

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

**KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE METAL
ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Zeynep TOPALAK**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

Yüksek Lisans Tezi

**Eylül-2012
KAYSERİ**

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

**KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE METAL
ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Zeynep TOPALAK**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

Yüksek Lisans Tezi

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Araştırma Projeleri birimi tarafından FBY-12-
3829 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Eylül 2012
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Zeynep TOPALAK

YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Katı Faz Ekstraksiyonu ile Metal Önderiştirilmesi Tayini” adlı yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

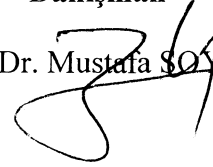
Tezi Hazırlayan

Zeynep TOPALAK



Danışman

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK



Analitik Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. İbrahim NARİN



Prof. Dr. Mustafa SOYLAK Danışmanlığında **Zeynep TOPALAK** tarafından hazırlanan “**Katı Faz Ekstaksiyonu ile Metal Önderiştirilmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

.../.../2012

JÜRİ

İmza

Başkan : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK



Üye : Prof. Dr. İbrahim NARİN



Üye : Prof. Dr. İlhan DEMİRHAN



ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulununtarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../.....

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Saim ÖZDAMAR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada öncelikle, üstün bilgi ve deneyimleriyle tez danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım sırasında bana destek olan ve emeğini esirgemeyen, danışman hocam Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' a sonsuz saygı ve içten teşekkürlerimi sunarım.

Aktardığı bilgi ve deneyimleriyle her zaman geliştirici ve öğretici olan sayın hocam Prof. Dr. İbrahim NARİN' e çok teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, Katı Faz Ekstraksiyonu İle Metal Önderiştirilmesi ve (FBY-12-3829) başlık ve numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürler ederim.

Tez çalışmalarım esnasında tecrübe ve bilgileriyle çalışmama destek olan Arş. Gör. Erkan YILMAZ'a, doktora öğrencisi Y. Emre ÜNSAL'a, her daim yardımını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım yüksek lisans öğrencileri Zeliha ERBAŞ, Sevtap YİĞİT ve emeği geçen tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Zeynep TOPALAK

Kayseri, Eylül 2012

KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE METAL ÖNDERİŞTİRİLMESİ

Zeynep TOPALAK
Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Analitik Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2012
Danışman: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Bu tez çalışmasında, eser düzeyde bulunan Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının tatrazin ile doyurulmuş çok duvarlı karbon nanotüp içeren kolonda zenginleştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Model çözelti ortamında pH, örnek hacmi, örnek ve elüent akış hızları, elüent hacmi, elüent tipi ve matriks bileşenleri gibi analitik etkilerin geri kazanımına etkileri incelendi. Çalışılan elementlerin geri kazanımı % 95 'ten daha yüksektir. Cd(II) ve Pb(II) iyonları için gözlenebilme sınırı sırasıyla 0.8 ve 6.6 µg/L olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla çeşme suyu ve mineral suyuna, bazı kuruyemişlere ve çeşitli toz içeceklere analit ekleme çalışmaları yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Çok duvarlı karbon nanotüp, zenginleştirme, atomik absorpsiyon spektroskopisi, katı-faz ekstraksiyonu

PRECONCENTRATION OF METAL BY SOLID PHASE EXTRACTION

Zeynep TOPALAK

Erciyes University Graduate School of Health Sciences

Analytical Chemistry Department

M.Sc. Thesis, September 2012

Supervisor: Prof.Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

In this study, preconcentration of trace amount of cadmium and lead ions on multiwalled carbon nanotubes impregnated with tatrazone was studied in column. The effect of pH, sample volume, flow rates of sample and eluent, eluent volume and type, matrix components and etc. on recovery were investigated in model solution media. Recovery values of studied elements were over 95%. Detection limits of Cd(II) and Pb(II) were found 0.8 and 6.6 µg/L, respectively. Accuracy of method was tested by addition-recovery studies with tap and mineral water, appetiser and various powder drinks.

Keywords: Multiwalled carbon nanotube, preconcentration, atomic absorption spectrometry, solid phase extraction.

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES	: Atomik Emisyon Spektrometresi
AFS	: Atomik Floresans Spektrometresi
ΔC	: Konsantrasyonlar Arasındaki Fark
ÇDKNT	: Çift Duvar Karbon Nanotüp
D ₂	: Döteryum
EDL	: Elektrotsuz Boşalım Lambası
ETA-AAS	: Elektro Termal Atomlaşmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
GSA	: Gözlenebilme Sınırının Altında
ΔI	: Çıkan Işın Şiddeti İle Giren Işın Şiddeti Arasındaki Fark
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektroskopisi
N	: Çalışılan paralel sayısı
OKL	: Oyuk Katot Lambası
ppb	: $\mu\text{g/mL}$ Düzeyinde Derişim
ppm	: mg/mL Düzeyinde Derişim
SRM	: standart referans madde
TDKNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TS	: Tayin Sınırı
UV-VI	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
ZF	: Zenginleştirme Faktörü

İÇİNDEKİLER

KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE METAL ÖNDERİŞTİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK	ii
KABUL VE ONAY	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
KISALTMALAR.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	 1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ, ANALİZİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	4
2.2. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ.....	5
2.3. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİNİN GEREKLİLİĞİ	6
2.4. ZENGİNLEŞTİRME METOTLARI.....	9
2.4.1. Sıvı-sıvı (Özütleme) ekstraksiyonu	9
2.4.2. Uçurma ile Zenginleştirme	10
2.4.3. Elektrolitik Zenginleştirme	10
2.4.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme	11
2.4.5. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme.....	11
2.4.6. İyon Değiştirme ile Zenginleştirme.....	12
2.4.7. Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirme	12
2.5. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	13

2.6. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİNDEKİ SINIRLAMALAR	14
2.6.1. Kirlilik.....	14
2.6.2. Örnek Miktarı.....	15
2.6.3. Eser Element Kaybı.....	15
2.6.4. İşlem Karmaşıklığı ve Hız	15
2.7. ÇEŞİTLİ İSTATİSTİK TERİMLER.....	15
2.7.1. Gözlenebilme Sınırı.....	15
2.7.2. Tayin Sınırı	16
2.7.3. Doğrusal veya Dinamik Aralık	16
2.7.4. Duyarlık	16
2.7.5. Kesinlik	16
2.7.6. Doğruluk	17
2.8. ANALİT ELEMENTLER VE ÖNEMLERİ.....	17
2.8.1. Kurşun.....	17
2.8.2. Kadmiyum.....	18
2.9. KARBON NANOTÜPLER VE ÖZELLİKLERİ	19
2.9.1.Karbon Nanotüplerin Elde Edilmesi	21
2.9.2. Karbon Nanotüp Çeşitleri	22
2.9.3 Karbon Nanotüplerin Özellikleri.....	24
2.9.4. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları.....	24
2.10. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	25
2.10.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları	27
2.10.2. Işık Kaynakları	28
2.10.3. Atomlaştırıcılar.....	32
2.10.4. Monokromatör.....	35
2.10.5. Dedektörler.....	35
2.10.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Elementlerin Kantitatif Tayini.....	36

2.10.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler	37
3. GEREÇ VE YÖNTEM	42
3.1. GEREÇ.....	42
3.1.1. Kullanılan Cihazlar	42
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Hazırlanışı.....	44
3.2. YÖNTEM.....	48
3.2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Analit İyonlarının Ayrılması ve Zenginleştirilmesi.....	48
3.2.2. Geri Kazanıma pH' ın Etkisi.....	49
3.2.3. Geri Kazanıma Elüent Türü ve Derişiminin Etkisi	50
3.2.4. Geri Kazanıma Elüent Hacminin Etkisi	50
3.2.5. Geri Kazanıma Örnek Akış Hızının Etkisi	50
3.2.6. Geri Kazanıma Elüent Akış Hızının Etkisi.....	51
3.2.7. Geri Kazanıma Örnek Hacmi Etkisi.....	51
3.2.8. Geri Kazanıma Matriks İyonlarının Etkisi.....	51
3.2.9. Gözlenebilme Sınırı Çalışması.....	51
3.2.10. Çeşitli Doğal Su Örneklerinden Cd(II) ve Pb(II) İyonlarının Geri Kazanılması	52
3.2.11. Yöntemin Katı Örneklerle Uygulanması	52
3.2.12. Yöntemin bazı toz içeceklere uygulanması	52
3.2.13. Standart Referans Madde Analizi.....	53
4. BULGULAR	54
4.1. ANALİTİN KOLONDA TUTUNMASINA PH'NİN ETKİSİ.....	54
4.2. GERİ KAZANIMA ELÜENT TÜRÜ VE DERİŞİMİNİN ETKİSİ.....	55
4.3. GERİ KAZANIMA ELÜENT HACMİNİN ETKİSİ.....	55
4.4. GERİ KAZANIMA ÖRNEK AKIŞ HIZININ ETKİSİ.....	56
4.5. GERİ KAZANIMA ELÜENT AKIŞ HIZININ ETKİSİ.....	57
4.6. GERİ KAZANIMA ÖRNEK HACMİNİN ETKİSİ	58

