spektroskopik yöntemler, Atomik Spektroskopi ve Moleküler Spektroskopi olmak üzere iki gruba ayrılır. Atomik spektroskopi, sadece elektronun bir enerji düzeyinden diğerine geçişini yani elektronik geçişi incelerken, moleküler spektroskopi elektronik, dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişi incelemektedir. Çok atoma sahip moleküllerin spektrumları enerji düzeylerinin sayısı fazla olması yüzünden, atom spektrumlarına göre daha karmaşıktır. Ayrıca; moleküler geçişlere ilişkin spektrumlar bant şeklindeyken, atomik geçişlere ilişkin spektrumlar çizgi (hat) şeklindedir. Elektromanyetik ışınlama ile etkileşen bir molekülün toplam enerjisi: $E_{\text{toplam}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}}$ şeklinde verilmektedir. $E_{\text{elektronik}}$, bağ yapan elektronlara ait enerji düzeyinden kaynaklanan elektronik enerjiyi, $E_{\text{titreşim}}$ atomlar arası titreşim toplam enerjisini ve $E_{\text{dönme}}$ ise molekül içinde dönme hallerinden oluşan toplam enerjiyi ifade etmektedir (Özcan, 2010).

Atomik spektroskopisi 70 kadar metal ve yarı-metalin eser miktarlarının analizinde kullanılan elektromanyetik ışının atomlar tarafından absorplanması prensibine dayanan bir yöntemdir (Welz ve Sperling, 1999). Atomik spektroskopisi de, gaz hâlindeki atomların veya gaz hâlindeki tek atomlu iyonların elektronun bir enerji düzeyinden diğer bir enerji düzeyine geçişleri incelenirken **absorpsiyon, emisyon ve floresans** özelliklerinden yararlanılır. Atomik spektroskopisi adı altında birçok metot vardır. Bunlar arasında yaygın olarak kullanılan alev atomlaştırması metodudur. Bu metot üzerine kurulmuş olan spektroskopisi üçe ayrılır. Bunlar;

- Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)
- Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES)
- Atomik Floresans Spektroskopisi (AFS) dir.

Kirchoff “maddeler, yaydıkları ışıkla aynı dalga boyunda ışığı absorplarlar” şeklindeki kuramı öne sürmüş ve bu kuram tüm atomik absorpsiyon spektroskopisi çalışmalarının temelini oluşturmuştur. Bu teknik, basitliği, etkinliği ve nispeten düşük fiyatı ile en yaygın kullanılan atomik yöntemlerden birisidir. 1955 yılında, Avustralyalı Walsh ile Hollandalı Alkemade ve Milatz’ın tarafından geliştirilmiştir. Ticari ölçekte ilk atomik absorpsiyon (AA) spektrometre 1959’da üretilmiştir (Saygılı, 2014).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışın kaynağından çıkan elektromanyetik dalganın gaz hâlindeki atomlar tarafından absorpsiyonu sonucu ışığın şiddetindeki azalmanın ölçülmesi ilkesine dayanır. Ya da yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması olarak tanımlanabilir. Absorplanan elektromanyetik ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür alan ışınlarıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisiyle UV görünür bölge spektroskopisi arasında temelde bir fark yoktur. Fark numune almada, spektrumların görünüşünde, kullanılan cihazlardadır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektrometresi ile analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler. Oda sıcaklığında uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısı, temel enerji düzeyindeki atom sayısının yanında ihmal edilebilecek kadar azdır. Bu nedenle temel enerji düzeyindeki atom sayısının toplam atom sayısına eşit olduğu kabul edilebilir (Millî Eğitim Bakanlığı, 2012; Armağan, 2000; Kürekçi, 2011). Absorpsiyon, temel enerji düzeyindeki atomların enerji absorplayarak kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçmeleri esasına dayandığından, absorpsiyon şiddeti de temel düzeydeki atom sayısına bağlı olarak değişir.

Belirli sıcaklıkta gaz fazında bulunan atomlardan ne kadarının uyarılmış halde olduğu aşağıda verilen Boltzmann eşitliği ile hesaplanır.

$$N_u = N_t \frac{P_u}{P_t} e^{-\Delta E / kT}$$

N_u : Uyarılmış enerji düzeyinin istatistiksel ağırlıkları

N_t : Temel enerji düzeyinin istatistiksel ağırlıkları

k : Boltzman sabiti ($k= 1.38 \times 10^{-23}$ J/K)

T : Mutlak sıcaklık (K cinsinden)

ΔE : ilgilenilen temel (t) ve uyarılmış (u) halleri arasındaki enerji farklılığı (joule)

P_u, P_t : Sırasıyla uyarılmış ve temel düzeyindeki istatistik ağırlıkları

Eşitliğe göre ortamın sıcaklığı artarsa, temel enerji düzeyindeki atom sayısı azalır. Genellikle, 3000 K'den düşük sıcaklıklarda uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısı, temel enerji düzeyindeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir. Bu nedenle temel enerji düzeyindeki atom sayısı ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir (Kalfa, 2009).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz Beer-Lambert yasasına dayanır. Belli bir şiddetteki ışın demeti çok sayıda atomların bulunduğu bir ortama gönderilirse ışığın bir miktarı madde tarafından tutulur ve şiddetinde azalma meydana gelir. Bu olaya absorpsiyon (soğurum) denir. Maddenin, seçilen dalga boyunda ışığı absorplamasındaki azalma ve buradan azalma ile bağlantılı olarak analitin derişiminin hesaplanması Beer-Lambert eşitliği ile açıklanabilir. Beer yasasına göre, madde miktarı ile absorpsiyonun doğru orantılı, Lambert yasasına göre ise; maddenin absorpsiyonu ışığın şiddetinden bağımsızdır. Bu iki yasanın eşitliklerin birleştirilmesiyle geliştirilen yeni bir eşitlik (Lambert-Beer yasası) ile absorbans ölçülmektedir (Özcan, 2010; Saygılı, 2014).

$$A = \log I_0/I = \epsilon \cdot b \cdot C$$

I_0 : Gelen ışığın şiddeti,

I : Absorpsiyon ortamından çıkan ışın şiddeti,

A : Absorbans,

ϵ : Absorpsiyon katsayısı absorplayan maddenin türüne ve dalga boyuna bağlı bir sabittir.

(molar absorpsiyon katsayısı veya absorptivite)

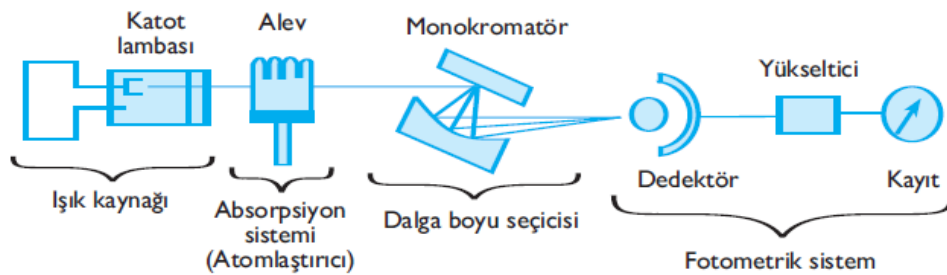
b : Absorpsiyon ortamının kalınlığı

C : Absorplayan türün derişimi

Eşitlikten de görüldüğü gibi A , ışığın geçtiği tabakanın kalınlığı ve absorplayan maddenin derişimi ile orantılıdır. Maddenin derişimine karşı sinyal olarak absorbans ölçülerek kalibrasyon grafiği çizilir ve buradan bilinmeyen maddenin derişimi bulunur. Ancak Lambert-Beer eşitliğinin geçerli olabilmesi için; ışının monokromatik olması, çözeltinin homojen olması ve dışarıdan sisteme kaçak ışık gelmemesi, analitin ayrışmaması, çözücü ve çözeltide bulunan diğer türlerle birleşmemesi gerekmektedir.

2.4.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri

Atomik absorpsiyon spektrometresi başlıca temel bileşenlerden oluşur. Bu bileşenler, analiz elementinin absorplayabileceği dalga boyunda ışın yayan bir ışık kaynağı, örnekteki analiz elementinin temel haldeki atomlarını oluşturan bir atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğerlerinden ayırmaya yardım eden bir monokromatör, ışık şiddetini ölçmeye yarayan bir dedektör ve kayıt sistemidir. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri Şekil 2.2’de verilmiştir.



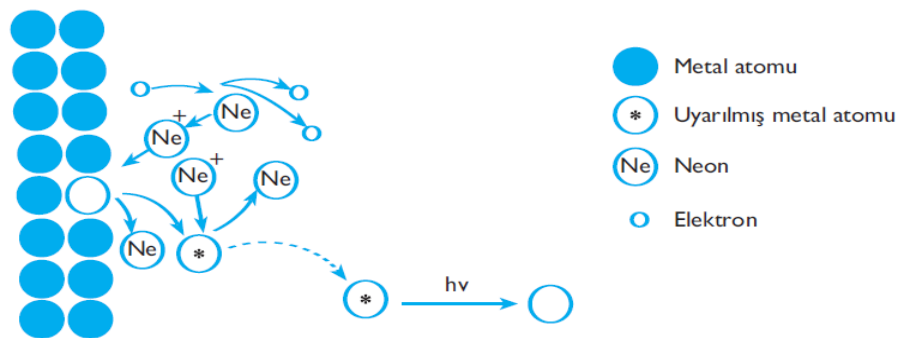
Şekil 2.2. Atomik absorpsiyon spektrometresinin temel bileşenleri (Özcan, 2010).

Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri ile ölçülebilen gözlenebilir sınırlar, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Bu sınır genellikle alevde mg/L, grafit fırında ise $\mu\text{g/L}$ 'dir. Bu düzeylerde gözlenebilir sınırlar, toprak, sediment, kaya örneklerindeki eser elementlerin tayini için uygundur. Su ve biyolojik örneklerde eser element düzeyi daha düşük olduğu için tayin basamağından önce bir zenginleştirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir. (Çetin, 2014)

2.4.1.1. Işın kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalga boyundaki ışınları yaymaktır. Elementler çok dar dalga boyu aralığında ($\sim 0,002$ nm) absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak gerekir. Dar çizgiler spektrumların örtüşmesinden kaynaklanan girişimi azaltır. Daha düzgün kalibrasyon eğrilerinin elde edilmesini sağlar, dolayısıyla duyarlılığı artırır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde en çok kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Bunun yanında çok elementli lambalar, yüksek ısımalı lambalar, buhar boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, alev ve sürekli ışık kaynakları da ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Oyuk katot lambaları: Atomik absorpsiyon ölçümlerinde en yaygın olarak kullanılan ışın kaynaklarıdır. Düşük basınçta neon veya argon gibi 1-5 torr basınçtaki inert bir gaz ile doldurulmuş silindirik biçiminde lambalardır. Katot, oyuk bir silindirik şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Şekil 2.3'de oyuk katot lambasında atomun iyonlaşma mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.3. Oyuk katot lambasında atomun iyonlaşma mekanizması (Özcan, 2010).

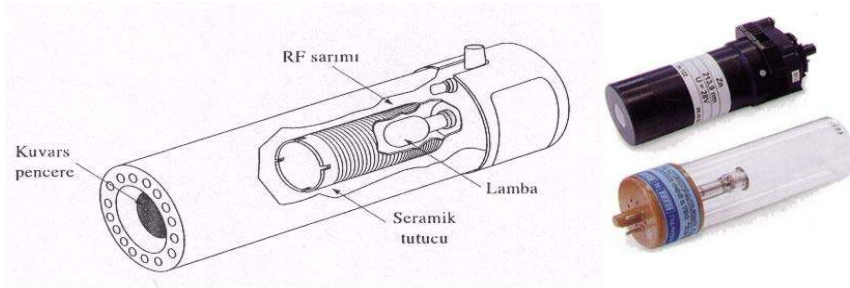
Anot ile katot arasına 300 V kadar bir gerilim uygulandığında lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır ve inert gaz iyonları ile elektronların elektrotlara yönelişinden doğan 5-10

mA'lık bir akımı oluşturur. Potansiyel yeterince büyük ise, oluşan iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Bu işleme sıçratma adı verilir. Sıçratılan metal atomlarından bazıları uyarılmış halde olup temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda emisyon hattı yayarlar. Lambadaki sıçratılan metal atomları sonunda katot yüzeyine veya lambanın iç çeperlerine dönerek buralarda toplanırlar (Millî Eğitim Bakanlığı, 2012; Skoog, vd., 1999). 40 element için ticari olarak oyuk katot lambası bulunabilir. Bazı lambaların katodu birden fazla element içerebilir. Bu kaynaklar birkaç analitin tayini için gerekli spektrum çizgilerini aynı anda verebilir (Saygılı, 2014). Bir oyuk katot lambası görünümü Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Bir oyuk katot lambasının görünümü (Özcan, 2010).

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL): Elektrotsuz boşalım lambası, aynı element için yapılmış oyuk katot lambalarına göre 10-100 kat fazla ışık şiddeti sağlayabilir. Isınma süreleri kısa ve kararlılıkları iyidir. Tipik bir lamba, birkaç torr basınçlı argon gibi bir inert gaz ortamında, analiz elementini metal veya bir tuzu şeklinde içeren kapalı bir kuvars borudur. Bu lambalar içlerinde elektrot içermezler, onun yerine şiddetli bir radyo frekansı ve mikrodalga ışınının sağladığı alanla atomları uyarırlar. Bu alanda inert gaz iyonlaşır; iyonlar alanın yüksek frekanslı bileşeni ile hızlandırılırlar ve hızlanan bu iyonlar, analizi yapılan atomlara çarpıp onları uyarırlar. Uyarılan metal atomları da kendilerine özgü dalga boylarında ışın yayar. Vakum UV bölgesinde (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapan As, Se ve Sb gibi elementlerin bu tip lambalarla tayin edilebilmesi lambaların en önemli üstünlüğüdür (Özcan, 2010; Duran, 2009; Skoog vd., 1999). Şekil 2.5'te elektrotsuz boşalım lambasının görünümü ve bir kesiti verilmiştir.



Şekil 2.5. Elektrotsuz boşalım lambasının görünümü ve bir kesiti.

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambaları 15 veya daha fazla element için ticari olarak mevcuttur. Bu tür lambaların en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır.

Çok elementli lambalar: Atomik absorpsiyon spektroskopisinde her element için ayrı bir oyuk katot lambası gereklidir. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için, çok elementli oyuk katot lambaları tasarlanmıştır. Çoklu element lambalarında katot; incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımlarından yapılmıştır. Çoklu lambalarda bazı bileşimlerde spektral girişimler ortaya çıkar, bazılarında ise gerekli olan bazı bileşimler elde edilemez. Ayrıca üç veya daha fazla element tek bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre azalması, dolayısıyla sinyal/gürültü oranının azalması ve bunun doğal bir sonucu olarak da gözlenebilme sınırının büyümesi önemli bir sorundur (Duran, 2010; Tsogas, vd., 2008; Ebden, 1982).

Yüksek ısımalı lambalar: Yüksek ısımalı lambalarda, standart oyuk katot lambasının yanında ilk potansiyel uygulandığında uyarılmayan atomları uyarmak için bir çiftde yardımcı elektrot yer alır. Bu elektrotun kullanılmasıyla ışık şiddeti (50-100 kat arasında) artış gösterir. Bu tip lambaların yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmeleri ve emisyonlarının kararlı hale gelmesinin uzun süre gerektirmesi vb. gibi dezavantajları nedeniyle fazla tercih edilmemektedir (Duran, 2010).

Buhar Boşalım Lambaları: Buhar boşalım lambaları, kolaylıkla buharlaşan metaller için kullanılır. Buhar boşalım lambaları, gaz olarak metal atomları kullanılır ve incelenen elementin buharından elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar. Uyarma, lambaya uygulanan elektrik akımı ile sağlanır. Uygulanan akım oyuk katot lambasına uygulanandan fazladır. Bu tip lambalar civa, talyum, çinko, kadminyum vb. gibi çok uçucu metallerin tayininde kullanılırlar. Bu tür lambalarda self absorpsiyon yüksektir. Bunu önlemek için uygulanan akım düşürülürse, lambanın kararlılığı bozulur. Oyuk katot lambaları geliştirilmesi

ile bu tür lambaların kullanımı önemini kaybetmiştir, günümüzde kullanılmamaktadır (Şentürk, 2013; Aydın, 2008).

Alev: Yüksek derişimlerde metal tuzu içeren bir alev, AAS'de ışık kaynağı olarak kullanılabilir. Alevin; ucuz olması ve istenilen özelliğe göre ayarlanabilmesi gibi üstünlükleri, fakat kararsız ve ışık şiddetinin zayıf olması gibi de dezavantajları vardır (Özcan, 2010).

Sürekli ışık kaynakları: Her element için ayrı lamba kullanımının zorluğundan dolayı, son yıllarda tüm elementler için sadece bir ışık kaynağının kullanıldığı sürekli kaynaklı atomik absorpsiyon spektrometreleri popüler olmuştur. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde hidrojen veya döteryum ve yüksek basınçlı ksenon lambaları sürekli ışık kaynakları olarak kullanılabilir. Böylece oyuk katot lambasında olduğu gibi her element veya element grubu için ayrı lamba kullanımı ortadan kalkmış ve tüm ultraviyole-görünür bölgede (UV-VİS) ışın yayan ışık kaynakları kullanılmıştır. Bunların emisyonu kararlıdır ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Bu ışık kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrometresine, HR-CS AAS denilmektedir (Yıldız, vd., 1997; Welz vd., 2005).

2.4.1.2. Atomlaştırmacılar

Atomik absorpsiyon spektrometresi, numune içerisindeki analitin atom fazında olmasını gerektiren bir tekniktir. Numune yüksek sıcaklıktaki bir ısı kaynağı (alev, grafit fırın gibi) içerisinde atomlaştırılmalıdır. Atomik spektroskopide atomlaştırmacılar, çözeltideki analiz edilecek elementinin atomlaşmasını sağlar. Absorpsiyon şiddeti gaz fazındaki serbest atom derişimiyle doğru orantılı olduğundan, atomik absorpsiyon spektrometresinde atomlaştırmacıların çok önemli bir yeri vardır. Atomlaştırmacılar, genellikle alevli ve alevsiz (elektrotermal) olmak üzere ikiye ayrılır.

Alevli atomlaştırmacılar: Örnekteki analiz elementini atomlaştırmak için uygun alev başlıklarıyla, çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı atomlaştırmacılar. Bir alev atomlaştırmacıda, alev içine örnek çözeltisi yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla birlikte taşınır ve püskürtülür. Alevde ilk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Buna çözücünün uzaklaşması denir. Daha sonra da, bu moleküllerin çoğu ayrışarak bir atomik gaz meydana getirir. Gaz içinde bulunan atomların bazıları, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenle etkileşimi sonucu alevde, başka moleküller ve atomlarda oluşur. Alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Alev spektroskopide, atomlaştırmacının, en kritik

basamak olması ve böyle yöntemlerin kesinliğini de bu basamağın etkilemesi doğaldır. Atomlaşma basamağının önemi yüzünden, alevin özelliğini ve bu özellikleri etkileyen değişkenleri anlamak önemlidir. Birçok yakıcı gaz ve yanıcı gaz türü vardır. Genellikle alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinde yakıcı gaz olarak hava, oksijen ve N_2O , yanıcı gaz olarak da H_2 , C_2H_2 ve propan gazı kullanılır (Kalfa, 2009; Skoog, vd., 2013).

Alevsiz atomlaştırıcılar: Elektrotermal atomlaştırıcılar aynı zamanda grafit fırın olarak adlandırılır. Günümüzde en sık kullanılan alevsiz atomlaştırıcı, grafit fırındır. Alevsiz atomlaştırıcılar (grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği) eser element veya ultraeser element analizinde daha büyük öneme sahiptir. Grafit fırın, grafitten yapılmış 2-3 cm uzunluğunda ve 0,5-0,8 cm iç çapında boru şeklinde bir tüptür. Fırın, uçlarına uygulanan düşük gerilim (10 V) ve yüksek akımla (400 A) ısıtılır. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak bir asal gaz veya azot geçirilir. Grafit fırın, alevden daha etkili bir atomlaştırıcı olması, çok daha az miktarda numuneyle çalışmaya olanak tanınması, kolayca oksitlenebilen numunelere uygun bir ortam sağlaması, alevde sisleşmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilmesi, katı örneklerin doğrudan analiz edilebilmesi gibi pek çok yönüyle daha avantajlıdır. Numuneler, katı ise direk olarak grafit fırına yerleştirilebilir. Sıvı numuneler de 5-50 μL aralığında numune grafit fırın içine enjekte edilir. Atomlaştırma üç basamakta gerçekleşir. Öncelikle grafit tüp uygulanan düşük voltaj, yüksek akım basamakları ile 110 °C sıcaklığa ısıtılır ve numune kurutulur. Ardından külleme olarak adlandırılan basamağa geçilir ve sıcaklık 350-1200 °C'ye artırılır. Bu sıcaklıklarda numune içerisindeki tüm organik bileşenler CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürülürken anorganik bileşenler buharlaştırılır. Grafit tüp üzerinden ve içerisinden argon gibi inert bir gaz geçirilerek hem tüpün oksitlenmesi önlenir hem de gaz fazına geçen bileşenler ortamdan uzaklaştırılır. Son basamakta sıcaklık hızla 2000-3000 °C'ye artırılarak atomlaşma sağlanır (Saygılı, 2014; Diltemiz, 2011).

2.4.1.3. Monokromatör

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde monokromatörün görevi, ışın kaynağının yaydığı, incelenen elementin emisyon hattını diğer hatlardan ayırmaktır. AAS'de monokromatör olarak prizma veya optik ağ içeren düzenekler kullanılmaktadır.

Bir monokromatörün verdiği ışın bandının dalga boyu aralığına, spektral bant geçişi veya etkin bant genişliği denir. Bu aralık, nispeten pahalı cihazlarda 1 nm'nin altında iken ucuz sistemlerde 20 nm'yi aşabilir. Monokromatörlü sistemlerde dalga boyu aralığını değiştirmek kolaydır, bu yüzden bu sistemler spektral tarama uygulamalarında ve ayrıca, tek dalga boyu kullanımı gerektiren alanlarda çok işe yarar (Skoog, vd., 2004).

2.4.1.4. Dedektörler

Dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşenlerdir. Işığın elektrik sinyaline dönüştürürler. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüpler, ışığa duyarlı bir katot (fotokatot), oluşan gerilimi artıran emisyon katotları (dinotlar) ve anottan ibaret bir vakum fotoselidir.

Fotoçoğaltıcı tüpün kullanılacağı spektral aralık katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. En çok kullanılan malzeme Cs-Sb türü katottur. Yazıcı veya bilgisayarlar ile dedektörlerden alınan sinyal, tayin elementinin absorbansı, derişim vb. şeklinde okunur (Kalfa, 2009).

2.4.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler

Bir analitin sinyalindeki sistematik hatalar nedeniyle sonuçlarda sapmaya neden olan etkilere “girişim” denir. Kısaca; analizi bozan her türlü etkileşime girişim denir. Girişimler negatif ve pozitif yönde ortaya çıkabilir. Girişimler, nedenlerine bağlı olarak kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılırlar.

2.4.2.1. Fiziksel girişimler

Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Bu özellikler damlacık boyutunu belirler. Eğer bir çözeltinin viskozitesi ve özgül kütlesi fazla miktarda tuz eklenmesiyle artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, dolayısıyla bunun doğal bir sonucu olarak da aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Organik çözücüler kullanıldığında ise sinyalde bir artış gözlenir. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bunun için ya örnek seyreltilir ya da standart çözelti de aynı matriks içinde hazırlanır. Eğer bu şekilde fiziksel girişimler giderilemiyorsa, bu durumda standart ekleme yöntemi uygulanır (Özcan, 2010). Fiziksel girişim özellikle alev atomik absorpsiyon spektroskopisinde ortaya çıkan bir problemdir. Elektrotermal atomlaştırıcı kullanıldığında sisleştirme basamağı olmadığından bu tür girişimler pek gözlenmez.

2.4.2.2. Kimyasal girişimler

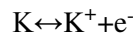
Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristiklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında meydana gelen çeşitli kimyasal olaylar sonucu meydana gelir (Skoog, vd., 2000). Kimyasal girişimler, spektral girişimlerden daha yaygın şekilde ortaya çıkar. Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle minimuma indirilebilir. Hem teorik hem

deneysel bulgular, alev içinde oluşan olayların birçoğunun yaklaşık dengede olduğunu düşündürmektedir. Sonuç olarak, yanan gazlar, termodinamik hesaplamaların uygulanabildiği, bir tür çözücü ortamı olarak düşünülebilir. İlgilenilen temel dengeler arasında düşük uçuculuktaki bileşiklerin oluşumu, ayrışma reaksiyonları ve iyonlaşma sayılabilir (Skoog, vd., 2013).

Genelde en yaygın kimyasal girişim, analit ile uçuculuğu az bileşikler oluşturan ve böylece atomlaşmayı geciktiren anyonların girişimidir. Düşük sonuçlar elde edilir. Artan sülfat veya fosfat derişimleriyle kalsiyum absorbandsında gözlenen azalma buna bir örnektir. Katyon girişimi, alüminyumun ısıya dayanıklı alüminyum/magnezyum bileşiği oluşumunun sonucu olarak, magnezyum tayininde düşük sonuçlara yol açmaktadır (Skoog, vd., 2000)

2.4.2.3. İyonlaşma girişimi

İyonlaşma girişimi; yüksek sıcaklıklarda tayin elementinin bir miktar iyonlaşması ile temel düzeydeki toplam atom sayısının azalması sonucu oluşur ve duyarlılığın azalmasına neden olur. Çünkü iyonların ve atomların spektral hatları aynı dalga boyunda değildir, okunması gereken absorbands değerinden daha küçük absorbands değeri bulunur ve iyonlaşma yüzdesi konsantrasyona bağlı olduğundan lineerlik bozulur. İyonlaşma girişiminin önlenmesi için ya atomlaşma daha düşük sıcaklıkta yapılmalıdır ya da aşağıdaki tepkimede görüldüğü gibi numuneye ve standartlara **iyonlaşma enerjisi** düşük (K veya Li gibi) başka bir element eklenerek ortamdaki elektron miktarı arttırılmalıdır.



Böylece analitin iyonlaşma dengesine ait tepkime sola kayar ve atomik tür derişimi artar. Sıcaklığın düşürülmesi tayin edilen elementin atomlaşmasını da azaltacağından pek tercih edilmez (Diltemiz, 2011).

Atom ve moleküllerin iyonlaşması, yükseltgen olarak hava içeren yanma karışımlarında küçüktür ve genellikle ihmal edilebilir. Bununla beraber, yükseltgen olarak oksijen ve nitroz oksidin kullanıldığı alevlerin yüksek sıcaklıklarında iyonlaşma önemlidir ve dengesinin sonucu olarak, önemli miktarda serbest elektron oluşur. İyonlaşmayı bir denge olarak ele alırsak (ürünlerden birisi serbest elektronlardır) alevde diğer iyonlaşabilir metallerin varlığından, bir metalin iyonlaşma derecesinin etkileneceğini düşünmek gerekir (Skoog, vd., 2000).

Alevdeki atom/ion dengesinin varlığı, alev spektroskopide önemli bir sonuçtur. Örneğin alkali metallerinin özellikle potasyum, rubidyum ve sezyum için atomik emisyon ve absorpsiyon çizgilerinin şiddeti, karmaşık bir şekilde sıcaklıktan etkilenir. Bu etkiye karşılık

iyonlaşma sonucu atomların derişiminde bir azalma olur. Bu yüzden, bazı koşullar altında, daha sıcak alevlerde emisyon ve absorpsiyonda bir azalma gözlenebilir. Daha düşük uyarma sıcaklıklarının çoğu zaman, alkali metal analizlerinde uygun olmasının sebebi budur. İyonlaşma dengesindeki kayma etkileri, alevde bağıl olarak yüksek derişimde elektron oluşturan iyonlaşma bastırıcı eklenerek sık sık giderilebilir. Bu işlem sonucu, analitin iyonlaşma kesri azalır (Skoog, vd., 2000).

2.4.2.4. Spektral girişimler

Girişim yapan türlerin absorpsiyon veya emisyon çizgileri, analitin esas çizgisiyle örtüşürse ve monokramatörün ayıramayacağı kadar ona yakın olduğu zaman spektral girişim ortaya çıkar. Spektral girişimler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda, düzeltme işlemi tanık çözelti alevine püskürtülerek absorbandsın ölçülmesiyle kolayca yapılabilir. Bu düzeltmenin tek-ışın yollu cihazlarda olduğu gibi, çift-ışın yollu cihazlarda da yapılması gerekir; çünkü referans ışını alev içinden geçemez (Skoog, vd., 2000).

Alev atomlaştırmada, matriks ürünlerinin spektral girişimleriyle, geniş ölçüde karşılaşmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen oranı gibi analitik değişkenler ile önlenir. Alternatif olarak, girişimin kaynağı biliniyorsa, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir. Standart numuneye eklenen matriks derişiminin, numune matriksi derişimine göre büyük olması halinde, numune matriksinin kalkışı önemsiz olacaktır. İlave edilen maddeye bazen ışın tamponu denir (Skoog, vd., 2000).

Matriks ürünlerinin sebep olduğu spektral girişimleri düzeltmek için çift çizgi ile düzeltme, sürekli-ışın kaynağı ile düzeltme ve Zeeman olayına dayanan zemin düzeltme gibi yöntemler mevcuttur (Saygılı, 2014).

2.4.2.5. Zemin girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynağı, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırmacıda var olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu tür istenmeyen etkiler **zemin absorpsiyonu** olarak bilinir ve bunlar absorbands değerlerinde gerçek olmayan artışlara neden olarak analiz sonuçlarının hatalı bulunmasına yol açarlar. Bütün zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde toplam absorbands değeri ölçülüp, girişimden doğan

absorbans bundan çıkarılmaktadır. Zemin etkilerinin düzeltilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemler; çift hat, sürekli ışık kaynağı kullanımı, Zeeman etkisi ve Smith-Hieftje yöntemleridir (Özcan, 2010).

Çift Hat Yöntemi: Çift hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesine dayanır. Birinci ölçüm analite ait dalga boyunda yapılır. İkinci ölçüm ise bu hatta çok yakın olan bir hatta yapılır. Analitin hattında yapılan ölçüm sonucunda elde edilen absorbans, analit atomlarının absorbansı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci hatta ölçülen absorbans, zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorbanstır. İki absorbans ölçümü arasındaki fark analit atomlarına ait absorbansı verir (Duran, 2010).

Yöntemin dezavantajı, iki ölçümün ard arda yapılmasının zorluğudur. Çift ışınlı spektrofotometrelerde böyle bir sorun yoktur, çünkü bunlarda birinci ışık yolunun önüne konulan bir monokromatör analiz elementinin absorpsiyon hattına ayarlanırken, ikinci ışık yoluna konulan ikinci bir monokromatör zemin etkilerinin düzeltilmesi için seçilen dalga boyuna ayarlanır. Bu işlem sırasında iki monokromatörün çıkış aralığı genişliklerinin aynı olmasına özen gösterilmelidir (Özcan, 2010).

Sürekli ışın kaynağı: Sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi ile zemin düzeltmesinde, sürekli kaynaktan (döteryum veya halojen lambası) ve oyuk katot lambasından gelen ışık, ışık bölücüsü yardımıyla sırasıyla grafit fırından geçirilir. Oyuk katot lambasının yaydığı dar emisyon hattı, atomlaştırıcıda bulunan analitin absorpsiyonu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenir. Sürekli kaynağın geniş emisyon bandı ise sadece zemin absorpsiyonundan etkilenir. Bu tür zemin girişimlerinin düzeltilmesi için en çok kullanılan yöntem, elektronik sistemlerle iki sinyalin farkını ölçmektir. İki sinyal arasındaki fark, örneğin gerçek absorbans değerini verir. Yöntemin dezavantajları, lamba ve ışık bölücü eklenmesine paralel olarak sinyal/gürültü oranının bozulması ve sıcak gaz ortamında katı taneciklerin kimyasal olarak heterojen dağılımıdır. Ayrıca 350 nm'den daha büyük dalga boylarında, görünür bölgede döteryum lambasının ışın çıkışı, bu düzeltme işleminin yapılmasını olanaksız kılacak kadar düşüktür (Özcan, 2010).

Zeeman etkisi: Bir atomik buhar kuvvetli manyetik alana tutulduğu zaman, atomları elektronik enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisine yol açan bir yarıma gözlenir. Oluşan yeni çizgilerin absorbansları toplamı, onların oluştuğu orijinal çizginin absorbansına tam olarak eşit olmak üzere, bu çizgiler biri diğerinden 0,01 nm kadar ayrılır. Bu olay genel olarak bütün atomik spektrumlarda Zeeman etkisi olarak tanımlanır.

Absorpsiyona yol açan elektronik türün geçişine bağlı olarak birçok farklı yarıma tipi ortaya çıkar. Atomik absorpsiyon cihazlarında Zeeman etkisi uygulamaları π ve σ piklerinin polarize ışına karşı farklı davranışlarını esas alır. π -piki yalnızca dış manyetik alana paralel yönde düzlem polarize olan ışığı absorplar. Buna karşılık σ -pikleri alana 90 'de polarize ışını absorplar (Skoog vd., 2000).

Smith-Hieftje Yöntemi: Oyuk katot lambası yüksek akımlarda çalıştırıldığı zaman lambadan yayılan ışının self absorpsiyonu veya self ters çevirmeye dayanır. Yüksek akım, uyarılmamış atomların sayısını artırır ki, bunlar da uyarılmış yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Yüksek akımın bir başka etkisi, uyarılmış türlerin emisyon bandını önemli derecede genişletmesidir. Net etki, absorpsiyon pikinin dalga boyuyla tam çakışan, pik merkezinde bir minimuma sahip pik oluşmasıdır. Düzeltilmiş absorbans elde etmek üzere lamba değişimli olarak düşük ve yüksek akımlarda çalıştırmak üzere programlanır. Toplam absorbans düşük akım çalışması boyunca elde edilir ve zemin absorbansı, absorpsiyon pikindeki ışının minimumda olduğu zamanki ikinci devre boyunca ölçülerek oluşturulur. Veri algılama sistemi, düzeltilmiş değer vermek üzere toplamdan, zemin absorbansını çıkarır. Yüksek akımda çalışan kaynağın, akım azaltıldığı zaman normale dönüşü, milisaniyelerde gerçekleşir. Ölçüm işlemleri, yeterli sinyal/gürültü oranı vermek üzere yeterince tekrarlanır (Skoog vd., 2000).

2.4.3. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin analitik performansı

2.4.3.1. Duyarlık

En yaygın tanımı kalibrasyon duyarlılığı yani analitin derişimdeki birim derişime karşı gelen sinyal şiddeti derişimidir. Kalibrasyon duyarlılığı, kalibrasyon grafiğinin eğimi demektir. Kalibrasyon grafiği doğrusal ise, duyarlık derişimden bağımsız sabit bir değerdir. Grafik, doğrusal değilse duyarlık derişkendir; tek bir değerle verilmez.

Kalibrasyon duyarlılığı, hangi derişim farkını gözlenebileceğini söylemez. Çünkü derişimde hangi ölçekte bir derişmenin olduğunu gözlemleyebilmek için sinyallerdeki zemin gürültüsünün de hesaba katılması gerekir. Bu yüzden kimi zaman duyarlık denilen ikinci bir terim kullanılır. Analitik duyarlılık, kalibrasyon grafiği eğiminin, sabit derişim için analitik sinyalin standart sapmasını oranıdır. Analitik duyarlık derişime bağlıdır (Skoog vd., 2007).

2.4.3.2. Doğruluk

Doğruluk, ölçülen bir büyüklük için kabul edilen değerle bir analitik sonuç arasındaki uyumun ölçüsüdür. Bu uyum hata ile ölçülür. Analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeni ile gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Ama analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla

bulunan ortalama değerin gerçek değere yakınlık oranı artar. Tayin elementi için ölçümün doğruluğu, standart referans maddeler veya bağımsız analitik yöntemler kullanılarak kontrol edilir.

2.4.3.3. Kesinlik

Kesinlik, aynı şartlarda tekrarlanan analizlerin sonuçlarının birbirine olan yakınlığına denir. Kısaca, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Kesinliğin ölçüsü standart sapma veya bağıl standart sapmadır.

2.4.3.4. Gözlenebilme sınırı (LOD)

Belli bir güven seviyesinde rapor edilebilir en küçük derişimdir. Her analitik tekniğin bir gözlenebilme sınırı vardır. Kalibrasyon grafiği kullanılan yöntemlerde, gözlenebilme sınırı tanık çözeltinin standart sapmasından (s_b) daha yüksek bir güvenilirlik sayısına (k) sahip sinyal veren en küçük derişim olarak tanımlanır. Kısaca gözlenebilme sınırı, bir sistem veya bir yöntemin ölçebildiği en küçük analit miktarıdır.

$$LOD = \frac{ks_b}{m}$$

Burada, m kalibrasyon duyarlılığıdır. Çoğu zaman k katsayısı 2 ya da 3 seçilir. Bu katsayı 2 iken güven seviyesi %92,1; 3 iken %98,3 dür (Skoog vd., 2007).

2.4.3.5. Tayin sınırı (LOQ)

Kullanılan yöntemin performansı ile ilgili bir terimdir. Doğal olarak gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Bu nedenle tayinin yapılabildiği derişim, gözlenebilme sınırının 3–10 katı olarak alınır, bu değere tayin sınırı denir. Daha verimli sonuçlar elde edebilmek için örnekteki analit derişimi en az tayin sınırı değeri kadar olmalıdır (Kalfa, 2009).

2.4.3.6. Doğrusal çalışma aralığı

Bir analitik yöntemin doğrusal çalışma aralığı çoğu zaman, doğrusal kalibrasyon grafiği ile tayin edilebilir derişim aralığıdır. Bu aralığın alt sınırı genelde gözlenebilme sınırı olarak kabul edilir. Aralığın üst sınırı ise analitik sinyalin veya kalibrasyon grafiği eğiminin, doğrusallıktan sapmaya başladığı derişimdir. Çoğu zaman doğrusallıktan %5 sapma, üst sınır belirlenirken esas alınır. Absorpsiyon spektrofotometrisi için doğrusallık üst sınır derişimi, alt sınırının 10-1000 katıdır (Skoog vd., 2007).

2.4.3.7. Güven sınırı

Güven aralığı belirli bir olasılık seviyesinde, gerçek ortalamanın deneysel ortalama civarında olduğu aralıktır. Güven aralığının sınır değerleri ise güven sınırlarıdır. Güven seviyesi, gerçek ortalamanın belli bir aralıkta yer alması olasılığıdır. Çoğu zaman yüzde cinsinden verilir (Skoog vd., 2007).

2.4.4. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel tayin

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Nicel analiz Lambert-Beer yasasını dayanır ve ışığın absorplanan miktarından analitin derişimi hesaplanabilir. Analit matrisindeki etkileşimler ve atomlaştırma hücresindeki homojensizlikler gibi nedenlerden dolayı doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılır. Bu yüzden, doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden konsantrasyon ölçümleri direk olarak absorpsiyon miktarındaki düşüşten yapılmaz. Bu olumsuzlukları gidermek için kalibrasyon eğrisi ve standart ekleme yöntemi olarak bilinen yöntemler kullanılır.

2.4.4.1. Standart ekleme yöntemi

Standart ekleme yöntemi, özellikle fiziksel girişimleri ortadan kaldırmak için kullanılan, standart çözeltiler ve numune bileşimini benzetmek için uygulanan bir yöntemdir. Bu teknikte, analit çözeltisinin belirli hacimlerde alınarak, üzerlerine standart çözeltiden artan miktarlarda ilave edilir ve çözücü ile hacim belirli değerlere tamamlanır. Ardından her bir çözeltinin absorbansı ölçülür ve ilave edilen standart çözeltinin son seyreltilen çözeltideki derişimleri x eksenine, ölçülen absorbans değerleri ise y eksenine gelecek şekilde grafiğe geçirilir. Ölçüm noktalarının birleştirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisi x ekseninin 0 noktasına doğru uzatılır ve y eksenini kestiği noktadaki değer hedef elementin çözelti içerisindeki derişimi olarak bulunur (Diltemiz, 2011).

2.4.4.2. Kalibrasyon yöntemi

Bu yöntem AAS de kullanılan en yaygın yöntemdir. Analit içinde ölçümü yapılacak elementin yaklaşık derişimini kapsayacak şekilde en az üç farklı derişimde hazırlanmış derişimleri kesin olarak bilinen birkaç standart çözeltinin absorbansları ölçülür. Derişimi bilinen standart çözeltilerin absorbans değerleri (y eksen), derişime (x eksen) karşı grafiğe geçirilerek absorpsiyon eğrisi elde edilir. Elde edilen bu grafiğe kalibrasyon grafiği denir. Nicel analiz, kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölgede yani çalışma aralığı içerisinde yapılır. Kalibrasyon grafiği çizildikten sonra, aynı şartlarda içindeki analit derişimi bilinmeyen örnek

çözeltilisinin absorpsiyon ölçülür. Daha sonra, kalibrasyon grafiğinden örnek çözeltisinde bulunan analit miktarı belirlenir.

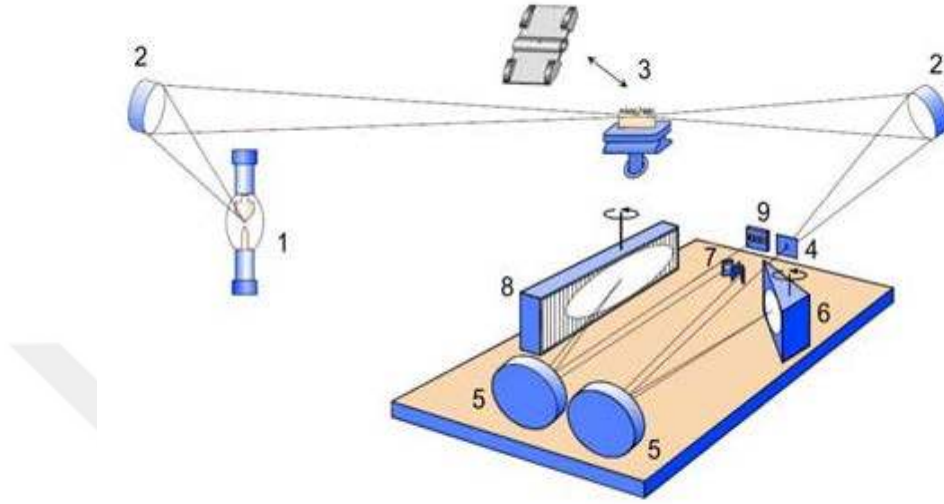
2.5. Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Kaynak Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HR-CS-AAS)

Yüksek çözünürlüklü sürekli kaynak atomik absorpsiyon spektrometresi çalışmaları 1980'lerde Lockyer, Bunsen ve Kirchhoff'un yaptığı deneylerle başlamıştır. O zamanlarda tek güvenilir ışın kaynağı olarak sürekli bir ışın kaynağı kullanılmıştır (Welz, vd., 2007; Welz, vd., 2014). Bu yüzden 20. yüzyılın ilk yarısına kadar spektrokimyasal analizler için atomik absorpsiyon yerine optik emisyon tercih edilmesinin ana nedenlerinden biri sürekli ışık kaynaklarının kullanımı olmuştur (Welz, vd., 2007).