4.7. GERİ KAZANIMA MATRİKS İYONLARININ ETKİSİ	59
4.8. GÖZLENEBİLME SINIRININ BELİRLENMESİ.....	60
4.9. ÇEŞİTLİ DOĞAL SU ÖRNEKLERİNDEN CD(II) VE PB(II) İYONLARININ GERİ KAZANILMASI.....	60
4.10. YÖNTEMİN KATI ÖRNEKLERE UYGULANMASI	61
4.11. YÖNTEMİN BAZI TOZ İÇECEKLERE UYGULANMASI	61
4.12. STANDART REFERANS MADDE ANALİZİ	62
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	64
6.KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Alev Sıcaklıkları.....	34
Tablo 3.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler.....	41
Tablo 3.2. AAS’ de kullanılan standartlar	47
Tablo 4.1. Analit iyonlarının geri kazanılmasına elüent türü, derişimi etkisi	54
Tablo 4.2. Matriks İyonlarının Geri Kazanıma Etkisi.....	58
Tablo 4.3. Çeşme Suyunda ve Mineral Suyunda Cd(II) ve Pb(II) İyonlarının Geri Kazanılması çalışması.....	59
Tablo 4.4. Fındık ve Ceviz örneklerinde analit iyonlarının geri kazanılması çalışması	59
Tablo 4.5. Toz İçecek 1 ve Toz İçecek 2 Analiz Sonuçları ve Geri Kazanım Değerleri.....	60
Tablo 4.6. TMDA-70 Standart referans madde analiz sonuçları	61
Tablo 4.7. Spinach 1570 A Standart referans madde analiz sonuçları.....	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Nanotüp'te Karbon Atom Ağı.....	20
Şekil 2.2.	A) Grafit B) Grafen levha C) Karbon nanotüp	23
Şekil 2.3.	Çok Duvarlı Nanotüp.....	23
Şekil 2.4.	Tek Duvarlı Nanotüp.....	23
Şekil 2.5.	Atomik absorpsiyon spektrometresinin Blok Şeması.....	27
Şekil 2.6.	Tek ışın yollu ve çift ışın yollu alevli AAS cihazlarının şematik gösterimi	28
Şekil 2.7.	Oyuk katot lambası	29
Şekil 2.8.	Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti	30
Şekil 2.9.	Atomlaştırma kısmında meydana gelen olaylar	33
Şekil 3.1.	Tartrazin molekül yapısı	43
Şekil 4.1.	Elementlerin geri kazanım değerlerine pH'nın etkisi.....	53
Şekil 4.2.	Elementlerin geri kazanım değerlerine elüent hacminin etkisi	55
Şekil 4.3.	Örnek akış hızının geri kazanıma etkisi	55
Şekil 4.4.	Elüent akış hızının geri kazanıma etkisi	56
Şekil 4.5.	Geri kazanım değerlerine örnek hacmi etkisi.....	57

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Eser element analizlerini, hızlı endüstrileşme ve teknolojik gelişmeler önemli hale getirmiştir. Özellikle eser derişimde bulunan elementlerin, bulundukları ortamın özelliklerine önemli ölçüde etki ettiği anlaşıldıkça eser element analizlerinde önem kazanmıştır. Eser element analizleri, tıp, ziraat, elektronik, biyoloji, çevre kirliliği, ham madde ve kalite kontrolünde yoğun araştırma konusudur. Toprak, atmosfer, deniz suyu, mineraller, kayalar vb. ortamdaki eser elementler kimyasal çalışmalarla analiz edilmektedir. İnorganik eser analizler, fizik, sağlık bilimi ve endüstride de çok önemlidir. Yüksek saflıktaki metallerde, yarı iletkenlerde eser safsızlıkların bulunması, bu maddelerin kimyasal dayanıklılıklarında olduğu kadar, elektriksel, magnetik, mekanik, nükleer ve optik özelliklerinde de büyük öneme sahiptir. Bu alanlardaki problemlerin niteliğine ve tayin tekniğinin özelliğine bağlı olarak örnek hazırlama ve örneğin geçireceği ön işlemler analitik kimyanın önemli araştırma alanlarındandır.

Eser elementler bulundukları ortamlarda ana bileşen yanında çok küçük derişimdedir. Eser element terimi, genel olarak katılarda $\% 10^{-2}$ nin altındaki derişimde, çözeltilerde mg/L veya $\mu\text{g/L}$ düzeyindeki derişimde bulunan elementler için kullanılır. Eser düzeydeki elementlerin doğal çevreye ve canlı organizmaları üzerine yaptıkları etkileri, miktarlarına rağmen sanıldığından çok daha fazladır. Bu elementler zararlı ve toksik özellikler gösterebildikleri gibi bazıları ise organizma için son derece önemli işlevleri vardır. Vücut için yaşamsal öneme sahip olan elementlerin de gereğinden fazla alınması vücutta toksik etki yaparken, yetersiz alınması durumunda ise eksikliklerinden kaynaklanan birçok hastalık ve gelişim bozukluklarına neden olmaktadır. Örneğin: Demir, bakır, mangan, çinko, molibden, krom ve selenyum canlılar için gerekli bazı elementlerdir. İnsan vücudunda eser elementlerin günlük gereksinimleri μg 'dan mg'a kadar değişebilmektedir. İnsan vücudu için gerekli olan ve olmayan metaller, başta

besinler olmak üzere su ve hava gibi diğer yollarla alınmaktadırlar ve böylece “vücut metal yükü” oluşmaktadırlar. Alüminyum, kurşun, kadmiyum gibi bazı metaller ise toksik etki göstermektedirler. Bu metallere zaman içerisinde maruz kalındığı takdirde vücutta birikerek derişimlerini arttırmaktadırlar. Tüm bu etkilerinden dolayı hava, toprak, su, bitki, kan, idrar, saç ve daha birçok örneklerde eser element tayinleri yapılması da bir gereklilik olmuştur. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmış olup günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (1).

Eser element tayini terimi, büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Eser elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), atomik emisyon spektrometresi (AES), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) ve indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi aletler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde, aletten alete, elementten elemente değişen birçok problem vardır. Ortam tayin için uygun olsa bile, eser analit tayinleri için alınan sinyaller, aletin salınımı içinde kaybolabilir. Aletli tekniklerde kullanılan kalibrasyon standartları, mümkün olduğunca örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine uygun hazırlanmalıdır. Eser ağır metal analizlerinde karşılaşılabilecek bu problemleri çözmek ve daha iyi netice almak için tayin öncesi eser elementin ortamdaki ayrılması ve derişiminin artırılması gerekir.

Eser elementler, analit içinde bulunduğu ortamdaki ayırma işlemiyle izole edilip, bilinen daha uygun bir ortam içerisine alınarak sonrasında zenginleştirme işlemleri ile de analiz derişimi artırılarak aletsel tekniklerle analiz edilebilecek hale getirilir (2). Bağlı olarak daha az organik çözücü kullanılması, hızlı olması, büyük hacimli çözeltilerle çalışma olanağı sunması, örnek başına çok az miktarda katı faz gerektirmesi sebebiyle katı faz ekstraksiyon yöntemleri daha yaygındır. Katı faz ekstraksiyon tekniğinin uzun ve yavaş olmasına rağmen basit, doğru ve kesinliği yüksek sonuçlar elde etme şansı vardır. Çevre kirliliği açısından da daha az riskli ve akışa enjeksiyonlu sistemlerle katı faz ekstraksiyonunun daha kolay kombine edilebilmesi diğer yöntemlere üstünlük sağlamaktadır (3).

Son yıllarda özellikle Karbon nanotüplerin yeni adsorban madde olarak kullanılması dikkat çekmektedir. Bu katı fazların temel özellikleri arasında geniş yüzey alanına sahip olmaları, yüksek saflıkta olmaları, poröz özellik göstermeleri gibi özellikler sayılabilir.

Bu çalışma, çeşitli ortamlarda eser düzeylerde bulunan Cd(II) ve Pb(II) iyonları, katı-faz ekstraksiyonu yönteminden yararlanılarak zenginleştirilmiştir. Adsorban olarak karbon nanotüp kullanılmış ve karbon nanotüp, tartrazin ile doyularak elementlerin geri kazanımı incelenmiştir. Geliştirilen yöntemin optimizasyonu için; Ortam pH'nın, elüent türü ve derişimin, örnek hacminin, örnek ve elüent akış hızının ve ortam bileşenlerinin geri kazanmaya etkisi incelenmiştir. Yöntemin kesinliği ve gözlenebilme sınırı belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem; optimum şartlarda çeşitli sıvı ve katı örneklerle uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu analit ilavesi ve standart referans madde analizleri ile kontrol edilmiştir. Tayinler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 ESER ELEMENTLERİN ÖNEMİ, ANALİZİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Eser element terimi, genel olarak katılarda 10^{-2} nin altındaki derişimde, çözeltilerde mg/L veya $\mu\text{g/L}$ düzeyindeki derişimde bulunan elementler için kullanılır. Eser element tayini terimi ise, büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Eser konsantrasyon olarak kabul edilen aralık, atomik absorpsiyon spektrometrisi, gaz kromatografisi ve kütle spektrometrisi gibi eser analiz tekniklerinin gelişmesiyle değişim göstermiştir. İkinci Dünya Savaşından önce, 10^{-1} - 10^{-2} , çok seyrek olarak da 10^{-3} eser olarak kabul edilirken 1950’de 10^{-3} - 10^{-5} , 1965’de ise 10^{-6} - 10^{-8} eser olarak belirtilmiştir. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise 10^{-2} - 10^{-6} konsantrasyon aralığı eser, 10^{-6} ’nın altındaki konsantrasyonlar ise ultra-eser olarak bilinmektedir. Eser element konsantrasyon aralığı ile ilgili ilk sistematik yaklaşım 1973’de Kaiser tarafından yapılmış olup, eser konsantrasyon için milyonda, ppm (10^{-4}) ve milyarda ppb (10^{-7}) tanımları verilmiştir (2,4).

Günümüzde ng/g ve pg/g mertebesinde elementler uygun analitik metodlarla yüksek doğruluk ve güvenilirlikte tayin edilebilmektedir. Günümüzde yeni analitik tekniklerin geliştirilmesiyle birlikte çok düşük derişimler tayin edilebilmektedir (5).