Yirmi beş yıl önce tek eleman tekniği olarak bilinen düşük çözünürlüklü çizgi kaynak atomik absorpsiyon spektrometresi (LR-LS AAS), tam olgunluğunda ve elemente özgü hat radyasyon kaynağı ile yüksek hassasiyet ve seçicilik sağlanması rağmen, analiz hızı düşük ve yetenekleri sınırlıydı. İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), hat seçimi, arka plan düzeltmesi ve daha yüksek analiz hızı ile ilgili olarak AAS yöneliliğini geliştirmek için bir gereklilik olması nedeniyle charged-coupled device (CCD) teknolojisi hızlı bir multielementel teknik olarak sorunlarla karşılaştı. Böylece, 1990'ların ortalarında Analitik Bilimler Enstitüsü'nde (Berlin, Almanya) Becker-Ross liderliğini yaptığı bir araştırma grubu tarafından, ilk HR-CS-AAS tasarlanmış ve yapılmıştır. tüm bileşenleri yeni bir yaklaşım için optimize edilmiştir (Frentiu, vd., 2013).

HR-CS-AAS mevcut olan diğer atomik spektroskopik tekniklerle karşılaştırıldığında önemli üstünlüklere sahiptir. Sürekli ışık kaynağı olan bu lamba, bütün elementler ve 190-900 nm aralığındaki tüm dalga boyları için kullanılır. Yüksek emisyon şiddetine sahiptir. Bu lambalarda, emisyon şiddeti geleneksel ksenon kısa-ark lambalara göre 10 kat daha fazla, oyuk katot lambalara göre ise 100 kat daha fazladır. Işık yoğunluğu; AAS'de hassasiyeti etkilememesine rağmen, sinyal/gürültü oranını etkiler. Sonuç olarak; LOD (gözlenebilme sınırı) HR-CS-AAS'de 5 kat daha iyidir. Kullanılan atomlaştırıcı, klasik AAS'lerde bulunan atomlaştırıcıya benzer. Monokromatörde aktif bir dalga boyu dengeleyicisi olarak neon lamba kullanılır. Monokromatöre daha fazla ışın enerjisi girdiği için ölçümlerin sinyal/gürültü oranı uygun hale gelir. Çift monokromatörün çözünürlüğü 140 000 aralığındadır. Bu değer; 200 nm'de 1,6 pm'nin spektral bant geçişine karşılık gelir. Yeni özelliklerin hepsini sunabilen 512 pikseli lineer bir CCD array dedektöre sahiptir. HR-CS AAS'de okunan değer, klasik AAS'de okunan değerden 100 kat daha iyidir (Analytik Jena AG; Saygılı, 2014). Şekil 2.6'da Yüksek

özünürlüklü sürekli ışın kaynağı atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynağı atomik absorpsiyon spektrometresi (HR-CS AAS) bileşenleri(Welz. vd., 2014).

Kısaca bileşenleri tanımlarsak; 1-ksenon kısa ark lambası, 2- eliptik aynalar, 3- atomlaştırıcı, 4-giriş yarığı, 5- parabolik aynalar, 6- prizma, 7-katlanır aynalar ve orta yarık, 8- echelle ızgara, 9- CCD dedektör.

HR-CS-AAS özellikleri:

- Tüm elementler için tek bir ışık kaynağı,
- Benzersiz eşzamanlı zemin düzeltme,
- Sıralı ve aynı anda çoklu element analizleri,
- Yüksek numune hacmi,
- Hızlı ölçüm,
- Kullanımı kolay ve sağlam,
- Yeni bilgi içeriği,
- Etkileyici analitik performans,
- Girişimin optimum hat ayırma yoluyla en aza indirilmesi,
- Geleneksel AAS'lerin çözünürlük sınırlarından kaynaklanan hataların önlenmesi.

Kullanılan Ksenon kısa ark lambasının özellikleri:

- Sürekli ışık kaynağı
- Tam dalga boyu aralığında boyunca optimum yoğunluk
- Yüksek esneklik
- Moleküler absorpsiyon bantları değerlendirilmesi ile ek unsurların analizi (www.analytik-jena.de)

2.6. Bakır

2.6.1. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bakır, insanların eski çağlardan bu yana çeşitli amaçlarla kullandığı ve günümüzde de sanayinin temel ham maddeleri arasında yer alan önemli ve aynı zamanda toksik metallerden biridir. Bakır sanayileşmiş ülkelerde çevreye yayılan en yaygın unsurlardan biridir. Tüm organizmalar, karada ve denizde mevcuttur. Çeşitli ekosistemlerde önemli bir rol oynar, canlıların yaşamı için vazgeçilmez bir mikroelementtir. Bakır simgesi Cu, periyodik tabloda IB grubunda bulunan bir geçiş elementidir. Latince adı *cuprum* olup, bu adı Roma döneminde büyük bir bölümü Kıbrıs adasından çıkarıldığı için, Kıbrıs'ın Latince adı olan *Cypria*'dan almıştır. Parlak, dövülebilir, korozyona ve çekmeye karşı dayanıklı, ısı ve elektriği iyi ileten kırmızımsı renkte bir metaldir. Altın metali dışında kendine has rengi olan tek metaldir. Cu(I) and Cu(II) sulu çözeltide yaygın iki oksidasyon basamağına sahiptir. Genellikle Cu(II) baskındır ve bu oksidasyon basamağında kararlı bir yapıda olmasına rağmen Cu(I)'in baskın olduğu durumlar da vardır, ancak bu durumlarda yapı kararlı değildir. Birçok izotopu bulunan bakırın iki izotopu ^{63}Cu ve ^{65}Cu radyoaktif değildir. Elektron dizilişi genellikle alkali metallere benzer fakat davranışları alkali metallerinkinden çok daha farklıdır. Bunun nedeni alkali metallerin dış elektronlarının çekirdek tarafından çekilmesi bakırdan daha güçlüdür. Bakır elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Sembolü	Cu
Atom numarası ve kütlesi	29 ve 63,546 g/mol
Kristal şekli	Kübik
Birinci iyonlaşma potansiyeli	7,6 eV
Elektronegatifliği	1,9 eV
Yoğunluğu (20 °C’de)	8,93 g/cm ³
Özgül ısı	0,0919 cal/g°C
Yükseltgenme basamağı	1+ , 2+ ve nadiren 3+
İzotopları	58-68 arası
Doğal bakır	⁶³ Cu: %69,1, ⁶⁵ Cu: %30,9
Erime sıcaklığı	1083,4 °C
Kaynama sıcaklığı	~ 2595 °C
Isı iletkenliği	0,934 W/mK
Sertliği	3,0 Mohs ölçeği

2.6.2. Bakırın biyolojik önemi

Bakır, karbonhidrat ve lipid metabolizmasında, hemoglobinin sentezinde, RNA ve DNA transkripsiyon sürecinin düzenlenmesi, azot bileşikleri metabolizması gibi pek çok biyolojik süreç de önemli bir unsurdur. Bakır iyonunun, hayvan organizmalarında seruloplazmin, sitokrom oksidaz, tirozinaz, hemosiyanin gibi yaklaşık 30 enzimin yapısında olduğu bilinir. Ayrıca bitkiler içinde gerekli, fotosentezde önemli bir rol oynayan biyojenik bir ajandır (Kendüzler ve Türker, 2003; Cui, O ve ark., 2013; Tobiasz, Walas ve ark., 2012). Genel olarak, 1,5-2 mg günlük bakır alımı zorunludur. İnsan vücudu günlük bakır ihtiyacını hayvansal ve bitkisel yiyeceklerden karşılamaktadır. En zengin kaynakları, hayvansal yiyeceklerdir, bunlar arasında başta et, kabuklu deniz ürünleri, balık gelir. Bitkisel kaynaklar ise şeftali, kuru yemişler, kuru baklagiller ve tahıllardır.

2.6.3. Bakırın kullanım alanları

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılabilmesinin nedeni, çok değişik özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın önemli özellikleri arasında yüksek

elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya karşı direnci, dövülebilme özelliği ve paslanmaz oluşu sayılabilir. Bakırın en önemli kullanım alanı, elektrik-elektronik sanayisidir. Elektrik iletkenliğinin çok yüksek olması nedeniyle tel ve kablo yapımında, dövülebilir özelliği sayesinde madeni para yapımında, kuyumculukta, bronz heykeltçiliğinde kullanılabilir. Ayrıca metal sanayisi, gıda sanayisi, ilaç endüstrisi, kozmetik, tarım, gübreler, ahşap koruyucular, mantar ilaçları, sulama sistemleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

2.6.4. Bakırın toksisitesi

Endüstriyel ve evsel atıklar, rafineriler, maden yıkama atıkları ve zehirli boyalar için temel bileşik olarak bakır kullanımından dolayı su ve bitkilerde bakır derişimi artmaktadır (Kendüzler ve Türker, 2003). Toprağın ayrıştırılması ve madencilik faaliyetleri gibi doğal kaynaklar haricinde gübreler, ahşap koruyucular, mantar ilaçları, bakırdan yapılmış su verme sisteminin korozyonu gibi antropojenik sebeplerden dolayı da çevreye salınır. Ayrıca bilinçsizce kullanılan tarım ilaçları, inorganik ve organik atıklarda çevresel ve canlı organizmalardaki bakır düzeyini artırmaktadır (Tobiasz, vd., 2012).

Bakır; vücudun normal olarak büyümesi ve gelişmesi için gerekli bir element olmasına rağmen yüksek derişimlerde toksik özellik gösterir ve hücrelerde tahribata sebep olur. Yüksek bakır derişimlerine uzun süre maruz kalan insanlarda kusma, bulantı, ishal (Durukan vd., 2011), kan, böbreklerde hasara (Kendüzler ve Türker, 2003), mide ya da karaciğer hastalıklarına (Tobiasz, vd., 2012) ve hatta ölüme bile neden olabilir. Ayrıca insan metabolizmasında Menkes ve Wilson hastalığına sebep olabilir (Ashkenani ve Taher, 2012). Yüksek düzeylerde, bitkide, hücre membranına bağlanabilir ve hücre duvarındaki taşınım sürecini engelleyebilir. (Durukan vd., 2011). Bakır özellikle küçük canlılar için yüksek derecede zehirlidir. Sert sularda zehir etkisi daha azdır.

2.7. Kobalt

2.7.1. Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kobalt (CAS No. 7440-48-4), Antik çağlarda farkında olunmadan boya maddesi olarak kullanılmasına rağmen keşfi daha geç gerçekleşmiş bir metal olup, George Brandt tarafından 1735 yılında yeni bir metal olarak keşfedilmiştir. Adını Almanca kötü ruh veya şeytan anlamına gelen “Kobold” kelimesinden almıştır. Sert, parlak gümüş rengine kırılğan bir yapıya sahiptir. Co sembolü ile gösterilir. Kobaltın elektriksel konfigürasyonu $[Ar]3d^74s^2$ olup, 4.periyod, 9d grubunda yer alan metalik geçiş elementidir. Atom numarası 27, atom ağırlığı 58,93 g/mol ve

yoğunluğu $8,90 \text{ g/cm}^3$ 'tür. 26 tane bilinen radyoaktif izotopa sahiptir (Cobalt Development Institute, (en.wikipedia.org)). Kobalt, çevreyi etkileyen yaygın toksik metallere biridir.

Kobalt özellikle nadir metal değildir ve bolluk oranına göre 33. sırada yer alır. Aslında yer kabuğuna geniş ölçüde dağılmıştır ama şu anda 17 ülke potansiyel işlenebilir kalitede üretim yapabilmektedir. Kobalt sadece Fas ve Kanada Arsenit cevherlerinden ekstre edilir. Dünya üretiminin yaklaşık % 55 nikel cevherlerinin elde edilir. Kobalt, seyreltik hidroklorik asit ve sülfürik asitte yavaş, seyreltik nitrik asitte ise daha çabuk çözünür. Demir ve nikelde olduğu gibi derişik nitrik asitte tepkime vermez (Cobalt Development Institute). Suda çözünürlükleri oldukça düşüktür.

Kobalt metali doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat, silikat ve mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Kobalt yaklaşık olarak 70 mineralin ana bileşeni, 100'den fazla mineralin de eser bileşenidir ve bunlar özellikle demir, nikel ve manganez içermektedirler. Kobaltın doğada bilinen mineralleri Smaltin (CoAs_2), kobaltin (CoAsS), linnatin (Co_3S_4) dir. Kobalt elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Sembolü	Co
Atom numarası ve kütlesi	27 ve 58,93 g/mol
Kristal şekli ve Görünüşü	Hegzagonal, metalik gri tonda metalik
Elektronegatifliği	1,88 Pauling ölçeği
Yoğunluğu(20°C 'de)	$8,90 \text{ g/cm}^3$
Sıvı haldeki yoğunluğu	$8,01 \text{ g/cm}^3$
Özgöl Isısı	$0,11 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$
Yükseltgenme basamağı	0,2+, 3+
İzotopları	^{57}Co , ^{59}Co , ^{60}Co 'da dahil 26 tane
Erime sıcaklığı	1493°C (2719°F)
Kaynama sıcaklığı	3100°C (5612°F)
Buharlaşma ısısı	377 kJ/mol
Isı kapasitesi	$24,81 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
Molar hacmi	$6,67 \text{ mL/mol}$
Sertliği	5,0 Mohs ölçeği

2.7.2. Kobaltın biyolojik önemi

Kobalt; taş, toprak, su, bitkiler ve hayvanlarda doğal olarak bulunan bir elementtir. Bitki ve hayvan gelişimi için gerekli olan önemli bir mikrobeyicidir (Wang, vd., 2012 a). Günlük besin ihtiyacımızın küçük bir kısmını karşılayan kobalt, kırmızı kan hücrelerini üretiminin ve sinir düzenlenmesinde kullanılan B₁₂ vitaminin bileşenidir. Memeliler için gerekli olan B₁₂ vitaminleri de bu kobalaminlerden oluşmaktadır. Kobaltın vücuttaki normal miktarı 80-300 µg'dır ve böbrekte, karaciğerde, dalakta, kırmızı kan hücrelerinde, pankreasta depolanabilmektedir. Et, yumurta, süt, balık, karaciğer, midye, deniz yosunları ve daha düşük miktarda da olsa salatalık, pancar, bakla tohumu, lahana, ıspanak, incir gibi yiyecekler kobalt içermektedir. Diğer taraftan sigara dumanında da kobalt bulunmaktadır ((www.inchem.org); (www.healthy.net); Underwood, 1977; Belitz, 1987).

B₁₂ vitaminin yorgunluk, sindirim kolaylığı ve kas problemlerinin giderilmesine faydası vardır ve anemiye engeller. Yetişkinler için günlük alınması gereken B₁₂ vitamini 2,4 µg dır. Bu da 0,1 µg kobalt içerir. Yetersiz kobalt alınımında pernisiyöz (zararlı) anemi, kilo kaybı (ATSDR, 2001; Souza ve Tarley, 2009; Diniz, vd., 2014) ve sinirlerde bozukluk gibi pek çok problemler ortaya çıkabilir ancak yeterli B₁₂ vitamini alındığı zaman bu etkiler ortadan kaldırılabılır (www.healthy.net).

2.7.3 Kobaltın kullanım alanları

Metalik kobalt, kobalt bileşikler ve kobalt alaşımları, endüstriyel, bilimsel, stratejik ve teknolojik açıdan önemli kullanım alanlarına sahiptirler. Genel olarak kobalt, aşırı korozyon şartlarında ve yüksek sıcaklıklarda aşınma, oksidasyon ve korozyona karşı mükemmel bir direnç ve magnetik özellikler gösterir. Kobalt mavisi su veya yağa ilave edilerek kozmetikte kullanılabilir. Ayrıca bizmut ve kobalt içeren solüsyonların gizli mürekkep olarak kullanılabilir. İçeriğindeki kobalttan ötürü, ısıtıldığında yeşil renk alan bu mürekkeplerin kullanılmasıyla görünmeyen yazılar elde edilebilir (Pourjavid, vd., 2015; Diniz, vd., 2014; Cobalt Development Institute; ATSDR, 2004). Kısaca kobaltın yaygın olarak kullanıldığı yerler Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Kobaltın yaygın olarak kullanıldığı yerler (Cobalt Development Institute).

Metallurjik	Süperalaşımlar Aşınmaya dayanıklı kaplamalar Yüksek hız çelikler Protezler Düşük genleşme alaşımlar Çelikler Korozyona dayanıklı alaşımlar Bahar alaşımları
Manyetik alaşımlar	Alcino alaşımı Yarış topraklar Yumuşak manyetik malzemeler
Kimyasallar	Piller Katalizörler Yapıştırıcılar Kobalt sabunları Özel kimyasallar: kurutucular, pigmentler, renkler Elektrokaplama Tarım ve tıp Elektro-manyetik kayıt
Elektronik	Eşleştirilmiş genleşme alaşımları Kayıt malzemeleri Piller
Seramik ve Emayeler	Cam malzemeleri renklendirme işleminde Emayeler Çömlekçilik ve Çini

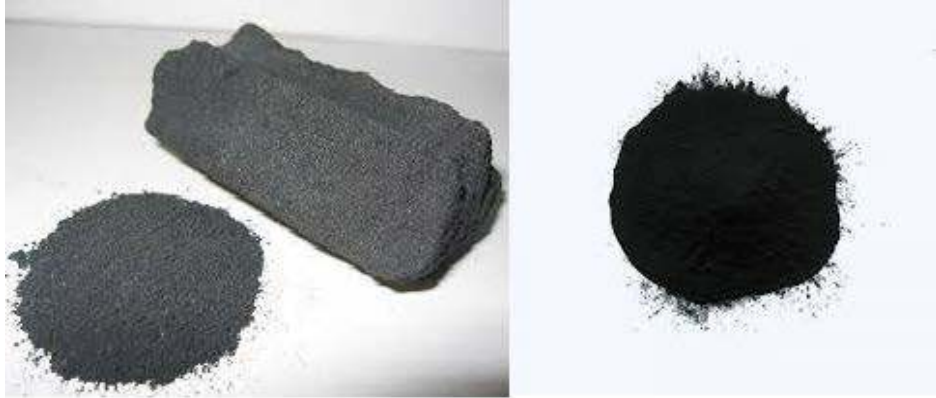
2.7.4. Kobaltın toksisitesi

Kobalt genellikle kaynak alanlarında 10 ng/m^3 daha az veya kaynak olmayan bölgelerde yaklaşık 1 ng/m^3 ya da bunun altında bir değere sahiptir. Yüzey suyu ve yeraltı sularında kobalt derişimi düşüktür. Madencilik ve tarımın yoğun olduğu bölgelerde litrede birkaç yüz miligrama kadar kobalt bulunabilir. Deniz suyundaki kobalt derişiminin $1 \text{ } \mu\text{g/L}$ daha az, içme sularında ise genellikle $1\text{-}2 \text{ } \mu\text{g/L}$ daha az olduğu bildirilmiştir. Bazı antropojenik kaynaklarda, toprakta kobalt derişiminin kilogram başına birkaç yüz miligram olabileceği bildirilmiştir. İnsanların kobalttan etkilendiği en büyük kaynak, gıda kaynağıdır. İnorganik kobalt çoğunun günde $5\text{-}40 \text{ } \mu\text{g}$ kadarının gıdalardan alındığı tahmin ediliyor. Kobalt havadan solumun yoluyla, içme sularıyla, Çeşitli endüstrilerde mesleki çalışma koşulları, sigara dumanı, kömür, ham petrol, fuel-oil, ve benzin gibi kaynaklardan vücudumuzdaki kobalt seviyesini yükseltebilir (WHO, 2006).

Kobalt her ne kadar önemli bir element olsa da yüksek derişimler de alındığı zaman hem insanlar hem de hayvanlar için toksik etkiye sahiptir. Fazla miktarda alınması; mide bulantısına, kusmaya, trioid hastalıklarına soluk alıp verme mekanizmasında bozulmaya, kalp büyümesi ve genişlemesine, böbrek ve karaciğer rahatsızlıklarına ve astım krizlerine sebep olabileceği belirtilmiştir (Bethesda, 1993; Guo, vd., 2013). İnsan ve hayvanlarda damar genişlemesi, kızarıklık ve kardiyomiyopati gibi toksikolojik etkilere de neden olabilir (Chen ve Teo, 2001, Jamali, vd., 2013). Bu nedenle, çevresel örneklerde kobalt derişim seviyesinin izlenmesi için doğru ve etkili bir yöntemin belirlenmesi ve geliştirilmesi çok önemlidir.

2.8. Aktif Karbon

Elementel karbonun doğada birkaç allotropu vardır. Elmas ve grafit, karbonun en çok rastlanan allotroplarındandır. Karbonun belirgin, kendilerine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna amorf karbon denir. Aktif karbondaki bir çeşit amorf karbondur (Nasibulin, vd., 2007). Eriyiklerde renk ve koku yapan bileşikler tutması ve yakalaması için, ısı ve rutubet etkisine maruz bırakılan, çok ince toz halinde, siyah renkli organik bir maddedir. Herhangi bir şekilde yapısal formülü yoktur, kimyasal analiz ile karakterize edilemez, oldukça yüksek gözenek veya yüzey alanına sahip karbonlu malzeme şeklinde tanımlanabilmektedir. Şekil 2.7' de aktif karbonun görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.7. Aktif karbonun görüntüsü.

2.8.1. Aktif karbonun özellikleri

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rastgele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla ‘turbo ince tabakalı’ olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır (Orbak, 2009). Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir. Bu yüzden aktif karbon yapısı için uygun bir model çizilememiştir.

Aktif karbon, birçok adsorban arasından, geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, gözenekli yapısı, seçici adsorpsiyon ve yüksek saflıktaki standartları yüzünden çevre kirliliği kontrolü mevcut kullanımda en önemli adsorbandır (Li, vd., 2009). Bu benzersiz gözenek yapıları sahip olduğu adsorpsiyon kapasitesi sayesinde birçok farklı sıvı ve gaz fazı uygulamalarında önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca, endüstriyel atık sularının işlenmesinde yararlı olabilecek yöntemler, yenilikçi malzemeler ve uygun maliyetli olmasıyla artan bir ilgi söz konusudur (Tsai, vd., 2001).

Aktif karbonu diğer adsorbanlardan ayıran özellikler şunlardır (Orbak, 2009):

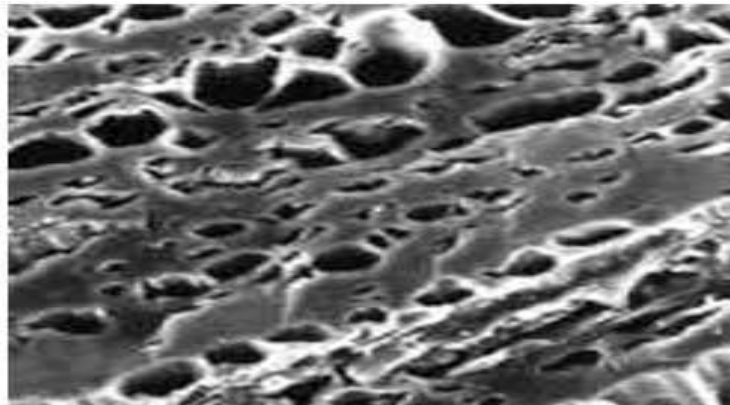
- Endüstriyel proseslerde ayırma ve saflaştırma öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duymaması,
- Geniş iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması,

- Adsorpsiyon temelini van der Waals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbanlara oranla düşük olması

Yüzey alanı, aktif karbonun en önemli fiziksel özelliğidir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısı da o kadar büyük olduğu düşünülür.

Gözenek büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde etkili olan diğer bir parametredir. Şekil 2.8’ de aktif karbonun gözenek yapısı verilmiştir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür. Gözenek büyüklüğünün belirlenmesiyle, karbonun özellikleri kolayca öğrenilebilir. Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir. Herhangi bir aktif karbon yapısında değişik ölçülerde gözenekler bulunur. IUPAC’a göre gözenekler şöyle sınıflandırılır:

- Mikro gözenekler (yarıçapı 1 nm’den küçük olanlar),
- Mezo gözenekler (yarıçapı 1-25 nm olanlar),
- Makro gözenekler (yarıçapı 25 nm’ den büyük olanlar).



Şekil 2.8. Aktif karbonun gözenek yapısı.

2.8.2. Aktif karbonun formları

Aktif karbonlar, yüksek oranda mikro gözenek içeren maddelerdir. Çok fazla gözeneklilik, aktif karbona adsorplama kapasitesini arttıran geniş yüzey alanını oluşturur. Piyasadaki ticari aktif karbonlar farklı form ve boyutlarda bulunurlar. Bunlar;

Granüler Aktif Karbon (GAC): 0,2-5 mm aralığındaki boyutlardaki düzensiz şekillere sahiptir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır.

Toz Aktif Karbon (PAC): Baskın olarak 0,18 mm'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır.

Pellet Aktif Karbon (Pellet AC): Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8-5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçükgül, 2004).

2.8.3. Aktif karbonun üretimi

Aktif karbonun üretiminde tüm yöntemler arasında diğerlerine göre daha sık rastlanılan iki işlem vardır. İlk adım “karbonizasyon”dur. Bu adımda ham madde karbonlaşmış kalıntıya, grafit benzeri yumuşak polinükleer aromatik sistemlere piroliz edilir. Düzenli yığınlar halinde dağıtılmış grafit benzeri tabakalar, genellikle hidrojen ve hidrokarbon radikallerinden oluşan fonksiyonel gruplar olarak ifade edilirler. İkinci adım ise “aktivasyon”dur (Küçükgül, 2004). Uygulanan aktivasyon yöntemine bağlı olarak aktif karbonun hidrofilik, elektriksel ve katalitik özellikleri iyileştirilir. Bu aktivasyon yöntemleri fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılır.

Her iki yöntemde de başlangıç maddesinin bozunmasını içerir. Aktifleştirme sonucu, kullanılan malzeme, çok ince kristaller halinde ve çeşitli boyut ve şekildeki gözenekleri oluşmuş bir yapı haline gelir. Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyon ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede gerçekleşiyor ve daha yüksek verimle karbon ürünü elde edilebiliyor olduğu görülür. Ayrıca, daha yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların üretilabiliyor olmasıdır (Karacan ve Karacan, 2014; Uğurlu, vd., 2008).

2.8.4. Aktif karbonun üretiminde kullanılan malzemeler

Ticari aktif karbonlar yapısında karbon olan çeşitli hammaddelerden hazırlanır. Aktif karbonun yetenekler özellikleri, başlangıç malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kullanılan aktivasyon yöntemlerine bağlıdır. Halen, ticari aktif karbonlar için linyit, turba, odun ve Hindistan cevizi kabuğu ana malzemelerdir (Yang ve Lua, 2006). Ayrıca, kömür, mangal kömürü, kemik, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri, fındık kabuğu ve yağ ürünleri kullanılarak da elde edilebilirler.

Bununla birlikte, aktif karbon kullanımı pahalı olabilir. Tarımsal atık gibi ucuz malzemelerden düşük maliyetli adsorbanların üretimi yapılabilir. Bu yüzden son zamanlarda

hammadde olarak tarımsal ürünler daha çok ilgi görmektedir (İmamoğlu ve Tekir, 2008; Ekpete ve Horsfall, 2011). Tarımsal atıklardan aktif karbon üretiminin iki avantajı vardır. Birincisi, atık malzeme yararlı adsorbanlara dönüştürülür. Tarımsal yan ürünler atılması önemli bir masraflı atık bertaraf sorunu haline gelmiştir bu problem ortadan kalkar. İkincisi, bu aktif karbon atık sular, organik kimyasallar ve metallerin uzaklaştırılması için kullanılır. Pirinç kabuğu, kauçuk ahşap talaş, pirinç samanı, fındık kabuğu, kayısı taşı, lif özü, pamuk tohumu kabuğu, mısır koçanı, zeytinyağı fabrikası atıkları, zeytin taşlar, ceviz kabuğu ve palmye çekirdeği kabuğu gibi tarımsal atıklar aktif karbon üretimi için kullanılmıştır (İmamoğlu ve Tekir, 2008).

2.8.5. Aktif karbonun kullanım alanları

Aktif karbon en yaygın olarak kullanılan adsorbanlar biridir. Endüstriyel amaçla baca gazı ve uçucu çözücüler vb. durumlarda arıtma işleminde kullanılır. Atık suların arıtılmasında, saflaştırma, renk açma ve toksik organikler ve ağır metal iyonlarının giderilmesinde kullanılır (Kim, vd., 2001).

Aktif karbonun başlıca kullanım alanları:

Şeker ve gıda endüstrisinde, atık su arıtımı, istenmeyen tat, koku, renk giderimi, çözeltilerin ve gazların saflaştırılması, adsorpsiyon proseslerinde adsorban olarak kullanılır. Tarım atıkları gibi düşük maliyetli malzemelerden bile elde edilebildiği için kullanımı çok yaygındır. Tıp: ilacın ve ara ürünlerin saf ve renkten bağımsız elde edilmesini sağlar. Katalizör ve katalizör destek maddesi olarak, uçucu çözücülerin geri kazanılmasında, solunum aygıtları, gaz maskeleri ve filtrelerde kullanılır. Altın ve gümüş eldesinde, altın veya gümüş cevherden siyanür yöntemiyle çıkarıldıktan sonra siyanür çözeltilerinden altın ve gümüşün geri alınması amacıyla kullanılır. Sonuç olarak aktif karbon gıda, kimya, sağlık sektörü, nükleer, metal sanayi, savunma sanayisi, silah sanayisi, elektronik sistemler daha birçok endüstride kullanım alanı bulmuştur. Çevre kirliliği son zamanlarda ciddi bir problem haline geldiğinden aktif karbona olan ihtiyaç artmaktadır.

2.9. Karbon Nanotüp

Nanoteknoloji kavramı ilk kez 1960'larda ünlü fizikçi P. Richard Feynman kullanılmıştır. Nanoteknoloji kısaca, atom ve moleküllerin bir araya getirilmesi ile nanometre boyutundaki yapıların oluşturulması olarak tanımlanabilir. Nanometre boyutundaki malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması ve gerekli analizlerin yapılması, daha dayanıklı, daha hafif, daha hızlı yapıların üretilmesi ve bunları yaparken daha az malzeme ve enerji kullanımı sağlar.

Nanoteknoloji sayesinde elde edilen malzemelere nanomalzemeler denir. Bu nanomalzemeler yaklaşık olarak 1-100 nm boyutuna sahip malzemelerdir. Nano kelimesi, yunanca ‘cüce’ anlamındaki ‘nanos’ tan gelmektedir. Nano, kelime anlamı olarak herhangi bir fiziki büyüklüğün bir milyarda biri anlamında kullanılmaktadır. 1 nm 10^{-9} metreye karşılık gelmektedir. Bu boyut, yaklaşık olarak 5-6 atomun yan yana dizilmesiyle elde edilecek bir boyutla aynıdır. Nanomalzemeler ise yaklaşık 10-1000 kadar atomu içeren atom topaklarından oluşmaktadır.

1996 yılında, Harry Kroto, Robert Curl ve Richard Smalley tamamen karbon atomlarından oluşan küresel bir molekül (Kroto, vd., 1985) keşfettikleri için Nobel ödülüne layık görüldü. 1985 yılında keşfedilen bu nanometre ölçekli yapıya mimar Richard Buckminster Fuller tarafından tasarlanmış son derece simetrik mimari jeodezik kubbeye benzerliğinden dolayı “fulleren” ismi verildi. 1980’lerde ve 1990’ların başında fulleren teorisinin, sentez ve karakterizasyonu üzerine kapsamlı bir araştırma yapıldı (Guldi ve Martin, 2010). Fulleren’in ardından yapılan çalışmalar sonucunda 1991 yılında Japon NEC firması araştırmacılarından biri Sumio Iijima tüp şeklinde yapılar olan karbon nanotüpleri keşfetmiştir. Ve elde edilen çok duvarlı karbon nanotüpleri TEM ile görüntülemiştir (Iijima, 1991). 1993 iki yılında Japonya’dan Sumio Iijima ve Toshinari Ichihashi (Iijima ve Ichihashi, 1993), ABD’den D.S. Bethune ve arkadaşları (Bethune, vd., 1993) birbirlerinden bağımsız olarak tek duvarlı karbon nanotüpleri elde etmişlerdir. Sentezi, geçiş metali katalizörleri ile ark deşarj yöntemleri kullanılarak yapmışlardır (Charlier, vd., 2007). Yaptıkları makaleler Nature dergisinde ard arda yayınlanmıştır. Bu önemli gelişmeler sayesinde nanoteknolojinin en aktif dönemi başlamıştır.

Karbon nanotüpler, nanoteknolojinin uygulama aşamasında önemli bir yol kat etmiş alt dallarından biridir. Kendilerine özgü yapıları ve üstün özelliklerinden dolayı nanotüpler, bilim adamları ve araştırmacıların oldukça ilgi duyduğu nano yapılarıdır (Küçükyıldırım ve Akdoğan, 2012).

2.9.1. Karbon nanotüplerin özellikleri

Karbon atomunun çok farklı çeşitlerde değerlik bağı oluşturabilmesi sayesinde karbon malzemeler farklı formlarda bulunabilir. Karbon nanotüpler de karbonun farklı formlarından (grafit, elmas, karbon fiber, fullerenler, karbon nanotüp, amorf karbon vb.) biridir. Nano yapıdadırlar, çapları oldukça küçüktür; bir, çift ya da çok duvarlı olabilirler. Kendine has fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektriksel özellikleri vardır. Karbon nanotüpler suda çözünemezler. Yüzey alanı yüksektir ve yüksek sıcaklıklarda kararlıdır. Gerilme dirençleri çok yüksektir. KNT’ler yüksek yüzey alanı, mekanik kuvvet, termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir.

Koltuk yapısındaki tek duvarlı nanotüpler metalik özellik gösterir. Ancak, kiral ve zikzak yapısındaki tek duvarlı nanotüpler ise yarı iletkenidir.

ÇDKNT ve TDKNT benzer özelliklere sahiptir. Bu nanotüplerin yüzey alanlarının 150-1500 m²/g olduğu rapor edilmiştir (Zhang, 2013). Bu yüzden iyi bir adsorpsiyon yeteneği vardır. KNT'ler sentezlenmiş en güçlü ve dayanıklı malzemelerdir (Bernholc, vd., 2002, Terrones 2003). Karbon nanotüplerin yapısı içerisinde, karbon atomları sp² bağına sahip olduğundan, çelik ve kevlerden daha yüksek bir gerilme kuvvetine sahiptir. Bu bağ elmasta bulundu sp³ bağından daha güçlüdür. Teorik olarak, TDKNT çelikten yüzlerce kez daha güçlü bir gerilme kuvvetine sahip olabilir. Karbon nanotüplerin atom bağların gücünün bir sonucu olarak, sadece yüksek sıcaklığa dayanıklı, aynı zamanda çok iyi bir ısı iletkeni olduğu gösterilmiştir (Eatemadi, 2014).

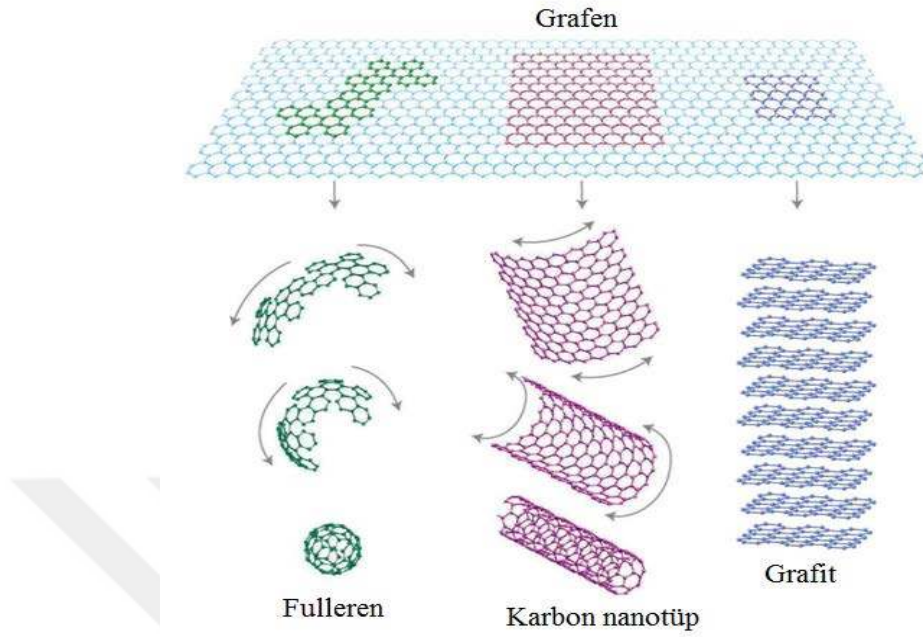
Karbon nanotüpler diğer şaşırtıcı özelliği elastik olmalarıdır. Nanotüpler yüksek kuvvet ve basınç altında bükülebilir, halka haline getirilebilir, tekrar eski haline dönerler, fakat nanotüpler bir esnekliğinde bir sınırı vardır. Nanotüp, fiziksel olarak kuvvetli bir şekilde bastırıldığında şekli geçici olarak deforme etmek mümkündür. Nanotüp yapısındaki kusurların bazıları nanotüp gücünü zayıflatabilir. Maksimum akım yoğunluğu 1013 A/m², gevşeme zamanı yaklaşık 10-11 s ve ortalama foton serbest yolu ise yaklaşık olarak 100 nm'dir (Eatemadi, 2014).

2.9.2. Karbon nanotüp çeşitleri

KNT'ler duvar sayılarına ve kristal yapılarına göre iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Duvar sayılarına göre, tek duvarlı karbon nanotüp ve çok duvarlı karbon nanotüpler olarak sınıflandırılır. Kristal yapılarına göre ise, koltuk, zig-zak ve kiral tek duvarlı karbon nanotüpler olarak sınıflandırılır (Arı, vd., 2012).

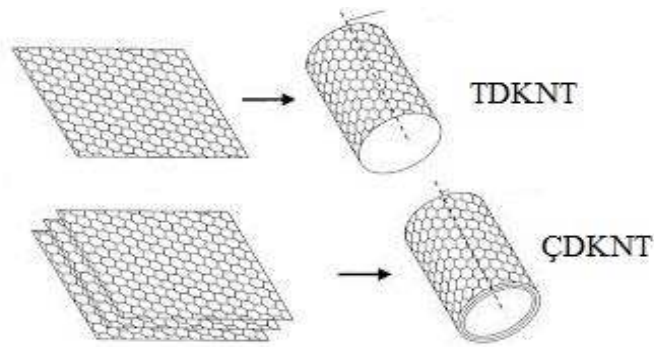
Duvar sayılarına göre karbon nanotüpler:

Grafen tabakanın sarılma yönüne ve tipine göre farklı bir karbon allotropu oluşabilir. Şekil 2.9'da grafenden oluşan karbon allotropları verilmiştir.



Şekil 2.9. Grafen tabakasından oluşan karbon allotropları.

Aşağıda Şekil 2.10’da gösterildiği gibi, grafen tabakasının tekli veya çoklu tabakalar halinde rulo şeklinde sarılmasıyla sırasıyla tek duvarlı ve çok duvarlı nanotüpler oluşturulmaktadır.

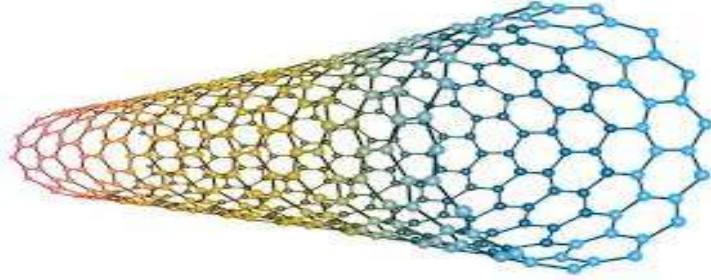


Şekil 2.10. TDKNT ve ÇDKNT'nin oluşum şeması.

Tek duvarlı karbon nanotüpler

İçi boş bir silindir halinde yuvarlanmış tek bir grafen tabakasından karbon nanotüp, tek duvarlı karbon nanotüp olarak adlandırılır. Bu tüpler 1 nm mertebesinde, oldukça küçük ve tek yapı bir çapa sahiptir (Charlier, vd., 2007). Şekil 2.11’de tek duvarlı karbon nanotüp yapısı gösterilmiştir. Sentezi için katalizör gerekir. Atmosferik koşullar ve büyümenin kontrol edilmesi

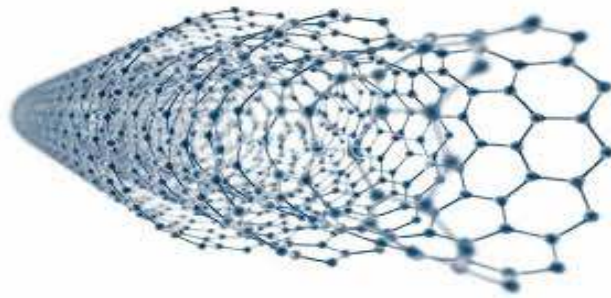
gerektiğinden Bulk sentezi yapmak zordur. Saflığı düşüktür. Fonksiyonlandırımlar sırasında kusur oluşma ihtimali vardır. Vücutta daha az birikir. Karakterizasyonu ve değerlendirmesi kolaydır. Daha esnektir ve kolayca bükülebilir (Iijima ve Ichihashi, 1993).