Düşük derişimlerde olmalarına rağmen eser elementler pek çok alanda önemli rol oynamaktadır. İnorganik ve organik eser analiz metodları, kimya ve kimya dışındaki alanlarda da kullanılmaktadır. Çevre, biyoloji, gıda, tıp, ziraat, farmakoloji ve arkeoloji gibi alanlarda ve özellikle jeokimyasal aramalarda (prospeksiyonlarda) çalışan araştırmacılar farklı amaçlarla, eser analiz yöntemlerine ihtiyaç duyarlar. Bu ihtiyaç

analitik kimyacıları hızla, çok disiplinli araştırmalara yöneltmiştir. Ülkemizde ise eser analiz ve eser analizle ilgili terimler 1975 sonrası analitik kimya literatürüne girmeye başlamıştır (5). Metal, yarı iletken, seramik ve nükleer endüstride bazı kullanım alanları içerisinde yer almaktadır. Jeoloji alanında yapılan çalışmalarda ise taş ve su örneklerinde bulunan eser elementlerin tayini önem taşır (1,6).

Hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması eser element tayinlerinin önemini daha da artırmaktadır. Canlılar için hayati öneme sahip bir element, çevre kirliliğinin artması sonucu vücuda biraz yüksek dozda alınması durumunda canlıların besin zincirine girerek organizma üzerinde toksik etki yapabilmektedir. Buna karşılık bazı elementler, canlının sağlıklı bir şekilde yaşamını sürdürebilmesi için gereklidir ve yaşamsal öneme sahip bu eser elementlerin canlı tarafından alınması gerekir. Eser elementlerin yetersiz miktarda alımları çeşitli hastalıklara sebep olurken bazı metallerin aşırı şekilde alınması ise, canlılara zararlı etki gösterebilir. Örneğin; civa, kurşun, arsenik gibi elementlerin çok düşük miktarları bile toksik etki gösterir. Bazı elementlerin ise, canlı organizmaların fonksiyonlarını sağlıklı bir şekilde yerine getirebilmeleri için son derece önemlidir. Örneğin demir, mangan, kobalt, bakır, çinko, krom yaşamsal öneme sahip ve vücutta belli düzeylerde bulunması gereken temel elementlerdendir (3).

2.2. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Modern teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli araştırma dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple kalite kontrolünden çevre kirliliğine kadar birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmıştır. Günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (7,8).

Metaller, mineraller, bileşikler, çözeltiler, biyolojik ve organik maddeler vb. çeşitli ortamlarda bulunan eser element analizlerinin yapılabilmesi, analiz yöntemlerine bağlı

olarak yeterli sinyallerin alınabilmesi ve eser elementlerin konsantrasyonlarının belli bir düzeyin üzerinde olmasıyla mümkündür (9). Şayet eser analize ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yönteme göre yeterince yüksek ise böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Birçok durumda matriks eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser element derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Aynı derişimde bulunan eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturduğu iyi bilinen başka bir eser analiz problemi olup “matriks etkisi” adını alır. Bu nedenle eser elementlerin öncelikle matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesine ihtiyaç duyulur. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağlı yöntemler olduğu düşünülürse, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir (8).

Aletsel yönteme göre eser element tayininde karşılaşılan problemleri genel olarak şu şekilde sıralayabiliriz:

1. Eser element derişiminin doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması,
2. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
3. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması,
4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük bir hacimde toplanması (10,11).

2.3. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİNİN GEREKLİLİĞİ

Zenginleştirme yöntemleri vasıtasıyla eser metal iyonlarının bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınır ve dolayısıyla deriştirilir (5, 7). Genel olarak eser metal çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar;

1. **Makro – Mikro Ayırma:** Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır.
2. **Mikro – Makro Ayırma:** Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır.
3. **Mikro – Mikro Ayırma:** Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır (12,13).

Özellikle ikinci uygulama eser analizinde sıkça kullanılmaktadır. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisiyle analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbiri üzerinde girişimi söz konusu ise (spektral girişimler gibi) eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması da gerekebilir. Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında şu kolaylıklar sağlanmış olur:

Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi arttırılır. Eser elementler uygun ortama alındığından ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden, örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen matriks içine alınır. Bunun sonucu doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır, seçimlilik artar (14).

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi (R) aşağıdaki formül ile hesaplanır;

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100$$

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analit elementi miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R % 100 olmalıdır. Bununla birlikte uygulamada % 95-104 aralığındaki geri kazanma yeterlidir.

Ayırma faktörü aşağıdaki formülle gösterilir. Burada M matriksi, T ise analiti ifade eder.

$$F_{T/M} = \frac{(C_T / C_M)}{(Q_T / Q_M)}$$

Q_T ve Q_M : Numunedeki analit ve matriksin miktarı.

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası ortamda bulunan analit ve matriksin miktarı.

$F_{T/M}$: Ayırma faktörü (10,11).

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme işlemleri arasında elektrolitik biriktirme, uçurma, özütleme, iyon değiştirme, birlikte çöktürme ve katı faz özütlemesi sayılabilir. Bu işlemlerle uygulanan yöntemin seçiminde aşağıdaki bilgiler göz önüne alınmalıdır (15);

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

2.4. ZENGİNLEŞTİRME METOTLARI

2.4.1. Sıvı-sıvı (Özütleme) ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında çözünenin dağılması esasına dayanır. Ekstraksiyon yöntemi eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli yer tutar. Eser element uygulamalarında, ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su, diğer fazı su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Herhangi bir bileşenin su fazından organik faza geçmesi bir denge olayıdır.

Ekstraksiyon yönteminin iki uygulama şeklinden birincisinde ana bileşen ortamdan uzaklaşırken, eser elementler sulu fazda bırakılır. Diğer uygulamada ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler. En çok ikinci uygulama şekli tercih edilir.

Eser elementler ekstrakte edildiğinde eser elementin daha büyük dağılma oranı matriksin daha küçük dağılma oranı istenir. Böylece eser verimi daha büyük olan zenginleştirme faktörü gözlenir. Matriks ekstraksiyon ile uzaklaştırıldığında, yararlı bir zenginleştirme için bunun tersi gereklidir. Ekstraksiyon yönteminde iki faz arasındaki dağılma katsayısını metal iyonunun cinsi, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand tipi, çözücü türü ve sıcaklık etkiler. Bundan dolayı, sıvı-sıvı ekstraksiyona alternatif olarak son zamanlarda katı- sıvı ekstraksiyonu önerilmektedir (4).

Bu teknik seçici şelatlaştırıcıların gelişmesinden dolayı son yıllarda daha yararlı olmaya başlamıştır. Ekstraksiyonda; şelatlaştırıcı ligandın uygun seçimiyle eser elementler yüksek verimlilikle elde edilebilir. Analitik uygulamada çözücü ekstraksiyonunun hizmet ettiği üç amaç vardır; birincisi eser elementlerin zenginleştirilmesi, ikincisi matriks etkilerin bertaraf edilmesi, üçüncüsü ise kimyasal ürünlerin ayrılmasıdır (16).

2.4.2. Uçurma ile Zenginleştirme

Metallerin uçurma yani buharlaştırma ile zenginleştirmeleri yaygın değildir. Fakat kolay uçucu bazı elementler için vazgeçilmez bir yöntemdir. Bu yöntem matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkı büyük olduğu durumlarda uygulanır (17).

Uçurma ile ayırma işlemi hem matriks hem de eser element uçurularak gerçekleştirilebilir. Prensip olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur. Ana bileşenin uçurularak uzaklaştırılması halinde, büyük miktarda reaktife ihtiyaç duyulmadan eser elementler deriştirilebilir. Tercih edilen bu durumda, ana bileşen özellikle su gibi bir sıvı, bir organik çözücü, uçucu bir asit veya amonyak çözeltisidir. Ana bileşenin buharlaştırılması esnasında bazen eser bileşenlerin uçuculuğunu azaltıcı maddeler ilave edilebilir. Örneğin; birkaç damla derişik sülfürik asidin ilavesi uçucu metal klorürlerin kaybını azaltır. Buharlaşılan bileşikler ya uygun bir çözeltide absorplanır veya soğuk bir yüzeyde yoğunlaştırılır (3).

(AAS, AES ve AFS (Atomik Floresans Spektroskopisi)'de kullanılan Hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için), dc ark AES'de kullanılan taşıyıcı destilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindendir. Ayrıca seçimli buharlaştırma ile elektrotermal atomlaşmalı atomik absorpsiyon spektrometresi (ETA-AAS)'de matriks ayrılması yaygındır (18).

2.4.3. Elektrolitik Zenginleştirme

Elektroanalitik kimyada temel olarak potansiyel kontrollü elektrolize dayanan birçok teknik kullanılmaktadır. Bu tekniklerle çok düşük derişimlerde ki çözeltilerden iyonların nicel olarak ayrılması mümkündür. Zenginleştirilmek istenen element çözeltisine bir elektrot daldırılır ve uygun sabit bir potansiyel belirli bir süre uygulanarak element elektrot yüzeyine toplanır. Toplanan element çeşitli yöntemlerle tayin edilir. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde en çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

Bunlardan başka, esası elektrik akımı ile element iyonlarının taşınımına dayanan sementasyon, civa kullanarak biriktirme, elektrolitik çözünme, elektrodializ, elektroosmoz, elektroforez ve elektrodifüzyon yöntemleri ile eser elementler zenginleştirilmektedir (19).

2.4.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme

Eser elementlerin ve bazı organik kimyasal maddelerin deriştirilmesinde yüzey aktif maddelerin kullanıldığı ekstraksiyon yöntemidir. Son yıllarda analitik kimyanın önemli uygulamalarından biri haline gelmiştir.

Yüzey aktif madde monomerlerinin misel oluşturmada sulu fazda kalabileceği en düşük konsantrasyona kritik miseller konsantrasyonu (CMC) denilir. Bu noktada çözeltideki monomerlerin kimyasal potansiyelleri maksimuma ulaşır. Sulu çözeltide bulunan yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça yüzey gerilimi azalır ve kritik miseller konsantrasyonuna yaklaştıkça da en düşük seviyeye ulaşır. Düşük sıcaklıklarda yüzey aktif maddeler kristaller halinde çöker. Sıcaklık arttıkça kristaller monomerler halinde çözeltiye geçer ve misel oluşumu başlar. Yüzey aktif madde monomerlerinin kritik miseller konsantrasyonuna ulaştığı sıcaklığa ‘Kritik Miseller Sıcaklığı’ (CMT) adı verilir. Kristal katı faz, monomer faz ve misel fazının denge halinde bulunduğu sıcaklığa ise ‘Kraft Noktası’ denir.

Yüzey aktif kökenli bileşiklerden miseller ve vesiküller analitik kimyada en çok araştırılan konulardan biridir. Miseller, çok seyreltik çözeltelerde monomerler halinde bulunurlar ancak konsantrasyonları kesin bir alt sınır değerin üzerine çıkarıldığında (kritik miseller konsantrasyonu) monomerler birleşip “misel” adı verilen kolloidal yapıları oluştururlar. Hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplara sahip amfifilik moleküllerdir. Dip kısımlar molekülün hidrofobik kısmı, üst kısımlar hidrofilik kısımdır (20,21).

2.4.5. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Bu yöntem, sıvı fazda çözünen maddelerin, oluşturulan çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları biçiminde tanımlanır. Bu olayın mekanizması; hapsedme, karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyon ile açıklanır. Birlikte çöktürme olayı çökeleğin çok saf

elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir olay olmakla birlikte eser elementlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır.

Geleneksel çöktürme yöntemleriyle bir sulu çözeltide 1 ppm (1 mg/L)’den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin kantitatif olarak çöktürülmesi zor veya mümkün değildir. Eser element ile çöktürücü reaktifin oluşturacağı bileşimin çözünürlük çarpımı çok küçük olsa dahi, çözeltide kolloidal çökeleklerin oluşumu veya küçük miktardaki çökelekler, geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller. Bu nedenle genellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır (1).

2.4.6. İyon Değiştirme ile Zenginleştirme

İyon değiştirme ile yapılan zenginleştirmede, katı maddenin yapısında bulunan iyonlar, çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla yer değiştirirler. İyon değiştirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler daha küçük hacimden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan eser elementler küçük hacimli bir elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir (22).

Bu yöntemde matriks elementin dağılma katsayısının küçük, eser elementin dağılma katsayısının büyük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde; değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seçimliliği ve uygun elüent bulunması dikkate alınmalıdır (23).

2.4.7. Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirme

Flotasyon, sulu çözeltide bulunan iyonların gaz kabarcıkları yardımı ile çözelti yüzeyine çıkarılması işlemidir. Bu yöntem genellikle maden minerallerinin değiştirilmesinde sanyide kullanılmaktadır.

Ortak flotasyon özellikleri olan ve birbirine benzer minerallerin aynı zamanda flote olarak bir arada konsantre halinde toplanmasına “kollektif flotasyon”, benzer flotasyon özellikleri olan minerallerin birbirinden ayrılması için yapılan flotasyona ise “selektif flotasyon” denir.

Flotasyon yönteminde $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ gibi inorganik çöktürücüler ile 1-nitroso-2 naftol, ditizon, 2-merkaptobenzotiyanol, tiyoanilid gibi organik çöktürücülerin yanında dodesilamin, sodyum dodesil sülfonat gibi yüzey aktif maddeler de kullanılmaktadır. Birlikte çöktürmede gaz kabarcıklarının yükselerek çıkmasının yardımıyla çökelti çözelti yüzeyinde, ana çözeltiden birkaç dakikada ayrılır. Flotasyon ile kolloidal çökeltilerin ayrılmasındaki güçlüklerde elimine edilir.

Flotasyon yöntemine, yüzey aktif maddenin zincir uzunluğu, yüzey aktif maddenin konsantrasyonu, çözeltinin pH sı, iyonik şiddet, gaz kabarcığının büyüklüğü, etanolün varlığı, gaz akış hızı ve sıcaklık gibi faktörler etki etmektedir (18).

2.5. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değışmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı ya da herhangi bir çözeltiden çözünene ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artışı durumuna pozitif adsorpsiyon, azalışı durumuna da negatif adsorpsiyon denir.

Prensip olarak sıvı sıvı ekstraksiyona benzer olan katı faz ekstraksiyonunda fazlardan biri katı diğeri sıvıdır ve bu fazlar arasındaki etkileşime dayanır. Bu uygulama yöntemi, örnek içinde bulunan analit iyonlarının katı faz üzerinde tutunması ile saflaştırma ve deriştirme sağlar. Yöntem genellikle sıvı haldeki örneğin analitleri tutan bir katı içeren bir kolon, kartuş ya da diskten geçirilerek uygulanır. Örneğin tamamı katı fazdan geçirildikten sonra analitler uygun bir çözücü yardımıyla katı fazdan çekilir.

Katı yüzeylerde adsorpsiyon çok karmaşıktır ve tam olarak anlaşılamamıştır. Buna rağmen katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon olayı fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban yüzeyinde van der Waals kuvvetleri etkindir ve katının tüm yüzeyinde gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonda moleküller adsorbanın yüzeyine kovalent kuvvetlerle tutunur ve belli bir aktivasyon enerjisi gerektirdiği için yavaştır. İyonik adsorpsiyon ise, yüzeydeki yüklü bölgelere, çözeltideki iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu oluşur.

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Katılar, metaller, plastikler az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killeri, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller ve özel polimerlerdir.

Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir. Katı faz özütlemesinin temeli sulu faz içinde bulunan analitlerin katı faz üzerinde tutunmasına dayanır. Katı faz özütleme, sıvı-sıvı özütleme ile karşılaştırıldığında daha az çözücü kullanılması, daha az zaman alması gibi bazı avantajlara sahiptir.

Kolon kromatografisi ile eser elementlerin zenginleştirilmesi uzun süredir kullanılan yöntemlerdendir. Yöntemin temeli kısaca şu şekildedir: Bir kolona yerleştirilmiş ve pH gibi ortam şartları ayarlanmış katı faz üzerinden belli akış hızında geçirilen örnekte bulunan analit ve matriks bileşenleri, analitin kolonda tutunup matriks iyonu ya da moleküllerinin tutunmaması ile birbirinden ayrılmış olur. Kolonda kalabilecek matriks bileşenleri, kolonun yıkanmasıyla uzaklaştırılır. Analit ise belli hacimde elüent çözeltisi (genellikle seyreltik asitlerin sulu veya organik çözücülü çözeltileri) kullanılarak bir kaba elüe edilir. Elüat (elüe edilmiş analit çözeltisi) hacmi örnek hacminden az ise bu durumda zenginleştirme de yapılmış olur (24).

2.6. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİNDEKİ SINIRLAMALAR

Küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesinde karşılaşılan bazı sınırlamalar vardır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir:

2.6.1. Kirlilik

Ayırma işlemleri sırasında tayini yapılacak örneğe farklı kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Kontaminasyon adı verilen bu olay, eser analizde karşılaşılan önemli problemlerden birisidir. Kullanılan kaplar, reaktifler, ayırma için kullanılan diğer cihazlar hatta laboratuvar atmosferi bu tür kirlenmeye neden olabilir. Kirliliği belirleyebilmek için örnek kullanılmadan ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek kör denemeler yapılır.

2.6.2. Örnek Miktarı

Tayini yapılacak örnek miktarı, örnekleme ve işlem güçlükleri nedeni ile sınırlıdır. Örneğin büyüklüğü, kullanılan yöntem kadar istenilen eser elementlerin derişimlerine de bağılıdır. ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayininde kullanılan örnek miktarı 0,1-10 gramdır. Bu sıvı örnek için genelde 10–1000 mL’dir.

2.6.3. Eser Element Kaybı

Zenginleştirme esnasında elementlerin bir kısmı kayba uğrayabilir. Bu kayıplar zenginleştirme yöntemleri sırasında meydana gelebilen buharlaşma, dikkatsiz çalışma, tam olmayan ayırma, çalışmada kullanılan malzemenin çeperlerinde kuvvetli adsorpsiyon sonucu oluşabilir. Bu faktörler bağıl hatanın yüksek olmasına neden olurlar.

2.6.4. İşlem Karmaşıklığı ve Hız

Analit derişimi düştükçe, ön işlemlerin uygulanması sırasında çeşitli problemlerle karşılaşılır. Ayrıca, yapılan işlemlerin sayısının artması tekniği daha da karmaşık hale getirebilir. Bu durumda hem zaman kaybına hem de fazla reaktife ihtiyaç duyulmasına neden olur. Fazla reaktifin kullanılması ise kirlilik riskini arttırır.

Bu nedenle analiz sırasında işlem basamakları amaca yönelik olarak mümkün olduğunca az tutulmalı ve hızlı olunmalıdır (11,25).

2.7. ÇEŞİTLİ İSTATİSTİK TERİMLER

2.7.1. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı %95 güvenle gözlenebilecek en küçük derişim veya miktar olarak tanımlanır ve bir seri kör çözelti hazırlanarak bulunur. Kör örnekten istatistiksel olarak farklı olan ve tayin edilebilen en düşük derişim gözlenebilme sınırıdır. Tanık için yapılan en az 10 ölçüm ortalaması ile bu ölçümlerin standart sapmasının 3 katının toplamına eşittir.

Birçok element için, alev atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrinin gözlenebilme sınırları 1-20 ng/ml (0.002-0.020 ppm) aralığında bulunur; elektrotermal

atomlaşmada, ilgili rakamlar 0.002-0.010 ng/ml ($2 \times 10^6 - 1 \times 10^{-5}$ ppm)'dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır (26).