Şekil 2.11. Tek duvarlı karbon nanotüp yapısı.

Çok duvarlı karbon nanotüpler:

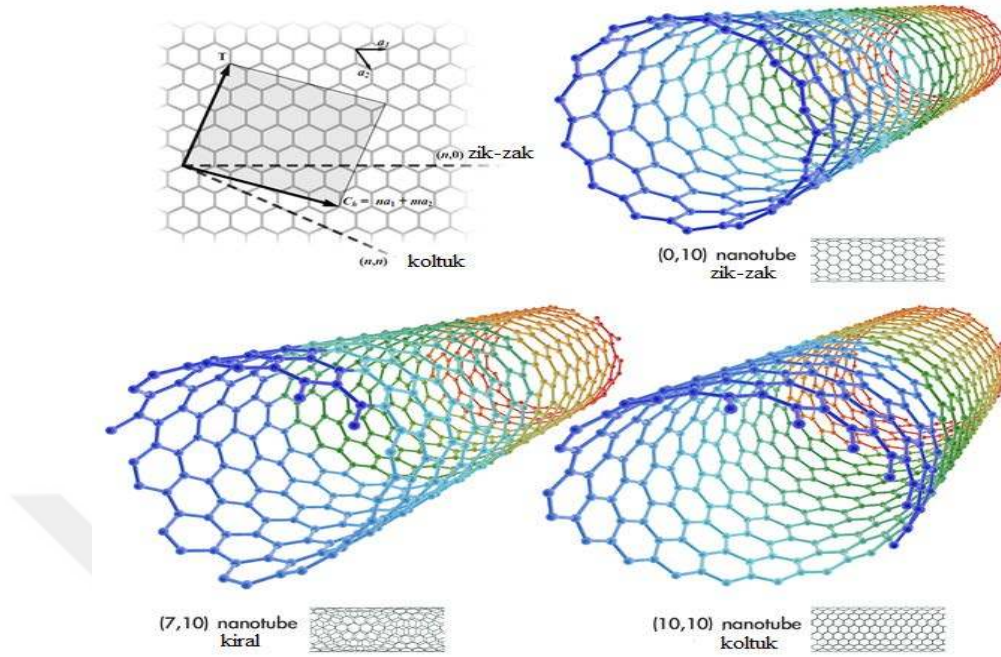
Grafenin birçok tabakasının bir araya gelmesiyle oluşur. Şekil 2.13’de çok duvarlı karbon nanotüp yapısı gösterilmiştir. Dış çapı en az 2 en çok 100 nm olabilir. Yüksek çözünürlükte transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM), konsantrik tüpler oluşturan bireysel tabakaları doğrudan görüntülenebilir (Kuchibhatla, vd.,2007). Sentezlenmesi için katalizör gerekir yoktur, katalizörsüz olarak üretilebilir. Kolaylıkla Bulk sentezi yapılabilir. Saflığı yüksektir. Kusur oluşma ihtimali azdır fakat elde edilmesi zordur. Vücutta daha fazla birikir. Çok karmaşık bir yapıya sahiptir. Kolayca bükülmez (Iijima ve Ichihashi, 1993).



Şekil 2.12. Çok duvarlı karbon nanotüpün yapısı.

Kristal yapılarına göre karbon nanotüpler:

Tek duvarlı karbon nanotüpler grafen tabakasının rulo yapılışına göre 3 tip karbon nanotüp vardır. Bunlar, “koltuk” (n,n), “zikzak” (n,0) ve “kiral” (n,m) karbon nanotüplerdir (Chen, vd., 2000). Şekil 2.12’de bu yapıların görüntüleri verilmiştir.



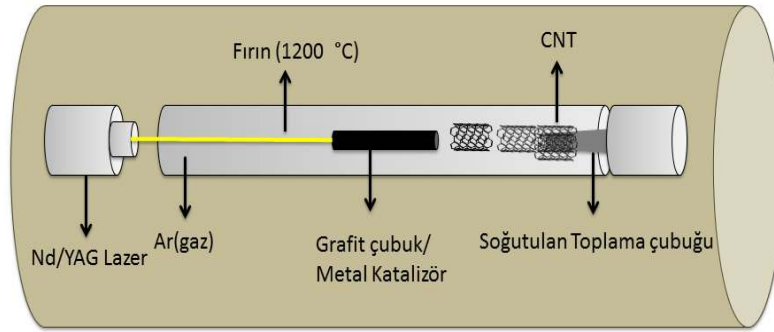
Şekil 2.13. Kristal yapılarına göre karbon nanotüpler.

TDKNT türlerinde koltuk ve zikzak isimleri; nanotüplerin kesit halkalarının görünüşünden dolayı verilmiştir (Che, vd., 2000, Charlie, vd., 2007). Koltuk ve zikzak nanotüplerin ayna görüntüleri asılları ile özdeş iken kiral TDKNT'ler sarmal bir simetri göstermekte ve ayna görüntüleri kendileri ile çakışmamaktadır (Kuchibhatla, vd., 2007).

2.9.3. Karbon nanotüplerin üretimi

Dünya çapında birçok araştırmacı KNT'lerin sentezinin gerçekleştirilmesi için geliştirilen birçok sentez yöntemi önermiştir. Birçok yöntem olmasına rağmen aktif üretim işleminde ve literatürde yoğun olarak kullanılan üç tane metot vardır. Bu yöntemler ark boşalım, lazer aşındırma ve kimyasal buhar birikimi (CVD) metotlarıdır.

Ark boşalım : Karbon nanotüp üretmek için en yaygın ve en kolay yöntemdir. Bu yöntemi kullanarak, bileşenlerin kompleks karışımı; katalitik metaller ve kurumdan ayrılmış KNT üretilir. Ark buharlaşmada KNT üretmek için, bir kabin içine yaklaşık 1 mm mesafe ile bir uçtan bir uca ayrılmış iki karbon çubuk (anot-katot) yerleştirilir. Anot-katot arasında ark oluşacak şekilde bırakılan mesafeyle uygulanan doğru akım sonucu nanotüp sentezlenmesi sağlanır. Ark boşaltma yönteminde saf grafit hedef ile yapılan bombardıman sonucu elde edilen nanotüpler çok duvarlı olurken, Co, Ni, Fe, Y gibi katalizör içeren hedeflerden elde edilen

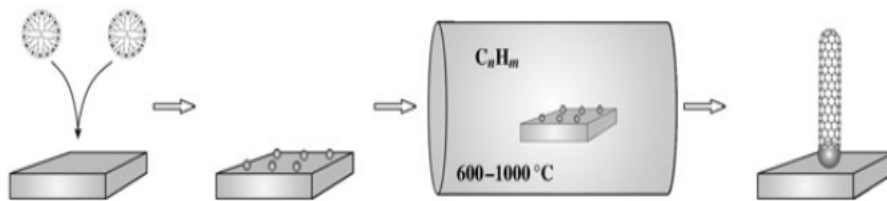


Şekil 2.15. Lazer aşındırma yönteminin şematik gösterimi (Okutan, 2012).

Kimyasal buhar birikimi (CVD): Kimyasal buhar biriktirme (CVD), prensip olarak, kimyasal buhar biriktirme taşıyıcılı bir geçiş metali katalizörlerinin yardımıyla bir hidrokarbon veya karbon monoksit besleme stokunun katalitik ayrışmasıdır. Şekil 2.16'da kimyasal buhar birikimi metoduyla KNT sentezi şematik olarak gösterilmiştir. İki aşamalı bir işlemde yürütülür:

1- Katalizör substrat üzerinde birikir ve kimyasal aşındırma veya termal tavlama yoluyla taşınır. Amonyak aşındırıcı, Ni, Fe ya da Co metal katalizörü olarak kullanılabilir.

2- Karbon kaynağı reaksiyon odasına yerleştirilir. Daha sonra, karbon molekülü bir enerji kaynağı ile atomik seviyelere dönüştürülür. Metan, karbon monoksit ya da asetilen karbon kaynağı olarak kullanılabilir. Nanotüp sentezi için kullanılan sıcaklık 650-900 °C aralığındadır. Tipik verim % 30'dur (Varshney, 2014).



Şekil 2.16. Kimyasal buhar birikimi metoduyla KNT sentezi şematik gösterimi (Balasubramanian, 2005).

Katalitik kimyasal buhar biriktirme, lazer boşalım yöntemi ile karşılaştırıldığında oldukça saf ve yüksek miktarda KNT üretimi için ekonomik olarak uygun bir işlem olarak kabul edilmektedir (Prasek, vd., 2011).

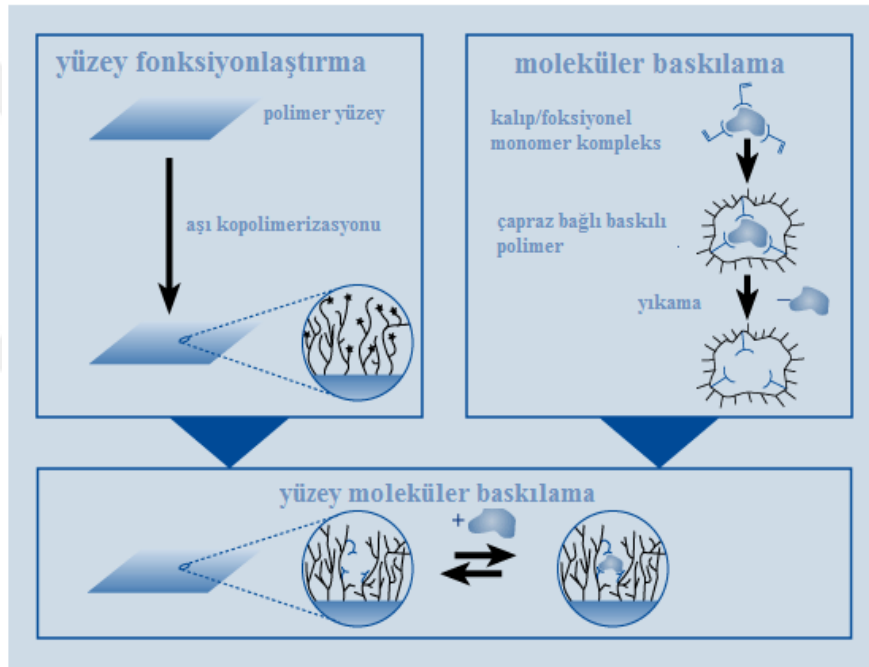
2.9.4. Karbon nanotüplerin kullanım alanları

Sensörler ve sondalar, ince ekranlar, elektrik alan salımlı aygıtlar, enerji depolama, elektrokimyasal aygıtlar, nanometre-boyutlu elektronik aygıtlar, mikroskop problemleri, kimyasal sensörler, üç boyutlu güneş hücreleri, nanotüple alaşımlandırılmış karbon fiberler, ayakkabı altlığı, elektrik kablosu ve hattı olarak kullanılır (Küçükçıldırım ve Akdoğan, 2012). Aynı zamanda alan etkili transistörlerde, nano cımbızlarda, atomik ve kimyasal problemlerde, hidrojen depolamada, geçici olmayan belleklerde, alan emisyonu ekranlarında, veri depolama aygıtlarında, kimyasal sensörlerde kullanılmaktadırlar. Karbon nanotüplerin yapıları, boyutları ve yüzey alanları sayesinde iyi bir katalizör olabilirler

KNT'ler ilaç verme sistemlerinde taşıyıcı olarak, fonksiyonel hale getirilen karbon nanotüpler hücrelere Amfoterisin B taşıyabilir, nanotüpler ile verilen bir anti-kanser ilacı olan Polifosfazen platin, nanotüplerin lipofilitesi kontrol edilebildiği için beyinde geçirgenlik, dağıtım ve tutma artırılmış olur. Eşsiz silindirik yapı ve özellikleri nedeniyle kanser ve genetik bozuklukların tedavi edilmesi için bir gen (gen terapisi) taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Nanotüpler yüzeylerine çeşitli antijenler bağlanabilir. Antijen kaynağı olarak ölü bakteri nanotüpler kullanılmasıyla bazen tehlikeler önlenir. Suni implant olarak aynı zamanda kanser teşhis ve tedavisinde, kemoterapi sürecinde virüslerin öldürülmesi gibi birçok biyomedikal uygulamada kullanılır. Karbon nanotüpleri ve nanohorns doğal antioksidandır. Bu nedenle, oksitlenmeye eğilimlidir ilaçların formülasyonlarını korumak için kullanılabilirler. Önemli deri bileşenlerinin oksidasyonunu önlemek için dermatolojik güneş koruyucu olarak ve yaşlanmayı geciktiren kozmetik malzemelerinin yapımında kullanılırlar. Teşhis aracı olarak kullanabilmek için, protein-kapsüllü veya protein/enzim dolu nanotüpler, belirli biyomoleküllerin sahip olduğu floresan özelliği nedeniyle, biyosensörler olarak hazırlanabilir. Hatta manyetik malzeme ile doldurulmuş nanokapsüller, radyoizotop enzimleri, biyolojik sistemler ve hücre çalışmalarında nanotüpler ile nanoboyutlu robot ve motor biyosensörü olarak kullanılabilirler. KNT'ler basınç, debi, termal, gaz, optik, kütle, konum, stres, gerginlik, kimyasal ve biyolojik sensörlerde algılama materyalleri olarak hareket ederler. Bu sensörlerde biyomedikal endüstrisinde, nükleer santral, nükleer reaktörler, kimyasal laboratuvar ve endüstrilerde, tıp alanında hastalık teşhis ve tedavisinde kullanılabilirler (Varshney, 2014).

3. YÜZEY BASKILAMA YÖNTEMİ

Baskılama tekniği; belirli bir moleküle ya da iyonla özgü, özel seçici bağlanma yerlerine sahip boşluklar oluşturmak için kullanılan bir tekniktir. Baskılama teknolojisi hedef molekül ya da iyon için, kalıp molekül ya da kalıp iyon kullanılarak oluşturulan, özel bağlanma yerleri bulunduran sentetik adsorbanlar hazırlamaya imkân verir. Hazırlanan baskılanmış adsorbanlar kalıp molekül veya iyonu anahtar-kilit tipi bir etkileşimle yeniden bağlama yeteneğine sahiptir. Hedef molekül olarak iyon kullanılabilir. Baskı kalıbı olarak iyon kullanıldığında yöntem iyon baskılama olarak adlandırılabilir (Vallano ve Remcho, 2000; Batra ve Shea, 2003; Aşçı, 2008; Yolcu, 2011). Şekil 3.1’de yüzey baskılama tekniği şematik olarak verilmiştir.



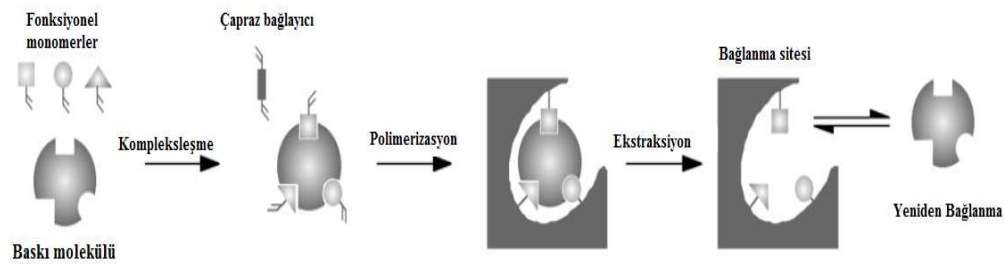
Şekil 3.1. Yüzey baskılama tekniği.

Yüzey baskılama yönteminde, yüzeye yüksek erişilebilirlik olduğu için bağlanma bölgeleri hemen hemen lokalizedir. Hedef molekülün bağlanma bölgeleri polimer tabakasının yüzeyine yakın bölgelerde bulunur. Bu yüzden, kütle transferi ve boşlukların hedef molekülden ayrılması daha kolay olur. Yüzey baskılanmış malzemeler, kalıpların giderilmesi ve yeniden birleştirilmesi için çok uygundur (Gao, vd., 2007b; Guo, vd., 2009). Birçok madde yüzey baskı malzemesi olarak kullanılabilir. Silika nanopartiküller, Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller, nanoteller, nanotüpler, aktif karbon, silika vb., malzemeler örnek verilebilir. Ayrıca, birçok molekül çeşidi, iyon, protein, amino asit gibi yapılarda boşluk oluşturmaya amacıyla kalıp olarak kullanılabilir.

Son yıllarda, yüzey baskılama tekniğinde silika jel, çok duvarlı karbon nanotüpler ve manyetik parçacıklar kullanılmış ve üzerine başarılı bir şekilde baskılama işlemi yapılmıştır (Khoddami ve Shemirani, 2016).

Baskılama tekniği temel olarak 3 basamaktan oluşmaktadır:

1. Kompleks oluşumu: Fonksiyonel gruplar hedef metal ya da molekülle birleşerek kompleks oluşturur.
2. Polimerleşme: Oluşturulan kompleks uygun bir çapraz bağlayıcı kullanılarak polimerleştirilir.
3. Hedef molekülün uzaklaştırılması: Yapıda hedef molekülün yerini alacak boşlukların oluşturulması amacıyla, kalıp molekül polimerden uygun bir çözelti kullanılarak uzaklaştırılır (Yolcu, 2011). Şekil 3.2’de baskılama prensibi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.2. Baskılama prensibinin şematik gösterimi (Haupt, 2001).

Baskılama tekniğinin avantajları:

Fiziksel ve kimyasal açıdan kararlı malzemeler elde edilir, yüksek seçiciliğe sahiptirler, kolay hazırlanabilirler, diğer tekniklere göre maliyeti düşüktür (Erdoğan, 2008). Ayrıca, istenilen molekül yada metale özgü baskılı adsorban yapılabilir. Geri kazanım oranları genelde yüksektir.

Baskılama tekniğinin dezavantajları:

Kalıp molekül veya iyonun, monomerler ile oluşturdukları kompleks yapıların polimer matrikse yerleştirilmesinin güçlüğü, bağlanma yeteneğinin az olması, bağlanma işleminin yavaş olması, yabancı moleküllerin girişim etkisi yapması yöntemin dezavantajıdır (Erdoğan, 2008). Bu dezavantajlar uygun polimer kullanılması, yüzey baskılama işleminin yapılması ile giderilebilir.

3.1. Moleküler Baskılama

Moleküler baskılama tekniği (MIT), çeşitli ortamlardan moleküllerin ve iyonların yüksek seçicilikte ayrılmaları için dayanıklı ve akıllı malzemeler elde edilmesi ve bu elde edilen malzemelerin farklı uygulamalarda kullanılmasını sağlayan bir “malzeme geliştirme” metodudur. Yukarıda anlatıldığı gibi 3 aşamada sentezlenir sentezleme işleminde moleküller kullanılır.

Moleküler baskılanmış malzemeler mekanik olarak dayanıklı, yüksek sıcaklık ve basınçta, farklı kimyasal ortamlarda (organik çözücüler, asit ve baz) kararlı, düşük maliyetli, raf ömrü uzun, performansında önemli bir bozulma olmadan tekrar tekrar kullanılabilir gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedirler (Haupt ve Mosbach, 2000).

Moleküler baskılama tekniği bugün, antikorlar ve biyolojik reseptörler gibi doğal varlıkları tanıma, taklit edebilme ve sağlam yapıları moleküler tanıma malzemeleri tasarlamak için uygun bir sentetik bir yaklaşımdır (Yan, vd., 2007; Ye ve Mosbach, 2008; Poma, vd., 2010). Amino asitler (Scorrano, vd., 2011), proteinler (Bossi, vd., 2007), nükleotid türevleri (Longo ve Vasapollo, 2008), kirleticiler (Pichon ve Chapuis-Hugon, 2008), ilaçlar ve yiyecek-icecekler (Lok ve Son, 2009) dahil olmak üzere hem biyolojik hem de kimyasal molekülleri tanıyabilen çok yönlü ve gelecek vaat eden teknik olarak kabul edilir.

Molekül baskılanmış malzemelerin uygulama alanları katı faz özütleme ve diğer zenginleştirme yöntemleri, adsorpsiyon, ayırma bilimleri ve saflaştırma, sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez, kapiler elektrokromatografi, sensörlerin geliştirilmesini (Alizadeh, vd., 2009; Chen, vd., 2009; Song, vd., 2010; Sainz-Gonzalo, vd., 2011), kataliz (Li ve Li, 2007), ilaç türevleri (Singh ve Chauhan, 2008; Yin, vd., 2010; Cirillo, vd., 2010; Mahkam ve Poorgholy, 2011) ve biyolojik antikorlar (Uzun, vd., 2009; Lavignac, vd., 2004) ve reseptör sistemlerini (Piletska, vd., 2004; Martin-Esteban, 2004; Ye ve Haupt, 2004) kapsar.

3.2. İyon Baskılama

Geçiş metal iyonları, metal ligant etkileşimlerinde koordine bağların termodinamik olarak dayanıklı ve aynı zamanda hızlı reaksiyon kinetiğine sahip olmaları nedeniyle baskılama tekniğine oldukça uygundur (Say vd., 2003). İyon baskılama moleküler baskılamaya benzer ve hedef olarak metal iyon kullanılmaktadır.

Ayrıca molekül baskılı malzemede kalıp molekül, klasik fonksiyonel monomerlerle (AA, MAA, HEMA veya VP gibi) hidrojen bağları veya Van der Waals etkileşimleri yoluyla bağ yaparken iyon baskılı malzeme için koordinasyon kimyası söz konusudur. İyon baskılı

malzemenin hazırlanmasında metal iyonu ile kompleks oluşturması için bir liganta ihtiyaç vardır. Bu ligant, metalin yıkanıp uzaklaştırılmasından sonra burada seçici bağlanma bölgeleri oluşmaktadır (Sözen, 2014).

Moleküler baskılama tabanında geliştirilen iyon baskılama tekniği, kalıp olarak kullanılan metallerin tanınması ve seçici olarak uzaklaştırılması için geliştirilmiş etkili bir tekniktir (Rao, vd., 2006). Bir iyon baskılı polimer (IIP), uygun monomer ile kalıp iyonlarının kopolimerizasyonu ile sentezlenir. Daha sonra, kalıp iyonları çıkartılır ve baskılı boşluk oluşturulur. Oluşan boşluklara çıkarılan kalıp iyonları yeniden bağlanabilir. Kalıp metal iyonunun asit kullanılarak polimer matriksten ayrılmasıyla oluşan boşluk, kalıp metal iyonunun yarıçapına, koordinasyon sayısına ve koordinasyon geometrisine uygundur. Bu yüzden, kalıp metal iyonunun da içinde olduğu bir karışımda kalıp iyonuna karşı % 100 seçici davranır. Kısaca, iyon baskılı malzeme ilgili baskı iyonlarına karşı seçici ve etkili bir adsorbandır. Ancak, çoğu geleneksel iyon baskılanmış malzeme yüksek bir seçicilik gösterir fakat fonksiyonel gruplar ve kalıp iyonlarının tamamen polimer ağının içinde gömülü olduğu için, hedef iyonların boşluklara erişilebilirliği kolay değildir ve kütle transferi zordur. İyon baskılanmış polimerlerin (IIP) kullanımı, kinetik adsorpsiyon ve desorpsiyon sürecinde de sıkıntı oluşturur. (Say vd., 2003; Jiang, vd., 2006; Yu, vd., 2015).

Yüzey iyon baskılama tekniği, iyon baskılı malzeme için önemli sentez yöntemlerinden biridir ve üstün avantajlara sahiptir. Örneğin; basit ve kolay hazırlanma, yüksek seçicilik vb. Yüzey baskılama tekniği, bu sorunlara çözüm getirebilir. Bu yüzden sorunların üstesinden gelebilmek için yüzey iyon baskılama tekniğini kullanılmalıdır. Yüzey iyon baskılama tekniği, sahip yüzeyde ya da polimer yüzeyinin yakınında bulunan tanıma boşluklarına sahiptir, kalıpların tamamen çıkarılmasını, hedef türe erişilebilirliğin iyi olmasını ve düşük kütle transferi direnci sağlar (Shamsipur, vd., 2007; Milja, vd., 2010; Fan vd., 2012). Yüzey iyon baskılama yöntemi ile elde edilen adsorbanlar daha sağlıklıdır.

Seçicilik özelliğinden dolayı iyon baskılanmış malzemeler katı faz özütleme (Khoddami ve Shemirani, 2016; Li vd., 2014; Gao, vd., 2007; Say, vd., 2003), absorpsiyonda (Chen, vd., 2011; Guo, vd., 2013; Peng, vd., 2015) yaygın şekilde kullanılmaktadır.

4.LİTERATÜR ÖZETİ

Bu tez çalışmasına benzer çalışmalar belirlenerek bir literatür özeti çıkarılmıştır. Bu tezde elde edilen veriler literatür ile karşılaştırılmış üstün olan ve eksik kalan özellikler belirlenmiştir.

Karbon Nanotüp kullanılarak yapılan zenginleştirme çalışmaları

El-Sheikh ve arkadaşları çalışmalarında, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile bazı metal iyonlarının (Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) ve MnO_4^-) çevresel sularında çok duvarlı karbon nanotüplerin boyutlarının zenginleştirme verimliliğine etkisi incelenmiştir. ÇDKNT için çeşitli dış çap ve uzunluklar dahil edilmiştir. Diğer değişkenler, su numunesin pH'sı, eluent türü ve hacmi, ÇDKNT kütlesi, çözelti hacmi ve girişim yapan iyonların etkileri dahil olmak üzere optimize edilmişlerdir. Metal iyonları için maksimum geri kazanım pH 9'da 10 mL 1 mol/L HNO_3 ile elde edilmiştir. Çözelti hacmi 200 mL bulunmuş, buradan zenginleştirme faktörü 20 hesaplanmıştır. Tayin sınırı Cu(II) için 0,465 ng/mL olarak bulunmuştur. Yöntem çevresel sulara uygulanmıştır (El-Sheikh vd., 2007).

Soylak ve Ercan çalışmalarında, Cu(II) ayrılması ve zenginleştirilmesi için seçici bir katı faz özütlenme metodu incelenmiştir, katı faz olarak ÇDKNT kullanılmıştır. pH, eluent cinsi, numune hacmi, akış hızı ve matriks iyonlarının gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. pH 7,0'de tutunan Cu(II) 2 mol/L HNO_3 ile kantitatif olarak geri alınmıştır. Metal tayini FAAS ile yapılmıştır. Zenginleştirme faktörü 60, tayin limiti 1,46 µg/L olarak bulunmuştur. Metot çevresel numunelerdeki bakır tayini için uygulanmış ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir (Soylak ve Ercan, 2009).

Özcan ve arkadaşları çalışmalarında, SPE metodunda Fe(III), Cu(II), Mn(II) ve Pb(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için ÇDKNT katı faz olarak kullanmıştır. pH 9, geri alma çözeltisi 1,0 M HNO_3 -aseton karışımıdır. Çözeltinin pH'ı, geri alma çözeltisi tipi, örnek hacmi, geri alma akış hızı ve girişim etkisi gibi deneysel parametreleri incelenmiştir. Gözlenebilme sınırı, Fe (III) için 4,9 µg/L, Cu (II) için 6,5 µg/L, Mn (II) için 3,5 µg/L ve Pb (II) için 8,0 µg/L olup en yüksek zenginleştirme faktörü 20 olarak bulunmuştur. Yöntem sertifikalı numuneler ve çevre örneklerine uygulanmıştır (Özcan, vd., 2010).

Tüzen ve arkadaşları çalışmalarında, çok duvarlı karbon nanotüpün katı faz olarak kullanılmış ve çevre örneklerinde bakır, kadmiyum, kurşun, çinko, nikel ve kobalt gibi ağır metallerin zenginleştirme koşulları incelemiştir. Yöntem, çalışılan elementlerin ÇDKNT üzerinde amonyum pirolidin ditiokarbamat (APDC) kompleksleri olarak tutunmasına

dayanmaktadır. Çalışmalar, pH 2’de 1 mol/L HNO₃-aseton çözeltisiyle yapılmıştır. Zenginleştirme faktörü 80 bulunmuştur. Cu(II) için maksimum kapasite 8,4 mg/g iken Co(II) için 7,3 mg/g olarak hesaplanmıştır. Analiz elementleri için gözlenebilme sınırı 0,30-0,60 µg/L arasında değişmektedir (Tüzen, vd., 2008).

Ghaedi ve arkadaşları çalışmalarında, bazı eser miktardaki metal iyonlarının etkili ve seçici olarak zenginleştirilmesi için karbon nanotüpleri kimyasal olarak modifiye etmişlerdir. ÇDKNT yükseltgenmiş ve 3-hidroksi-4-(3-silpropilimin) metil fenol (HSPIMP) ile kimyasal olarak fonksiyonel grup bağlanmış ve FT-IR tekniği ile karakterize edilmiştir. Bu yeni adsorban Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Co(II) ve Fe(III) iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. pH, katı faz miktarı, geri alma çözeltisinin şartları (cinsi, hacmi ve derişimi) gibi değişkenlerin analitlerin tutunmasına ve geri kazanımlarına önemli ölçüde etkisinin olduğu görülmüş ve optimize edilmiştir. Optimum koşullarda çalışılan iyonların geri kazanımına girişim yapan diğer iyonların etkisi araştırılmıştır. Metal iyonları yeni adsorban ile şelatlaşma yoluyla katı faza tutunmuş ve 6 mL 4 mol/L HNO₃ ile geri alınmıştır. Metal iyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Çalışılan iyonlar için HSPIMP-ÇDKNT’nin adsorpsiyon kapasitesi 30 mg/g’ın üzerinde hesaplanmıştır. Tayin limiti ise 1,0-2,6 ng/mL (3S_b, n=10) arasındadır (Ghaedi, vd., (2013).

Aktif karbon ile yapılan zenginleştirme çalışmalar

Cerutti ve arkadaşları çalışmalarında, aktif karbon ile doldurulmuş mini kolon kullanılarak içme suyu örneklerinde kobalt tayin edebilmek için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Kobalt, % 10 (v/v) nitrik asit ile elüte edilmiştir. 10 mL’lik bir numune hacmi için 190 kat zenginleştirme faktörü hesaplanmıştır. Önerilen zenginleştirme yöntemi için tayin sınırı (LOD) 5 ng/L bulunmuştur. Yöntem içme suyu örneklerinde kobalt belirlenmesi için başarıyla uygulanmıştır (Cerutti, vd., 2003).

Takara ve arkadaşları çalışmalarında, aktif karbon ile doldurulmuş mini kolon kullanılarak parenteral solüsyonları içindeki bakırın zenginleştirilmesi amaçlanmıştır. pH 9,5, 2 mL, %20 HNO₃ ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bakır iyonları, sıvı enjeksiyon (FI) ile birleştirilen FI-ICP-OES ile tayin edilmiştir. Zenginleştirme faktörü 30, tayin sınırı 0,1 µg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntem parenteral çözeltiler içindeki bakırın belirlenmesi uygun bulunmuştur (Takara, vd., 2005).

Mikula ve Puzio yaptıkları çalışmada, 1,10-fenantrolin aktif karbon üzerinde Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II)’nin ayrılması ve zenginleştirilmesi için kompleksleştirici madde olarak kullanılmıştır. Metallerin iki yöntemle aktive edilmiş karbon üzerinde adsorbe edildi: (1)

Statik ve (2) dinamik. Önerilen yöntem için aktive edilmiş karbon ile metal iyonlarının ayırma ve niceliksel zenginleştirilmesi için en uygun koşullar pH 7-9 aralığında statik yöntemle belirlenmiştir. Tüm metal iyonları için zenginleştirme faktörü 50 bulunmuştur. Tayin sınırları Co(II) 6,7 µg/L için ve Cu(II) için 10,8 µg/L olarak belirlenmiştir. Yöntemler, yukarıda belirtilen metallerin tespiti için referans malzemeler ve bitki örneklerine uygulanmıştır (Mikula ve Puzio, 2007).

Baskılanmış katı fazlarla yapılan zenginleştirme çalışmaları

Say ve arkadaşları çalışmalarında, yüksek seçicilik ile ağır metal iyonlarının giderilmesi için moleküler baskılanmış yeni bir adsorban sentezlemiştir. Cu(II)-baskılı poli (tilen glikol dimetilakrilat-metaakrilol amidohistidine/Cu(II)) (poli (EGDMA-MAH/Cu(II)) adı verilen, ortalama boyutu 150-200 µm arasında olan mikrotanecikler dağılım polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Bu Cu(II) baskılı mikrotanecikler metal çözeltilerinden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyonunda kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon 48 mg/g'dır. pH önemli ölçüde baskılı mikrotaneciklerin adsorpsiyon kapasitesini etkilemiştir. Cu(II)>Zn(II)>Ni(II)>Co(II) sıramasıyla kütle bazında bir seçicilik gözlemlendi. Seçicilik katsayıları Zn(II) 7,40; Ni(II) 9,51; Co(II) 12,3 olacak şekilde hesaplanmıştır. 0,1M EDTA çözeltisi kullanılarak metal giderimi yapılmıştır. Çevrim faktörü 10, zenginleştirme faktörü 10, tayin limiti 0,4 ng/mL olarak bulunmuştur. Yöntem ayrıca sertifikalı referans ve deniz suyu numunelerinin uygulanmıştır (Say, vd., 2003).

Yılmaz ve arkadaşları çalışmalarında, yeni bir Cu(II)-baskılanmış sorbent, 5-metil-2-tiazail metakrilamid (MTMAAm) kullanılarak hazırlanmıştır. Cu(II)-MTMAAm'nin monomer kompleksi bulk polimerizasyonu yöntemi ile etilenglikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısı varlığında kopolimerize etmiştir ve sentezlenmiştir. Elde edilen Cu(II)-baskılanmış polimer FT-IR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Bakır iyonları 1,0 mol/L HNO₃ ile polimerden ayrılmış ve FAAS ile belirlenmiştir. Baskılanmış polimer baskılanmamış polimere kıyasla daha yüksek seçicilik göstermiştir. Bağlı seçiciliği katsayıları (k') Cu(II)/Zn(II), Cu(II)/Ni(II) ve Cu(II)/Co(II), sırasıyla 9,1; 14,8 ve 26,6 olarak bulunmuştur. Baskılanmış polimer, çeşitli ortamlarda katı faz özütlemeye Cu(II) tayininde kullanılmak amacıyla kolon dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Çözelti pH etkisi, geri alma çözeltisi ve girişim yapan iyonlar incelenmiştir. pH 6, elüent 0,5 mol/L HNO₃ tayin sınırı ise 0,9 mg/L olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu göstermek için iki sertifikalı referans malzeme(CWW-TM-D ve SRM 3280) analizi yapılmıştır. Daha sonra yöntem, su numunelerine, hemodiyaliz konsantrelerine ve multivitamin/multielement takviyelerine uygulanmıştır (Yılmaz, vd., 2013).

Yılmaz ve arkadaşları çalışmalarında, ICP-OES ile belirlenecek Cu(II)'nin on-line zenginleştirilmesi için 2-triazil metakrilamid (TMA) kullanılarak Cu(II)-iyon baskılı polimer sentezlemiştir. Cu(II)-TMA kompleksini bulk polimerizasyonu yöntemi ile etilenglikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısı varlığında kopolimerize etmiş ve sentezlemiştir. Elde edilen polimer, Cu(II) iyonlarını ortamdan çıkartmak için % 5 (v/v) HNO₃ ile ve daha sonra pH nötr olana kadar su ile yıkanmıştır. İyon baskılı polimer FT-IR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Deney koşulları, IIP kullanılarak Cu(II)'nin on-line zenginleştirilmesi için optimize edilmiştir. IIP, NIP ile karşılaştırıldığında Cu(II) için yaklaşık 30 kat daha yüksek bir seçicilik göstermiştir. IIP de Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn, Pb ve da dahil olmak üzere yarışan bir geçiş ve ağır metal iyonları, Cu(II) karşı için harika bir seçicilik sergilemiştir. pH 5,5; Çözelti akış hızı 4,0 mL/min, tayin sınırı 0,4 µg/L olarak bulunmuş, %2'lik (v/v) HNO₃ geri alma çözeltisi olarak kullanılmıştır. Yöntem balık otolitleri (CRM 22), kemik külü (SRM 1400), kıyı deniz suyu ve nehir ağzındaki su örneklerinden Cu(II) tayini için başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Yılmaz, vd., 2014).

Li ve arkadaşları çalışmalarında, Cu(II)'nin ICP-AES ile tayininden önce seçici katı faz özütlemesi için yeni bir adsorban olarak yüzey baskılama tekniği ile Cu(II) baskılanmış amin-fonksiyonlu aktif karbon hazırlamıştır. Cu(II)'nin adsorpsiyonunu etkileyen deneysel koşullar optimize edilmiştir. Baskılanmamış adsorbanla karşılaştırıldığında, iyon baskılanmış adsorbanın Cu(II) için adsorpsiyon kapasitesi ve seçiciliğin yüksek olduğu görülmüştür. Adsorbanın Cu(II) için iyon baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanın maksimum statik adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 26,71 ve 6,86 mg/g olarak bulunmuştur. Geri alma işlemi 2 mL 0,1 mol/L EDTA çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Cu(II)/Zn(II), Cu(II)/Ni(II), Cu(II)/Co(II) ve Cu(II)/Pb(II) için bağıl seçicilik faktör değerleri (α_r) sırasıyla, 166,16, 50,77, 72,26 ve 175,77 olarak hesaplanmıştır. Kolonun en az 9 özütleme-geri alma çevrimine kadar geri kazanımlarda düşme olmaksızın kararlı kaldığı gözlenmiştir (Li vd., 2014).

Khoddami ve Shemirani çalışmalarında, çevresel ve biyolojik numunelerde Co(II) iyonlarının seçici olarak belirlenmesi için manyetik bir iyon baskılı polimer (Fe₃O₄@TiO₂@SiO₂-IIP) -NH grubu ile işlevselleştirmiştir. Bu adsorban, fonksiyonel ligand olarak 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoksisilan (AAPTS), çapraz-bağlama ajanı olarak tetraetil ortosilikat ve şablon olarak Co(II) iyonu kullanılarak sol-jel işlemi ile yüzey baskılama tekniğinin kombine edilmesiyle sentezlenmiştir. Hazırlanmış manyetik iyon baskılı polimer kızıl FT-IR, SEM, DLS ve XRD ile karakterize edilmiştir. Fe₃O₄@TiO₂@SiO₂-IIP, Fe₃O₄@TiO₂@SiO₂-NIP daha yüksek kapasite ve seçicilik gösterdi. pH, eluent derişim ve hacmi, temas süresi, sorbent miktarı gibi kazanımı etkileyen önemli parametreler de

incelenmiştir veya optimize edilmiştir. LOD 0,15 mg/L, maksimum kapasite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-IIP}$ için 35,21 mg/g ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2\text{-NIP}$ için 10,34 mg/g hesaplanmıştır. Buna ek olarak, harcanan manyetik iyon baskılı polimer, sadece sulu bir HNO_3 solüsyonu ile yıkanarak temizlenir ve yedi döngüye kadar adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir olmadan kullanılabilir (Khoddami ve Shemirani, 2016).

Yapılan diğer çalışmalar:

Gao ve arkadaşları çalışmalarında, yeni bir yaklaşımla iyon baskılanmış polimer sentezlemişlerdir. Öncelikle silika jel partiküllerinin yüzeyine fonksiyonel polietilenimin makromolekülleri tutturulmuş, kimyasal bağlama ile PEI/SiO_2 kompozit materyali elde edilmiştir. İkinci olarak kalıp olarak Cu(II) veya Cd(II) iyonlarını, silika parçacıklarının yüzeyine tutturmuş PEI makromoleküllerine, çapraz bağlayıcı olarak epiklorhidrin kullanarak iyon baskılama yapılmıştır. Cu(II) veya Cd(II) iyonu baskılanmış IIP-PEI/SiO_2 materyali elde edilmiştir. Cu(II) veya Cd(II) iyonları için IIP-PEI/SiO_2 'nin bağlanma özellikleri detaylı bir şekilde incelendiğinde, iyon baskılanmış materyalin kalıp iyonlarına karşı spesifik bir tanıma özelliğine sahiptir ve bu özellik iki yönden açıklanmıştır: (1) kalıp iyonlar için yüksek bir affinite, kalıp iyonlarına bağlanma miktarının iyon baskılanmamış kompozit materyale (PEI/SiO_2) göre çok daha fazla olması ve adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık olarak iki kat fazla olması, (2) kalıp iyonlara karşı mükemmel bir seçicilik göstermesi. Geri alma işlemi için HCl çözeltisi kullanılmıştır. İyon baskılamadan önce Cu(II) için PEI/SiO_2 'nin doymuş adsorpsiyon miktarı, 20,25 mg/g; Cd(II) için 18,71 mg/g, iyon baskılandıktan sonra Cu(II) için IIP-PEI/SiO_2 'nin 40,69 mg/g; Cd(II) için 38,12 mg/g olarak bulunmuştur (Gao, vd., 2007).

Chen ve arkadaşları çalışmalarında, sulu çözeltiden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmak için Cu(II) baskılanmış gözenekli film adsorban (Cu-PVA-SA) hazırlanmıştır. Cu-PVA-SA yüzeyine bakır adsorpsiyonu FT-IR, SEM ve EDX analizleri ile desteklenmiştir. Adsorpsiyonu etkileyen deneysel parametreleri araştırmak için batch sistemde Cu(II) iyon derişimi, çözelti pH'ı, temas süresi, adsorban miktarı, iyonik şiddet ve Cu(II) iyonu başlangıç derişimi deneyleri yapılmıştır. Optimum adsorpsiyon şartlarında Cu-PVA-SA 'nın maksimum tutması 79,3 mg/g ve bu değer baskılanmamış PVA-SA 'ninkinden önemli derecede yüksektir. Cu(II)/Zn(II) ve Cu(II)/Cd(II) ikili sistem için yarışmalı adsorpsiyon çalışmaları Cu-PVA-SA adsorpsiyonunda Zn(II) ve Cd(II) iyonlarına göre Cu(II) iyonlarının tercih edildiğini göstermiştir. Cu-PVA-SA 'nın yeniden kullanılabilirliğini değerlendirmek için aynı adsorban kullanılarak 10 tekrara kadar başarılı bir adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 10 çevrim sonunda Cu-PVA-SA 'nın tutma kapasitesi %5 oranında azalmıştır (Chen, vd., 2011).