2.7.2. Tayin Sınırı

Bir maddenin belirli bir güven seviyesinde, ilgili yöntemle tayin edilebildiği en düşük konsantrasyonuna veya miktarına o maddenin tayin sınırı denir. Tayin sınırı metoda göre değişir. Tayin sınırlarının büyük çoğunluğu, maddenin verdiği analitik sinyale dayanır. Ancak, analitik sinyal çoğu zaman zemin sinyalleri arasında kaybolduğu için tayin sınırını tespit etmek imkansız hale gelir. Bu nedenle tayin sınırı sinyali, istatistik olarak hesaplanır. Standart sapmaya eşdeğer derişimin 5 veya 10 katı alınır ve bu değer tayin sınırı olarak tanımlanır (27,28).

2.7.3. Doğrusal veya Dinamik Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştiği aralığa dinamik aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık tayin sınırı ile derişim ve sinyal arasında doğrusallığın bozulduğu aralık olarak kabul edilir. %5'den daha düşük bağıl hatanın yapıldığı çalışma bölgesidir. Dinamik aralığın geniş olması eser ve yan bileşenlerin aynı anda ya da aynı çözeltide tayin edilmelerini sağlar. Dinamik aralığın dar olması türlü element derişimlerinin farklı oranlarda seyreltilmelerini gerektirir. Özellikle standart ekleme yönteminin uygulanabilmesi için çalışma grafiğinin doğrusal olması gerekir. Elementten elemente dinamik aralık değişir (29).

2.7.4. Duyarlık

Bir cihazın veya metodun duyarlılığı, tayini yapılan madde konsantrasyonunda meydana gelecek en küçük değişiklikleri bile farkedebilme özelliğidir. Kalibrasyon eğrisinin eğimi ($\Delta I / \Delta C$) olarak tanımlanır. %1 absorpsiyon veya 0,0044 absorbansa karşılık gelen derişim olarak ifade edilir (30).

2.7.5. Kesinlik

Ölçümlerin tekrarlanabilirliğine, yani bir analizde elde edilen sonuçların bir birine yakınlığına kesinlik denir. Kesinlik, bir metoda (bir cihaza) has özelliktir. Yapılan bir

analizin kesinliğinin verilmesi gerekir. Aksi halde analiz, kantitatif bir anlam taşımaz. Kantitatif anlam taşımayan bir analizin de bilimsel bir değeri yoktur. Genellikle standart sapma ile verilir (28).

2.7.6. Doğruluk

Alınan sonuçların gerçek değere veya gerçek kabul edilen değere yakınlığının bir ifadesidir. Bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak doğru değer bilinmediği için analiz sonuçlarının doğruluğu, birçok laboratuarda değişik yöntemlerle analizi yapılmış uluslararası sertifikalı standartlarla veya tekrarlanabilirliği yüksek, bilinen bir yöntemle karşılaştırılır. Birçok yöntem arasındaki uyumun veya tekrarlanabilirliğin yüksek olması güveni arttırsa da sonuçların doğruluğunu ispatlamaz (12).

Geri Kazanım: Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değer in başlangıç değerine oranı olarak tanımlanır (23).

2.8. ANALİT ELEMENTLER VE ÖNEMLERİ

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

2.8.1. Kurşun

Kurşun; akü, petrol, boya sanayinde, pillerde, elektrik kablolarında, seramiklerin renklendirilmesinde, plastiklerde stabilizör olarak, alaşımlar, cam ve insektisit sanayi ile boru ve kapların parlatılması gibi birçok alanda kullanılmaktadır (31,32,33). Çevre kirliliğine neden olan kurşunun büyük bölümü motorlu araçlarda kullanılan benzinin yanması sonucu ortaya çıkan tetra etil kurşundan kaynaklanmaktadır. Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayını azalmaktadır. Endüstriyel atıkların su yoluyla taşınması sonucu denizlerde ve buradaki canlılarda da kurşun bulaşımına rastlanmaktadır (31,32,34,35,36). Kurşun, rafineri yakınlarındaki

topraklarda 1000 mg/kg düzeyinde saptanmıştır. Yapısında kurşun bulunan borulardan geçen su gıdaların taşınması ve saklanması için kullanılan kaplardaki kurşun lehimleri de gıdalarda kontaminasyona neden olmaktadır. Boyaların yapısında bulunan kurşun da bir diğer kontaminasyon nedenidir. Otomobillerden çevreye yayılan kurşun, boyalardan yayılanın yaklaşık üçte biridir (37,38).

Spierenburg ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, çinko rafinerisi tarafından kirletilen bölgelerde (20 km) sığırların karaciğer ve böbreklerinde, kirlenmemiş bölgelere göre yaklaşık 1,5 kat yüksek oranda kurşun saptanmıştır. Sularda yapılan bir başka çalışmada; örneklerin % 6,5'inde WHO limitlerinin (0.05 mg/l) üzerinde kurşun saptanmıştır (39).

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

Saçlar, kemikler ve dişlerdeki kurşun miktarı muhtemel kurşun zehirlenmeleri hakkında bilgi vermektedir (40). İnsanlarda, kontamine gıda ve suların neden olduğu kurşun zehirlenmelerine nadiren rastlanmaktadır. Deney hayvanları üzerinde yapılan çalışmalar kurşunun sinir sistemi, kan, mide, bağırsak ve böbrekler üzerinde olumsuz etkilere neden olduğunu göstermiştir. Üreme ve akciğerler de etkilenen organlardır. Kurşunun akut belirtileri kalp yetmezliği, koma ve ölümdür. Deney hayvanların da kansere neden olduğu da saptanmıştır (41).

2.8.2. Kadmiyum

Kadmiyum ve bileşikleri; boya (boyar madde ve mürekkep üretimi), cam, tekstil, elektrik, pil, fungusit, insektisit ve metal alaşımlar ile sentetik polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (33,42). Yapılan çalışmalar; kadmiyumun bir çok sanayi dalında kullanılmasının, bu toksik metalin toprak, hava ve su yoluyla gıda maddelerine bulaşma riskini artırdığını ve bazı gıdalarda yüksek düzeyde kontaminasyon olduğunu göstermektedir (43-46).

Yapılan alışmalar hububat, patates, yapraklı ve köklü sebzeler, meyveler, sıvı-katı yağlar, et ve süt ürünlerinin kadmiyumla kontamine olabildiğini göstermektedir. Kadmiyumun inko ile birlikte galvanize çinko kaplı ambalajlarda kullanılması, bu tür ambalaj materyallerinin asitliği yüksek gıdalarda zehirlenme olayı oluşturduğu saptanmıştır. Gıdalarda bulunan organik asitlerin ambalaj duvarının yapısında bulunan kadmiyumun çözünürlüğünü artırdığı düşünülmektedir (37).

Kadmiyumun vücuda alınma yollarından biride içme sularıdır. Maden, inko tasfiye fırınları ve elektroplat sanayi artıklarının boşaltıldığı nehirlerle yüksek düzeyde kadmiyum saptanmıştır. Spierenburg ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, çinko rafinerisi tarafından kirletilen bölgelerde (20 km) sığır karaciğer ve böbreklerinde, kirlenmemiş bölgelere göre yüksek oranda (yaklaşık 2,5 kat) kadmiyum saptanmıştır.

Gıda maddelerinde kadmiyum inorganik tuzlar şeklinde bulunabilir. Kadmiyumun en önemli etkisi hipertansiyona neden olmasıdır. Ağız yoluyla 15 mg kadmiyumun alınması insanlarda derhal mide bulantısı ve kusmaya neden olur. En fazla etkilenen organ böbreklerdir (41). Kadmiyumun en önemli kronik zehirlenmesi Japonya'da görülmüştür. İtai-İtai olarak adlandırılan bu vaka, maden atıkları ile kontamine olmuş nehir sularıyla sulanmış kadmiyum içeriği yüksek pirinçle beslenen insanlarda görülmüştür. 35 yıl içinde yaklaşık 100 kişinin bu nedenle öldüğü belirtilmiştir. Bu hastalığın belirtileri bel ve kas ağrıları şeklinde başlamakta, hastalığın ileri aşamalarında kemik yumuşaması ve deformasyonu, vücut ağırlığının sürekli azalması, kemik kırılmaları, görme bozuklukları görülmektedir. Kadmiyumun hayvanlarda kanserojenik etki gösterdiği saptanmasına karşın, insanlarda bugüne kadar bu tür bir etkisi belirlenmemiştir (37).

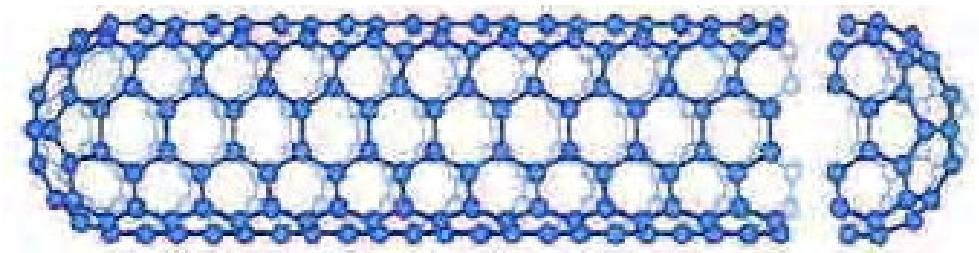
2.9. KARBON NANOTÜPLER VE ÖZELLİKLERİ

Teknolojide yaşanan hızlı gelişmeler, nanoteknolojinin doğmasına yol açtı ve çağımızın en öncelikli konularından biri oldu. Nanoparçacıklar, ince filmler ve nanotüpler olarak elde edilen malzemeler, gösterdikleri çok ilginç fiziksel özellikler ve boyutların çok küçülmesi nedeniyle teknolojide çok büyük bir kullanım alanı sunmaktadırlar. Nanoteknolojinin en önemli konularından biri karbon nanotüplerdir (47).

Karbon nanotüpler önemli elektronik ve mekanik özelliklere sahip nano yapılardır. Diğer kullanışlı özelliklerin keşfedilmesiyle özellikle dayanıklılığı nedeniyle potansiyel kullanım alanları çoğaldı.

Karbon nanotüp silindir şeklindeki bir karbon allotropudur, sırf karbon atomu içerir. Karbon nanotüplerin keşfi, 1991 yılında Japonya'nın NEC Laboratuvarlarında S. Iijima ve grubu tarafından fulleren (C_{60}) elde edilmeye çalışılırken iç içe çok duvarlı karbon nanotüplerin elektron mikroskopuyla gözlemlenmesiyle gerçekleşmiştir. Tek duvarlı karbon nanotüpler ise S. Iijima ve T. Ichihashi tarafından ilk kez 1993 yılında sentezlenerek elde edilmiştir.

İdeal bir nanotüp düzgün silindir yapmak için yuvarlatılmış hegzagonal karbon atom ağı olarak düşünülebilir ve bu durum şekil 2.1'de görülmektedir. Nanometrik aralıkta silindir, mikronun onda biri uzunluğunda olabilir ve her uç fulleren molekülünün yarısı ile kapanır. Tek-katmanlı (tek-duvarlı) nanotüpler temel silindirik yapı gibi düşünülebilir ve bu da çift-katmanlı (çift-duvarlı) ve çok-katmanlı (çok-duvarlı) nanotüplerin yapı taşlarını oluşturur. Çok katmanlı karbon nanotüplerin büyütülmesi için katalizör gerekmezken, tek katmanlı karbon nanotüpler ancak katalizör ile büyütülebilir.



Şekil 2.1. Nanotüp'te Karbon Atom Ağı (1)

Arzu edilen nanotüpler 1200 °C fırında karbonun lazer-buharlaştırılmasıyla elde edildi. Daha sonra karbon ark-buharlaşma metoduyla iyonlaşmış karbon plazmasından tek katmanlı nanotüp elde edilmiştir (48).

2.9.1.Karbon Nanotüplerin Elde Edilmesi

Ark Deşarjı: Karbon nanotüpler ilk defa bu yöntemle üretildi. Fulleren oluşması beklenen 100 amperlik ark deşarjı sistemindeki grafit elektrot kurumları incelendiğinde, karbon nanotüp yapılarına rastlandı. Çok uzun süre bu yöntem kullanıldı.

Bu yöntemle, 50 mikron uzunluğa kadar hem tek katmanlı hem de çok katmanlı karbon nanotüpler üretilmektedir.

Sistem şöyledir: Nötr atmosferde grafitten yapılmış, birbirine çok yakın iki elektrot arasında doğru akım uygulanır. Voltaj elektrotlar arasındaki gazı indirgemeye yeterli olmaktadır ve sonuçta iki elektrot arasında yaklaşık 100 A'lık bir akım oluşmaktadır. Anottaki karbon atomları buharlaşmakta ve katodda birirmektedir. Katot incelendiğinde ise amorf karbon, grafit nanoparçacıkları, fulleren, çok katmanlı nanotüpler gözlemlenebilmektedir. Aynı sistemde tek katmanlı nanotüplerin eldesinde ise anotta geçiş metali (Co, Ni, Fe) doyurulmuş grafit kullanılmaktadır.

Lazer İle Buharlaştırma: Bu yöntemde de karbon buharlaştırılarak tek duvarlı nanotüpler (TDNT) elde edilmektedir. En pahalı metoddur.

Sistem şöyledir: Geçiş metalleri ile doyurulmuş grafit, 1200 derecede tutulan ve içinden argon akan bir ocağın içinde bulunan yüksek güçte bir lazerin (genelde Nd: YAG lazeri) ışınlarına maruz bırakılmaktadır. Oluşan nanotüpler ocağın diğer ucunda toplanmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı yüksek sıcaklık gerektirmesidir.

Kimyasal Buhar Yoğunlaştırması: Bu yöntemde metal katalizör parçaları (Ni, Co, Fe) içeren bir substrat hazırlanır. Oluşacak nanotüplerin çapları bu metal parçaların büyüklüğüne bağlıdır. Substrat 700 °C'ye kadar ısıtılır. Nanotüp oluşumunu başlatmak reaktörün içine amonyak, azot, hidrojen gazlarından biri ve karbon içeren asetilen, etilen, etanol, metan gibi gazlar verilir. Karbon içeren gazlar katalizör parçanın yüzeyinde parçalanır ve katalizörün yanına yapışır; sonuçta metal katalizör etrafında nanotüp büyür. Ticari nanotüplerin çoğu bu yolla üretilir.

Bu yöntemin diğerlerine göre avantajları:

1. İstenilen yerde nanotüp üretilir, diğerlerinde rastgele yerlerde oluşan nanotüpler toplanır.
2. Dikey olarak nanotüp oluşturulabilen tek sistemdir (49,50).

2.9.2. Karbon Nanotüp Çeşitleri

Genel olarak karbon nanotüpler, iç içe geçmiş tüp sayılarına göre tek duvarlı, çift duvarlı, çok duvarlı, vb. şeklinde isimlendirilir. Uzunlukları ve çapları üretim yöntemlerine göre değişmekle birlikte çap uzunluk oranı 100 ile 1000 arasında değişmektedir (51).

Tek duvarlı karbon nanotüpler

Tek duvarlı karbon nanotüpler her iki ucu kapatılmış grafit tüpleri şeklindedir ve 1-2 nm aralığında değişen Gauss dağılımı gösteren çap değerlerine sahiptir. Ancak, zeolit gözenekleri içerisinde sentezlenmeleri ile 0,4 nm kadar küçük çaplı TDKNT'ler de üretilebilmiştir. Çok duvarlı tiplerine göre daha esnek özellik gösteren tek duvarlı karbon nanotüpler; bükülebilir, düzleştirilebilir veya kırılma ile küçük daireler haline getirilebilir. Bağ yapıları zigzag ve koltuk olmak üzere iki şekilde oluşmaktadır. Şekil 2.4'de tek duvarlı nanotüp görülmektedir (52).

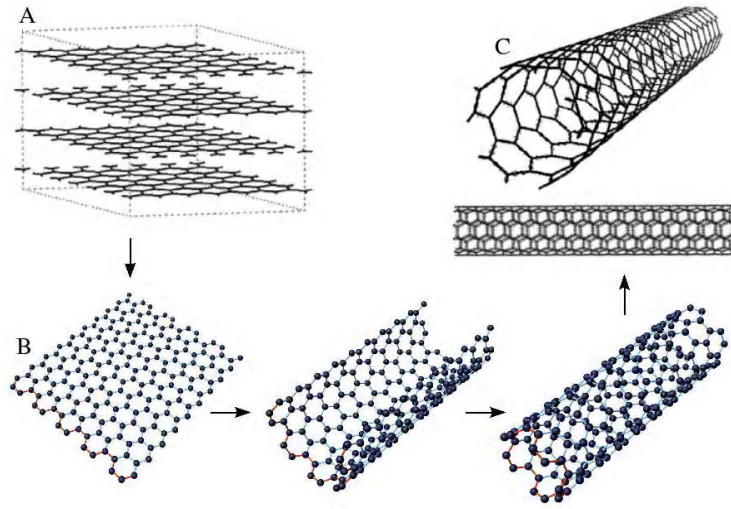
Çift duvarlı karbon nanotüpler

Çift duvarlı nanotüpler, adından da anlaşılacağı gibi, iki atom kalınlığındaki karbon nanotüpler. Çift duvarlı karbon nanotüpler, eşeksenli tek duvarlı karbon nanotüplerin birleşmesiyle oluşan karbon nanotüplerin tek formudur. Bu nedenle, çift duvarlı karbon nanotüpler, tek duvarlı karbon nanotüplerin esnekliğiyle, çok duvarlı karbon nanotüpler'inin elektiriksel ve termal kararlılığını sergiler, çok duvarlı karbon nanotüplerin ve tek duvarlı karbon nanotüplerin her ikisinin özelliklerinin karışımını içerir (1).

Cumings ve arkadaşları; aliminyum buharı içerisinde demir tuzlarının yoğunlaştırılmasından katalizör üzerinde çift duvarlı karbon nanotüp hazırlamışlardır (53).

Çok duvarlı karbon nanotüpler

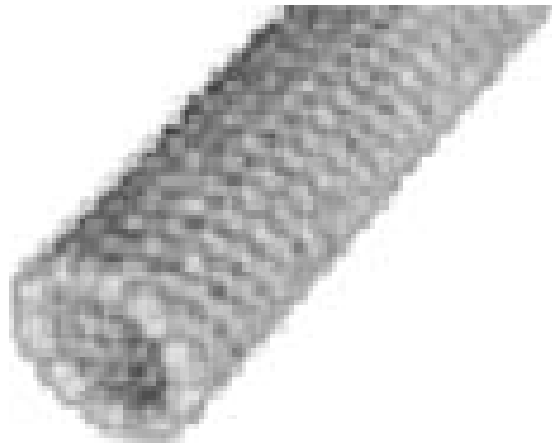
Çok duvarlı karbon nanotüpler farklı çaplardaki tek duvarlı karbon nanotüplerin iç içe geçmiş halidir ve tek duvarlı karbon nanotüplerden farklı özellikler gösterirler. ÇDKNT, ikiden fazla grafen çepere sahip nanotüplerdir. ÇDKNT'lerin iç çapları 0,4 nm'ye kadar inebilmekle beraber 5 nm civarındadır. Dış çapları ise yaklaşık 15 nm olarak gösterilmiştir. Şekil 2.3'de çok duvarlı nanotüp görülmektedir (54).