Hu ve arkadaşları çalışmalarında, oleanolik asit belirlenmesi için yeni bir duyarlı ve seçici baskılı elektrokimyasal sensör, kobalt hekzasiyanoferrat nanopartiküller ve ince baskılı sol-jel filminin, fonksiyonel çok duvarlı karbon nanotüplerin adım adım modifikasyonu ile bir karbon elektrot oluşturmuştur. Gerekli diğer işlemlerden sonra elektrot yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Baskılı sensörün performansı döngüsel voltametri, kare dalga voltametre ve detaylı elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile araştırılmıştır. Baskılı sensör oleanolik asit karşı yüksek hassasiyet ve seçicilik göstermiştir. $2,0 \times 10^{-9}$ mol/L tayin sınırı ile elde edilmiş $1,0 \times 10^{-8}$ den $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L aralığına kadar sensör yanıt sinyali ve oleanolik asit derişimlerinin logaritması arasında doğrusal bir ilişki vardır. Gerçek kapsül örneklerine başarılı bir şekilde oleanolik asit tayini uygulanmıştır (Hu, vd., 2011).

Nishad ve arkadaşları çalışmalarında, kitosan seçiciliği nükleer endüstride potansiyel uygulama için metal iyonu baskılama tekniği ile modifiye edilmiştir. Nükleer güç santrallerin kimyasal arındırılması sırasında radyonüklitlerin seçici giderimi ile radyoaktif atıkların hacminde önemli derecede azalma sağlanmaktadır. Bu amaçla, bir Co(II) baskılı kitosan çapraz bağlayıcı olarak epiklorohidrin kullanılarak sentezlenmiştir. Fe(II), Co(II)'nin seçici giderimi sırasında fazla miktarda bulunan başlıca radyoaktif olmayan iyondur. Ham kitosan Fe(II)'ye karşı daha seçici iken, baskılı kitosan Co(II)'ye karşı seçicidir. Baskılı kitosan tipik bir nükleer reaktör aşındırma dahil olmak üzere çeşitli çözelti koşulları altında Co(II) karşı geliştirilmiş seçiciliğini koruduğu tespit edilmiştir. Baskılanmış kitosan ile en yüksek kazanım, pH 4,8 de, sitrat içinde elde edilmiştir (Nishad, vd., 2012).

Guo ve arkadaşları çalışmalarında, yeni bir Co(II) baskılanmış polimer malzemesi (Co(II)-IIP), Co(II) ayrılması ve seçici adsorpsiyonunda kullanılması amaçlamıştır. Co(II) varlığında gözenekli silis SBA-15 triglisin (Gly-GIy-Gly) ile yüzeyi modifiye edilmiştir. Hazırlanan polimer FT-IR, SEM, TEM ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon teknikleri ile karakterize edilmiştir. Co(II)'nin ayırma ve zenginleştirilmesini etkileyen faktörler, çözelti pH'sı, sıcaklık, adsorpsiyon denge süresi ve elüsyon koşulları ayrıntılı olarak incelenmiştir. NIP ile karşılaştırıldığında, Co(II)-IIP hızlı bir adsorpsiyon oranı ve daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Co(II)-IIP için maksimum statik adsorpsiyon kapasitesi 181,67 mg/g olarak bulunmuştur. Fe(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II) karşı seçicilik göstermiştir. Co(II)-IIP çevrim faktörü 5 olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar, bu yeni adsorbanın sulu çözeltilerden Co(II)'nin seçici adsorpsiyonunda etkili bir madde olarak kullanılabilir olduğu görülmüştür (Guo, vd., 2013).

5.DENEYSEL KISIM

5.1. Kullanılan Cihazlar

5.1.1. Yüksek çözünürlüklü sürekli kaynaklı atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada, bakır ve kobalt tayinleri için Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi (DPÜ İLTEM)'nde bulunan Analytik Jena ContrAA 300 Model Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Kaynaklı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HR-CS-AAS) kullanılmıştır. HR-CS-AAS aletsel parametreleri bakır ve kobalt elementleri için Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Bakır ve Kobalt elementleri için HR-CS-AAS parametreleri

Element	Dalga Boyu(nm)	Alev tipi	Alev Yüksekliği (mm)	Lamba akımı (A)	Asetilen Akış Hızı (L/h)
Bakır	324,754	Hava-asetilen	4-8	12	50
Kobalt	240,725	Hava-asetilen	5-8	13	50

5.1.2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

Adsorbanların yapılarını aydınlatmak amacıyla FT-IR görüntüleri alınmıştır. FT-IR görüntüleri, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde bulunan BRUKER OPTICS VERTEX 70 cihazı ile ATR aparatı kullanılarak alınmıştır.

5.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Aktif karbon, çok duvarlı karbon nanotüp, aktif uçları açılmış aktif karbon ve çok duvarlı karbon nanotüp, adsorbanlara baskılama işlemi yapılmadan önce ve baskılama işlemi yapıldıktan sonra SEM görüntüleri alınmıştır. Bu SEM görüntüleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde JEOL marka JSN 5600 LV model SEM cihazı ve Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknolojiler Merkezi (DPÜ İLTEM)'nde FEI marka Nova NanoSEM 650 model SEM cihazı ile alınmıştır.

5.1.4. Termogravimetrik analiz (TG/DTA)

Termal analiz çalışmaları, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan SII EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 cihazı ile yapılmıştır ve TG, DTG ve DTA eğrileri aynı anda alınmıştır. Ölçümler platin krozede, kuru hava ortamında, dakikada 10

°C artırılarak, 30-900 °C aralığında yapılmıştır. Referans olarak sinterleşmiş α -Al₂O₃ kullanılmıştır.

5.1.5. pH metre

Yapılan deneylerde pH'ı ayarlamak için, WTW marka 720 model dijital pH metre kullanılmıştır.

5.1.6. Peristaltik pompa

Çözeltinin kolondan uygun hızlarda geçirilmesini sağlamak için LongerPump marka BT100-1L model peristaltik pompa kullanılmıştır.

5.1.7. Etüv

Adsorban sentezi sırasında yapılan ısıtma işlemleri için, BINDER marka etüv kullanılmıştır.

5.1.8. Ultrasonik banyo

Çözelti hazırlama aşamalarında, DAIHAN marka WiseClean model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

5.1.9. Analitik terazi

Kullanılacak kimyasalların tartımları SHIMADZU marka ATX224 model analitik terazide yapılmıştır.

5.1.10. Ultra saf su cihazı

Deneyisel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan suyun elde edilmesinde, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Merck Millipore marka Elix Essential 10 model saf su cihazı kullanılmıştır. Su kalitesi ise 18,3 M Ω .cm' dir

5.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

5.2.1. Çok duvarlı karbon nanotüp ve aktif karbon

Bu tez çalışmasında, Sigma Aldrich'den satın alınan çok duvarlı karbon nanotüp ve Merck markalı aktif karbon kullanılmıştır.

5.2.2. Kobalt stok çözeltisi, 1000 μ g/mL

Deneyisel çalışmalarda, kobalt stok çözeltisi kobalt(II) nitrat (Co(NO₃)₂. 6H₂O (Sigma Aldrich) tuzundan 0,4938 g (100 mL) tartılarak hazırlanmıştır. 100 ve 10 μ g/mL'lik standart

çözeltiler bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Kobalt tayini için kullanılan standart çözeltiler 1000 µg/mL'lik stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak ara stok çözelti, ara stok çözeltiden de uygun derişimlerde standart çözeltiler hazırlanmıştır.

5.2.3. Kobalt stok çözeltisi, 1500 µg/mL

Deneyisel çalışmalarda, kobalt stok çözeltisi kobalt(II) nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich) tuzundan 0,7408 g (100 mL) tartılarak hazırlanmıştır.

5.2.4. Bakır stok çözeltisi, 1000 µg/mL

Deneyisel çalışmalarda, bakır stok çözeltisi bakır(II) nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck) tuzundan 0,3805 g (100 mL) tartılarak hazırlanmıştır. 100 ve 10 µg/mL'lik standart çözeltiler bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Bakır tayini için kullanılan standart çözeltiler 1000 µg/mL'lik stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak ara stok çözelti, ara stok çözeltiden de uygun derişimlerde standart çözeltiler hazırlanmıştır.

5.2.5. Bakır stok çözeltisi, 1500 µg/mL

Deneyisel çalışmalarda, bakır stok çözeltisi bakır(II) nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck) tuzundan 0,5703 g (100 mL) tartılarak hazırlanmıştır.

5.2.6. Nikel standart çözeltisi, 1000 µg/mL

Deneyisel çalışmalarda, nikel stok çözeltisi (Merck)'nden, 100 µg/mL'lik ara stok çözeltileri bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Ara stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak istenilen çözeltiler hazırlanmıştır.

5.2.7. Mangan standart çözeltisi, 1000 µg/mL

Deneyisel çalışmalarda, mangan stok çözeltisi (Merck)'nden, 100 µg/mL'lik ara stok çözeltileri bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Ara stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak istenilen çözeltiler hazırlanmıştır.

5.2.8. Çinko standart çözeltisi, 1000 µg/mL

Deneyisel çalışmalarda, çinko stok çözeltisi (Merck)'nden, 100 µg/mL'lik ara stok çözeltileri bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Ara stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak istenilen çözeltiler hazırlanmıştır.

5.2.9. Sertifikalı referans madde

Cu(II)-BÇDKNT adsorbanı ile yapılan çalışmalarda Soft drinking water-Metals isimli ERML-CA021a kodlu su örneği kullanılmıştır. Co(II)-BAK ile yapılan çalışmalarda Simulated fresh water isimli NIST-1643e kodlu su örneği kullanılmıştır.

5.2.10. 0,5 mol/L HCl çözeltisi,

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan kütlece % 37'lik HCl çözeltisinden 10,4 mL alınıp 250 mL'ye tamamlanmıştır.

5.2.11. 1 mol/L HCl çözeltisi

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan kütlece % 37'lik HCl çözeltisinden 20,7 mL alınıp 250 mL'ye tamamlanmıştır.

5.2.12. 0,5 mol/L HNO₃ çözeltisi

Yoğunluğu 1,65 g/mL olan kütlece % 65'lik HNO₃ çözeltisinden 8,7 mL alınıp 250 mL'ye tamamlanmıştır.

5.2.13. 1 mol/L HNO₃ çözeltisi

Yoğunluğu 1,65 g/mL olan kütlece % 65'lik HNO₃ çözeltisinden 17,3 mL alınıp 250 mL'ye tamamlanmıştır.

5.2.14. 0,1 mol/L NaOH çözeltisi

Katı NaOH'dan 4 g tartılmış ve biraz saf su ile çözülüp 100 mL'ye tamamlanmıştır.

5.3. Örnek Çözeltilerin Hazırlanması

5.3.1. Su örneklerinin hazırlanması

Musluk suyu örnekleri, Dumlupınar Üniversitesi Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'ndaki musluk suyundan alınmıştır. İçme suyu örnekleri ise piyasada şişelenmiş olarak satılan bir sudan alınmıştır. Örneklerle herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır.

5.3.2. Sertifikalı referans su (Soft drinking water-Metals) örneğinin hazırlanması

Soft drinking water-Metals isimli ERML-CA021a kodlu su örneğinden 5 mL alınıp 25 mL'ye seyreltilmiştir.

5.3.3. Sertifikalı referans su (Simulated fresh water) örneğinin hazırlanması

Simulated fresh water isimli NIST-1643e kodlu su örneğinden 5 mL alınıp üzerine 0,3 µg/mL Co(II) ilave edilmiştir ve 25 mL'ye seyreltilmiştir.

5.4. Adsorbanların Sentezi

Kimyasal ve ısısal işlemler sayesinde karbon malzemelerin eser element adsorplama kapasitelerinin arttığı ortaya çıkmıştır. Çünkü karbon malzemelerin adsorpsiyon kapasiteleri, yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların yapısına ve miktarına bağlıdır. Bu yüzden yapılan birçok çalışmada yüzeylere fonksiyonel gruplar bağlanmıştır.

Uygun asitlerle (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HNO₃+H₂SO₄ vb.) yapılan oksidasyon çalışmaları sonucunda, aktif karbonun ve karbon nanotüplerin yüzeylerinde hidroksit ve karbonil gruplarında artış olduğu belirtilmiştir. Bu işlemler ile karbon malzemeler hem kirliliklerden uzaklaştırılır hem de hidrofilik özellik kazanır. Bu durum ise karbon malzemelerin iyon değişim özelliklerini artırmaktadır.

Bu tez çalışmasında, öncelikle uygun bir yöntem kullanılarak aktif karbonun ve çok duvarlı karbon nanotüpün oksidasyon işlemiyle aktif uçlarının (-COOH) açılması sağlanmıştır (Figueiredo, vd., 1999; Chingombe, vd., 2005; Yin, vd., 2007; He, vd., 2010; Albishri, vd., 2013). Ardından, literatürden de yararlanılarak uygun amin seçilmiştir, seçilen aminin Co(II) ve Cu(II) iyonu ile kompleks oluşturulmuştur. Aktifleştirilmiş aktif karbon (AK-COOH) ve aktifleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT-COOH) ile modifiye edildikten sonra, yapıdaki metal iyonu uygun bir çözelti ile ortamdan uzaklaştırılarak yüzey baskılanmış (Karabörk, 2007; Lv, vd., 2013; Li vd., 2014; Sadeghi ve Jahani, 2014; Zou, vd., 2014; Ding ve Heiden, 2014; Li, vd., 2015; Hao, vd., 2015; Gao, vd., 2015) katı fazların sentezlenmesi sağlanmıştır.

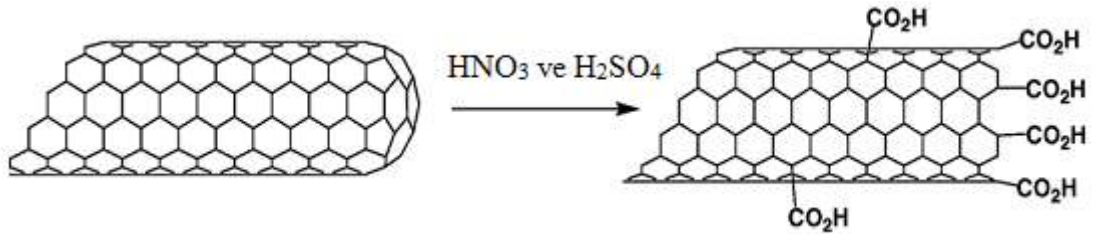
5.4.1. Cu(II) baskılanmış çok duvarlı karbon nanotüp sentezi

Literatürde yüzey baskılama yöntemiyle çeşitli adsorbanlar sentezlenmiştir. Genellikle yapılan bu sentezlerde polimer kullanılmıştır. Bu çalışmada polimer kullanmadan adsorban madde sentezi yapılmıştır. Yapılan sentezde literatürde bulunan yüzey baskılama (Li, vd., 2014) yönteminden yararlanılmıştır.

5.4.1.1. Çok duvarlı karbon nanotüpün aktifleştirilmesi

Sentez işleminde ilk önce 1 g ÇDKNT tartılıp kuru bir balona alınmıştır. Aktifleştirme (oksidasyon) işlemi için 1:2 oranında (120 mL H₂SO₄, 240 mL HNO₃) derişik H₂SO₄-HNO₃

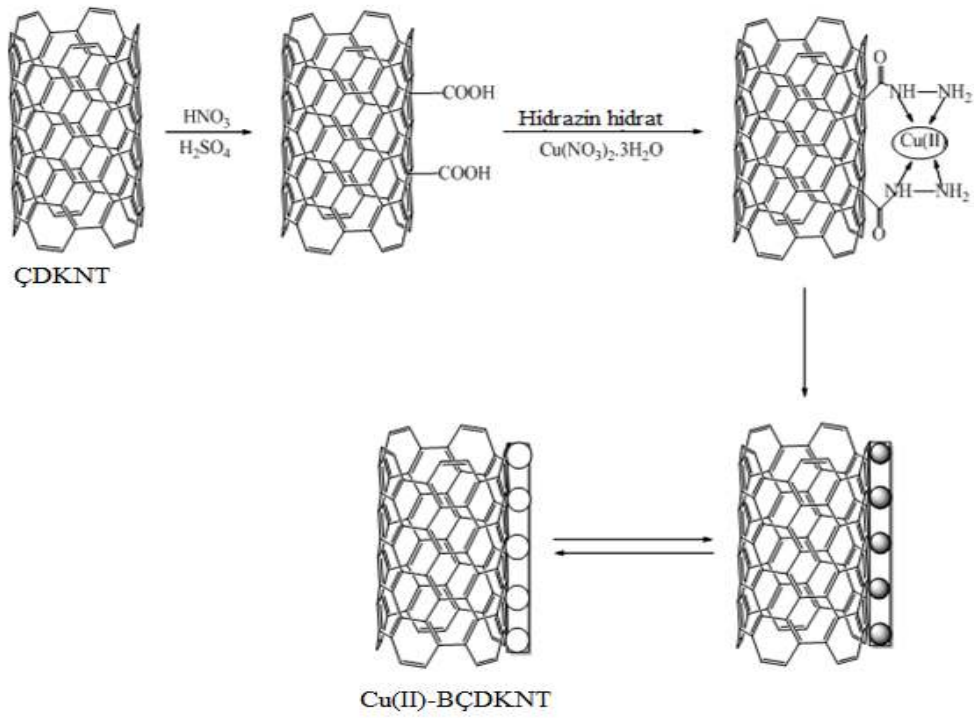
çözeltisi (Masheter, vd., 2007; Blanchard, vd., 2007; Osorio , vd., 2008; Avilés, vd., 2009; Scheibe, vd., 2010; Wepasnick, vd., 2011; Sánchez, vd., 2013) hazırlanmış ve balona ilave edilmiştir. Balon kurulan düz soğutucu düzeneğine yerleştirilip 24 saat boyunca 100 °C karıştırılmıştır. Soğutma işleminden sonra madde süzölmüş ve nötr bir pH'ya getirilinceye karar bol miktarda ultra saf su ve bir miktar 0,1 mol/L NaOH ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra madde 70 °C etüvde kurutulmuştur. Sonuç olarak; aktif uçları açılmış modifikasyon işlemine hazır çok duvarlı karbon nanotüp(ÇDKNT-COOH) elde edilmiştir. Kısaca oksidasyon işlemi Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. ÇDKNT'nin oksidasyon işleminin şematik gösterimi.

5.4.1.2. Bakır baskılama

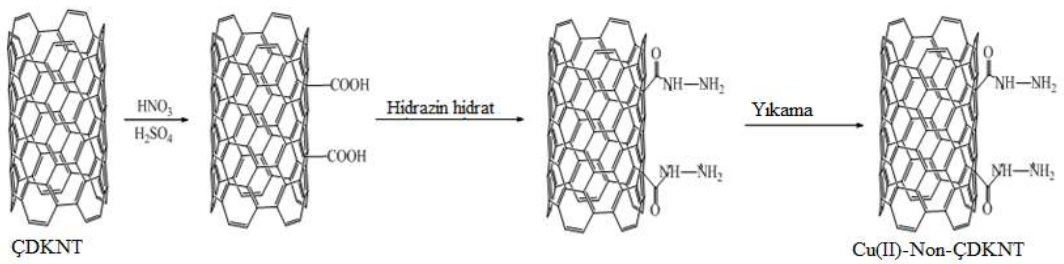
Tartılan 0,4 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ katısı 10 mL etanolde çözölüp üzerine 1 mL hidrazin hidrat eklenip düzgün bir şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen metal-amin bileşiği, ÇDKNT-COOH ile birlikte bir balona alınmıştır. Üzerine 55 mL etanol ve 1 mL bağlayıcı ilave edilmiştir. Düz soğutucu sistemine yerleştirilen balon 48 saat (500 devir/min) boyunca 60 °C'de karıştırılmıştır. 48 saat sonunda içeride kalan etanol uçurulmuş ve katı madde etüvde yaklaşık 80 °C'de kurutulmuştur. Kurutulan madde hazırlanan 150 mL 0,1 mol/L EDTA ile 1 gün boyunca karıştırılmıştır. Süzme işlemi sırasında aynı EDTA ile yıkama yapılmıştır. Bakırın EDTA ile kompleks oluşturup çözeltiye geçmesi için uygun pH aralığı 4-4,5' tur. pH kontrol edilerek bu aralıkta tutulmuştur. Yıkama işlemi sırasında alınan süzöntü HR-CS-AAS'de okutularak metal varlığı kontrol edilmiştir. Ayrıca, metalin tamamen çıkarılması için bir miktar 0,1 mol/L HNO_3 ile de yıkama yapılmıştır. EDTA ve asit kirliliğini gidermek için bolca ultra saf su ile yıkanmıştır. Metal tamamen giderildiğinde katı faz yaklaşık 80 °C'lik etüvde kurutulmuştur. Sonuç olarak Cu(II) baskılanmış çok duvarlı karbon nanotüp (Cu(II)-BÇDKNT) elde edilmiştir. Elde edilen bu adsorban katı faz özütleme işleminde Cu(II) iyonunu zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. Şekil 5.2'de reaksiyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 5.2. Bakır baskılama reaksiyon mekanizması.

5.4.2. Cu(II) baskılanmamış çok duvarlı karbon nanotüp sentezi

10 mL etanol ve 1 mL hidrazin hidrat düzgün bir şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen etanol-amin bileşiği, ÇDKNT-COOH ile birlikte bir balona alınmıştır. Balona 55 mL daha etanol 1 mL bağlayıcı ekleyip balon düz soğutucu sistemine yerleştirilmiştir. Diğer işlemler 5.4.1.2. Bakır baskılama kısmında anlatıldığı gibi yapılmıştır. Sonuç olarak, Cu(II) baskılanmamış çok duvarlı karbon nanotüp (Cu(II)-Non-BÇDKNT) elde edilmiştir. Elde edilen bu katı faz kesikli sistemde seçicilik ve kapasite çalışmalarında kullanılmıştır. Şekil 5.3'de reaksiyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 5.3. Cu(II) Baskılanmamış adsorbanın reaksiyon mekanizması.

5.4.3. Co(II) baskılanmış aktif karbon sentezi

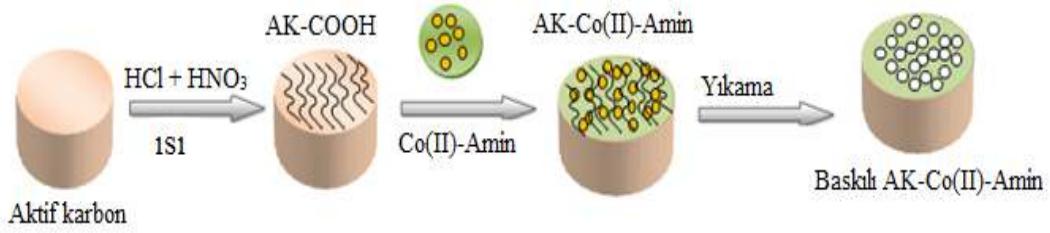
Literatürde yüzey baskılama yöntemiyle çeşitli adsorbanlar sentezlenmiştir. Yapılan bu sentezde de literatürde bulunan bir yüzey baskılama yönteminden (Li, vd., 2014) yararlanılmıştır.

5.4.3.1. Aktif karbonun aktifleştirilmesi

Sentez işleminde ilk önce 5 g aktif karbon %10 (v/v) HCl çözeltisi ile yaklaşık 18 saat 55 °C’de karıştırılmıştır. Karıştırma sırasında beherin ağzı saat camıyla kapatılmıştır. Süzme işleminden sonra aktif karbonun pH’sı nötr oluncaya kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra katı 80°C’lik etüvde kurutulmuştur. Aktifleştirme işleminin ikinci aşaması için % 35 HNO₃ çözeltisi hazırlanmıştır. Kuru katının üzerine % 35 HNO₃ çözeltisinden 150 mL ilave edilmiş, önceki işlemde olduğu gibi beherin üzerine saat camı kapatılmış ve 55°C’de 22 saat boyunca karıştırılmıştır. Asitlik giderilinceye kadar ultra saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra aktif uçları açılmış aktif karbon (AK-COOH) 80 °C’de etüvde kurutulmuştur.

5.4.3.2. Kobalt baskılama

Co(NO₃)₂.6H₂O katısından 2 g alınıp, 50 mL etil alkolde çözülmüştür. Çözelti üzerine 5 mL hidrazin hidrat ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Bir balon içerisine alınan 2 g AK-COOH üzerine hazırlanan metal-amin bileşiği ve 5 mL bağlayıcı ilave edilmiştir. Düz soğutucu düzeneğine yerleştirilen balon, 500 devir/min hızda 75 °C’de 60 saat boyunca karıştırılmıştır. Etanolü uçurulduktan sonra kalan katı etüvde 80 °C’de kurutulmuştur. Kurutulan madde 100 mL 0,1 mol/L EDTA ile 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Süzme işleminden sonra bolca ultra saf su ve bir miktar 0,1 mol/L HNO₃ ile yıkanmıştır. Metal giderme işlemi tamamlandıktan sonra katı etüvde 80 °C’de kurutulmuştur. Sonuç olarak kobalt(II) baskılanmış aktif karbon (Co(II)-BAK) elde edilmiştir. Elde edilen bu katı faz, katı faz özütleme işleminde Co(II) iyonunu zenginleştirmek için kullanılmıştır. Şekil 5.4’de Co(II)-BAK sentezi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 5.4. Kobalt baskılama işleminin şeması.

5.4.4. Co(II) baskılanmamış aktif karbon sentezi

Bir beher içerisinde konulan 50 mL etanol üzerine 5 mL hidrazin hidrat eklendikten sonra düzgün bir şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen etanol-amin bileşiği, 2 g AK-COOH ile birlikte bir balon içerisinde alındıktan sonra üzere 5 mL bağlayıcı ekleyip balon düz soğutucu sistemine yerleştirilmiştir. Diğer işlemler 5.4.3.2. Kobalt baskılama kısmında anlatıldığı gibi yapılmıştır. Sonuç olarak Co(II) baskılanmamış aktif karbon (Co(II)-Non-BAK) elde edilmiştir. Elde edilen bu adsorban kesikli sistemde seçicilik çalışmaları ve kapasite çalışmalarında kullanılmıştır.

5.5. Adsorbanların Karakterizasyonu

Sentezlenen adsorbanların fiziksel ve kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. Adsorbanların, malzemenin tane boyutu, yüzey alanı gibi fiziksel özellikleri SEM analizi ile belirlenmiştir. Kimyasal yapı ise, FTIR ve TGA/DTA analizleri yapılarak aydınlatılmıştır.

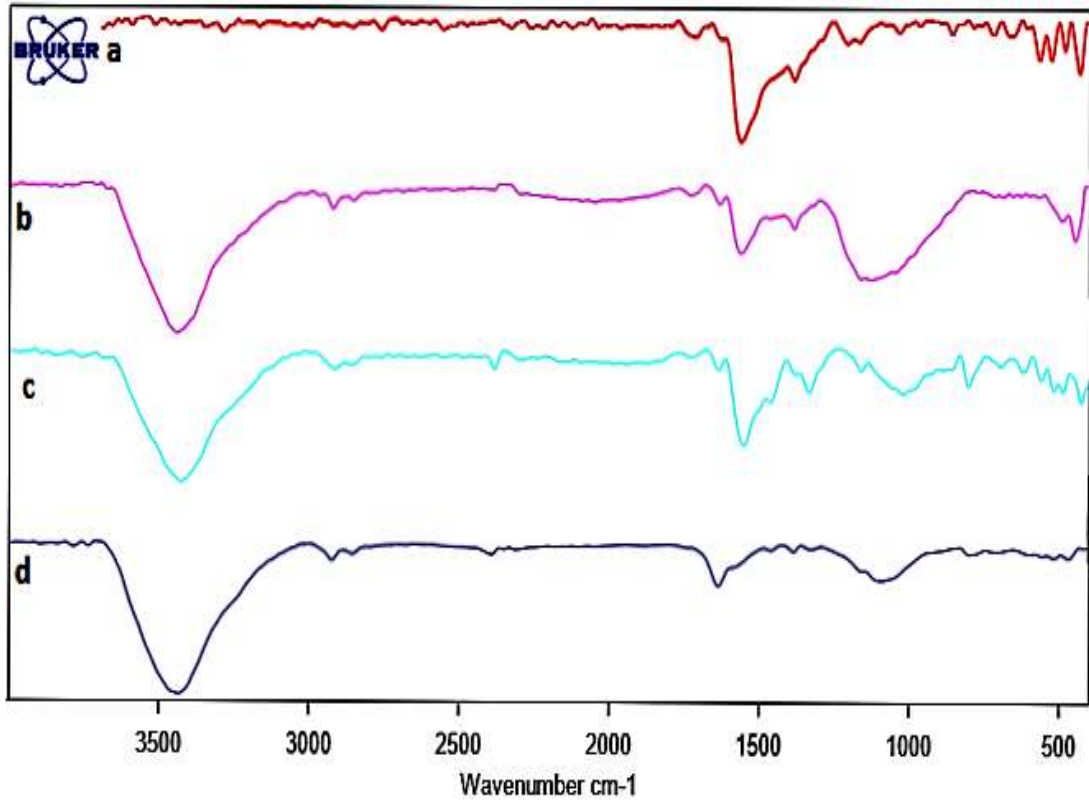
5.5.1. Cu(II) baskılanmış çok duvarlı karbon nanotüpün karakterizasyonu

5.5.1.1. FT-IR analizi

Sentezlenen katı fazların IR spektrumları incelenip yapıyı aydınlatmada yardımcı olacak karakteristik titreşimler belirlendi. Katı fazların IR spektrumları Şekil 5.5’de a-ÇDKNT, b- ÇDKNT-COOH, c-baskılama öncesi Cu(II)-BÇDKNT ve d- Cu(II)-BÇDKNT şeklinde verilmiştir.

ÇDKNT $1600-1450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında aromatik halkalar ($C=C$) için pikler görülmektedir. 1564 cm^{-1} gözlenen pik $C=C$ grubuna karşılık gelir. Bu durum ÇDKNT’nin kimyasal yapısında bulunan aromatik halkalardan kaynaklanmaktadır. C-H grubuna ait frekans aralığı $2970-2850\text{ cm}^{-1}$ ’dir. ÇDKNT’nin oksidasyonu sonucu kimyasal yapısında yeni bir organik grup olan karbonil grubu ($C=O$) bağlanmıştır. $1760-1690\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında

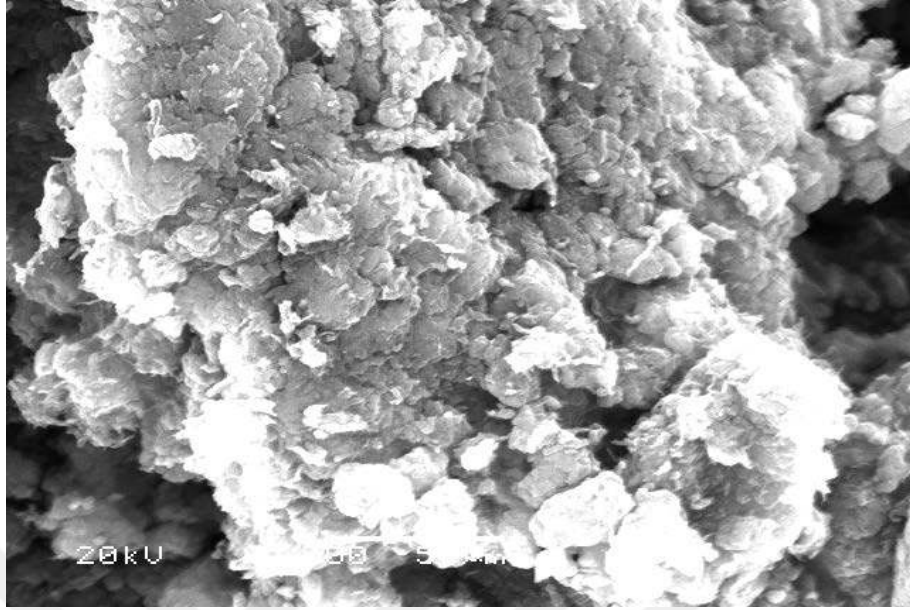
görülen pik karbonil (C=O) grubuna aittir. Bu pik 1720 cm^{-1} civarında görülmektedir (Şekil 5.5b). O-H ve N-H gerilme titreşimleri, $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki absorpsiyon pikleriyle tanımlanır. Alifatik C-H titreşimleri $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede bulunur. $1350\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığındaki olan geniş pik ise C-H bozunmasını göstermektedir. Şekil 5.5d'de 1688 cm^{-1} 'deki görülen pik C=N titreşiminden kaynaklanır.



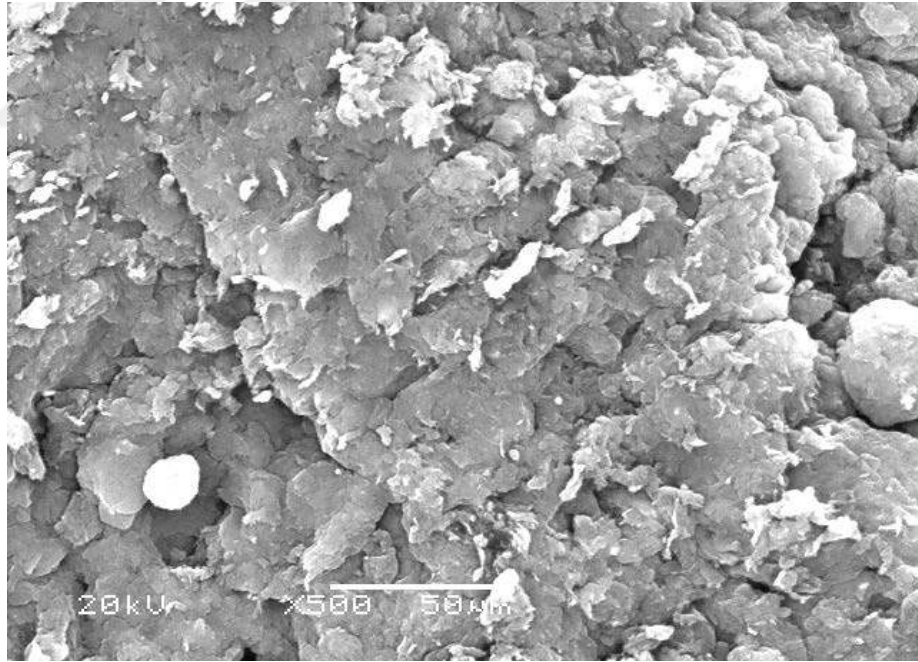
Şekil 5.5. Çok duvarlı karbon nanotüp FT-IR Spektrumları a-ÇDKNT, b- ÇDKNT-COOH, c- baskılama öncesi Cu(II)-BÇDKNT ve d- Cu(II)-BÇDKNT.

5.5.1.2.SEM analizi

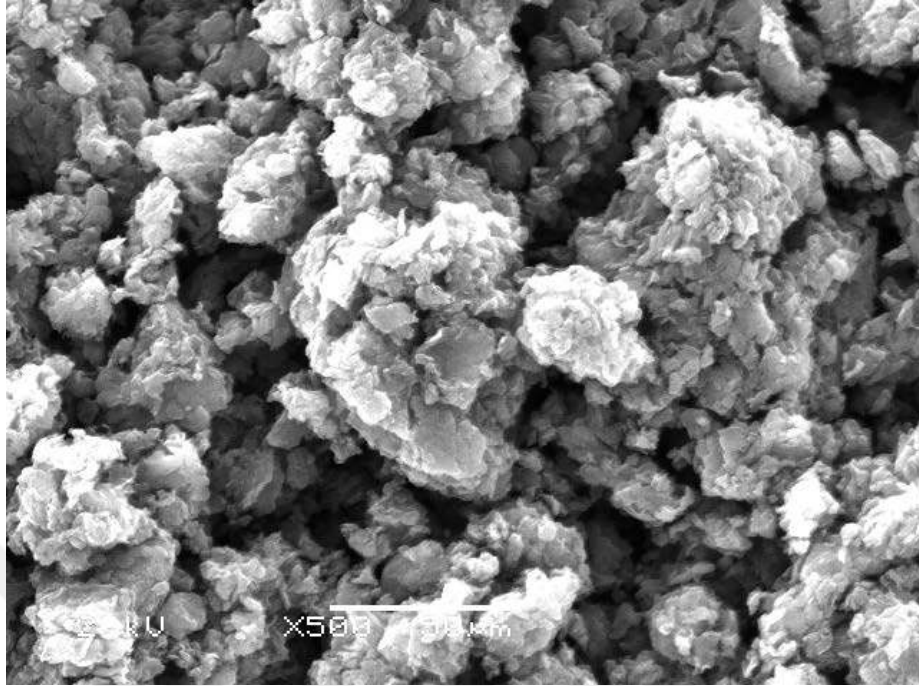
Sentezlenen malzemenin, tanecikli yapısının incelenmesi ve yapının genel görünüşünün belirlenmesi amacıyla sentezin belirli aşamalarında SEM görüntüleri alınmıştır. Elde edilen görüntülere bakıldığında, adsorbanın sentez aşamaları boyunca tanecikli yapısı net bir şekilde gözlenebilmektedir. Aşağıda ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, baskılama işlemi öncesi Cu(II)-BÇDKNT ve Cu(II)-BÇDKNT SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.6-9'da verilmiştir. Verilen tüm SEM görüntüleri 500 kat büyütülmüş şekildedir.



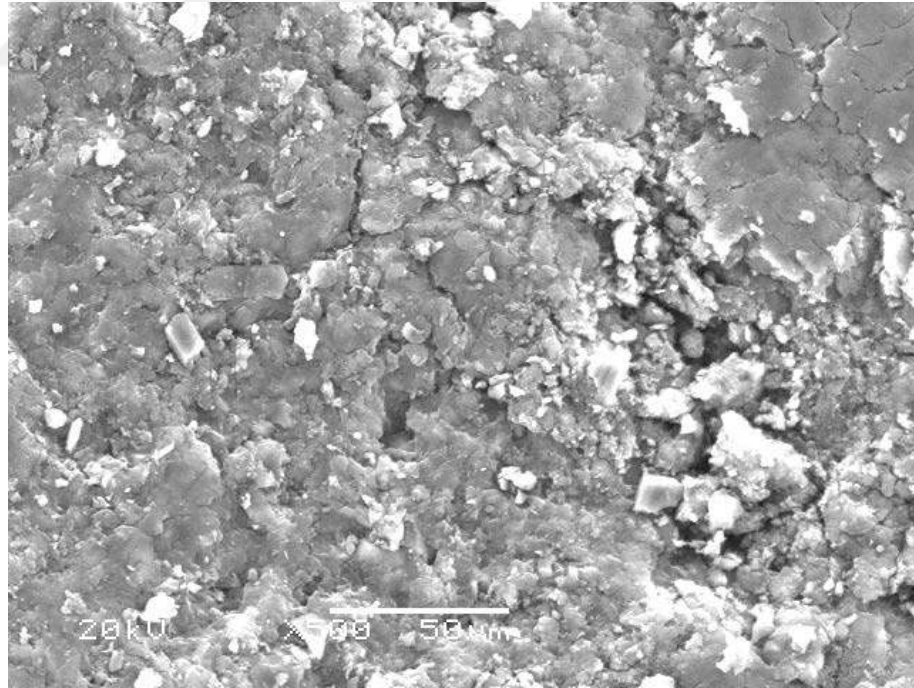
Şekil 5.6. Çok duvarlı karbon nanotüpün SEM görüntüsü.



Şekil 5. 7. Aktifleştirme işlemi sonrası ÇDKNT-COOH SEM görüntüsü.



Şekil 5.8. Baskılama işlemi öncesi Cu(II)-BÇDKNT SEM görüntüsü.

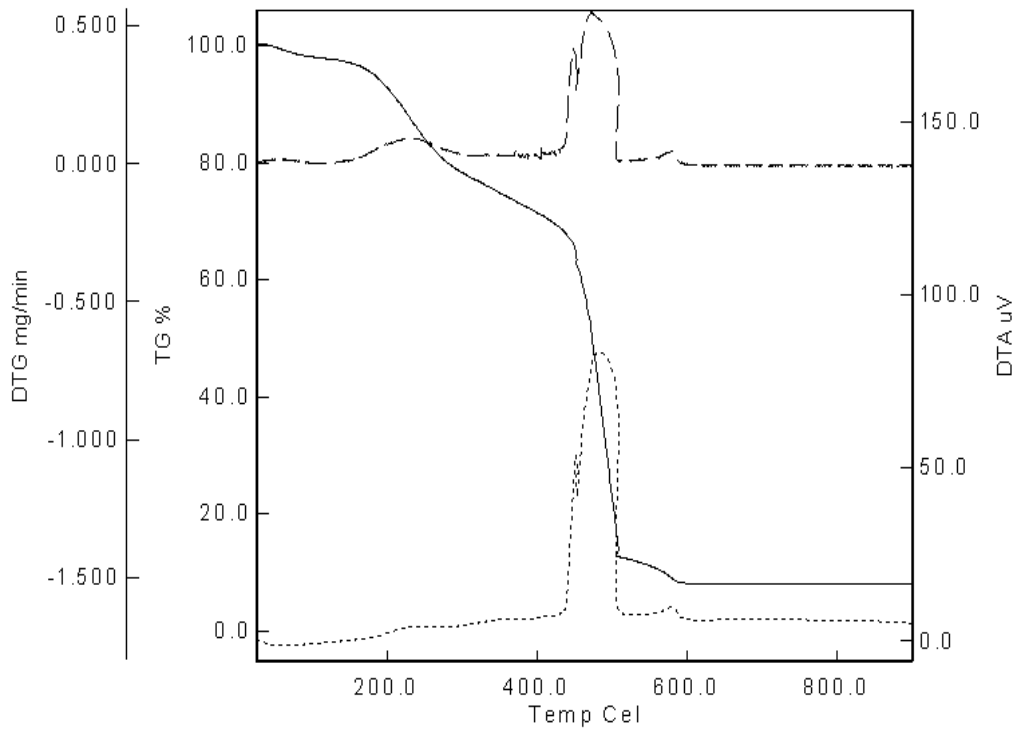


Şekil 5.9. Cu(II)-BÇDKNT SEM görüntüsü.

Şekil 5.6-9'dan da görüldüğü üzere, sentez boyunca katı fazın yüzeyinde belirgin bir değişme olmuştur. Buda sentezin başarıyla yapıldığını göstermektedir.