Şekil 2.2. A) Grafit B) Grafen Levha C) Karbon Nanotüp (2)



Şekil 2.3. Çok Duvarlı Nanotüp (1)



Şekil 2.4. Tek Duvarlı Nanotüp (1)

2.9.3 Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Kimyasal ve Fiziksel: Bağ tipi polar olmadığı için, nanotüpler suda çözünmezler, genellikle kimyasal müdahaleler olmadığı sürece bir çözücüde çözünmezler. TDKN'ler toluen, dimetil formamit ve tetrahidrofuran gibi organik çözücüler ile kararlı çözeltiler oluşturabilir. Vakumda 1500 °C'ye, açık havada ise 750 °C'ye kadar kararlı halde durabilirler ve yüzey alanı-hacim oranı yüksektir (Katı faz ekstraksiyonunda tercih edilmelerinin en önemli sebebi budur).

Elektronik: Grafitin simetrik ve kendine has elektronik yapısı olduğu için, nanotüpün yapısı elektrik özelliklerini etkiler. Hem yarı iletken hem metalik iletkendirler.

Mekanik: Nanotüpler bükülebilir, halka haline getirilebilir, sıkıştırıldıkları zaman, tekrar eski haline dönerler, aşırı sıkıştırılmada bükülme kalıcı olur, gerilme direnci açısından en sert malzemelerdir. Sebebi ise karbon atomları arasındaki sp^2 kovalent bağıdır ve aşırı çekilmede ise plastik bozulma görülür.

Kinetik: Çok katmanlı karbon nanotüpün içerisindeki nanotüp, neredeyse sürtünme olmadan etrafında dönebilir. Bu özellikten en küçük motor yapımında faydalanılmıştır (49).

2.9.4. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Depolamada: Karbon nanotüplerde lityum atomlarının depolanabildiğinin bulunmasından sonra, karbon nanotüplerin pil yapımında kullanılması üzerine çalışmalar devam etmektedir. Ancak bu geçişi engelleyen iki durum mevcuttur; birincisi TDKNT'ler sabit bir voltajla yüklerini boşaltamamakta, ikincisi yüksek miktarda lityum depolanamadığı için ağırlık açısından verim düşük olmaktadır. Hidrojen enerjisini kullanmada en büyük engellerden biri de hidrojenin depolanmasıdır. Günümüzde birçok araştırmacı karbon nanotüpler sayesinde hidrojen depolanmaya çalışmaktadır ve şu ana kadar istenilen performansı sağlayan bir sistem üretilmemiştir.

Yapı malzemesi ve elektronikte: Karbon nanotüpler in elektronik malzeme olarak manyetik ve optik nanoaygıt yapımında, ayrıca hafıza elemanı, kapasitör, transistör, diyot, mantık devresi ve elektronik anahtar yapımında kullanım alanları bulunmaktadır. Atomik kuvvet mikroskopunda uç malzeme olarak kullanılmaktadır.

Diğer yapı malzemesi kullanım alanları ise tekstil malzemeleri, savunma malzemeleri, köprülerin çelik halatları (bir parmak kalınlığındaki karbon nanotüpün, şimdiki kalın çelik halatların yerini alacağı düşünülmektedir) ve spor malzemelerinde hafif ve dayanıklı malzeme üretimi için örneğin tenis raketi yapımında kullanılmaktadır (2).

Filtre ve sensör yapımında: Karbon nanotüplerin yüksek yüzey alanı, mekanik kuvvet gibi özelliklerinden dolayı su hava ve diğer malzemeleri temizlemede kullanılan filtrelerde kullanılması düşünülmektedir. Karbon nanotüpler belli gazlarla temasa geçtiklerinde iletkenlikleri değişmektedir. Karbon nanotüpten yapılmış ve CO gazına hassas bir sensör ile soba zehirlenmelerinin azaltılabileceği, ya da fabrikalardaki tehlikeli maddelerinin sızıntıları anında tespit edilebileceği belirtilmektedir (1).

Havacılık ve uzay araçları yapımında: Havacılık ve uzay araçlarının yapımı hem maliyetli hem de kullanılan malzemeler ağır olması açısından sıkıntı yaratmaktadır. Nanoteknoloji maliyeti azaltıp, malzeme ağırlığını düşürmesi açısından oldukça avantajlıdır. Roket yakıtının yüzde 90'ı ilk birkaç yüz kilometrede harcanmaktadır. Bu yakıt problemine çözüm olarak ise uzay asansörü yapılması düşünülmektedir. Nanotüpler, uzaydan sarkıtılıp dünyanın dönmesine karşı direnebilen bir malzeme olduğu için (örneğin çelik buna direnememektedir) nanotüpten yapılan bir asansörle uzaya çıkılabileceği düşünülmektedir.

Tıp ve sağlık sektöründe: Yaşayan organizmalar ile moleküler düzeyde etkileşime geçebilecek araçlar birçok teşhis ve tedavi yönteminde avantaja sahiptir. Dış yüzeyinin fonksiyonlaştırılması sonucu, nanotüplerin tıbbi uygulamalarda kullanılması düşünülmektedir. Sadece hastalığın yayıldığı veya bulunduğu bölgeyi algılayıp, nanotüplerle ilaç taşıma yapıları olarak tedavi yöntemi uygulanmak istenmektedir. Fakat insan sağlığı açısından uygun olup olmadığı halen araştırılmaktadır (2).

2.10. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında çeşitli fizikçiler ve astrofizikçiler tarafından ortaya atılmıştır. 1955 yılında Avustralya'da Walsh tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle atomik absorpsiyon spektrometresi analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır (54). 1955 yılından sonra geliştirilmiş olan atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta

gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorptlaması üzerine kurulmuştur. 19. yüzyılın başlarında Wollastone'un güneş spektrumundaki siyah bantları keşfetmesi ve daha sonraları Fraunhofer'ın güneş spektrumundaki kapsamlı araştırmaları ile absorpsiyon spektroskopisi gelişmeye başlamıştır. Atomik absorpsiyonun ilk analitik uygulaması Müller tarafından yapılan civa tayinidir (55,56).

Atomik spektroskopi, atomik haldeki elementlere ait uyarılmış atomların ışın yaymasına veya temel haldeki atomların ışın absorpsiyonuna dayanmaktadır. Uyarılmış atom ve iyonlardan yayılan ışının dalga boyunun, elemente özgü olması ve yayılan ışın şiddetinin elementin derişimine bağı olması esas alan atomik spektroskopik yöntem atomik emisyon spektroskopisi denir. Temel haldeki element atomlarının, kendilerine özgü dalga boylarında ışın absorptlamalarına dayanan atomik spektroskopik yöntem de atomik absorpsiyon spektroskopisi denir. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesine dayanır ve günümüzde 70'in üzerindeki elementin duyarlı olarak tayinini sağlar. Alevli teknikler ucuz olup, pratik ve kullanılması kolaydır. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS kullanımı popülerdir. Bir örnekteki analit tayini için atomik spektroskopi tekniklerinin seçiminde aşağıdaki ölçütlere dikkat edilir.

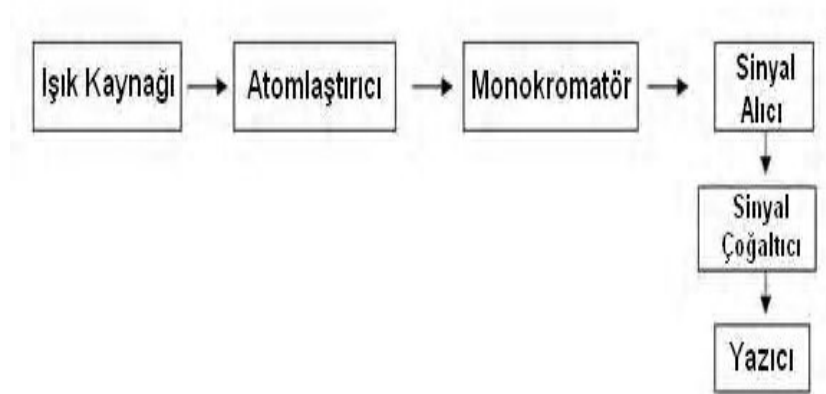
- Gözlenebilme sınırı ve çalışma aralığı,
- Analit derişimi,
- Girişimler,
- Tek element veya çok element analizi,
- Karmaşıklık,
- Kolaylık, maliyet.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin ana prensibi, temel haldeki analiz elementlerinin atomları üzerine absorpsiyon yapabilecekleri dalga boyunda ışın göndererek, gelen ve geçen ışık şiddetinin ölçülmesidir. Böylece absorptlanan ışın miktarı ölçülerek analitin kantitatif tayini yapılır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Bu işlem ya

elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içerisine püskürtülmesi veya elementi bileşik halinde içeren numunenin karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor hale getirilmesi ile yapılır (57,58).

2.10.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları

Atomik absorpsiyon spektrometreleri; analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışıma yapan bir ışın kaynağı, numune çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışın şiddetini ölçen bir dedektör, çok sayıda elektronik devrelerden oluşan ve çeşitli sonuçların verildiği bir göstergedir.