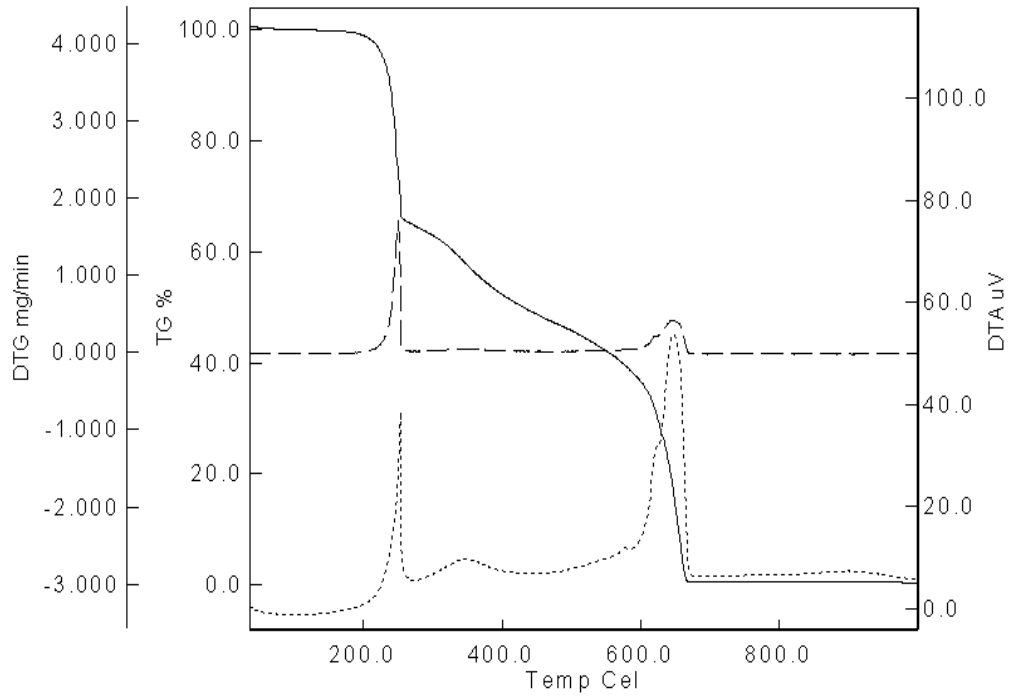
5.5.1.3. TG/DTA analizi

Cu(II)-BÇDKNT katı fazının baskılama öncesi TG eğrisine bakıldığında ilk basamakta hidrat moleküllerinin ve/veya akua ligantlarını yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda katı fazdan karbon nanotüp ve hidrazin yapılarının çıktığı düşünülmektedir. Katı faz için son bozunma ürünü CuO'dur. Yapıda Cu(II) metal iyonlarının varlığı TG eğrisinden okunan değer (%CuO = 9,12) ile doğrulanmıştır. Cu(II)-BÇDKNT katı fazının baskılama öncesi TG/DTA eğrisi Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10. Cu(II)-BÇDKNT katı fazının baskılama öncesi TG/DTA eğrisi.

Cu(II)-BÇDKNT katı fazının 188 °C'ye kadar termal olarak kararlıdır. Yapının yalnızca %0,3'lük kısmına denk gelen bir kütle kaybı bulunmaktadır. 188-257 °C sıcaklık aralığında hidrat molekül(ler)in ekzotermik pik eşliğinde yapıdan uzaklaştığı ($DTG_{maks.} = 253$ °C) düşünülmektedir. 257-665 °C arasında iki ekzotermik eşliğinde ($DTG_{maks.} = 341, 647$ °C) katı fazdan karbon nanotüp ve hidrazin yapılarının çıktığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan sonra yapıda herhangi bir grubun bulunmadığı gözlemlenmiştir. Katı faz için son bozunma ürünü CuO'dur. TG eğrisinden %CuO = 9,12 okunmuştur, bu da baskılama işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Cu(II)-BÇDKNT katı fazının TG/DTA eğrisi Şekil 5.11'de verilmiştir.

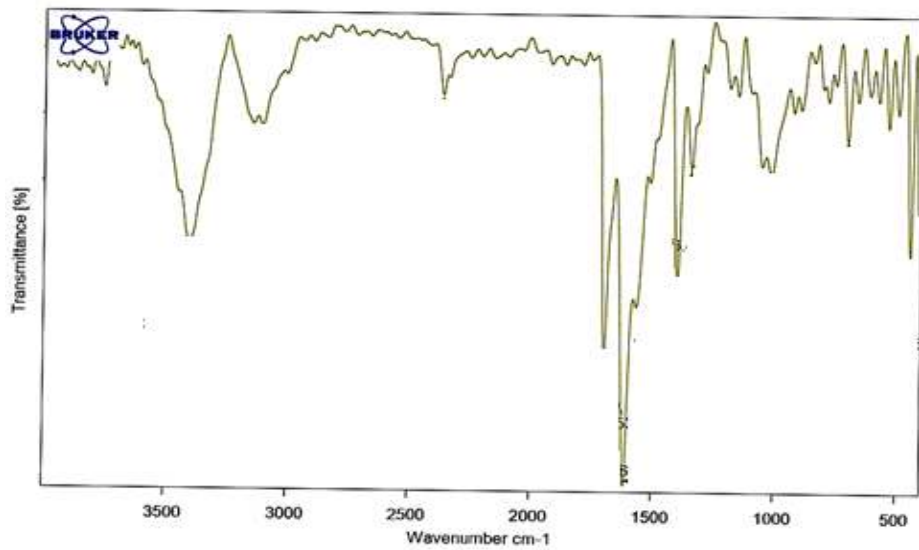


Şekil 5.11. Cu(II)-BÇDKNT katı fazının TG/DTA eğrisi.

5.5.2. Cu(II) baskılanmamış çok duvarlı karbon nanotüpün karakterizasyonu

5.5.2.1. FT-IR analizi

Sentezlenen katı fazın IR spektrumu incelenip yapıyı aydınlatmada yardımcı olacak karakteristik titreşimler belirlenmiştir. IR spektrumu Şekil 5.12’de verilmiştir

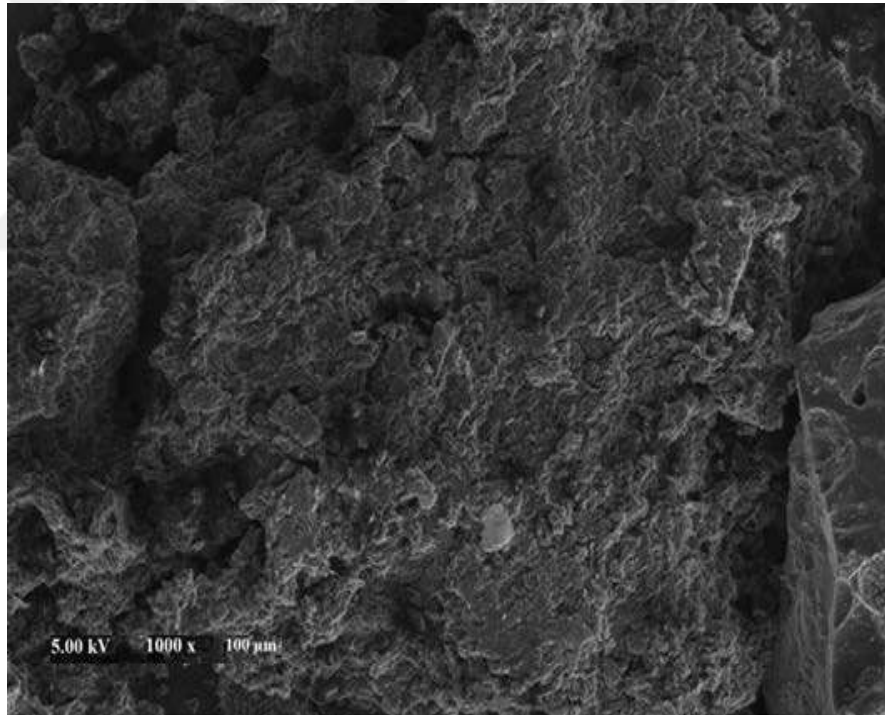


Şekil 5.12. Non-Cu(II)-BÇDKNT FT-IR Spektrumu.

1760-1690 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen pik karbonil (C=O) grubuna aittir. Bu pik 1698 cm^{-1} civarında görülmektedir. 3000-3500 arasında O-H, N-H gerilme pikleri, 2900-3000 cm^{-1} aralığında C-H gerilme pikleri, 1350-1460 cm^{-1} frekans aralığındaki olan geniş pik ise C-H bozunmasını göstermektedir. 1613 cm^{-1} 'deki görülen pik C=N titreşiminden kaynaklanır.

5.5.2.2.SEM analizi

Sentezlenen baskılanmamış katı fazın tanecikli yapısının incelenmesi ve yapının genel görünüşünün belirlenmesi amacıyla SEM görüntüsü alınmıştır. Elde edilen görüntüye bakıldığında adsorbanın yapısı net bir şekilde gözlenebilmektedir. Cu(II)-Non-BÇDKNT'nin SEM görüntüsü Şekil 5.13'de verilmiştir. Baskılanmış katı fazın SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında yapılar arasında farklılıklar gözlenmiştir. Buda baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanların aynı olmadığı göstermektedir.

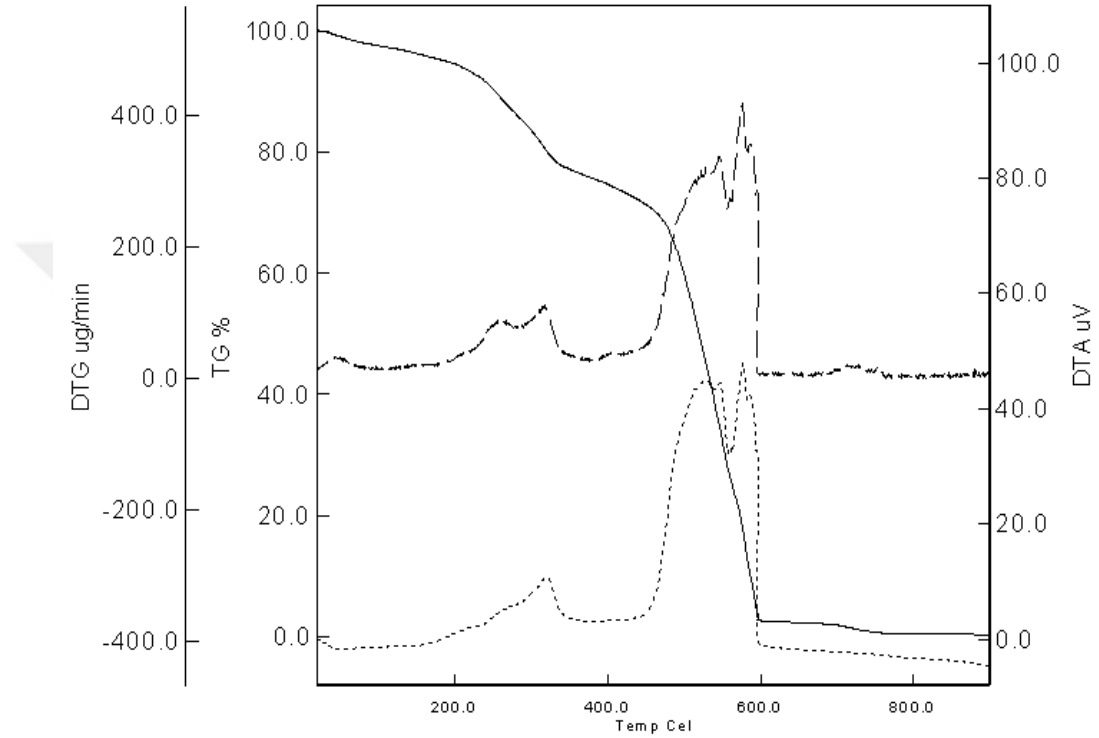


Şekil 5.13. Cu(II)-Non-BÇDKNT SEM görüntüsü.

5.5.2.3.TG/DTA analizi

Cu(II)-Non-BÇDKNT katı fazının TG/DTA eğrisi Şekil 5.14'de verilmiştir. Cu(II)-Non-BÇDKNT katı fazının yapısından ilk basamakta hidrat molekül(ler)inin ekzotermik pik eşliğinde yapıdan uzaklaştığı ($\text{DTG}_{\text{maks.}} = 34\text{ }^{\circ}\text{C}$) düşünülmektedir. İkinci basamakta ise katı fazdan karbon nanotüp ve hidrazin yapılarının ekzotermik pikler eşliğinde ($\text{DTG}_{\text{maks.}} = 258, 317,$

547 ve 576 °C) uzaklaştığı düşünülmektedir. 600 °C sıcaklıktan sonra yapıda herhangi bir grubun bulunmadığı gözlemlenmiştir. Baskılanmamış adsorbanın yapısında metal yoktur. TG eğrisinden %CuO = 0 okunmuştur, bu da baskılanmamış adsorbanın başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 5.14. Cu(II)-Non-BÇDKNT katı fazının TG/DTA eğrisi.

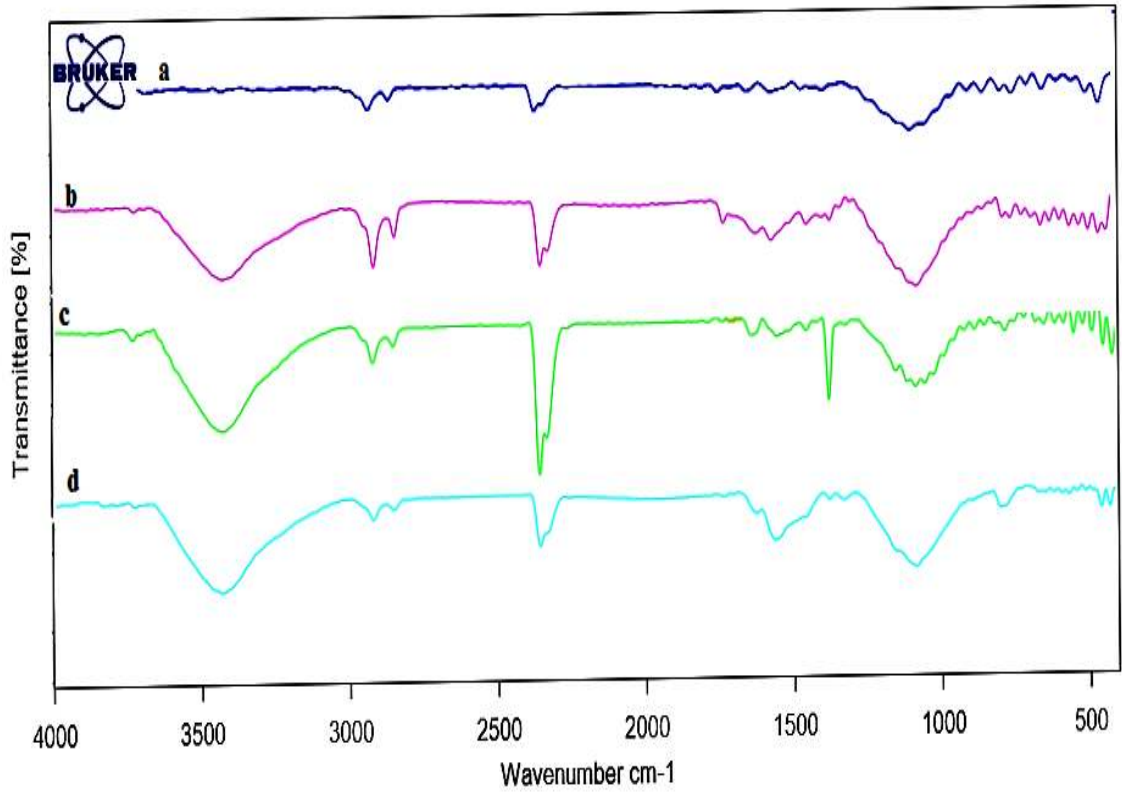
5.5.3. Co(II) baskılanmış aktif karbon karakterizasyonu

5.5.3.1. FT-IR analizi

Sentezlenen katı fazların IR spektrumları incelenip yapıyı aydınlatmada yardımcı olacak karakteristik titreşimler belirlendi. Katı fazların IR spektrumları Şekil 5.15’de a-AK, b-AK-COOH, c-baskılama öncesi Co(II)-BAK ve d- Co(II)-BAK şeklinde verilmiştir.

Aktif karbonun oksidasyonu sonucu kimyasal yapısında yeni bir organik grup olan karbonil grubu (C=O) bağlanmıştır. 1760-1690 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen pik karbonil (C=O) grubuna aittir. O-H ve N-H gerilme titreşimleri, 3700-3100 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon pikleriyle tanımlanır. Alifatik C-H titreşimleri 3000-2850 cm^{-1} aralığındaki bölgede bulunur. 1350-1460 cm^{-1} frekans aralığındaki olan geniş pik ise C-H bozunmasını

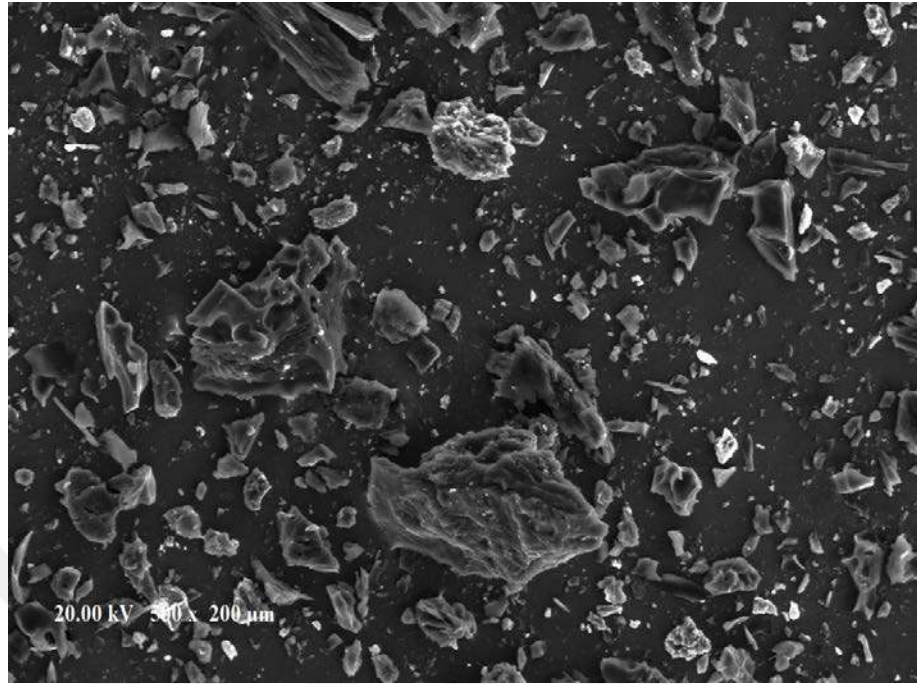
göstermektedir. Şekil 5.15d’de 1543 cm^{-1} ’deki görülen pik N-H, 1084 cm^{-1} ’deki görülen pik C-N gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



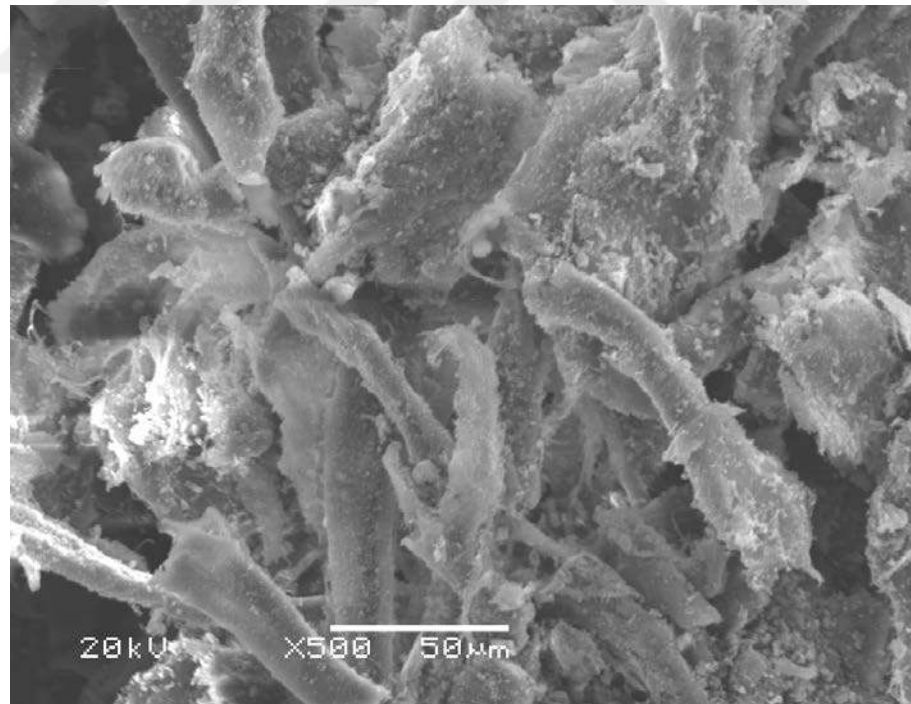
Şekil 5.15. Aktif karbon FT-IR Spektrumları a-AK, b- AK-COOH, c-baskılama öncesi Co(II)-BAK ve d-Co(II)-BAK.

5.5.3.2.SEM analizi

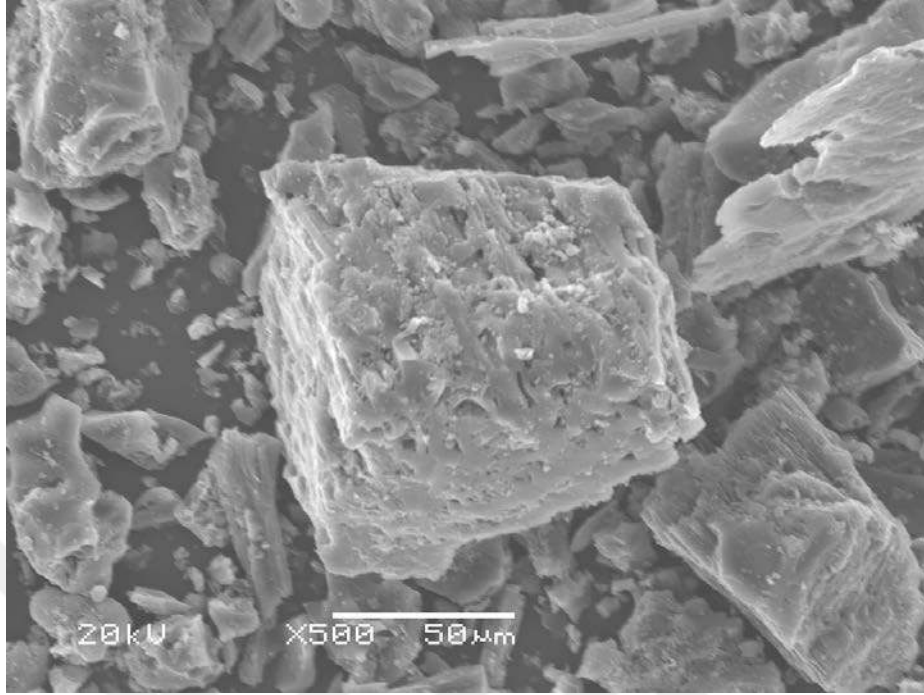
Sentezlenen katı fazın tanecikli yapısının incelenmesi ve yapının genel görünüşünün belirlenmesi amacıyla sentezin dört aşamasında SEM görüntüleri alınmıştır. Elde edilen görüntülere bakıldığında, adsorbanın bu dört aşama boyunca tanecikli yapısının net bir şekilde değiştiği gözlemlenmektedir. Aşağıda aktif karbon, AK-COOH, baskılama işlemi öncesi Co(II)-BAK ve Cu(II)-BAK’ın SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.16-19’da verilmiştir.



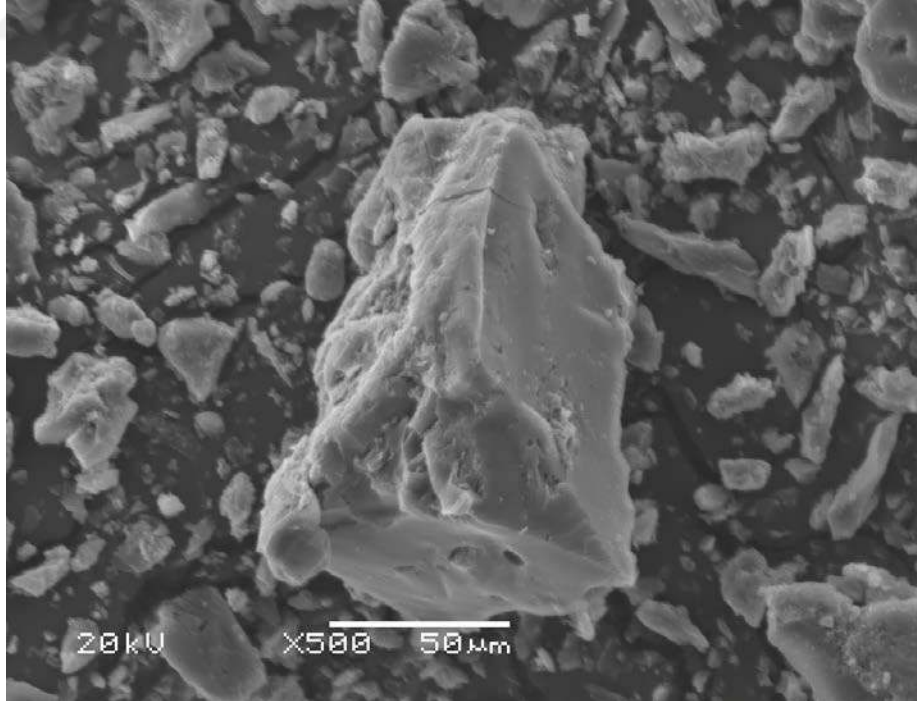
Şekil 5.16. Aktif karbonun SEM görüntüsü.



Şekil 5.17. Aktifleştirme işlemi sonrası AK-COOH SEM görüntüsü.



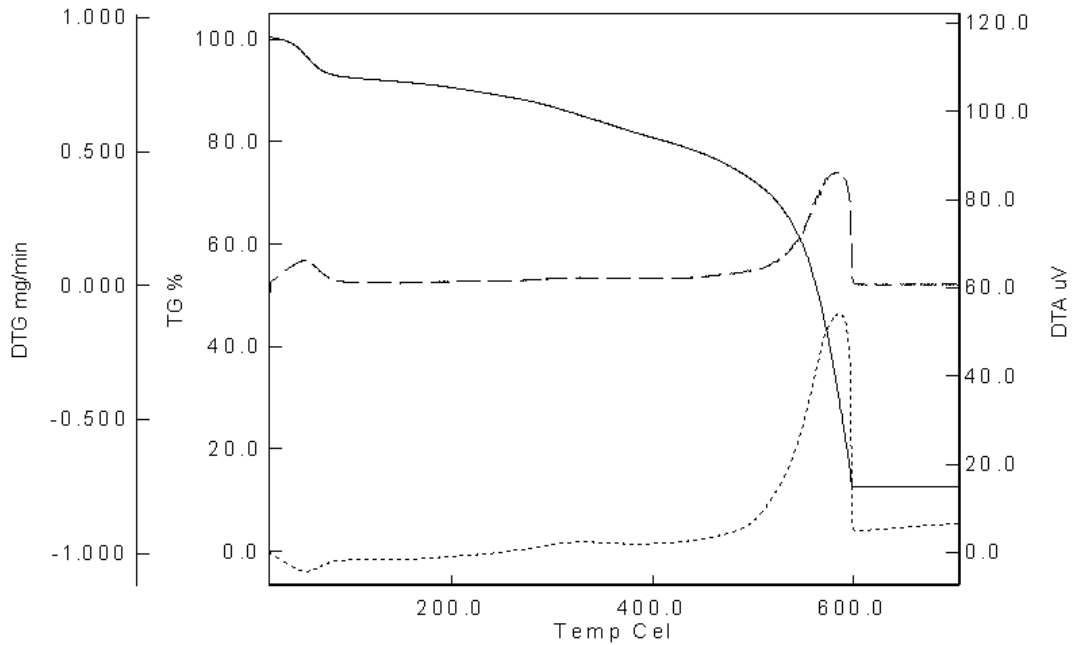
Şekil 5.18. Baskılama işlemi öncesi Co(II)-BAK SEM görüntüsü.



Şekil 5.19. Co(II)-BAK SEM görüntüsü.

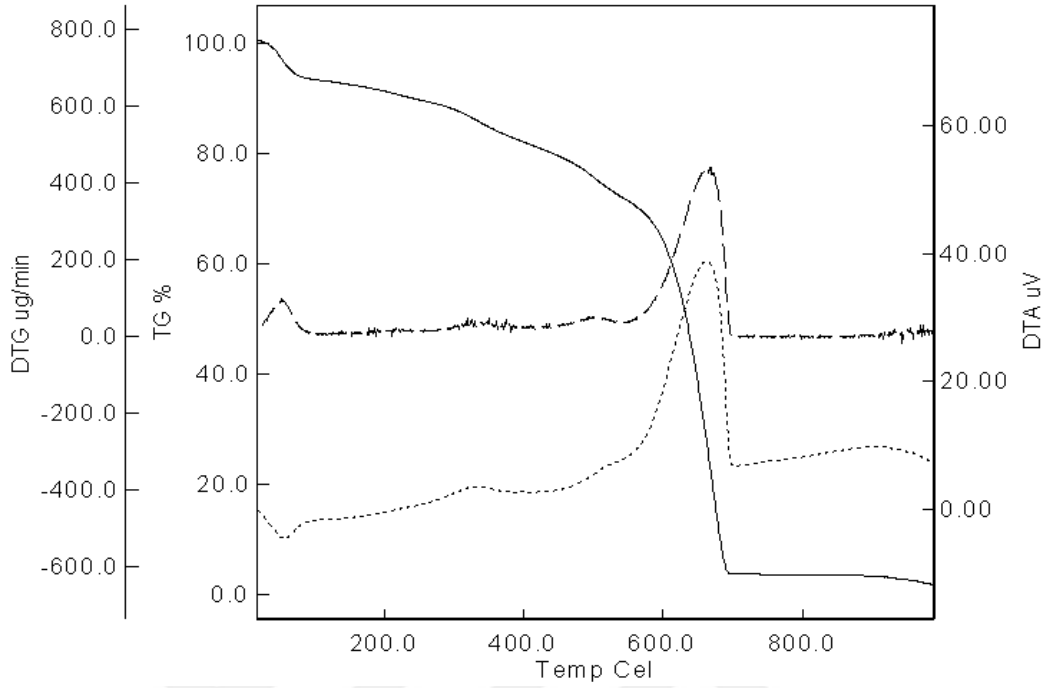
5.5.3.3.TG/DTA analizi

Co(II)-BAK katı fazı 92 °C'ye kadar ısıtıldığında yapısından hidrat molekül(ler)inin ekzotermik pik eşliğinde yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir. 50 °C gözlenen DTG maksimum piki de yapıdan bir grubun uzaklaştığını onaylamaktadır. İkinci basamakta 92-598 °C arasında aktif karbon ve hidrazin yapılarının endotermik pik eşliğinde ($DTG_{maks.} = 538\text{ °C}$) uzaklaştığı düşünülmektedir. Yapıda Co(II) metal iyonunun bulunduğu TG eğrisinden okunan değer ile bulunmuştur. Son bozunma ürünü CoO'dur. %CoO değerinin 12,7 olduğu gözlenmektedir. Co(II)-BAK katı fazının baskılama işlemi öncesi TG/DTA eğrisi Şekil 5.20'de verilmiştir.



Şekil 5.20. Co(II)-BAK katı fazının baskılama işlemi öncesi TG/DTA eğrisi.

Co(II)-BAK katı fazının termik analizi Co(II)-BAK katı fazının baskılama işlemi öncesi için alınan termik analizine oldukça benzemektedir. Yapıdan ilk basamakta hidrat ekzotermik olarak molekül(ler)inin ($DTG_{maks.} = 538\text{ °C}$), ikinci basamakta aktif karbon ve hidrazin yapılarının ekzotermik pik eşliğinde ($DTG_{maks.} = 659\text{ °C}$) uzaklaştığı düşünülmektedir. Yapıda Co(II) metal iyonunun bulunmadığı TG eğrisinden okunan değer ile doğrulanmıştır. Son bozunma ürünü %CoO = 0 olduğu gözlenmektedir. Co(II)-BAK katı fazının TG/DTA eğrisi Şekil 5.21'de verilmiştir.

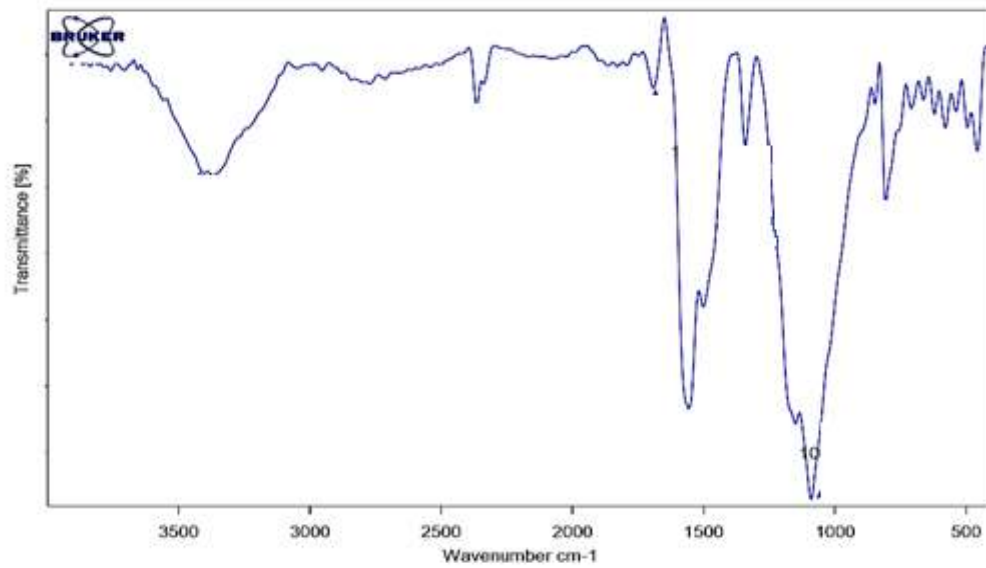


Şekil 5.21. Co(II)-BAK katı fazının TG/DTA eğrisi.

5.5.4. Co(II) baskılanmamış aktif karbon karakterizasyonu

5.5.4.1. FT-IR analizi

Sentezlenen katı fazın IR spektrumları incelenip yapıyı aydınlatmada yardımcı olacak karakteristik titreşimler belirlendi. Katı fazın IR spektrumları Şekil 5.22’de verilmiştir.

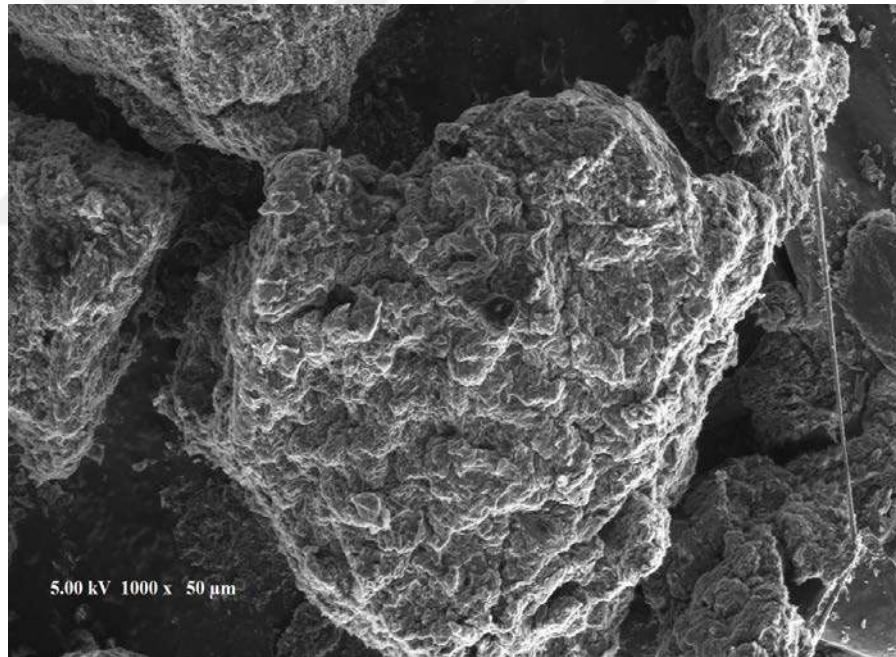


Şekil 5.22. Non-Co(II)-BAK FT-IR Spektrumu.

Aktif karbonun oksidasyonu sonucu kimyasal yapısında yeni bir organik grup olan karbonil grubu (C=O) bağlanmıştır. 1760-1690 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen pik karbonil (C=O) grubuna aittir. Burada bu pik 1684 cm^{-1} 'de görülmektedir. O-H ve N-H gerilme titreşimleri 3700-3100 cm^{-1} bölgesinde, alifatik C-H titreşimleri 3000-2850 cm^{-1} bölgesinde bulunur. 1560 cm^{-1} 'deki görülen pik N-H, 1330 cm^{-1} 'deki görülen pik C-O, 1066 cm^{-1} 'deki görülen pik C-N gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

5.5.4.2.SEM analizi

Sentezlenen Co(II) baskılanmamış katı fazın, tanecikli yapısının incelenmesi ve yapının genel görünüşünün belirlenmesi amacıyla SEM görüntüsü alınmıştır. Elde edilen görüntüye bakıldığında, adsorbanın yapısının baskılanmış katı faza göre net bir şekilde değiştiği gözlenmektedir. Co(II)-Non-BAK'ın SEM görüntüsü Şekil 5.23'de verilmiştir.

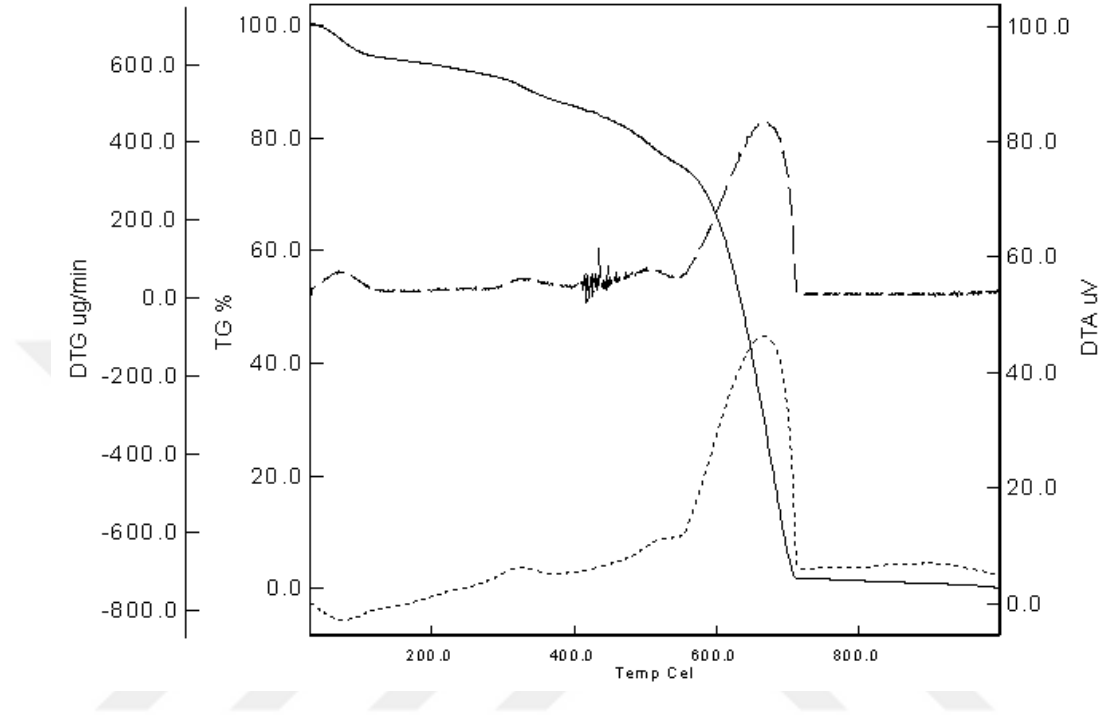


Şekil 5.23. Co(II)-Non-BAK SEM görüntüsü.

5.5.4.3.TG/DTA analizi

Co(II)-BAK katı fazının termik analizinde 40-125°C sıcaklık aralığında gözlenen pikin ($\text{DTG}_{\text{maks.}} = 75^\circ\text{C}$) muhtemel hidrat molekülü/moleküllerinden kaynaklandığı ve 125-712°C sıcaklık aralığında aktif karbon ve hidrazin gruplarının yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir. Yapıda Co(II) metal iyonunun bulunmadığı TG eğrisinden okunan değer ile doğrulanmıştır. Son

bozunma ürünü $\%CoO = 0$ olduğu gözlenmektedir. Co(II)-Non-BAK katı fazının TG/DTA eğrisi Şekil 5.24’de verilmiştir.



Şekil 5.24. Co(II)-Non-BAK katı fazının TG/DTA eğrisi.

5.6. Katı Faz Özütlemesi ile Genel Zenginleştirme Yöntemi

Yüzey baskılama metodu kullanılarak sentezlenen yeni katı fazların eser element zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla seçilen tayin elementlerinin model çözeltileri kullanılarak kolon tekniği (sürekli sistem) ile zenginleştirme için en uygun deney şartları (pH, çözelti cinsi ve derişimi, akış hızı, çözelti hacmi, kapasite, seçicilik vb.) belirlenmiştir. Belirlenen bu şartlarda geliştirilen yöntemin doğruluğu, kesinliği, çalışma aralığı gibi analitik değişkenleri bulunmuştur. Doğruluğu kontrol etmek için, yöntem sertifikalı referans maddelere ve gerçek örneklerle (su örnekleri) uygulanmıştır.

5.6.1 Kolonun hazırlanması

Zenginleştirme işleminin en temel basamağı kolon hazırlanmasıdır. Tüm deneysel çalışmalar bu kolon üzerinde yapılacağından özenle hazırlanması gerekir. 15 cm uzunluğunda, 8 mm çapa sahip musluklu bir cam kolona öncelikle bir miktar cam pamuğu yerleştirilmiştir. Üzerine sentezlenen adsorbandan 0,1 g tartılıp kolona aktarılmış ve üzerine cam pamuğu yerleştirilmiştir. Hazırlanan kolon kullanılmadan önce, 25 mL 0,5 mol/L HNO_3 ve bolca ultra

saf su ile yıkanmıştır. Seyreltik HCl ve seyreltik NaOH'la pH'sı ayarlanan 25 mL ultra saf su ile yapılan şartlandırma işlemiyle kolonun pH'sı örnek çözeltinin pH'sına eşitlenmiştir. Kullanımdan sonra, kolonlar 10 mL 0,5 mol/L HNO₃ ve bolca ultra saf su ile yıkanmıştır ve bir sonraki kullanıma kadar suda bekletilmiştir.

5.6.2. Zenginleştirme ve tayin yöntemi

Bakır ve kobalt iyonlarının zenginleştirilmesi için kolon tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla 5.6.1. Kolonun hazırlanması kısmında verildiği şekilde bir kolon hazırlanmıştır. Hazırlanan kolon deneysel olarak bulunan uygun pH'daki ultra saf su ile şartlandırılmıştır. Şartlanan kolondan yine deneysel olarak belirlenen en uygun akış hızında, 25 mL 0,5 µg/mL metal iyonu içeren çözelti geçirilmiştir. Kolonda tutulan metal iyonları deneysel olarak belirlenen uygun bir geri alma çözeltisi ile geri alınmıştır. Geri alma çözeltisi içerisine alınan metal iyonların derişimi HR-CS-AAS ile tayin edilmiştir. Örnek çözelti hacmi 25 mL ve geri alma çözeltisi hacmi 5 mL'dir. Çözeltideki metal iyonlarının geri alma çözeltisine tamamen geçtiği varsayılarak son çözeltideki kuramsal derişim hesaplanmıştır. HR-CS-AAS ile bulunan derişimin, hesaplanan kuramsal derişime oranının yüz ile çarpılmasıyla geri kazanım verimi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri kazanım} = (\text{HR-CS-AAS ile bulunan derişim} / \text{kuramsal olarak hesaplanan derişim}) \times 100$$

5.6.3. Adsorpsiyon kapasitesi tayin yöntemi

Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için sistemin dengeye gelmesi gerekli olduğundan kolon sistemi yerine kesikli (batch) sistem kullanılmıştır. Bu amaçla, değişik derişimlere sahip metal iyonu içeren 25 mL'lik örnek çözeltilerinin pH değeri deneysel olarak belirlenen en uygun değere ayarlandıktan sonra uygun miktarda adsorban içeren beherlere ilave edilmiştir. Çözeltiler iki saat süreyle 500 devir/dakikada oda sıcaklığında çalkalanmıştır. Çözeltiler süzölmüştür. Her birine uygun bir seyreltme işlemi yapıldıktan sonra bakır iyonları HR-CS-AAS ile tayin edilmiştir.

Metal iyonunun denge derişimlerine karşı katının gramı başına adsorplanan metal iyonu grafiğe geçirilerek Langmuir adsorpsiyon grafiği elde edilmiştir. Langmuir eşitliğinin aşağıda verilen doğrusallaştırılmış haline göre Ce'ye karşı Ce/qe grafiği çizilmiştir. Bu grafikten, doğrunun eğim ve kesim noktasından yararlanılarak Q_o ve b Langmuir sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen Langmuir adsorpsiyon grafiği doğrusallaştırılmış Langmuir izotermine dönüştürölmüştür. Doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi için bağıntı aşağıda verilmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b}$$

Burada;

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

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

Qo: Kapasite parametresi (adsorpsiyon kapasitesi) (mg/g),

b : Langmuir sabiti (L/mg)'dır.

Katı fazlarda analitlerin tutunma mekanizması, katı faza ve tutunan türlerin yapısına bağlıdır. Tutunma işlemi genellikle çeşitli fonksiyonel grupların etkileşimleri vasıtasıyla metal iyonlarının adsorban yüzeyine adsorpsiyonu, iyon değişimi, şelatlaşma ve iyon-çifti yapısı ile ilgilidir. Bunlar pH, sıcaklık ve metal iyon derişimleri gibi deneysel şartlara bağlıdır. Tutunma işlemi boyunca, adsorban yüzeyine adsorplanan tür ile çözeltide kalan türler arasında denge kurulur. Çözeltideki türlerin derişimi arttıkça, adsorban üzerinde toplanan türlerin kütlesi, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi değerine doğru artar ve kararlı bir seviyeye ulaşabilmektedir (Saygılı, 2014).

Yapılan deneyler, belirlenen en uygun koşullarda ve tutunmayı etkilerden faktörlerden kaçınılmıştır. Bu sayede daha iyi bir tutunma sağlanarak daha iyi bir %verim elde edilmiştir. Çözeltinin derişimi arttıkça, adsorban üzerinde toplanan metallerin kütlesi, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi değerine ulaşana kadar doğru orantılı bir şekilde artmıştır ve bir noktada kararlı bir seviyeye ulaşmıştır. Kapasite çalışması baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanlar için ayrı ayrı yapılmıştır. Bu şekilde hem adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri hem de baskılanmanın kapasite üzerine etkisi gözlenmiştir.

5.6.4. Seçicilik tayin yöntemi

Tayin elementlerinin seçiciliğini belirlemek üzere yarışmalı adsorpsiyon deneyleri, sulu çözeltide kesikli sistemde (Batch sistemi) gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ortama farklı derişimlerde yarışmacı iyonlar ilave edilmiştir. Uygun miktarda katı faz içeren beherlere 25 mL'lik örnek çözeltiler ilave edilip pH değeri deneysel olarak belirlenen en uygun değere ayarlanmıştır. Çözeltiler iki saat süreyle 500 devir/dadıkada oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi boyunca sürekli olarak pH kontrolü yapılmış ve pH istenilen pH'da tutulmuştur. Süzülen çözeltilerin tayinleri HR-CS-AAS ile yapılmıştır. Bu işlemler baskılanmış ve baskılanmamış katı fazlar için ayrı ayrı yapılmıştır.

Cu(II) ve Co(II) yüzey baskılanmış ve baskılanmamış katı fazlarda her bir çözelti için adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 5.1'ten, dağılım katsayısı Eşitlik 5.2'den, seçicilik katsayısı Eşitlik 5.3'ten ve bağıl seçicilik katsayısı Eşitlik 5.4'ten yararlanılarak bulunmuştur. Bulunan tüm değerler Çizelge 5.4.'te verilmiştir.

$$Q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad \text{Eşitlik 5.1}$$

$$K_d = \left(\frac{C_i - C_f}{C_f} \right) \cdot \frac{V}{m} \quad \text{Eşitlik 5.2}$$

$$k = \frac{K_d (\text{tayin elementi})}{K_d (\text{yabancı iyon})} \quad \text{Eşitlik 5.3}$$

$$k' = \frac{k_{\text{baskılanmış}}}{k_{\text{baskılanmamış}}} \quad \text{Eşitlik 5.4}$$

Eşitlik 5.1 ve 5.2'te Q; adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K_d dağılım katsayısını, C_i; analit çözeltisinin adsorpsiyonundan önceki derişimini (µg/mL), C_f; Cu(II) çözeltisinin adsorpsiyonundan sonraki derişimini (µg/mL), V; adsorpsiyon ortamının hacmini (L), m; adsorbanın miktarı (g) göstermektedir. Eşitlik 5.3'te k; seçicilik katsayısını, K_d (tayin elementi); Cu(II) ya da Co(II) iyonlarının dağılım katsayısını, K_d (yabancı iyon); yarışmacı iyonların dağılım katsayısını göstermektedir.

Bağıl seçicilik katsayısı Eşitlik 5.4'de göre hesaplanmıştır. Burada k'; bağıl seçicilik katsayısını, k_{baskılanmış}; iyon baskılanmış adsorbanın seçicilik katsayısını, k_{baskılanmamış}; baskılanmamış adsorbanın seçicilik katsayısını göstermektedir.

5.7. Bakır İçin Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması

Sentezlenen çok duvarlı karbon nanotüp üzerine Cu(II) baskılanmış malzemenin eser element zenginleştirilmesinde adsorban veya katı faz olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, ilk önce tayin elementi olarak seçilen Cu(II)'nin zenginleştirme koşulları belirlenmiştir. Bakır için en uygun deneysel ve analitik değişkenler 5.6. Katı Faz Özütlemesi ile Genel Zenginleştirme Yöntemi kısmında anlatıldığı şekilde bulunmuştur.

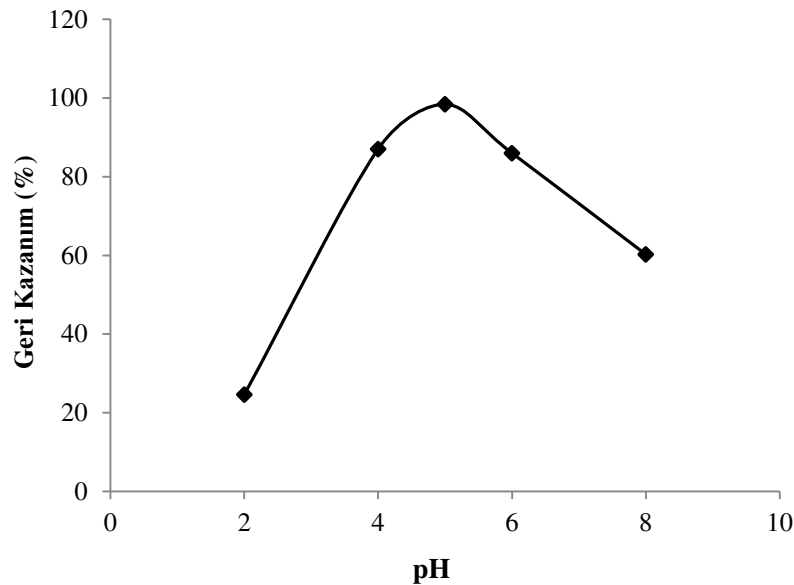
5.7.1. Kolonun hazırlanması

Kolon, 5.6.2. Kolonun Hazırlanması kısmında anlatıldığı şekilde doldurulmuştur. Katı faz olarak, bakır için sentezlenen Cu(II)-BÇDKNT kullanılmıştır.

5.7.2. pH'ın geri kazanma verimine etkisi

pH adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Gerçek örnek çözeltilerinin genellikle asidik olması ve bazik bölgede çökme tepkimelerinin olma olasılığı nedeniyle, çalışma pH'sı olarak genellikle en yüksek geri kazanımın olduğu en düşük pH seçilmelidir. Bundan dolayı öncelikle çalışmada en uygun pH aralığını belirlenmiştir.

Bakır iyonlarının zenginleştirilmesi işleminde ortam pH'sının geri kazanıma etkisi pH 2-8 aralığında incelenmiştir. Bu amaçla içerisinde 0,5 µg/mL Cu(II) iyonu 25 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. İstenilen pH'lar HCl veya NaOH'ın seyreltik çözeltileri ile ayarlandıktan sonra, önceden uygun pH'ya ayarlanan Cu(II)-BÇDKNT dolgulu cam kolondan peristaltik pompa yardımıyla 2 mL/min akış hızıyla geçirilmiştir. Katı faz üzerine tutunan Cu(II) iyonları 0,5 mol/L HNO₃ ile geri alınmıştır. Geri alma çözeltisi içine alınan Cu(II) iyonları HR-CS-AAS ile tayin edilmiştir. % Geri kazanım değerlerinin pH ile değişimlerini gösteren grafik Şekil 5.25'de verilmiştir.



Şekil 5.25. pH'nın Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkisi.

Şekil 5.25'de görüldüğü gibi düşük pH'larda geri kazanma veriminin azalması, hidrojen iyonları ile analiz elementinin adsorpsiyon için yarışmasına; yüksek pH değerlerindeki azalma da, bu pH'larda anyonik hidroksit komplekslerinin oluşmasına bağlanabilir (Baytak ve Türker, 2009). Cu(II) iyonları için en yüksek geri kazanma verimi pH 5'de elde edilmiştir. Bu nedenle

Cu(II) iyonları için en uygun çalışma pH'ı 5 olarak seçildi. Bundan sonraki çalışmalarda pH 5 kullanılmıştır.

5.7.3. Geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi

Zenginleştirme işlemlerinde adsorban tarafından tutulmuş analitlerin uygun bir çözücü ile geri alınması gerekmektedir. Her çözücünün adsorban ve analit üzerindeki etkisi farklıdır. Yüksek geri kazanma verimi için organik çözücüler (aseton, etanol, metanol, kloroform gibi) ve inorganik asitler (HNO_3 , HCl , HClO_4 ve H_2SO_4 gibi) farklı derişim, hacim ve karışım oranlarında kullanılmaktadır. Bu yüzden geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi katı faz özütlemeye sisteminin analitik performansı açısından önemlidir. Bu amaçla, öncelikle HCl ve HNO_3 çözeltilerinin farklı derişimleri geri alma çözeltisi olarak denenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin Cu(II)'in geri kazanma verimine etkisi.

Geri alma çözeltisi	Geri alma çözeltisinin derişimi (mol/L)	Geri kazanım verimi ^a (%)
HCl	0,5	92 ±2
HCl	1,0	99 ±4
HNO_3	0,5	100 ±1
HNO_3	1,0	100 ±3

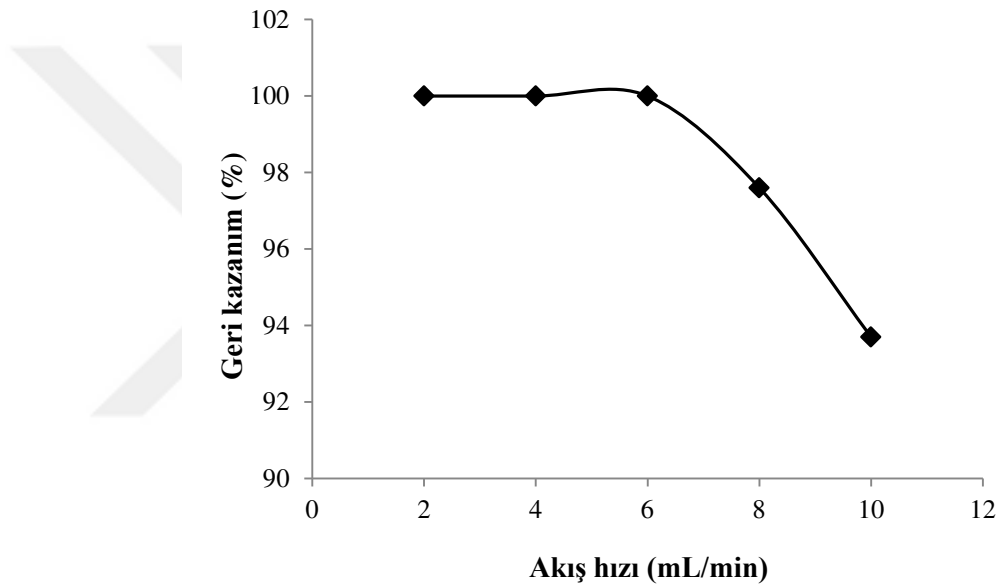
(^aN=3 ölçüm ortalamasıdır.)

Sonuç olarak, 5 mL 0,5 mol/L'lik HNO_3 , 0,5 mol/L'lik HNO_3 ve 1 mol/L'lik HNO_3 'ün Cu(II)'nin geri kazanımında etkili olduğu tespit edilmiştir (geri kazanma verimi > %95). Sonraki çalışmalarda, derişimi daha düşük olduğu için geri alma çözeltisi olarak 5 mL 0,5 mol/L'lik HNO_3 kullanılmıştır.

5.7.4. Akış hızı

Peristaltik pompa geri alma işlemi öncesinde ve sonrasında kolonu yıkayan, kolonu şartlandıran ve örneği kolondan geçiren pompadır. Pompanın hızındaki artış veya azalış geçerli zamanlarda çözeltilerin daha az veya çok geçmesini sağlayacaktır. Kolonda tutunan analit miktarı kolondan geçen analit çözeltisi miktarıyla doğru orantılı olduğundan peristaltik pompa için en uygun akış hızının belirlenmesi gerekmektedir.

Bu amaçla pH'sı 5 olan 0,5 µg/mL Cu(II) iyonu içeren 25 mL'lik çözeltiler peristaltik pompa yardımıyla 2, 4, 6, 8, 10 mL/min akış hızlarında pH'sı 5'e ayarlanan cam kolondan geçirilmiştir. Adsorban üzerinde tutunan Cu(II) iyonları 0,5 mol/L HNO₃ ile geri alınmıştır. En uygun akış hızı olarak 2, 4, 6 mL/min bulunmuştur (geri kazanma verimi > %95). Daha yüksek akış hızlarında geri kazanma veriminde azalma olmuştur. Akış hızının Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.26'da verilmiştir. Daha sonraki deneylerde 2 mL/min akış hızıyla çalışılmıştır.

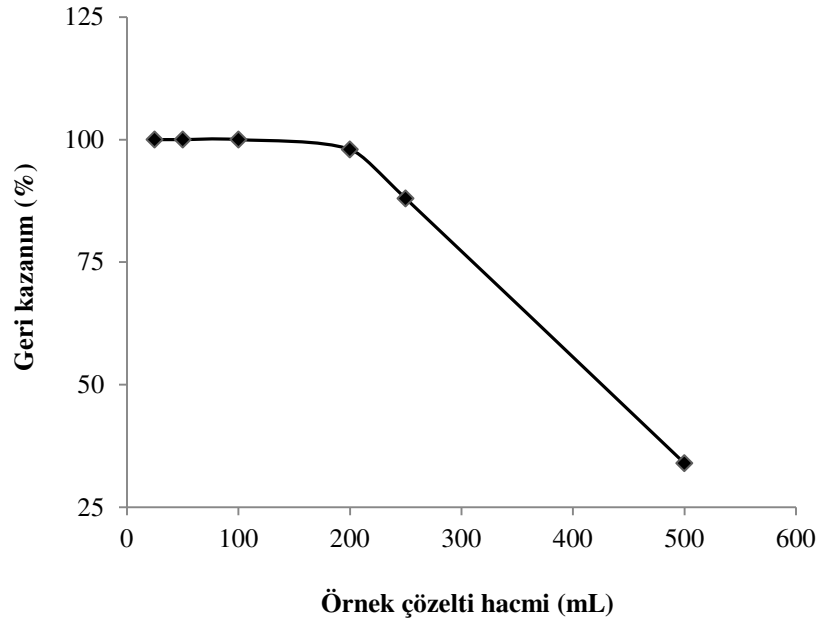


Şekil 5.26. Akış hızının Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkisi.

5.7.5. Örnek çözelti hacmi

Çok seyreltik çözeltilerin büyük hacimlerinin kolondan geçirilmesiyle zenginleştirmenin yapıp yapılmayacağını araştırabilmek için örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Uygulanabilir en yüksek çözelti hacminin belirlenmesi amacıyla, tayin edilen element miktarı sabit tutularak (12,5 µg) çözelti hacmi artırılmıştır. Her birinde sırasıyla 0,5; 0,25; 0,125; 0,063; 0,05 ve 0,025 µg/mL Cu(II) iyonu içeren 25, 50, 100, 200, 250 ve 500 mL örnek çözeltileri belirlenen uygun koşullarda Cu(II)-BÇDKNT dolgulu cam kolondan geçirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda Cu(II) iyonunun en fazla 200 mL'lik örnek çözeltiden nicel olarak (geri kazanma verimi >%95) geri kazanılabildiği tespit edilmiştir. Daha yüksek hacim değerlerinde veya daha düşük bakır derişimlerinde geri kazanma verimi

gittikçe azalmaktadır. Örnek çözelti hacminin Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.27'de verilmiştir.



Şekil 5.27. Örnek çözelti hacminin Cu(II)'nin geri kazanma verimine etkisi.

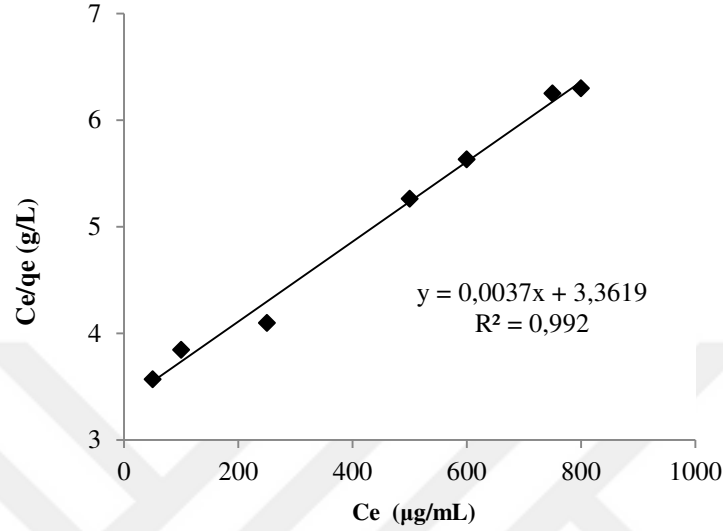
Sonuç olarak 200 mL örnek içerisindeki Cu(II) iyonları kolona tutturulmuş ve 5 mL 0,5 mol/L HNO₃ ile geri alınarak derişimi 40 kat artırılmıştır. Buna zenginleştirme faktörü de denebilir. Zenginleştirme faktörü, tayin edilecek türün orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür. Bu yöntemde Cu(II) iyonları için zenginleştirme faktörü 40 olarak bulunmuştur.

5.7.6. Adsorpsiyon kapasite

Kapasite çalışması 5.6.3. Adsorpsiyon kapasitesi tayin yöntemi kısmında anlatıldığı gibi baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanlar için ayrı ayrı yapılmıştır. Bu şekilde baskılanmanın kapasite üzerine etkisi gözlenmiştir.

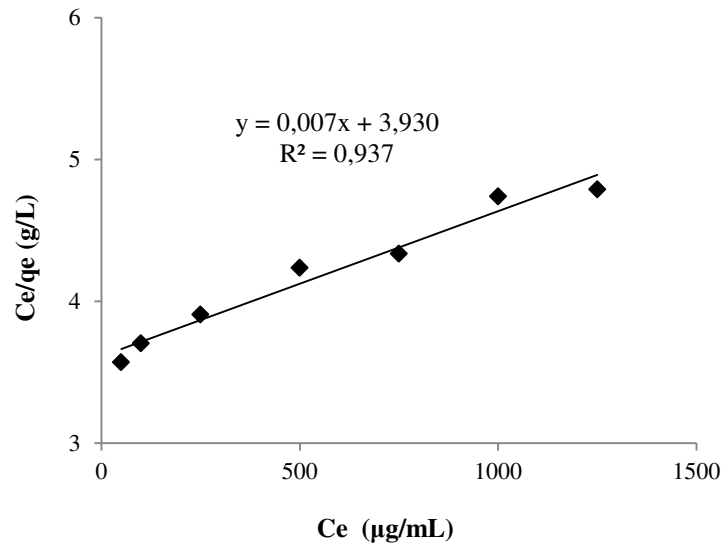
Bu amaçla, Cu(II)-BÇDKNT katı fazı ile yapılan çalışmalarda; 50, 100, 250, 500, 600 ve 800 µg/mL derişimlerinde 25 mL'lik Cu(II) çözeltileri hazırlanmıştır. 0,05 g katı faz üzerine ilave edilen çözeltilerin pH'ları 5'e ayarlanmıştır. 5.6.3. Adsorpsiyon kapasitesi tayin yöntemi kısmında verilen Langmuir eşitliğinin doğrusallaştırılmış haline göre Ce'ye karşı Ce/qe grafiği çizilmiştir (Şekil 5.28). Şekil 5.28'den, doğrunun eğimi ve kesim noktasından yararlanılarak Qo

ve b Langmuir sabitleri hesaplanmıştır. Bakır için adsorpsiyon kapasitesi karşılık gelen Q_0 , 270,3 mg/g, Langmuir sabiti ise 0,00110 L/mg olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.28. Cu(II)-ÇDKNT için doğrulaştırılmış Langmuir izotermi.

Cu(II)-Non-BÇDKNT katı fazı ile yapılan çalışmalarda 50, 100, 250, 500, 750, 1000 ve 1250 µg/mL derişimlerinde 25 mL'lik Cu(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ları 5,0'e ayarlandı. 0,05 g baskılanmamış adsorban kullanılmıştır. Diğer işlemler Cu(II)-BÇDKNT adsorbanı ile yapılan çalışmalardaki gibidir. Şekil 5.29'da baskılanmamış katı faz için doğrulaştırılmış Langmuir izotermi verilmiştir.



Şekil 5.29. Cu(II)-Non-ÇDKNT için doğrulaştırılmış Langmuir izotermi.

Şekil 5.29'dan, doğrunun eğimi ve kesim noktasından yararlanılarak Q_0 ve b Langmuir sabitleri hesaplanmıştır. Cu(II)-Non-ÇDKNT için Q_0 , 14,3 mg/g ve Langmuir sabiti 0,00178 L/mg olarak hesaplanmıştır.

5.7.7. Kolonunun tekrar kullanılabilirliği

Kolon çevrimi, bir cam kolondan öncelikle örnek çözeltinin, geri alma çözeltisinin ve yıkama suyunun geçirilmesi ile tamamlanır. Bu işlem tekrarlanarak katı fazın tekrar kullanılabilirliği ve kararlılığını belirlenebilir. Bu amaçla, sentezlenen katı faz ile doldurulmuş kolondan sırasıyla örnek çözelti, geri alma çözeltisi ve yıkama suyu geçirilmiştir. Kolon kullanılmadığı süre boyunca su içerisinde bekletilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, geri kazanım değerlerinde önemli bir düşme olmaksızın kolonun 100 çevrime kadar yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

5.7.8. Seçicilik

5.6.4. Seçicilik tayin yöntemi kısmında anlatıldığı gibi, yapılan çalışmada 0,5 µg/mL Cu(II) yanına ortama farklı derişimlerde yarışmacı iyonlar ilave edilerek 25 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. 0,025 g katı faz içeren beher üzerine hazırlanan çözeltiler ileve edilmiş ve pH'ları 5'e ayarlanmıştır. Karıştırma işlemi boyunca sürekli olarak pH kontrolü yapılmıştır. pH 5'in altına düştüğü zaman pH tekrar 5'e ayarlanmıştır. Bu işlemler Cu(II)-BÇDKNT ve Cu(II)-Non-BÇDKNT katı fazları için ayrı ayrı yapılmıştır.

Cu(II) iyonunun seçiciliğini araştırmak için Zn(II) ve Ni(II) yarışmacı iyonları ile çalışılmıştır. Bu iyonları seçmede amaç; iki iyonunda yarıçap açısından Cu(II) iyonuna yakın olmasıdır. Bu şekilde baskılamanın benzer iyonlar varlığında etkisi gözlenmiştir. 5.6.4. Seçicilik tayin yöntemi kısmında anlatılan eşitliklerden yararlanılarak Çizelge 5.3'de verilen değerler hesaplanmıştır.

Çizelge 5.3. Cu(II) iyon baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanların seçicilik katsayıları.

Metaller	İyon derişimi (µg/mL)	Adsorban türü	Kd		k	k'
			Kd(Cu)	Kd(X)		
Cu(II)/Ni(II)	0,5/0,5	II*	512,4	312,0	1,6	5,4
		NI**	66,6	220,0	0,3	
Cu(II)/Ni(II)	0,5/1,0	II	250,0	20,4	12,3	32,5
		NI	42,0	111,1	0,4	
Cu(II)/Zn(II)	0,5/0,1	II	282,0	10,1	27,9	8,5
		NI	136,4	41,6	3,3	
Cu(II)/Zn(II)	0,5/0,5	II	470,1	87,0	5,4	16,9
		NI	64,0	220,0	0,3	
Cu(II)/Zn(II)	0,5/1,0	II	220,0	64,0	3,4	5,6
		NI	53,0	87,0	0,6	

*I: baskılanmış adsorban

**NI: baskılanmamış adsorban

Cu(II) baskılanmış katı fazının adsorpsiyon kapasitesi, diğer metal iyonlarınınkinden daha yüksektir. Cu(II)-BÇDKNT ile Cu(II)-Non-BÇDKNT'nin bağıl seçicilik katsayıları karşılaştırıldığında baskılanmış katı fazın baskılanmamış katı fazdan 5,42; 32,5; 8,51; 16,9; 5,64 kez daha büyük olduğu görülmüştür.

Bağıl seçicilik katsayılarının karşılaştırılmasıyla iyon baskılamanın etkisi açıkça görülmektedir. Bunun anlamı Zn(II), Ni(II) bulunduğu matriks ortamında bile Cu(II) iyonlarını

tespit edilebilir olmasıdır. Bununla birlikte, diğer katyonlar, Cu(II) baskılanmış katı faz üzerine tutunabilir ancak baskılanmış kalıp üzerindeki boşluğun boyutu Cu(II) iyonları için daha uygundur. Baskılanmış katı fazın sahip olduğu spesifik boşluklar, hedef iyonların seçici adsorpsiyonuna yardım eder. Bu yüzden, baskılanmamış katı fazın iyonlar üzerinde hiçbir seçiciliği yoktur (Zhai, vd., 2008).

5.7.9. Kesinlik

Cu(II) iyonunun zenginleştirilmesi için belirlenen en uygun koşullara ayarlanan kolondan sırasıyla örnek çözelti, geri alma çözeltisi ve yıkama suyu geçirilmiş, bu işlemler 9 kez tekrarlanmış ve ortalama geri kazanma verimi hesaplanarak yöntemin kesinliği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Cu(II)'nin zenginleştirilmesinden elde edilen kesinlik verileri.

Değişkenler	Değer*
Ortalama geri kazanma verimi	100,40
Standart sapma	±0,054
% RSD (bağıl standart sapma)	±2,15
Bağıl hata	%0,40
Ölçüm sayısı	9

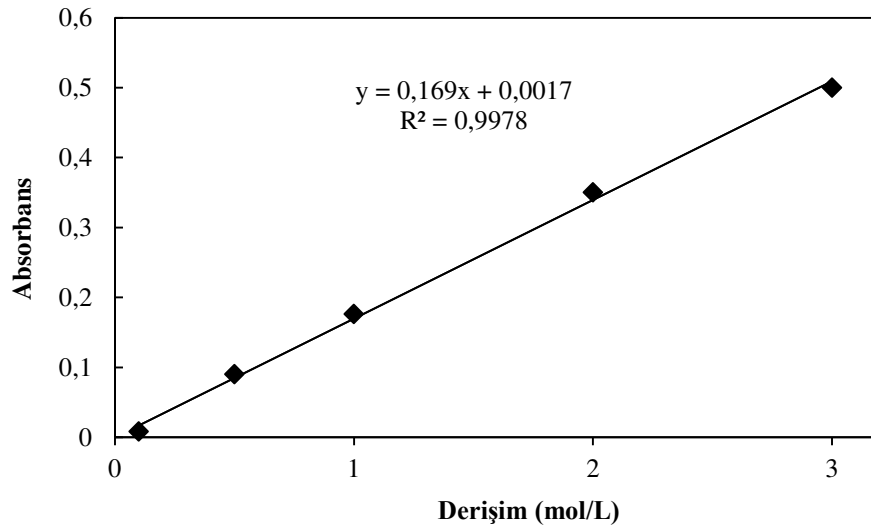
$$*\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad N=9, \% 95 \text{ güven seviyesi}$$

Yukarıdaki çizelgeden görüldüğü gibi bağıl standart sapma ve bağıl hata değerleri %3'den küçüktür. Hesaplanan bu değere göre yöntemin tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu söylenebilir.

5.7.10. Analitik performans

5.7.10.1. Kalibrasyon grafiği

1000 µg/mL Cu(II) içeren stok çözeltiden gerekli miktarlarda alınarak 0,1; 0,5; 1; 2 ve 3 µg/mL derişimlerine sahip standart kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır ve bu derişimlere karşı ölçülen absorbens değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.30).



Şekil 5.30. Cu(II) alt tayininde kullanılan kalibrasyon grafiği.

5.7.10.2. LOD ve LOQ

Zenginleştirme işlemi yapılmaksızın aletsel gözlenebilme sınırını belirleyebilmek için pH'sı 5'e ayarlanmış ve bakır sinyalinin gözleyebilmek için içine 0,5 µg/mL'den bir damla bakır eklenmiş 25 mL tanık numune (saf su) belirlenen en uygun koşullarda kolondan geçirilmiştir. Sonra, 25 mL 0,5 mol/L HNO₃ ile geri alınmıştır. Tanık numune sinyallerinin standart sapmasının üç katına karşılık gelen aletsel gözlenebilme sınırı (LOD) $3\sigma_b/m$ bağıntısı ile hesaplanmıştır. Burada σ_b , tanık deney çözeltisinin standart sapması (N=30), m, kalibrasyon doğrusunun eğimidir.

LOD değerinin yaklaşık 3 katına karşılık gelen LOQ değeri de hesaplanmıştır. Analitik gözlenebilme sınırı hesaplanan LOD değerinin zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile, analitik tayin sınırı da hesaplanan LOQ değerinin zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile hesaplanmıştır (Sahayam, 2002; Kalfa, 2009). Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Cu(II)'nin zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler.

Değişkenler	Değer
Aletsel gözlenebilme sınırı (LOD), µg/L (N=30)	2,70
Analitik gözlenebilmesi sınırı, µg/L (LOD/Zenginleştirme faktörü)	0,07 (2,7/40)
Tayin sınırı (LOQ), µg/L (N=30)	8,10 (2,7x3)
Analitik tayin sınırı, µg/L (LOQ/Zenginleştirme faktörü)	0,20 (8,1/40)

5.7.10.3. Doğrusal çalışma aralığı

Cu(II) için çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 5.30'da verilmiştir. Doğrusal çalışma aralığının alt sınırı LOQ değeri olarak, üst sınırı ise HR-CS-AAS üretici firmasının önerdiği değer olarak alınmış ve değerler Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Cu(II) zenginleştirilmesinde belirlenen doğrusal çalışma aralığı.

Değişken	Değer
Doğrusal çalışma aralığı, µg/L	8,10-3000

5.7.11. Yöntemin doğruluğu ve gerçek numuneye uygulanması

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, yöntem sertifikalı referans maddeye uygulanmalıdır. Bu amaçla yöntem “Soft drinking water-Metals” isimli ERML-CA021a kodlu su örneğine uygulanmıştır. Standart referans maddeden 5 mL alınıp 25 mL'ye seyreltilmiştir. Hazırlanan çözelti uygun pH'ya ayarlandıktan sonra Cu(II)-BÇDKNT dolgulu kolondan geçirilerek zenginleştirme işleminde kullanılmıştır. Geri alma işlemi 0,5 mol/L HNO₃ ile yapılmıştır. Elde edilen süzüntüler HR-CS-AAS ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuç kantitatifdir ve Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. SRM (Soft drinking water- metals ERML-CA021a) analiz sonuçları.

Element	Sertifikalı Değer (µg/mL)	Bulunan (µg/mL)*	Geri kazanım (%)	Bağlı hata(%)
Cu	1,975	1,972 ± 0,074	99,8	-0,15

* $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ N=3, % 95 güven seviyesi

Katı faz özütleme yöntemi olarak geliştirdiğimiz metodun geçerliliğini kontrol etmek amacıyla gerçek örneklerle standart ekleme yapılarak geri kazanımına bakılmıştır. Dumlupınar Üniversitesi Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarındaki musluk suyu ve piyasada satılan şişelenmiş su örneklerine analit eklenerek 25 mL olacak şekilde hazırlanmış ve geliştirilen yönteme uygulanmıştır. Cu(II) iyonları tayin edilmiştir. Örnekler herhangi bir ön işlemten geçirilmemiştir. Zenginleştirme işleminden sonra elde edilen süzüntüler HR-CS-AAS ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.8’de verilmiştir. Bu değerlere göre yöntemin geçerli olduğu kabul edilmiştir.

Çizelge 5.8. Su örneklerindeki Cu(II) geri kazanım değerleri.

Örnek	Eklenen($\mu\text{g/mL}$)	Bulunan*($\mu\text{g/mL}$)	Geri Kazanım (%)	Bağlı hata (%)
Muskuk suyu	0	TSA ^a	-	-
	1	0,91 $\pm$ 0,05	91,00	-9,00
	2	2,03 $\pm$ 0,07	101,50	1,50
İçme suyu	0	TSA ^a	-	-
	1	1,03 $\pm$ 0,17	102,90	2,90
	2	2,07 $\pm$ 0,60	103,50	3,50

* $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ N=3, % 95 güven seviyesi

^aTSA: Tayin sınırının altında

5.8. Kobalt İçin Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması

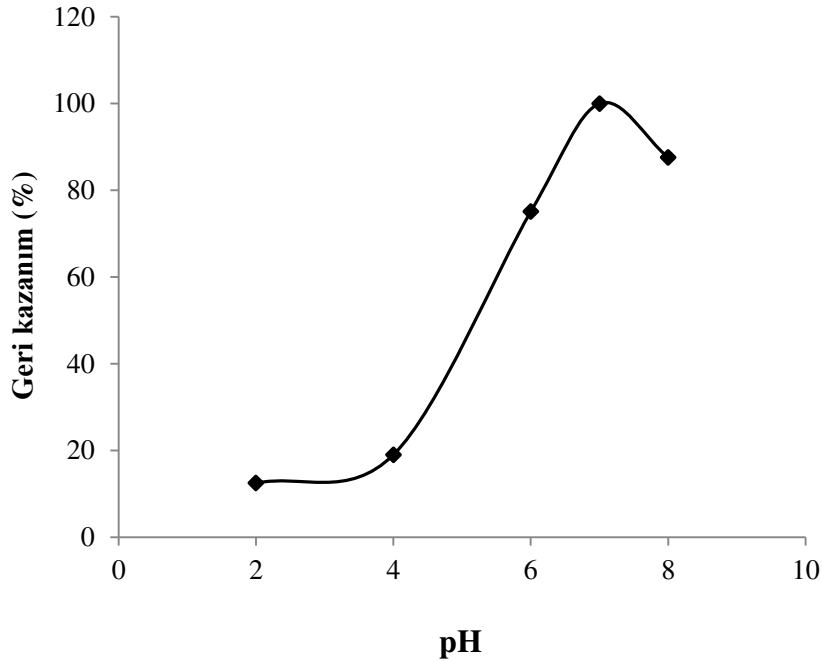
Sentezlenen aktif karbon üzerine Co(II) baskılanmış malzemenin (Co(II)-BAK) eser element zenginleştirilmesinde adsorban veya katı faz olarak kullanılabilirliğini araştırılmıştır. Bu amaçla, ilk önce tayin elementi olarak seçilen kobaltın zenginleştirme koşulları belirlenmiştir. Kobalt için en uygun deneysel ve analitik değişkenler 5.6. Katı Faz Özütlemesi ile Genel Zenginleştirme Yöntemi kısmında anlatıldığı şekilde bulunmuştur.

5.8.1. Kolonun hazırlanması

Kolon, 5.6.2. Kolonun Hazırlanması kısmında anlatıldığı şekilde doldurulmuştur. Katı faz olarak, kobalt için Co(II)-BAK kullanılmıştır.

5.8.2. pH'nın geri kazanma verimine etkisi

Kobalt iyonunun zenginleştirilmesinde pH'nın geri kazanıma etkisini incelemek için, 2, 4, 6, 7 ve 8 pH'larında çalışılmıştır. Çalışma da 0,5 µg/mL Co(II) iyonu içeren 25 mL'lik çözeltiler istenilen pH'lara seyreltik HCl veya NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Aynı şekilde istenilen pH'a şartlandırılan Co(II) baskılı katı fazla doldurulan cam kolondan peristaltik pompa yardımıyla 2 mL/min akış hızıyla geçirilmiştir. Adsorban üzerinde tutunan Co(II) iyonları 0,5 mol/L HNO₃ çözeltisi ile geri alınmıştır. Geri alma çözeltisi içerisine alınan Co(II) iyonları HR-CS-AAS ile tayin edilmiştir. % Geri kazanım değerlerinin pH ile değişimlerini gösteren grafik Şekil 5.31'de verilmiştir.



Şekil 5.31. pH'nın Co(II)'nin geri kazanma verimine etkisi.

Şekil 5.31'de görüldüğü gibi düşük pH'larda geri kazanma veriminin azalması, hidrojen iyonları ile analiz elementinin adsorpsiyon için yarışmasına; yüksek pH değerlerindeki azalma da, bu pH'larda anyonik hidroksit komplekslerinin oluşmasına bağlanabilir (Baytak ve Türker, 2009). Co(II) iyonunun zenginleştirilmesinde pH'a göre en yüksek geri kazanma verimi 7'de

elde edilmiştir. Bu nedenle Co(II) iyonları için en uygun pH 7 olarak seçilmiştir ve bundan sonraki çalışmalar bu pH’da yapılmıştır.

5.8.3. Geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi

Zenginleştirme işlemi sırasında katı fazın üzerinde tutulan analitlerin uygun bir çözücü ile geri alınması gerekmektedir. Her çözücü adsorban ve analit üzerinde farklı bir etkiye sahiptir. Geri kazanma veriminin yüksek olması için organik çözücüler ve inorganik asitler farklı derişim, hacim ve karışım oranlarında kullanılmaktadır Bu amaçla çalışma da, öncelikle geri alma çözeltisi olarak HCl ve HNO₃ çözeltilerinin farklı derişimleri denenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Geri alma çözeltisi cinsi ve derişiminin Co(II)’nin geri kazanma verimine etkisi.

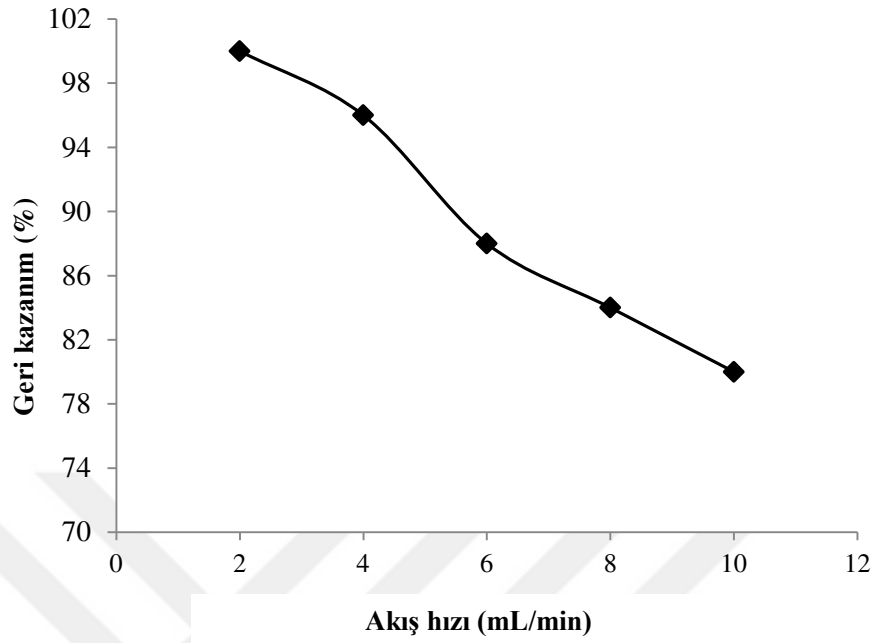
Geri alma çözeltisi	Geri alma çözeltisinin derişimi (mol/L)	Geri kazanım verimi ^a (%)
HCl	0,5	84± 2
HCl	1,0	85± 2
HNO ₃	0,5	100±1
HNO ₃	1,0	98±2

(^aN=3 ölçüm ortalamasıdır.)

Sonuç olarak, 5 mL 0,5 mol/L’lik HNO₃ ve 1,0 mol/L’lik HNO₃ Co(II)’nin geri kazanımında > %95 bir verim edilmiştir. Derişimi daha düşük olduğu için sonraki çalışmalarda 5 mL 0,5 mol/L’lik HNO₃ kullanılmıştır.

5.8.4. Akış hızı

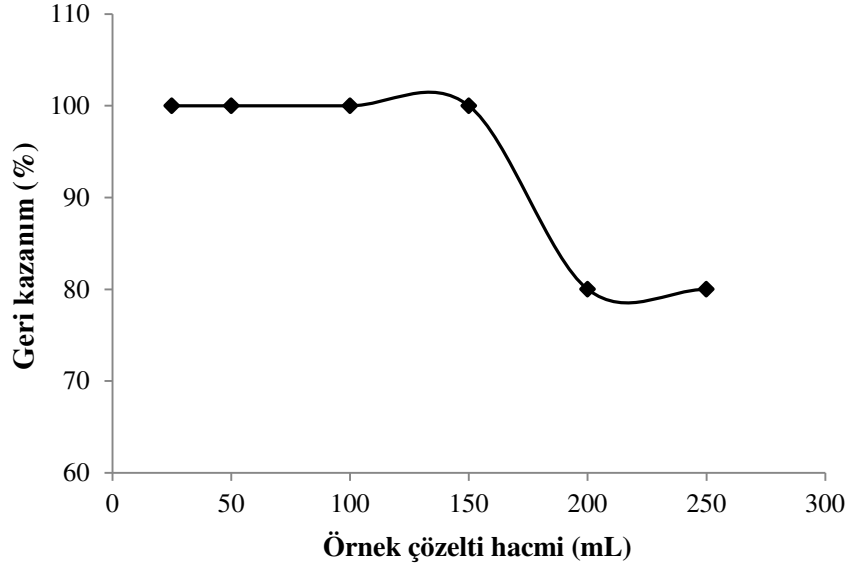
pH’sı 7’e şartlandırılan cam kolondan yine pH’sı 7 olan 0,5 µg/mL Co(II) iyonu içeren 25 mL’lik çözeltiler peristaltik pompa yardımıyla 2, 4, 6, 8 ve 10 mL/min akış hızlarında geçirilmiştir. Katı faz üzerinde tutunan Co(II) iyonları 0,5 M HNO₃ çözeltisi ile geri alınmıştır. En uygun akış hızı olarak 2 mL/min bulunmuştur. Daha yüksek akış hızlarında geri kazanma veriminde azalma olmuştur. Akış hızının Co(II)’nin geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.32’de verilmiştir. Bundan sonraki deneylerde 2 mL/min akış hızıyla yapılmıştır.



Şekil 5.32. Akış hızının Co(II)'nin geri kazanma verimine etkisi.

5.8.5. Örnek çözelti hacmi

Tayin edilecek element miktarı sabit tutularak (12,5 µg) örnek çözelti hacmi artırılmıştır. Hazırlanan her bir çözeltinin içerisinde sırasıyla 0,5; 0,25; 0,125; 0,083; 0,0625 ve 0,05 µg/mL Co(II) içeren 25, 50, 100, 150, 200 ve 250 mL örnek çözeltileri uygun koşullarda Co(II)-BAK dolgulu cam kolondan geçirilmiştir. Örnek çözelti hacminin Co(II)'nin geri kazanma verimine etkisi Şekil 5.33'de verilmiştir.



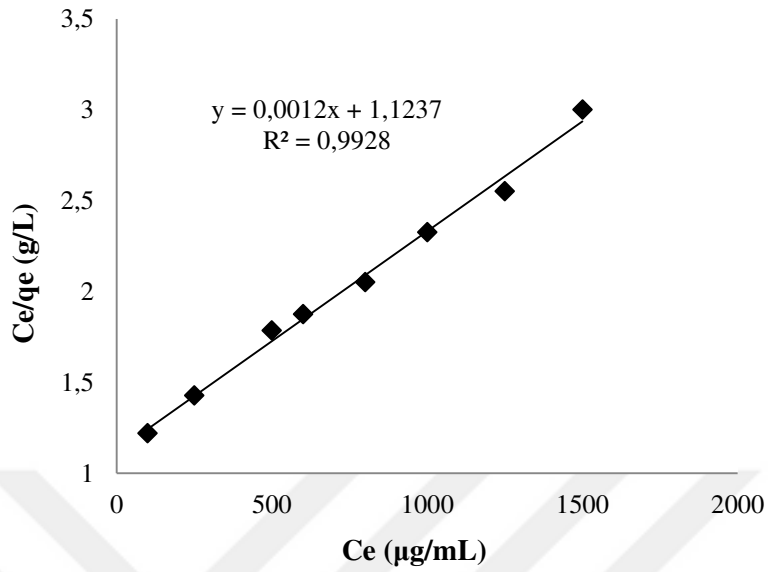
Şekil 5.33. Örnek çözelti hacminin Co(II)'nin geri kazanma verimine etkisi.

Deneyler sonucunda Co(II) en fazla 150 mL'lik örnek çözeltiden geri kazanma verimi >%95 tespit edilmiştir. Örnek hacmi artınca geri kazanma verimi de düşmüştür. Sonuç olarak 150 mL örnek çözelti içerisindeki Co(II) iyonları cam kolon üzerinde tutturulmuş ve 5 mL 0,5 mol/L HNO₃ ile geri alınarak derişimi 30 kat arttırılmıştır. Kısaca, Co(II) iyonu için yöntemin zenginleştirme faktörü 30 olarak bulunmuştur.

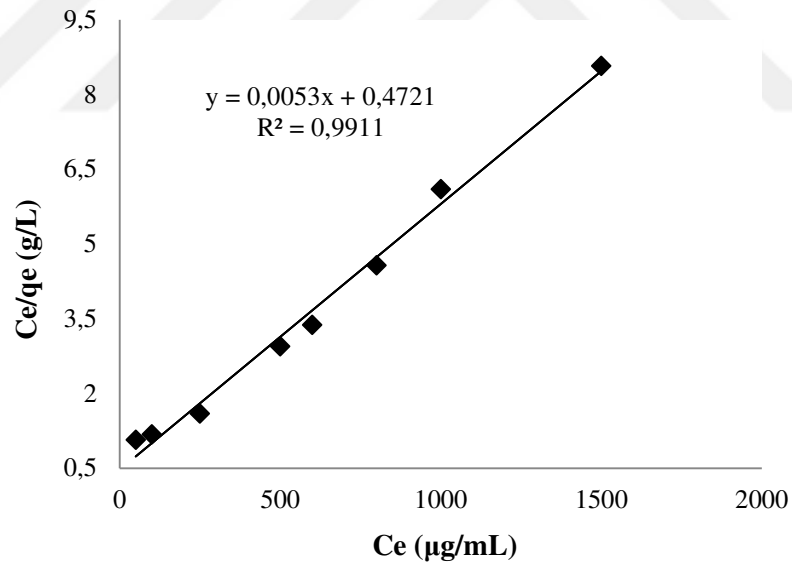
5.8.6. Adsorpsiyon kapasite

Kapasite çalışması 5.6.3. Adsorpsiyon kapasitesi tayin yöntemi kısmında anlatıldığı gibi baskılanmış ve baskılanmamış katı fazlar için ayrı ayrı yapılmıştır. Bu şekilde baskılanmanın kapasite üzerine etkisi gözlenmiştir.

Bu amaçla, Co(II)-BAK adsorbanı ile yapılan çalışmalarda, 100, 250, 500, 600, 800, 1000, 1250 ve 1500 µg/mL ve Co(II)-Non-BAK adsorbanı ile yapılan çalışmalarda 50,100, 250, 500, 600, 800, 1000 ve 1500 µg/mL derişimlerinde 25 mL'lik Co(II) çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ları 7'e ayarlanmıştır. 0,025'er g adsorban kullanılmıştır. 5.6.3. Adsorpsiyon kapasitesi tayin yöntemi kısmında verilen Langmuir eşitliğinin doğrusallaştırılmış haline göre Ce'ye karşı Ce/qe grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.34, 35).



Şekil 5.34. Baskılanmış adsorban için doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi.



Şekil 5.35. Baskılanmamış adsorban için doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi.

Co(II)-BAK adsorbanı için Şekil 5.34'den, doğrunun eğimi ve kesim noktasından yararlanılarak Q_0 ve b Langmuir sabitleri hesaplanmıştır. Baskılanmış katı fazda Co(II) iyonu için Q_0 , 833,3 mg/g ve Langmuir sabiti 0,00107 L/mg olarak hesaplanmıştır. Co(II)-Non-BAK adsorbanı için Şekil 5.35'den, hesaplanan bu değerler sırasıyla Q_0 , 188,7 mg/g ve Langmuir sabiti 0,0112 L/mg olarak hesaplanmıştır.

5.8.7. Kolonun tekrar kullanılabilirliği

Kolon çevrimi, bir cam kolondan öncelikle örnek çözeltinin, geri alma çözeltisinin ve yıkama suyunun geçirilmesi ile tamamlanır. Bu işlem tekrarlanarak katı fazın tekrar kullanılabilirliği ve kararlılığını belirlenebilir. Bu amaçla, Co(II)-BAK ile doldurulan kolondan sırasıyla örnek çözelti, geri alma çözeltisi ve yıkama suyu geçirilmiştir. Kolon kullanılmadığı süre boyunca su içerisinde bekletilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, geri kazanım değerlerinde önemli bir düşme olmaksızın kolonun en az 80 çevrim ve üzerinde yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

5.8.8. Seçicilik

5.6.4. Seçicilik tayin yöntemi kısmında anlatıldığı gibi, yapılan çalışmada 0,025 g Co(II)-BAK üzerine 25 mL son hacim içerisinde 0,5 µg/mL Co(II) ve farklı derişimlerde yarışmacı iyonlar ilave edilmiştir. Hazırlanan örnek çözeltilerin pH'sı 7'ye ayarlanmıştır. Karıştırma işlemi boyunca sürekli olarak pH kontrolü yapılmıştır ve pH 7'in altına düştüğünde tekrar 7'e ayarlanmıştır. Bu işlemler aynı şekilde Co(II)-Non-BAK katı fazı içinde uygulanmıştır. 5.6.4. Seçicilik tayin yöntemi kısmında anlatılan eşitliklerden yararlanılarak Çizelge 5.10'da verilen değerler hesaplanmıştır.

Çizelge 5.10. Co(II) iyon baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanların seçicilik katsayıları.

Metaller	İyon derişimi (µg/mL)	Adsorban türü	Kd		k	k'
			Kd(Co)	Kd(X)		
Co(II)/Ni(II)	0,5/0,1	II*	1777,8	886,8	2,0	6,7
		NI**	666,7	2225,8	0,3	
Co(II)/Ni(II)	0,5/0,5	II	2846,2	2571,4	1,1	13,7
		NI	1941,2	24000	0,1	
Co(II)/Ni(II)	0,5/1,0	II	15666,7	2690	5,8	1,2
		NI	2115,3	428,6	4,9	
Co(II)/Mn(II)	0,5/0,1	II	4000	2546,1	1,6	3,4
		NI	2846,2	6142,8	0,5	
Co(II)/Mn(II)	0,5/0,5	II	5944,4	2759,4	2,2	12,0
		NI	282,1	1577,3	0,2	
Co(II)/Mn(II)	0,5/1,0	II	5250	5097,5	1,0	5,0
		NI	6692,3	32333,3	0,2	
Co(II)/Cu(II)	0,5/0,1	II	2333,3	1500	1,7	4,0
		NI	389	1000	0,4	
Co(II)/Cu(II)	0,5/0,5	II	6143	1381	4,6	17,7
		NI	851,9	3389	0,2	
Co(II)/Cu(II)	0,5/1,0	II	11500	2030,3	5,7	9,5
		NI	1500	2571,4	0,6	

*I: baskılanmış adsorban

**NI: baskılanmamış adsorban

Co(II) baskılamış katı fazın adsorpsiyon kapasitesi, diğer metal iyonlarından daha yüksektir. Co(II)-BAK ile Co(II)-Non-BAK'ın bağıl seçicilik katsayıları karşılaştırıldığında ise Co(II) baskılamış katı fazın değerlerinin, baskılanmamış katı fazdan 6,67; 13,7; 1,18; 3,39; 12,01; 4,98; 4,01; 17,73; 9,54 kez daha büyük olduğu görülmektedir.

Bağıl seçicilik katsayılarının karşılaştırılmasıyla iyon baskılamanın etkisi açıkça görülmektedir. Bunun anlamı Cu(II), Ni(II) ve Mn(II)'nin bulunduğu matriks ortamında bile Co(II) iyonlarının tespit edilebiliyor olmasıdır. Bununla birlikte, diğer katyonlar, Co(II) baskılanmış adsorban üzerine tutunabilir ancak baskılanmış kalıp üzerindeki boşluğun boyutu Co(II) iyonları için daha uygundur. Baskılanmış adsorbanın sahip olduğu spesifik boşluklar, hedef iyonların seçici adsorpsiyonuna yardım etmektedir. Bu yüzden Co(II)-Non-BAK katı fazının seçicilik çalışmaları üzerinde hiçbir etkisi yoktur (Zhai, vd., 2008).

5.8.9. Kesinlik

Co(II) iyonunun zenginleştirilmesi için belirlenen en uygun koşullara ayarlanan kolondan sırasıyla örnek çözelti, geri alma çözeltisi ve yıkama suyu geçirilmiş, bu işlemler 5 kez tekrarlanmış ve ortalama geri kazanma verimi hesaplanarak yöntemin kesinliği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11. Co(II)'nin cam kolonda zenginleştirilmesinden elde edilen kesinlik verileri.

Değişkenler	Değer*
Ortalama geri kazanma verimi	101,0
Standart sapma	±0,1
% RSD (bağıl standart sapma)	±5,7
Bağıl hata	%1
Ölçüm sayısı	5

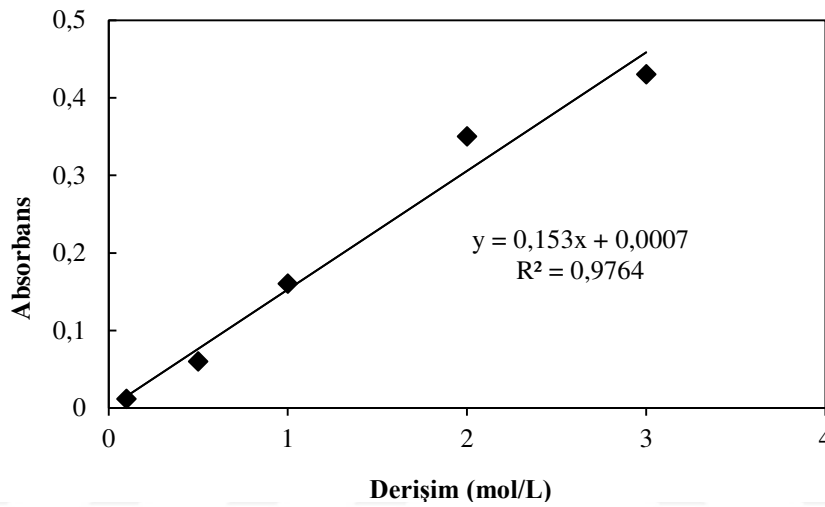
* $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ N=5, % 95 güven seviyesi.

Yukarıdaki çizelgeden de görüldüğü gibi bağıl hata değeri %1'dir. Hesaplanan bu değere göre yöntemin tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu söylenebilir.

5.8.10. Analitik performans

5.8.10.1. Kalibrasyon grafiği

1000 µg/mL Co(II) içeren stok çözeltiden gerekli miktarlarda alınarak 0,1; 0,5; 1; 2 ve 3 µg/mL derişimlerine sahip standart kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır ve bu derişimlere karşı ölçülen absorbans değeri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.36).



Şekil 5.36. Co(II) alt tayininde kullanılan kalibrasyon grafiği.

5.8.10.2. LOD ve LOQ

Kobalt sinyalinin gözlemleyebilmek için içirisine 0,5 µg/mL'den 1-2 damla kobalt eklenmiş 25 mL tanık numune belirlenen en uygun koşullarda Co(II)-BAK doldurulmuş cam kolondan geçirilmiştir. Sonra, 25 mL 0,5 mol/L HNO₃ ile geri alınmıştır. Tanık numune sinyallerinin standart sapmasının üç katına karşılık gelen aletsel gözlenebilme sınırı (LOD) $3\sigma_b/m$ bağıntısı ile hesaplanmıştır. Burada σ_b , tanık deney çözeltisinin standart sapması (N=30), m, kalibrasyon doğrusunun eğimidir.

LOD değeri yaklaşık 3 katına karşılık gelen LOQ değeri de hesaplanmıştır. Analitik gözlenebilme sınırı hesaplanan LOD değeri zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile analitik tayin sınırı da hesaplanan LOQ değeri zenginleştirme faktörüne bölünmesi ile hesaplanmıştır (Kalfa, 2009). Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Co(II)'nin zenginleştirilmesinde belirlenen analitik değişkenler.

Değişkenler	Değer
Aletsel gözlenebilme sınırı (LOD), µg/L (N=30)	1,97
Analitik gözlenebilmesi sınırı, µg/L (LOD/Zenginleştirme faktörü)	0,066 (1,97 /30)
Tayin sınırı (LOQ), µg/L (N=30)	5,91 (1,97 x 3)
Analitik tayin sınırı, µg/L (LOQ/Zenginleştirme faktörü)	0,197 (5,91/30)

5.8.10.3. Doğrusal çalışma aralığı

Co(II) için çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 5.36'de verilmiştir. Doğrusal çalışma aralığının alt sınırı LOQ değeri olarak, üst sınırı ise HR-CS-AAS üretici firmasının önerdiği değer olarak alınmış ve değerler Çizelge 5.13'de verilmiştir.

Çizelge 5.13. Co(II) zenginleştirilmesinde belirlenen doğrusal çalışma aralığı.

Değişken	Değer
Doğrusal çalışma aralığı, µg/L	5,91-5000

5.8.11. Yöntemin doğruluğu ve gerçek numuneye uygulanması

Geliştirilen yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, yöntem standart referans maddeye uygulanmalıdır. Bu amaçla yöntem “Simulated fresh water” isimli NIST-1643e kodlu sertifikalı referans madde olan su örneğine uygulanmıştır. Standart referans maddeden 5 mL alınıp üzerine 0,3 µg/mL (zenginleştirme işleminden sonra 1,5 µg/mL(0,3x 5) olacak şekilde Co(II) ilave edilmiş ve çözelti 25 mL'ye seyreltilmiştir. Hazırlanan çözelti uygun pH'ya ayarlandıktan sonra Co(II)-BAK dolgulu kolondan geçirilerek zenginleştirme işleminde kullanılmıştır. Geri alma işlemi 0,5 mol/L HNO₃ ile yapılmıştır. Elde edilen süzüntü HR-CS-AAS ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuç kantitatif ve Çizelge 5.14'de verilmiştir.

Çizelge 5.14. SRM (Simulated fresh water NIST-1643e) Analiz Sonuçları.

Element	Sertifikalı Değer (µg/mL)	Bulunan (µg/mL)*	Geri kazanım (%)	Bağlı hata(%)
Co	0,027+ 1,50 ilave= 1,53	1,58±0,14	103,70	+ 3,73

* $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ N=3, % 95 güven seviyesi

Katı faz özütleme yöntemi olarak geliştirdiğimiz metodun geçerliliğini kontrol etmek amacıyla gerçek örneklerle standart ekleme yapılarak geri kazanımına bakılmıştır. Dumlupınar Üniversitesi Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarındaki musluk suyu ve piyasada satılan şişelenmiş içme su örneklerine analit eklenerek 25 mL olacak şekilde hazırlanmış ve geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Örnekler herhangi bir ön işlemden geçirilmemiştir. Zenginleştirme işleminden sonra elde edilen süzüntüler HR-CS-AAS ile tayin edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.15’de verilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında yöntemin geçerli olduğu kabul edilebilir.

Çizelge 5.15. Su örneklerdeki Co(II) geri kazanım değerleri.

Örnek	Eklenen (µg/mL)	Bulunan*(µg/mL)	Geri Kazanım(%)	Bağlı hata(%)
	0	TSA ^a	-	-
Muskuk suyu	1	0,98±0,17	98,40	-1,60
	1,5	1,470±0,10	98,0	-2,0
	0	TSA ^a	-	-
İçme suyu	2	2,12±0,66	106,0	+ 6,0
	2,5	2,66 ± 0,60	105,30	+ 5,30

* $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ N=3, % 95 güven seviyesi

^aTSA: Tayin sınırının altında

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, kolon tekniğine dayalı katı faz özütleme tekniği kullanılarak Cu(II) ve Co(II) elementlerinin zenginleştirilmesi amacıyla, bu elementlere karşı seçici yüzey-iyon baskılanmış katı faz sentezlenmesi ve bu elementlerin eser miktarlarının tayini için yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, yüzey baskılama tekniğiyle aktif karbon üzerine Co(II) baskılanmış (Co(II)-BAK) ve çok duvarlı karbon nanotüp üzerine Cu(II) baskılanmış (Cu(II)-BÇDKNT) katı fazlar sentezlenmiştir. Sentezlenen katı fazların karakterizasyonu SEM, FT-IR ve TGA/DTA teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Analizler sonucunda, iyon baskılanmış katı fazların başarıyla sentezlendiği görülmektedir.

Çalışma için seçilen Co(II) ve Cu(II) iyonlarının zenginleştirme şartlarının araştırılması kapsamında; sentezi gerçekleştirilen katı fazlar için en uygun zenginleştirme koşulları (pH, geri alma çözeltisi, örnek hacmi, akış hızı v.b.) belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemler için gözlenebilirlik sınırları (LOD), tayin sınırları (LOQ) belirlenmiş, yöntemlerin doğruluğu sertifikalı referans maddelerin ve gerçek numunelerin analiz edilmesiyle kontrol edilmiştir.

Zenginleştirme çalışmalarında elementlerin geri kazanma verimini etkileyecek en önemli etkenlerden birisi, zenginleştirilecek elementleri içeren çözeltinin pH'sıdır. Çünkü adsorpsiyon olayı çözelti pH'sından etkilenir. Sonuçlar, Cu(II) iyonu için pH 5'de, Co(II) iyonu için pH 7'de geri kazanma veriminin > %95 olduğunu göstermektedir. pH değerlerinin düşük olması, bazik bölgede bazı elementlerin hidroksit veya oksitleri halinde çökmeleri ile çıkabilecek sorunları ortadan kaldırmaktadır. Diğer parametreler bu pH'larda çalışılmıştır.

Daha iyi bir % geri kazanım elde edebilmek için tutunma şartlarını belirlemek kadar geri alma şartlarını belirlemekte önemlidir. Bu yüzden geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi dikkat edilmesi gereken önemli bir parametredir. Sentez aşamasında metal giderimi için HNO_3 asit kullanılıp başarılı olduğundan bu işlem için en uygun çözeltilerin asitler olduğu düşünülmüştür. Birkaç asit çözeltisi denenmiştir. Yapılan zenginleştirme işlemlerinde her iki element içinde adsorban tarafından tutulmuş analitlerin geri alınabilmesi için en uygun çözelti 0,5 mol/L HNO_3 çözeltisi olarak belirlenmiştir. Cu(II) iyonu için 6 mL/min, Co(II) iyonu için 4 mL/min akış hızlarında geri kazanma verimi $>95\%$ olduğu görülmektedir. Yüksek akış hızı deney süresini kısaltmakta ve avantaj sağlamaktadır.

Çok seyreltik çözeltilerin büyük hacimlerinin kolondan geçirilmesiyle zenginleştirmenin yapılabileceğini araştırabilmek için örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi de incelenmiştir. Uygulanabilir en yüksek örnek hacminin belirlenmesi

amacıyla, tayin edilen element miktarı sabit tutularak (12,5 µg) çözelti hacmi artırılmıştır. Aynı miktarda element içeren farklı hacimdeki çözeltilerde derişim de farklı olmaktadır. Yani, çözelti hacmi yanında derişimin etkisi de incelenmektedir. Belirlenen en uygun şartlarda yapılan zenginleştirme işlemi sonunda Cu(II) iyonu için 200 mL, Co(II) için ise 150 mL'ye kadar örnek çözeltilerden nicel olarak geri kazanılabildiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, geliştirilen yöntemlerde, zenginleştirme faktörü Cu(II) iyonları için 40, Co(II) iyonları için ise 30 olarak bulunmuştur. Diğer taraftan bu veriler 0,063 µg/mL Cu(II) (200 mL'lik çözeltideki derişim), 0,083 µg/mL Co(II) (150 mL'lik çözeltideki derişim)'in önerilen yöntemle tayin edilebileceğini göstermektedir. Normal olarak bu derişimler HR-CS-AAS ile yüksek doğruluk ve kesinlikle doğrudan tayin edilemeyecek derişimlerdir. Ancak yapılan zenginleştirme bu derişimi kuramsal olarak yükselmektedir. Bu derişimler ise alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yönteminin tayin sınırları içinde kalmaktadır. Bu sonuçlara göre, atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edilemeyecek derişimdeki, elementler geliştirilen yöntem ile zenginleştirildikten sonra tayin edilebileceği görülmektedir.

Kapasite, bir adsorbanın kalitesini belirleyecek önemli bir parametredir. Çözeltinin derişimi arttıkça, adsorban üzerinde toplanan metallerin kütlesi, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi değerine ulaşana kadar doğru orantılı bir şekilde artmıştır ve bir noktada kararlı bir seviyeye ulaşmıştır. Kapasite çalışması baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanlar için ayrı ayrı yapılmıştır. Bu şekilde hem adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri hem de baskılanmanın kapasite üzerine etkisi gözlenmiştir. Baskılanmış adsorbanlar için; maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II) ve Co(II) iyonları için sırasıyla 270,3 mg/g ve 833,3 mg/g, Langmuir sabiti ise 0,00110 ve 0,00107 L/mg olarak hesaplanmıştır. Baskılanmamış adsorbanlar için; maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II) ve Co(II) iyonları için sırasıyla 14,3 mg/g ve 188,7 mg/g, Langmuir sabiti ise 0,00178 ve 0,0112 L/mg olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre sentezlenen adsorbanlar iyi adsorpsiyon kapasitelerine sahiptir ve baskılanmanın açık bir şekilde kapasiteyi arttırdığı gözlenmektedir.

Kolon çevrimi, adsorbanın tekrar kullanılabilirliği ve kararlılığını belirlemektedir. Denemeler sonucunda, bakır için geri kazanım değerlerinde önemli bir düşme olmaksızın kolonun 100 çevrime kadar yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir. Kobalt için ise, geri kazanım değerlerinde önemli bir düşme olmaksızın kolonun en az 80 çevrim ve üzerinde yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen adsorbanlar iyonlara özel boşluklara sahip olduğu için seçicilik katsayılarının yüksek olması beklenmektedir. Seçicilik katsayılarını belirleyebilmek için seçicilik çalışmaları

yapılmıştır. Yapılan çalışmalar için hedef iyonunun iyon yarıçapına eşit yabancı iyonlar seçilmiştir. Cu(II) baskılamış adsorbanın baskılanmamış adsorbana göre seçicilik katsayıları Cu(II)/Ni(II)_{0,5} 5,42; Cu(II)/Ni(II)_{1,0} 32,5; Cu(II)/Zn(II)_{0,1} 8,51; Cu(II)/Zn(II)_{0,5} 16,9; Cu(II)/Zn(II)_{1,0} 5,64 kez daha büyük olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda, Co(II) iyonu içinde baskılamış adsorbanın baskılanmamış adsorbana göre seçicilik katsayıları, Co(II)/Ni(II)_{0,1} 6,67; Co(II)/Ni(II)_{0,5} 13,7; Co(II)/Ni(II)_{1,0} 1,18; Co(II)/Mn(II)_{0,1} 3,39; Co(II)/Mn(II)_{0,5} 12,01; Co(II)/Mn(II)_{1,0} 4,98; Co(II)/Cu(II)_{0,1} 4,01; Co(II)/Cu(II)_{0,5} 17,73; Co(II)/Cu(II)_{1,0} 9,54 kez daha büyük olduğu bulunmuştur. Bu durum, baskılanmış adsorbanların daha seçici olduğunun göstergesidir. Baskılamış adsorbanların Cu(II) ve Co(II) iyonları için yarışmacı adsorpsiyon kapasitesi baskılanmamış adsorbanın yarışmacı adsorpsiyon kapasitesine göre daha yüksektir. Zn(II), Ni(II), Cu(II) ve Mn(II)'nin bulunduğu matris ortamında bile Cu(II) ve Co(II) iyonlarını tespit edilebilmektedir. Baskılanmış adsorbanların sahip olduğu spesifik boşluklar, hedef iyonların seçici adsorpsiyonuna yardım etmektedir. Bu yüzden, seçicilik çalışmalarının baskılanmamış adsorban üzerinde hiçbir etkisi yoktur.

Bakır element için 9 kere tekrarlanan deneylerde, geri kazanım verimi % 95 güven seviyesinde $100,4 \pm 0,05$; kobalt element için 5 kere tekrarlanan deneylerde % 95 güven seviyesinde $101 \pm 0,142$ olarak bulunmuştur. İki element içinde elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği (bağıl standart sapma $< \%6$) oldukça iyi olup eser element tayinleri için kabul edilebilir düzeylerdedir.

Geliştirilen zenginleştirme yönteminin analitik performansı ile ilgili olarak tayin elementlerinin gözlenebilme sınırları ve tayin sınırları belirlenmiştir. Cu(II) için gözlenebilme sınırı (LOD) $0,068 \mu\text{g/L}$, tayin sınırı (LOQ) $0,202 \mu\text{g/L}$; Co(II) için gözlenebilme sınırı (LOD) $0,066 \mu\text{g/L}$, tayin sınırı (LOQ) $0,197 \mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, yöntem standart referans maddeye uygulanmıştır. Bu amaçla, Cu(II) iyonu için, ERML-CA021a standart referanslı su örneğine uygulanmış geri kazanım değeri %95 güven seviyesinde 99,8 bulunmuştur. Co(II) iyonu NIST-1643e standart referanslı su örneğine uygulanmış, geri kazanım değeri %95 güven seviyesinde 103,7 bulunmuştur. Burada bağıl hatalar %5'den küçük olduğu için yöntemlerin doğruluğu kabul edilmiştir. Katı faz özütleme yöntemi olarak geliştirdiğimiz metodun geçerliliğini kontrol etmek amacıyla gerçek örneklerle standart ekleme yapılarak geri kazanım değerlerine bakılmıştır. Musluk suyu ve içme suyuyla yapılan çalışmalarda Cu(II) için % 95 güven seviyesi geri kazanım değerleri %91 ile %103,5 aralığında bulunmuştur. Co(II) içinde % 95 güven seviyesi geri kazanım değerleri %98 ile %105,3 aralığında olduğu gözlenmiştir. Bağıl hatalar da %10'un altında bulunmuştur. Nicel olarak %10'a izin verildiğinden yöntemin kesinliğide kabul edilmiştir.

Çizelge 6.1. Cu(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde farklı çalışmaların karşılaştırılması.

Sorbent	Metal	Çevrim	Eluent	Kapasite mg/g	Örnek Hacmi mL	Akış hızı mL/min	ZF*	Teknik	LOD µg/L	Seçicilik	Referans
ÇDKNT	Cu(II)	Tüm çalışma	2 mol/L HNO ₃	-	600	2	60	FAAS	1,46	-	Soylak ve Ercan 2009
ÇDKNT; 5- dodesilsalisil aldoksim	Cu(II)	-	%7 HNO ₃	16,4 29,7	-	-	18,3 16,5	FAAS	4,1 4,8	-	Tobiasz, vd., 2012b
Poli (EGDMA- MAH/Cu(II); IIP	Cu(II)	10	0,1 mol/L EDTA	48	100	-	10	FAAS	0,4	Cu(II)/Zn(II) 7,4 Cu(II)/Ni(II) 9,5 Cu(II)/Co(II) 12,3	Say, 2003
Cu(II)-IIP Cu(II)PAR	Cu(II)		1 mol/L HNO ₃	37,4 µmol/ g	500	-	250	FAAS	0.001 µmol/L	Ni(II), 45,0 Co(II) 38,5	Dakova, vd., 2007
Cu(II)-IIP Cu-salen- OMe	Cu(II)	-	%0,5 HNO ₃	9,55	-	4	12	FAAS	0,51 0,54	-	Tobiasz, vd., 2009
Manyetik Cu(II) iyon- baskılı polimer.	Cu(II)		2 mol/L HCl	-	500	-	100	FAAS	0,3	-	Luo, vd., 2012

Çizelge 6.1. Cu(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde farklı çalışmaların karşılaştırılması (devamı).

Sorbent	Metal	Çevrim	Eluent	Kapasite mg/g	Örnek Hacmi mL	Akış hızı mL/min	ZF	Teknik	LOD µg/L	Seçicilik	Referans
Cu(II)- MTMAm	Cu(II)	10	0,5 mol/L HNO ₃	5,2	1000	3	100	FAAS	0,9	Cu(II)/Zn(II) 9,1, Cu(II)/Ni(II) 14,8 Cu(II)/Co(II) 26,6	Yılmaz vd., 2013
Cu(II)- TMA	Cu(II)	-	%2 HNO ₃	II:76,3 NI:39,3 µmol/g		2	30	ICP- OES	0,4	Ni 93,2 Zn 79,4	Yılmaz vd., 2014
Cu(II) baskılı - AK.	Cu(II)	9	0,1 mol/L EDTA	II: 26,71 NI: 6,86	250	3	125	ICP- OES	0,19	Cu(II)/Zn(II)166,2 Cu(II)/Ni(II)50,8, Cu(II)/Co(II)72,3, Cu(II)/Pb(II)175,8	Li, vd., 2014.
Cu(II)- BÇDKNT	Cu(II)	100	0,5 mol/L HNO ₃	II: 270,3 NI: 14,3	200	6	40	HR-CS- AAS	0,068	Cu(II)/Ni(II) _{0,5} 5,42; Cu(II)/Ni(II) _{1,0} 32,5; Cu(II)/Zn(II) _{0,1} 8,51; Cu(II)/Zn(II) _{0,5} 16,9; Cu(II)/Zn(II) _{1,0} 5,64	Bu çalışma

Çizelge 6.2. Co(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde farklı çalışmaların karşılaştırılması.

Sorbent	Metal	pH	Çevrim	Akış Hızı mL/min	Eluent	Kapasite mg/g	Örnek Hacmi mL	ZF	Teknik	LOD µg/L	Seçicilik	Referans
Aktif karbon	Co(II)	9,5	-	0,2	%10 HNO ₃ .	-	10	190	FI-ETAAS	0,005	-	Cerutti,vd., 2003
1,10-fenantrolin-aktif karbon	Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) Pb(II)	7-8	-	-	8 mol/L	-	500	50	ICP-OES	6,7	-	Mikula ve Puzio, 2007
ÇDKNT-APDC	Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) Co(II)	2	-	1-7	1 mol/L HNO ₃ -aseton	7,3	400	80	FAAS	0,40	-	Tüzen,vd., 2008
ÇDKNT-glutarik dihidrazid (GDH)	Co(II), Cd(II), Pb(II), Pd(II)	4	-	-	1,5 mol/L HNO ₃ .	33,6	400	100	FAAS	0,16	-	Tavallali, vd.,2014

Çizelge 6.2. Co(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde farklı çalışmaların karşılaştırılması (devamı).

Sorbent	Metal	pH	Çevrim	Akış Hızı mL/min	Eluent	Kapasite mg/g	Örnek Hacmi mL	ZF	Teknik	LOD µg/L	Seçicilik	Referans
Attapulgit - Co(II)-IIP	Co(II)	4	-	-	4 mol/L H ₂ SO ₄	31,5 20,5	100	10	ICP-AES	26,3	Ni(II) 5,96 Cu(II) 4,95	Li, vd., 2011
İyon baskılı-amino-fonk. silica gel(ISG)	Co(II)	9,2	-	9	0,75 mol/L PAN	9,8	20	7,21	UV-Vis FAAS	0,51	Co(II)/Ni(II) 10,55 10,03 Co(II)/Cu(II) 6,27 11,07	Teixeira, vd., 2011
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ @SiO ₂ -IIP	Co(II)	8	7	-	1 mol/L HNO ₃	II: 35,21 NI:10,34	-	-	FAAS	0,15	Co(II)/Pb(II) 1,88 Co(II)/Ni(II) 3,07 Co(II)/Cd(II) 1,65	Khoddami ve Shemirani, 2016
Co(II) baskılı aktif karbon	Co(II)	7	En az 80	4	0,5 mol/L HNO ₃	II: 833,3 NI:188,7	150	30	HR-CS-AAS	0,066	Co(II)/Ni(II) _{0,1} 6,67 Co(II)/Ni(II) _{0,5} 13,7 Co(II)/Ni(II) _{1,0} 1,18 Co(II)/Mn(II) _{0,1} 3,39 Co(II)/Mn(II) _{0,5} 12,01 Co(II)/Mn(II) _{1,0} 4,98 Co(II)/Cu(II) _{0,1} 4,01 Co(II)/Cu(II) _{0,5} 17,73 Co(II)/Cu(II) _{1,0} 9,54	Bu çalışma

Yukarıdaki verilen literatür tablolarında görüldüğü gibi yapılan baskılama işlemi metale özgü olduğu için seçicilik faktörleri yüksektir. Farklı metallerin bulunduğu bir ortamda bile Cu(II) ve Co(II) metali rahatlıkla boşluğa yerleşebilir ve zenginleştirilebilir. Bu çalışmada sentezlenen Cu(II)-ÇDKNT katı fazı kullanılarak, literatürde yer alan çalışmalarda kullanılan katı fazlara göre daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine, daha yüksek bir akış hızına, daha yüksek tekrar kullanılabilirliğe ve daha düşük tayin sınırına sahip olduğu düşünülebilir.

Sentezlenen katı fazlar için baskılama işleminde başarılı bir sonuç elde edilmiştir ve katı fazlar literatürdeki örneklerin seçiliğine benzer bir seçiliğe sahiptir. Yapılan bazı çalışmalarda pH değerleri bazıktır, bazik ortamda metallerin hidroksitleri halinde çökme riski olabilir. Bizim çalışmamızda pH'lar bazik olmadığı için böyle bir sorun oluşmamıştır. pH sorunundan kurtulmak, daha iyi bir kapasite, daha iyi bir tayin limiti ve daha yüksek bir zenginleştirme faktörü elde edebilmek için modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalara bakıldığında modifikasyon işlemi adsorbanın genellikle kalitesini yükseltmiştir. Bu yüzden bu çalışmada kullanılan karbon temelli malzemeyi saf bir şekilde kullanmak yerine yüzey baskı yönteminde kalıp olarak kullanarak modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. pH değerinin, elüent derişiminin ve tayin sınırının daha düşük olduğu, kapasitesinin daha yüksek olduğu bir katı faz elde edilmesi amaçlanmıştır.

Literatürde Cu(II) baskılanmış katı fazı kullanılarak yapılan birçok katı faz özütleme çalışmasına rastlanmıştır. Ancak bizim geliştirdiğimiz yöntem kullanılan cihaz (HR-CS-AAS), yöntemin hızı, kapasite, LOD ve çevrim faktörü açısından diğer yöntemlere göre üstünlüğe sahiptir. Yaptığımız bu çalışma ile literatüre Cu(II) baskılanmış yeni bir katı faz ve geliştirilen yeni bir katı faz özütleme yöntemi kazandırdığı düşünülmektedir.

Literatür incelendiğinde Co(II) baskılanmış katı fazı kullanılarak yapılan çok fazla katı faz özütleme çalışmasına rastlanmamıştır. Genelde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Khoddami ve Shemirani'nin çalışmasına göre bizim adsorbanımız çok daha yüksek kapasite, daha düşük tayin limitine sahiptir. Yaptığımız bu çalışma ile literatüre Co(II) baskılanmış yeni bir katı faz ve geliştirilen yeni bir katı faz özütleme yöntemi kazandırdığı düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, bakır ve kobalt için adsorpsiyon kapasitesi, etkinliği ve seçiciliği artırılmış, tekrar tekrar kullanılabilen baskılanmış malzeme hazırlanmasıdır. Yapılan adsorpsiyon, desorpsiyon, seçicilik ve karakterizasyon çalışmalarının sonuçları incelendiğinde hazırlanan adsorbanların amacına uygun şekilde hazırlandığı görülmektedir. Sonuç olarak; bu tez çalışmasında, yüzey iyon baskılama teknolojisi ile Cu(II)-BÇDKNT ve Co(II)-BAK hazırlanarak, sularından Cu(II) ve Co(II)'nin yüksek seçicilik ve verim ile uzaklaştırılmasında

kullanılabilecek yararlı bir katı faz ekstraksiyon tekniği olduğunu göstermiştir. Geliştirilen metot su analizlerinde kullanılabilir. Yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Öneriler

- Sentezlenen malzemeler için, bu tez kapsamında yapılan seçicilik çalışmalarında kullanılan elementlerden farklı elementler ve daha farklı derişimler için denenebilir.
- Adsorbanların, elementlerin farklı yükseltgenme basamakları için seçici olup olmadıkları denenebilir ve türleme yapıp yapılamayacağı araştırılabilir.
- Çevre kirliliğinin önlenmesi açısından adsorbanların endüstride kullanılabilirliğini artırmak yararlı olabilir.
- Her ne kadar kompleksleştirici kullanılmaksızın zenginleştirme işleminin yapılabilmesi önemli bir üstünlük olsa da, bazı durumlarda seçimliği artırmak için adsorbanların uygun kompleksleştiricilerle modifiye edilmesi yararlı olabilir.
- Daha değerli metaller için bir adsorban sentezlenip bu değerli metallerin kayıpları en aza indirilebilir. Özellikle aktif karbonla bu işlem yapılırsa uygun maliyete daha iyi sonuçlar elde edilebilir.
- Atıksularda bulunan ağır metaller bu yöntem uygulanabilir. Örneğin; Kütahya ve çevresinde önemli bir sorun olan arsenik için bu yöntem uygulanıp çevre kirliliği ve halk sağlığı sorunlarından birine çözüm getirilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Albishri, H.M., Marwani, H.M., Batterjee, M.G., Soliman, E.M., (2013), Eriochrome Blue Black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb(II) ions from water samples, *Arabian Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.023>.

Alizadeh, T., Ganjali, M.R., Norouzi, P., Zare, M., Zeraatkar, A., (2009), A novel high selective ve sensitive para-nitrophenol voltammetric sensor, based on a molecularly imprinted polymer-carbon paste electrode, *Talanta* 79, s.1197-1203.

Analytik Jena AG, Fundamentals, Instrumentation ve Techniques of Atomic Absorption Spectrometry, Konrad-Zuse-Straße 1, 07745 Jena/Germany.

Andaç, M., Say, R., Denizli, A., (2004), Molecular recognition based cadmium removal from human plasma, *Journal of Chromatography B* 811(2), s.119-126.

Andersson, L. I. (2000), Molecular imprinting: developments ve applications in the analytical chemistry field, *Journal of Chromatography B* 745, s.3-13.

Arı, O., Görgün, A.R., Kaya, A., Coşkun, Ö., Kaya, İ., (2012), Karbon Nanotüp Malzeme İle Tasarlanan Heliks Antenlerin Performans Parametrelerinin İncelenmesi. *SDU Teknik Bilimler Dergisi* 4(2), s.1-7.

Armağan, F., (2000), Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

Ashkenani, H., ve Taher, M.A., (2012), Selective voltammetric determination of Cu(II) based on multiwalled carbon nanotube and nano-porous Cu-ion imprinted polymer, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 683, s.80-87.

Aşçı (İşler), G., (2008), Çift Baskılı Polimerlerle Cd(II) İyonlarının Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2001), Toxicological Profile for Cobalt, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease, Registry), (2004), Toxicological profile for cobalt., United States Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.

Avilés, F., Cauich-Rodríguez, J.V., Moo-Tah, L., May-Pat, A., Vargas-Coronado, R. (2009), Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization, *Carbon* 47(13), s.2970-2975.

Aydın, F., (2008) Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Balasubramanian, K., Burghard, M., (2005), Chemically Functionalized Carbon Nanotubes, *Small* 1, 2, s.180-192.
- Baggiani, C., Anfossi, L., Giovannoli, C., (2007), Solid phase extraction of food contaminants using molecular imprinted polymers, *Anal Chim Acta* 591(1), s.29-39.
- Batra, D., Shea, K.J., (2003), Combinatorial Methods in Molecular Imprinting. *Current Opinion in Chemical Biology* 7, s.1-9.
- Baytak S. ve Türker, A. R., (2009), Determination of chromium, cadmium and manganese in water and fish samples after preconcentration using *Penicillium digitatu* immobilized on pumice stone, *Clean-Soil, air, water*, 37(4-5), s.314–318.
- Baytak, S., Türker, A.R., (2005), The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III), *Talanta* 65(4), s.938-945.
- Beltran, A., Borrull, F., Marcé, R.M., Cormack, P.A.G., (2010), Molecularly-imprinted polymers: useful sorbents for selective extractions, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 29(11), s.1363-1375
- Bethesda, MD., (1993), Hazardous Substances National Toxicology Information Program, U.S. Department of Health and Human Services, National Library of Medicine.
- Bethune, D.S., Klang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R., (1993), Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature* 363(6430), s. 605-607.
- Bernholc, J., Brenner, D., Nardelli, M.B., Meunier, V., Roland, C., (2002), Mechanical And Electrical Properties Of Nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.* 32, s.347-75.
- Belitz, H.D., Grosch, W., (1987). Food Chemistry, Springer-Verlag, Berlin.
- Blanchard, N.P., Hatton, R.A., Silva, S.R.P., (2007), Tuning the work function of surface oxidized multi-wall carbon nanotubes via cation Exchange, *Chem. Phys. Lett.* 434, s.92–95.
- Birlik, E., Ersöz, A., Açıkalp, E., Denizli, A., Say, R., 2007. Cr(III)-Imprinted Polymeric Beads:Sorption and Preconcentration Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 110-116.
- Biju, V.M., Gladis, J.M., Rao, T.P., (2003), Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications, *Anal Chim Acta* 478(1), s.43-51.
- Bossi, A., Bonini, F., Turner, A.P.F., Piletsky, S.A., (2007), Molecularly imprinted polymers for the recognition of proteins: The state of the art, *Biosens. Bioelectron.* 22, s.1131–1137.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Cerutti, S., Moyano, S., Gásquez, J.A., Stripeikis, J., Olsina, R.A., Martinez, L.D., (2003), On-line preconcentration of cobalt in drinking water using a minicolumn packed with activated carbon coupled to electrothermal atomic absorption spectrometric determination, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 58(11), s.2015-2021.

Chang, X., Wang, X., Jiang, N., He, Q., Zhai, Y., Zhu, X., Hu, Z., (2008), Silica gel surface-imprinted solid-phase extraction of Zr(IV) from aqueous solutions, *Microchimica Acta* 162(1-2), s.113-119.

Chang, X., Jiang, N., Zheng, H., He, Q., Hu, Z., Zhai, Y., Cui, Y., (2007), Solid-phase extraction of iron(III) with an ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique, *Talanta* 71(1), s. 38-43.

Charlier, J.-C., Blase, X. ve Roche, S., 2007. Electronic and transport properties of nanotubes, *Reviews of Modern Physics* 79(2), s.677-732.

Chen, J. H., Lin, H., Luo, Z. H., He, Y. S., Li, G. P., (2011), Cu(II)-imprinted porous film adsorbent Cu-PVA-SA has high uptake capacity for removal of Cu(II) ions from aqueous solution, *Desalination* 277(1-3), s.265-273.

Chen, J.R., Teo, K.C., (2001), Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, *Analytica Chimica Acta* 434, s.325-330.

Chen, P., Lin, J. ve Tan, K.L., (2000), Carbon Nanotubes: A Future Material of Life, *IUBMB Life* 49, s. 105-108.

Chen, X., Yang, Z.P., Si, S.H., (2009), Potentiometric urea biosensor based on immobilization of urease onto molecularly imprinted TiO₂ film, *J. Electroanal. Chem.* 635, s.1-6.

Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R.J., (2005), Surface modification and characterisation of a coal -based activated carbon, *Carbon* 43, s.3132-3143.

Chrzanowska, A.M., Poliwoda, A., Wiczorek, P.P., (2015), Surface molecularly imprinted silica for selective solid-phase extraction of biochanin A, daidzein and genistein from urine sample, *J Chromatogr A* 1392, s.1-9.

Cirillo, G., Parisi, O.I., Curcio, M., Puoci, F., Iemma, F., Spizzirri, U.G., Picci, N., (2010), Molecularly imprinted polymers as drug delivery systems for the sustained release of glycyrrhizic acid. *J. Pharm. Pharmacol.* 62: 577-582.

Cobalt Development Institute, [https:// www.thecdi.com/](https://www.thecdi.com/)

Council Directive 98/83/EC (1998) Quality of water intended for human consumption, Official Journal of the European Communities, L 330/32.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Cui, C., He, M., Chen, B., Hu, B., (2013), Restricted accessed material-copper(II) ion imprinted polymer solid phase extraction combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for the determination of free Cu(II) in urine and serum samples, *Talanta* 116, s.1040-1046.

Çetin,T., (2014), Çeşitli Örneklerde FI-AAS İle Zenginleştirme Sonrası Bakır, Gümüş Ve Palladyum'un Tayinleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

Daorattanachai, P., Unob, F., Imyim, A., (2005), Multi-element preconcentration of heavy metal ions from aqueous solution by APDC impregnated activated carbon, *Talanta* 67, s.59–64.

Dakova, I., Karadjova, I., Ivanov, I., Georgieva, V., Evtimova, B., Georgiev, G., (2007), Solid phase selective separation and preconcentration of Cu(II) by Cu(II)-imprinted polymethacrylic microbeads, *Anal Chim Acta* 584(1), s.196-203.

Diltemiz, S.E., Süzen, Y.,Yılmaz, F., Ermiş, E., Berber, H., Özcan, A.,Çimen, Y., Şahin, M.,Özcan, A.,(2011), Aletli Analiz Laboratuvarı, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No: 2092, Eskişehir.

Ding, X., Heiden, P.A. (2014), Recent Developments in Molecularly Imprinted Nanoparticles by Surface Imprinting Techniques, *Macromolecular Materials and Engineering* 299, 3, s.268-282.

Ding, X., Wang, Y., Wang, Y., Pan, Q., Chen, J., Huang, Y., Xu, K. (2015), Preparation of magnetic chitosan and graphene oxide-functional guanidinium ionic liquid composite for the solid-phase extraction of protein, *Anal. Chim. Acta* 861, s.36-46.

Diniz, K.M., Gorla, F.A., Ribeiro, E.S., Nascimento, M.B.O.d., Corrêa, R.J., Tarley, C.R.T., Segatelli, M.G., (2014), Preparation of SiO₂/Nb₂O₅/ZnO mixed oxide by sol–gel method and its application for adsorption studies and on-line preconcentration of cobalt ions from aqueous medium, *Chemical Engineering Journal* 239, s.233-241.

Duran, A., (2010), Doktora Tezi, AAS İle Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi Ve Türlelendirmesi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.

Durukan, İ., Şahin, Ç.A., Şatiroğlu, N., Bektaş, S., (2011), Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry., *Microchemical Journal* 99, s.159–163.

Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., Abasi, M., Hanifehpour, Y., Joo, S.W., (2014), Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications, *Nanoscale Research Letters* 9(393), s.

Ebdon, L.,(1982), An Introduction to Atomic Absorbtion Spectroscopy, Heyden, London.

Ekpete, O.A. ve Horsfall, M.J., (2011), Preparation and Characterization of Activated Carbon derived from Fluted Pumpkin Stem Waste (*Telfairia occidentalis* Hook F), *Research Journal of Chemical Sciences*, 1(3).

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

El-Sheikh, A.H., Sweileh, J.A., Al-Degs, Y.S., (2007), Effect of dimensions of multi-walled carbon nanotubes on its enrichment efficiency of metal ions from environmental waters, *Anal. Chim. Acta* 604, s.119-126.

Ersöz, A., Say, R. Denizli, A., (2004), Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns, *Analytica Chimica Acta* 502(1), s.91-97.

Erdoğan, S., (2008), Çesitli Kayısı Örneklerinde Bakır Spesiasyonu (Türlendirme), Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

Erdoğan, G., (2008), Akrilik Asit-Vinil Piridin Karışık Liganlı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Metal İyon Baskılama Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Fan, H.-T., Li, J., Li, Z.-C., Sun, T., (2012), An ion-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent prepared by hydrothermal assisted surface imprinting technique for selective removal of cadmium (II) from aqueous solution, *Applied Surface Science* 258(8), s.3815-3822.

Figueiredo L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Orfao, J.J.M., (1999), Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon* 37, s.1379–1389.

Fischnallera, M., Bakrya, R., Vallanta, R.M., Huberb, L.A., Bonna, G.K., (2013), C₆₀-fullerene bound silica for the preconcentration and the fractionation of multiphosphorylated peptides, *Anal. Chim. Acta* 761, s.92-101.

Frentiu, T., M. Ponta, ve R. Hategan., (2013), Validation of an analytical method based on the high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry for the fast-sequential determination of several hazardous/priority hazardous metals in soil, *Chemistry Central Journal*, 7(43).

Gao, B., An, F., Zhu. Y., (2007a), Novel surface ionic imprinting materials prepared via couple grafting of polymer and ionic imprinting on surfaces of silica gel particles, *Polymer* 48(8), s.2288-2297.

Gao, D.M., Zhang, Z.P., Wu, M.H., Xie, C.G., Guan, G.J., Wang, D.P., (2007b) A surface functional monomer-directing strategy for highly dense imprinting of TNT at surface of silica nanoparticles, *Jornal of the American Chemical Society* 129, s.7859–7866.

Gao, R., Hu, Z., Chang, X., He, Q., Zhang, L., Tu, Z., Shi, J., (2009), Chemically modified activated carbon with 1-acylthiosemicarbazide for selective solid-phase extraction and preconcentration of trace Cu(II), Hg(II) and Pb(II) from water samples, *J Hazard Mater* 172(1), s.324-329.

Gao, B., Meng, J., Xu, Y., Zhang, Y., (2015), Preparation of Fe(III) ion surface-imprinted material for removing Fe(III) impurity from lanthanide ion solutions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 24, s.351-358.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Rahimi, N., Biysreh, M. N., (2013), Chemically modified carbon nanotubes as efficient and selective sorbent for enrichment of trace amount of some metal ions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19(5), s.1477-1482.

Gil, R.A., Cerutti, S., Gasquez, J.A., Olsina, R.A., Martinez, L.D., (2006), Preconcentration and speciation of chromium in drinking water samples by coupling of on-line sorption on activated carbon to ETAAS determination, *Talanta* 68(4), s.1065-1070.

Guldi, D.M., Martín, N.,(2010), Carbon Nanotubes and Related Structures Synthesis (Characterization, Functionalization, and Applications), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Guo, J-J., Su, Q-D., Gan, W-E., (2009), On-line Selective Solid-Phase Extraction of Copper with a Surface Ion Imprinted Silica Gel Sorbent, *Journal of the Chinese Chemical Society* 56, s. 763-770.

Guo, W., Chen., R., Liu, Y., Meng, M., Meng, X., Hu, Z., Song, Z., (2013), Preparation of ion-imprinted mesoporous silica SBA-15 functionalized with triglycine for selective adsorption of Co(II), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 436, s.693-703.

Gündüz, T., (2004), İnstrümental Analiz, Gazi Kitabevi, Ankara.

Haupt, K., (2001), Molecularly imprinted polymers in analytical chemistry, *The Analyst* 126(6), s.747-756.

Haupt, K., ve Mosbach, K., (2000), Molecularly Imprinted Polymers and Their Use in Biomimetic Sensors, *Chem. Rev.* 100(7), s.2495-2504

Hao, Y., Gao, R., Liu, D., Tang, Y., Guo, Z., (2015), Selective extraction of gallic acid in pomegranate rind using surface imprinting polymers over magnetic carbon nanotubes, *Anal. Bioanal. Chem.* 407(25), s.7681-90.

He, C., Long, Y., Pan, J., Li, K., Liu, F., (2007), Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples, *J Biochem Biophys Methods* 70(2), s.133-150.

He,Q., Hu, Z., Jiang, Y., Chang, X., Tu, Z., Zhang, L., (2010), Preconcentration of Cu(II), Fe(III) and Pb(II) with 2-((2-aminoethylamino)methyl)phenol functionalized activated carbon followed by ICP-OES determination, *Journal of Hazardous Materials* 175, s.710–714

<http://www.analytik-jena.de/en/analytical-instrumentation/products/atomic-absorption-spectrometry/hr-cs-aas.html>

<https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt>

<http://www.healthy.net/>

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

<http://www.inchem.org/>

<http://www.poly-an.de/products/specialties-custom-manufacturing/technology/molecular-surface-imprinting/>

Hu, X., Wu, X., Yang, F., Wang, Q., He, C., Liu, S., (2015), Novel surface dummy molecularly imprinted silica as sorbent for solid-phase extraction of bisphenol A from water samples, *Talanta*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.057>.

Hu, Y., Zhang, Z., Li, J., Zhang, H., Luo, L., Yao, S., (2012), Electrochemical imprinted sensor for determination of oleanic acid based on poly (sodium 4-styrenesulfonate-co-acrylic acid)-grafted multi-walled carbon nanotubes-chitosan and cobalt hexacyanoferrate nanoparticles, *Biosens Bioelectron* 31(1), s.190-196.

Huck, C.W., Bonn, G. K., (2000), Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction, *Journal of Chromatography A* 885, s.51–72.

Iijima, S., (1991), Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, s.56-58

Iijima, S., Ichihashi, T., (1993), Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* 363(6430), s. 603-605.

İmamoglu, M. ve Tekir, O., (2008), Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination* 228(1-3), s.108-113.

Jamali, M.R., Soleimani, B., Rahnama, R., (2013), A novel separation/preconcentration procedure using in situ sorbent formation microextraction for the determination of cobalt (II) in water and food samples by flame atomic absorption spectrometry, *Arabian Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.007>.

Jiang, N., Chang, X., Zheng, H., He, Q., Hu, Z., (2006), Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. *Analytica Chimica Acta*, 577, 2, s. 225-231.

Jiang, X., Tian, W., Zhao, C., Zhang, H., Liu, M., (2007), A novel sol-gel-material prepared by a surface imprinting technique for the selective solid-phase extraction of bisphenol A, *Talanta* 72(1), s.119-125.

Kalfa, O.M., Yalçinkaya, O., Türker, A.R., (2009), Synthesis of nano B₂O₃/TiO₂ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium, *J. Hazard. Mater.* 166(1), s.455-461.

Karabörk, M., (2007), İyon Baskılamaya Dayanan Katı-Faz Ekstraksiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Karacan, F. ve Karacan, S., (2014), Production and Characterization of Activated Carbon from Çanakkale-Çan Lignite by KOH and ZnCl₂ Activation, Pamukkale University Journal of Engineering Sciences 20(1), s.1-8.

Kaushik, B.K. ve Majumder, M.K., (2015), Chapter 2: Carbon Nanotube: Properties and Applications, Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects Analysis and Design, Springer India. s.17-37.

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

Khoddami, N., Shemirani, F., (2016), A new magnetic ion-imprinted polymer as a highly selective sorbent for determination of cobalt in biological and environmental samples, Talanta 146(s.244-252.

Kim, J.W., Sohn, M.H., Kim, D.S., Sohn, S.M., Kwon, Y.S., (2001), Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu(2+) ion, J. Haz. Mat. 85, s.301-315

Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., ve Smalley, R.E. (1985), C₆₀: buckminsterfullerene, Nature 318 (14), s.162-163.

Kuchibhatla S.V.N.T., Karakoti A.S., Bera D., Seal S., (2007), One dimensional nanostructured materials, Progress in Materials Science 52, s.699-913.

Küçükgül, E.Y., (2004), Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi 6(3), s.41-56.

Küçükyıldırım, B.O., Akdoğan Eker, A., (2012), Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları, TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi 53(630), s.34-44.

Külcü, M., (2011), Çevresel Örneklerden Cu(II) Kazanımında Katı-Faz Özütleme Tekniğinin İstatiksel Yöntemle Uygulanması, Yüksek Lisans, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Kürekci, E.F., (2011), Sulardaki Arseniğin Uygun Ligandlar Kullanılarak Ön Zenginleştirilmesi Ve AAS Hidrür Tekniği İle Tayini, Yüksek Lisans, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Lavignac, N., Allender, C.J., Brain, K.R.. (2004), Current status of molecularly imprinted polymers as alternatives to antibodies in sorbent assays, Anal. Chim. Acta 510, s.139-145.

Li, M., Feng, C., Li, M., Zeng, Q., Gan, Q., (2015), Synthesis and application of a surface-grafted In (III) ion-imprinted polymer for selective separation and pre-concentration of indium (III) ion from aqueous solution, Hydrometallurgy 154, s.63-71.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Li, W., Li, S., (2007), Molecular imprinting: A versatile tool for separation, sensors and catalysis, *Adv. Polym. Sci.* 206, s.191-210

Li, Z., Changa, X., Zoua, X., Zhua, X., Niea, R., Hua, Z., Li, R., (2009), Chemically-modified activated carbon with ethylenediamine for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions, *Anal Chim Acta* 632, 2, s.272-277.

Li, Z., Li, J., Wang, Y., Wei,Y., (2014), Synthesis and application of surface-imprinted activated carbon sorbent for solid-phase extraction and determination of copper (II), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 117, s.422–427

Lok, C.M., Son, R., (2009), Application of molecularly imprinted polymers in food sample analysis – a perspective, *International Food Research Journal* 16, s.127-140.

Longo, L., Vasapollo, G., (2008), Molecularly imprinted polymers as nucleotide receptors, *Mini. Rev.Org. Chem.* 5, s.163-170.

Luo, X., Huang, Y., Deng, F., Luo, S., Zhan, Y., Shu, H., Tu, X., (2012), A magnetic copper(II)-imprinted polymer for the selective enrichment of trace copper(II) ions in environmental water, *Microchimica Acta* 179(3-4), s.283-289.

Lv, Y., Tan, T., Svec, F.,(2013), Molecular imprinting of proteins in polymers attached to the surface of nanomaterials for selective recognition of biomacromolecules, *Biotechnol. Adv.* 31, 8, s.1172-1186.

Mahkam, M., Poorgholy, N., (2011), Imprinted polymers as drug delivery vehicles for anti-inflammatory drugs, *Nature and Science* 9, s.163-168.

Martin-Esteban, A., (2004), Molecular imprinting technology: a simple way of synthesizing biomimetic polymeric receptors, *Anal. Bioanal. Chem.* 378, s.1875.

Masheter, A.T., Xiao, L., Wildgoose, G.G., Crossley, A., Jonesc, J.H., Compton, R.G., (2007), Voltammetric and X-ray photoelectron spectroscopic fingerprinting of carboxylic acid groups on the surface of carbon nanotubes via derivatisation with aryl nitro labels, *J. Mater. Chem.* 17, s.3515–3524.

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

Millî Eğitim Bakanlığı, (2012), Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (524KI0268), T.C. Millî Eğitim Bakanlığı Kimya Teknolojisi s.7, Ankara.

Milja,T.E., Prathish, K.P., Rao, T.P., (2010), Synthesis of surface imprinted nanospheres for selective removal of uranium from simulants of Sambhar salt lake and ground water. *J HazardMater* 188, s.384–390.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Mirabi, A., Dalirandeh, Z., Rad, A.S., (2015), Preparation of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for the preconcentration and determination of cadmium ions in food and environmental water samples prior to flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 381, s.138-144.

Moawed, E.A., Zaid, M.A.A., El-Shahat, M.F., (2006), Analytical application of polyurethane foam functionalized with quinolin-8-ol for preconcentration and determination of trace metal ions in wastewater, *J. Anal. Chem.* 61, s.458-464.

Mohammadi, S., Khayatani, G., Atashkar, B., Rostami, A., (2014), Synthesis and Application of Magnetic Nanoparticle Supported Ephedrine as a New Sorbent for Preconcentration of Trace Amounts of Pb and Cu in Water Samples, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 25(11), s.2039-2047.

Nasibulin, A.G., Pikhitsa, P.V., Jiang, H., Brown, D.P., Krashennnikov, A.V., Anisimov, A.S., Queipo, P., Moisala, A., Gonzalez, D., Lientschnig, G., Hassanien, A., Shandakov, S.D., Lolli, G., Resasco, D.E., Choi, M., Tománek, D. ve Kauppinen, E.I., (2007), A Novel Hybrid Carbon Material, *Nature Nanotechnology* 2, s.156-161.

Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W., Tuntulani, T., (2007), Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II), *Talanta* 71(3), s.1075-1082.

Nishad, P. A., Bhaskarapillai, A., Velmurugan, S., Narasimhan, S. V., (2012), Cobalt (II) imprinted chitosan for selective removal of cobalt during nuclear reactor decontamination, *Carbohydrate Polymers* 87(4), s.2690-2696.

Nomngongo, P. N., Catherine Ngila, J., Msagati, T.A.M., Moodley, B., (2013), Preconcentration of trace multi-elements in water samples using Dowex 50W-x8 and Chelex-100 resins prior to their determination using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES), *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 66, s.83-88.

Okutan, E., (2012), Poli(Organofosfazen) İçeren Karbon Nanotüp Nanokompozitlerinin Hazırlanması Ve Özelliklerinin Belirlenmesi, *Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.*

Orbak, İ., (2009), Aktif Karbon İle Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi, *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

Osorio, A.G., Silveira, I.C.L., Bueno, V.L., Bergmann, C.P. (2008), H₂SO₄/HNO₃/HCl Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media, *Applied Surface Science* 255(5), s.2485-2489.

Ortiz-Villanueva, E., Benavente, F., Gimenez, E., Yilmaz, F., Sanz-Nebot, V., (2014), Preparation and evaluation of open tubular C18-silica monolithic microcartridges for preconcentration of peptides by on-line solid phase extraction capillary electrophoresis, *Anal. Chim. Acta* 846, s.51-59.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Otero-Romani, J., Moreda-Pineiro, A., Bermejo-Barrera, P., Martin-Esteban, A. (2008), Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater, *Anal Chim Acta* 630(1), s.1-9.

Özcan, A., 2010, Aletli Analiz, Atomik Spektroskopi Yöntemleri, Ünite 6, (Ed. Arzu Ersöz), Anadolu Üniversite Yayınları, Yayın No: 1120, Eskişehir.

Özcan, S.G., Satiroğlu, N., Soylak, M., (2010), 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 Toxicology* 48, s.2401-2406.

Peng, W., Xie, Z., Cheng, G., Shi, L., Zhang, Y., (2015), Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu(II) imprinted method and its selective removal of copper from aqueous solutions, *J Hazard Mater* 294, s.9-16.

Pichon, V., Chapuis-Hugon, F., (2008), Role of molecularly imprinted polymers for selective determination of environmental pollutants: A review. *Anal. Chim. Acta* 622, s.48–61.

Piletska, E., Piletsky, S., Karim, K., Terpetschnig, E., Turner, A., (2004), Biotin- specific synthetic receptors prepared using molecular imprinting, *Anal.Chim. Acta* 504, s.179-183.

Prabhakaran, D., Subramanian, M.S., (2004) Selective extraction of U(VI), Th(IV), and La(III) from acidic matrix solutions and environmental samples using chemically modified Amberlite XAD-16 resin, *Anal. Bioanal. Chem.* 379, s.519–525.

Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., Kizek, R., (2011), Methods for carbon nanotubes synthesis-review, *Journal of Materials Chemistry* 21(40), s.15872-15884.

Poma, A., Turner, A.P.F., Piletsky, S.A., (2010), Advances in the manufacture of MIP nanoparticles, *Trends. Biotechnol.* 28, s. 629-637.

Pourjavid, M. R., Arabieh, M., Yousefi, S. R., Jamali, M. R., Rezaee, M., Hosseini, M. H., Sehat, A. A., (2015), Study on column SPE with synthesized graphene oxide and FAAS for determination of trace amount of Co(II) and Ni(II) ions in real samples, *Mater. Sci. Eng. C: Mater. Biol. Appl.* 47, s.114-122.

Qiao, F., Sun, H., Yan, H., Row, K.H., (2006), Molecularly Imprinted Polymers for Solid Phase Extraction, *Chromatographia* 64(11-12), s.625-634.

Rao, T.P., Kala, R., Daniel, S., (2006), Metal ion-imprinted polymers-novel materials for selective recognition of inorganics, *Anal Chim Acta*, 578 (2), s.105-116.

Sadeghi, S., Jahani, M., (2014), Solid-Phase Extraction of Florfenicol from Meat Samples by a Newly Synthesized Surface Molecularly Imprinted Sol–Gel Polymer, *Food Analytical Methods* 7 (10), s.2084-2094.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Sahayam, A. C., (2002), Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in potable waters by using activated neutral alumina as collector and ET-AAS for determination, *Anal Bioanal Chem* 372(7-8), s.840-842.

Sainz-Gonzalo, F.J., Medina-Castillo, A.L., Fernández-Sánchez, J.F., Fernández- Gutiérrez, A., (2011), Synthesis and characterization of a molecularly imprinted polymer optosensor for TEXs-screening in drinking water, *Biosens.Bioelectron.* 26, s.3331-3338.

Sánchez, A., Cué Sampedro, R., Peña-Parás, L., Palacios-Aguilar, E., (2013), Functionalization of Carbon Nanotubes and Polymer Compatibility Studies, *Journal of Materials Science Research* 3(1), s.1-12.

Say, R., Birlik, E., Ersöz, A., Yılmaz, F., Gedikbey, T., Denizli, A., (2003), Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads, *Analytica Chimica Acta* 480(2), s.251-258.

Saygılı, R.,(2014), Grafen Oksit ile Modifiye Edilmiş Genleştirilmiş Perlit Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması, *Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.*

Scheibe, B., Borowiak-Palen, E., Kalenczuk, R. J. (2010), Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes-preparation and characterization, *Materials Characterization* 61(2), s.185-191.

Scorrano, S., Mergola, L., Del, S.R., Vasapollo, G., (2011), Synthesis of molecularly imprinted polymers for amino acid derivatives by using different functional monomers, *Int. J. Mol. Sci.* 12, s.1735-1743.

Serrano, A., Gallego, M., (2006), Fullerenes as sorbent materials for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene isomers preconcentration, *J. Sep. Sci.* 29, s.33-40.

Shamsipur, M., Fasihi, J., Ashtari, K., (2007), Grafting of ion-imprinted polymers on the surface of silica gel particles through covalently surface-bound initiators: a selective sorbent for uranyl ion, *Anal Chem* 79, s.7116-7123

Sharma, R. K., Puri, A., Kumar, A., Adholeya, A., (2013), Chemically modified silica gel with 1-{4-[(2-hydroxy-benzylidene)amino]phenyl}ethanone: Synthesis, characterization and application as an efficient and reusable solid phase extractant for selective removal of Zn(II) from mycorrhizal treated fly-ash samples, *Journal of Environmental Sciences* 25(6), s.1252-1261.

Singh, B., Chauhan, N., (2008), Molecular Imprinted Polymers for use as Drug Delivery Devices: Preliminary Evaluation, *J. Macromol. Sci. A* 45, s.776-784.

Singh, D.K., Mishra, S., (2009), Synthesis, characterization and removal of Cd(II) using Cd(II)-ion imprinted polymer, *J Hazard Mater* 164(2-3), s.1547-1551.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Sitko, R., Zawisza, B., Malicka, E., (2013), Graphene as a new sorbent in analytical chemistry, TrAC Trends in Analytical Chemistry 51, s.33-43.

Skoog, D.A., Holler, F. J., Crouch, S. R., (2013), Enstrümental Analiz İlkeleri (6. Baskı), (çev: Kılıç, E., Yılmaz, H.), Bilim Yayıncılık, Ankara.

Skoog, D.A., Holler, F. J., Nieman, T.A., (2000), Enstrümental Analiz İlkeleri (5. Baskı), (çev: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.), Bilim Yayıncılık, Ankara.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., (2007), Analitik Kimya Temel İlkeler (Cilt 1-2, 8. baskı), (çev: Kılıç, E., Yılmaz, H.), Bilim Yayıncılık, Ankara.

Song, W., Chen, Y., Xu, J.A., Yang, X.R., Tian, D.B., (2010), Dopamine sensor based on molecularly imprinted electrosynthesized polymers. J. Solid State Electrochem. 14, s.1909-1914.

Soylak, M., Ercan. O., (2009), Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes, J. Hazard. Mater. 168(2-3), s.1527-1531.

Souza, J.M.O., Tarley, C.R.T., (2009), Sorbent separation and enrichment method for cobalt ions determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry in water and urine samples using multiwall carbon nanotubes, Int. J. Environ. Anal. Chem. 89, s.489-502.

Soylak, M., Ercan, O., (2009), Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes, J Hazard Mater 168(2-3), s.1527-1531.

Sözen, E., (2014), Zn(II) İyon Baskılanmış Polimer Ve Analitik Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.

Stafiej, A., Pyrzynska, K., (2008), Solid phase extraction of metal ions using carbon nanotubes, Microchemical Journal 89(1), s.29-33.

Şentürk, M., (2013), Saroz Körfezi Balık Türlerinde Arseniğin Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Ve Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometri İle Tayini, Yüksek Lisans tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

Takara, E. A., Pasini-Cabello, S. D., Cerutti, S., Gasquez, J. A., Martinez, L. D., (2005), On-line preconcentration/determination of copper in parenteral solutions using activated carbon by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, J Pharm Biomed Anal 39(3-4), s.735-739.

Tamayo, F.G., Turiel, E., Martin-Esteban, A., (2007), Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and solid-phase microextraction: recent developments and future trends, J Chromatogr A 1152(1-2), s.32-40.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Tavallali, H., Malekzadeh, H., Karimi, M. A., Payehghadr, M., Deilamy-Rad, G., Tabandeh, M., (2014), Chemically modified multiwalled carbon nanotubes as efficient and selective sorbent for separation and preconcentration of trace amount of Co(II), Cd(II), Pb(II), and Pd(II), Arabian Journal of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.034>

Tek, S., (2005), Bakır İyonlarının Karmosin Kaplanmış XAD-16 Reçinesi Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Terrones, M., (2003), Science And Technology Of The Twenty-First Century: Synthesis, Properties, And Applications Of Carbon Nanotubes, Annual Review Of Materials Research 33(1), s.419-501.

TS (Turkish Standard) 266 (2005), Water intended for human consumption (in Turkish), Ankara.

Tsai, W.T., Chang, C.Y., Wang, S.Y., Chang, C.F., Chien, S.F. ve Sun, H.F., (2001), Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO₂, Bioresource Technol. 78, s.203-208.

Tobiasz, A., Walas, S., Trzewik, B., Grzybek, P., Zaitz, M. M., Gawin, M., Mrowiec, H., (2009), Cu(II)-imprinted styrene-divinylbenzene beads as a new sorbent for flow injection-flame atomic absorption determination of copper, Microchemical Journal 93(1), s.87-92.

Tobiasz, A., Walas, S., Landowska, L., Konefal-Goral, J., (2012), Improvement of copper FAAS determination conditions via preconcentration procedure with the use of salicylaldoxime complex trapped in polymer matrix, Talanta 96, s.82-88.

Tobiasz, A., Walas, S., Soto Hernandez, A., Mrowiec, H., (2012b), Application of multiwall carbon nanotubes impregnated with 5-dodecylsalicylaldoxime for on-line copper preconcentration and determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry, Talanta 96, s.89-95

Tsogas, G.Z., Giokas, D.L., Vlessidis, A.G., Evmiridis, N.P., (2008), On the reassessment of the optimum condition for the determination of platinum, palladium and rhodium in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry and microwave digestion, Talanta 76, s.635-641.

Tsoi, Y.K., Leung, K.S., (2011), Toward the use of surface modified activated carbon in speciation: selective preconcentration of selenite and selenate in environmental waters, Journal of Chromatography A 1218(16), s.2160-2164.

Turiel, E., Martin-Esteban, A., (2010), Molecularly imprinted polymers for sample preparation: a review, Anal Chim Acta 668(2), s.87-99.

Türker, A. R., (2012), Separation, Preconcentration and Speciation of Metal Ions by Solid Phase Extraction , Separation & Purification Reviews 41, s.169–206.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Tüzen, M. ve Soylak, M., (2007), Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples, *J. Hazard. Mater.* 147(1-2), s.219-225.

Tüzen, M., Saygi, K. O., Soylak, M., (2008), Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 152, s.632-639.

Uğurlu M, Gürses, A., Açıkyıldız, M., (2008), Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl_2 activation. *Microporous and Mesoporous Materials* 111(1-3), s.228-235.

Underwood, E.J., 1977. Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Academic Press, New York.

Uzun, L., Say, R., Ünal, S., Denizli, A., (2009), Hepatitis B surface antibody purification with hepatitis B surface antibody imprinted poly(hydroxyethyl methacrylate-N-methacryloyl-L-tyrosine methyl ester) particles, *Chromatogr B* 877, s.181-188.

Vallano, P.T., Remcho, V.T., (2000), Highly Selective Separations by Capillary Electrochromatography: Molecular Imprint Polymer Sorbents, *J. Chromatography A* 887 , s.125-135.

Varshney, K., (2014), Carbon Nanotubes: A Review on Synthesis, Properties and Applications, *International Journal of Engineering Research and General Science* 2(4), s. 660-667.

Wang, L., Zhou, M., Jing, Z., Zhong, A., (2009), Selective separation of lead from aqueous solution with a novel Pb(II) surface ion-imprinted sol-gel sorbent, *Microchimica Acta* 165(3-4), s.367-372.

Wang, Y., Ke, X., Zhou, X., Li, J., Ma, J., (2012a), Graphene for separation and preconcentration of trace amounts of cobalt in water samples prior to flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Saudi Chemical Society*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2012.10.004>.

Wang, Y., Gao, S., Zang, X., Li, J., Ma, J., (2012b), Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples, *Anal Chim Acta* 716, s.112-118.

Welz, B., Sperling, M., (1999), Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Completely Revised Edition, Germany: WILEY-VCH.

Welz, B., Borges, D.L.G., Lepri, F.G., Vale, M.G.R., Heitmann, U., (2007), High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry-An analytical and diagnostic tool for trace analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62(9), s.873-883.

Welz, B., Vale, M.G.R., Pereira, É.R., Castilho, I. N. B., Dessuy, M. B., (2014), Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects - A Critical Review, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 25(5), s.799-821.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Wepasnick, K.A., Smith, B.A., Schrote, K.E., Wilson, H.K., Diegelmann, S.T., Fairbrother, D.H., (2011), Surface and Structural Characterization of Multi-walled Carbon Nanotubes Following Different Oxidative Treatments, Carbon 49, s.24-36.

WHO, Concise International Chemical Assessment Document 6, (2006), Cobalt and inorganic cobalt compounds, World Health Organization, <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad69%20.pdf>

WHO (2008) WHO Guidelines for Drinking Water Quality, Volume 1, Recommendation, World Health Organization, Geneva.

Yan, S., Fang, Y., Gao, Z., (2007), Quartz crystal microbalance for the determination of daminoazide using molecularly imprinted polymers as recognition element, Biosens. Bioelectron. 22, s. 1087-1091.

Yang, T., Lua, A.C., (2006), Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells Mat. Chem. Physics 100, 1-2, s.438-444.

Yang, X., Zhang, Z., Li, J., Chen, X., Zhang, M., Luo, L., Yao, S., (2014), Novel molecularly imprinted polymers with carbon nanotube as matrix for selective solid-phase extraction of emodin from kiwi fruit root, Food Chem. 145, s.687-693.

Ye, L., Mosbach, K., (2008), Molecular imprinting: Synthetic materials as substitutes for biological antibodies and receptors, Chem. Mater. 20, s. 859-868.

Ye, L., Haupt, K., (2004), Molecularly imprinted polymers as antibody and receptor mimics for assays, sensors and drug discovery, Anal. Bioanal.Chem. 378, s.1887-1897..

Yılmaz, V., Hazer, O., Kartal, Ş., (2013), Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper(II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS, Talanta 116(s.322-329.

Yılmaz, V., Arslan, Z., Hazer, O., Yılmaz, H., (2014), Selective solid phase extraction of copper using a new Cu(II)-imprinted polymer and determination by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), Microchem J 114, s.66-72.

Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., (1997), Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.

Yin, C. Y., Aroua, M. K., Daud, W.M.A.W., (2007), Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions, Separation and Purification Technology 52, s.403-415.

Yin, J.F., Cui, Y., Yang, G.L., Wang, H.L., (2010), Molecularly imprinted nanotubes for enantioselective drug delivery and controlled release, Chem. Commun.46, s.7688-7690.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Yu, T., Qiao, X., Lu, X., Fan, X., (2015), Selective adsorption of Zn^{2+} on surface ion-imprinted polymer, *Desalination and Water Treatment*, s.1-12. doi: 10.1080/19443994.2015.1074115

Yolcu, Z., (2011). Vinil Grubu İçeren Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Bazı Polimerlerinin Metal İyon Baskılama Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Zhai, Y, Liu, Y., Chang, X., Ruan, X., Liu, J., (2008), Metal ion-small molecule complex imprinted polymer membranes: preparation and separation characteristics, *React. Funct. Polym.* 68, s.284–291.

Zhao, J., Han, B., Zhang, Y., Wang, D., (2007), Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application, *Anal Chim Acta* 603(1), s.87-92.

Zhang, L., Chang, X., Li, Z., He, Q., (2010), Selective solid-phase extraction using oxidized activated carbon modified with triethylenetetramine for preconcentration of metal ions, *Journal of Molecular Structure* 964(1-3), s.58-62.

Zhang, B.-T., Zheng, X., Li, H.-F., Lin, J.-M., (2013), Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: a review, *Anal. Chim. Acta* 784, s.1-17.

Zheng, H., De, Z., Wang, W.Y., Fan, Y.Q., Li, J., Han, H.P., (2007), Highly selective determination of palladium(II) after preconcentration using Pd(II)-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique, *Microchimica Acta* 157(1-2), s.7-11.

Ziaei, E., Mehdinia, A., Jabbari, A., (2014), A novel hierarchical nanobiocomposite of graphene oxide-magnetic chitosan grafted with mercapto as a solid phase extraction sorbent for the determination of mercury ions in environmental water samples, *Anal. Chim. Acta* 850, s.49-56.

Zou, T., Zhou, Z., Dai, J., Gao, L., Wei, X., Li, C., Guan, W., Yan, Y., (2014), Preparation of silica-based surface-imprinted core-shell nanoadsorbents for the selective recognition of sulfamethazine via reverse atom transfer radical precipitation polymerization, *Journal of Polymer Research* 21(8), s.520-532.

ÖZGEÇMİŞ

1. **Adı Soyadı** : Kübra TURAN
2. **Doğum Tarihi** : 11.02.1991
3. **Unvanı** :YL öğrencisi
4. **Öğrenim Durumu** :

Derece	Alan	Üniversite	Yılı
Lisans	Kimya	Dumlupınar Üniversitesi	2009-2013
Yüksek Lisans	Kimya	Dumlupınar Üniversitesi	2013-2016

Kübra TURAN 1991 yılında Biga’da doğdu; ilköğretimini Çanakkale’de tamamladı; Biga Mehmet Akif Ersoy Lisesi’nden mezun olduktan sonra 2009 yılında Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne girdi; 2013 yılında Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans programında eğitime başladı ve halen sürdürmektedir. Yabancı dili İngilizcedir.