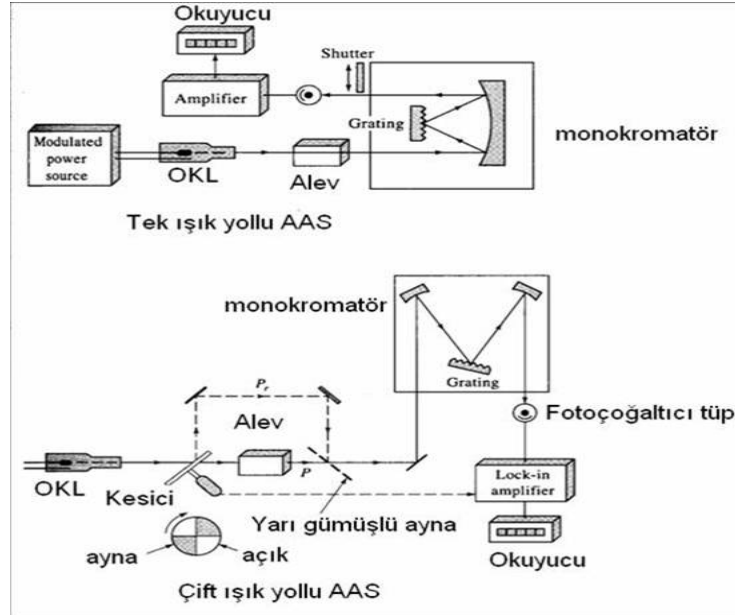


Şekil 2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Blok Şeması (24)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz Beer-Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen ışıma şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışıma şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, A , ilgilenilen elementin derişimiyle ve ışın yoluyla doğru orantılıdır ve $A = \epsilon \times b \times C$ olarak bilinir (58,59).

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan cihazlar tek veya çift ışın yollu olabilir. Kaynaktan çıkan ışığın mercekte toplanarak monokromatöre, oradan da örnekle etkileştikten sonra uygun bir dedektörle ölçülerek ve çoğaltılarak galvanometrede okunmasına tek ışın yollu spektrofotometre denir. Tek ışın yollu atomik absorpsiyon cihazları daha basit ve anlaşılması daha kolay olan cihazlardır. Çift ışın yollu atomik

absorpsiyon cihazları daha güvenilir ve daha çok kullanılan cihazlardır. Çift ışın yollu spektrofotometrede iki dedektör kullanılacağı gibi tek dedektör de kullanılabilir.



Şekil 2.6. Tek Işın Yollu ve Çift Işın Yollu Alevli AAS Cihazlarının Şematik Gösterimi (4)

2.10.2. Işık Kaynakları

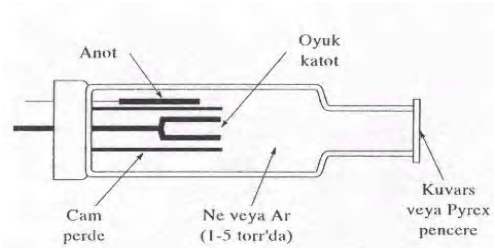
Atomik absorpsiyon spektroskopisinde incelenen element çok dar dalga boyu aralığında (yaklaşık $0,02 \text{ Å}^0$ genişliğinde) absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle emisyon hattı dar olan ışık kaynakları kullanılır. Kullanılmadığı durumlarda hassasiyeti düşüren düşük absorbans değerleri elde edilir.

Oyuk Katot Lambaları

En yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası, bir metal anot ve silindir şeklinde bir katot içeren cam çeperli lambadır. İçinde düşük basınçlı argon veya neon vardır. Anot, titan, tantal ve tungsten gibi metallerden yapılmıştır. Katot, analiz elementinin çok saf metali veya uygun bir alaşımından yapılmıştır. Lambadaki katotla anot arasına belirli bir potansiyel uygulandığında, (600 volt kadar) lambadaki gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrotlara göçerken, 5-15 mA'lık bir akım oluşur. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru büyük bir hız kazanırlar ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını yerlerinden fırlatırlar. Böylece lambanın içi atomik gazla dolar ve atomlardan bazıları uyarılmış hale, oradan da temel hale geçerler. Bunun sonucu olarak katodun yapılmış veya kaplanmış olduğu elementin karakteristik ışını yayılır. Oyuk katot lambaları uzun silindirik bir yapıda olduklarından, gaz haline geçmiş olan metal atomları genellikle tekrar katot üzerinde toplanırlar. Bunun sonucu lamba uzun süre kullanılır. Lambada gereğinden yüksek potansiyel kullanılmamalıdır. Yüksek potansiyel gaz halinde çok metal atomu oluşturur.



(a)



(b)

Şekil 2.7. Oyuk Katot Lambası (4)

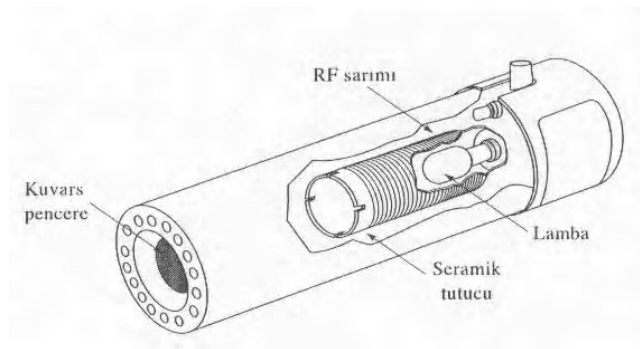
Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlı olarak değişir. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu avantaja karşı, lambada oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar. Bunun yanı sıra, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışıkları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşmaktadır. Kendi ışığını absorplama tayini yapılan maddenin konsantrasyonu büyük olduğu zaman önemli bir sorun halini alır.

Böyle durumlarda element rezonans ışınından değil, yaydığı bir başka ışıktan yararlanılarak tayin edilir.

Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL)

Elektrotsuz boşalım lambaları, atomik çizgi spektrumlarının alınmasında çok kullanılan ışın kaynaklarıdır ve oyuk katot lambalarından çok daha büyük ışın şiddeti oluşturur. Elektrotsuz boşalım lambaları, spektrumu istenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekans veya mikro dalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarır. Uyarılan atomlar metale has ışın yayarlar. Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvarts bir tüp içine doldurulmuştur. Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu olan ve kısa dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir (55,59).

Elektrotsuz boşalım lambaları 15 veya daha fazla element için ticari olarak mevcuttur. Ancak elektrotsuz boşalım lambalarının kesinlik ölçüleri, oyuk katot lambalarındaki kadar iyi değildir. Bu lambaların en önemli üstünlüğü vakum UV bölgede kullanılabilmesidir.



Şekil 2.8. Elektrotsuz Boşalım Lambasının Kesiti (4)

Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları incelenen elementi içeren bir buhardan elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar.

Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Normal oyuk katot lambalarında katotta oluşan bütün atomlar uyarılmazlar. Yardımcı elektrotların amacı, yardımcı elektrotlardan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde artış görülür.

Yüksek ışımalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir.

Çok Elementli Lambalar

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği çok elementli katotların yapılması düşüncesine yol açmıştır. Katot alaşımlardan, metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Çok elementli lambalarda karşılaşılan sorunlar;

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflaması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir (1).

Sürekli Işın Kaynakları

Yeterli parlaklıkta ışıma yapan ışın kaynakları (hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar) ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici görünebilir. Bunların emisyonu kararlıdır ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusalıktan sapma gözlemlendiğinden

ve yüksek absorpsiyonlarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektörlerinden yararlanarak özel olarak üretilen yüksek şiddetli sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS'deki her element için lamba değiştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır (4).

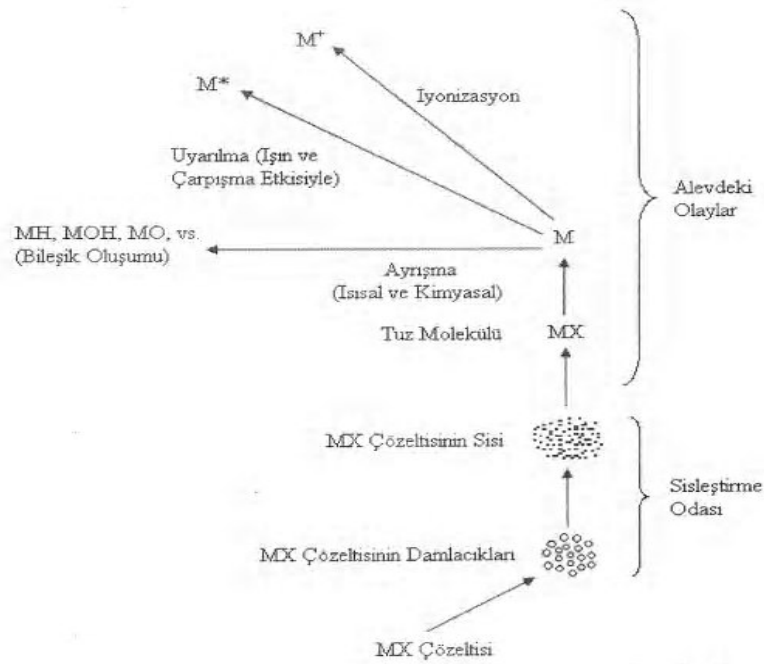
2.10.3. Atomlaştırıcılar

Bir metodun duyarlık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Dolayısıyla atomlaştırma atomik spektrometride en önemli aşamadır (60).

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karıştırılır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır.



Şekil 2.9. Atomlaştırma Kısımında Meydana Gelen Olaylar (14)

Atomlaştırma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir (14).

Türbülent Yakıcılar: Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir.

Laminer Yakıcılar: Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölgesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölgesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır (24). En çok kullanılan alev türleri ve oluşturabilecekleri sıcaklıklar Tablo 2.1’de verilmiştir. Alevli atomlaştırıcılarda tayin boyunca örnek bir kılcal ile yakıcıya taşınır. Alevde önce kuruyan damlacıklar katı bileşiklerine dönüşür. Sonra sıcaklık etkisiyle veya kısmen kimyasal etkiyle atomlarına ayrışır. Sonuçta alev içindeki analit öncelikle temel düzeyde atomlar haline gelir.

Tablo 2.1. Alev Sıcaklıkları (24)

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık °C
Asetilen	Hava	2400
	Diazotoksit	2800
	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
	Diazotoksit	2690
	Oksijen	2660
Propan	Hava	1925
Doğal Gaz	Hava	1800

Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları Hava/Asetilen ve Azotprotoksit/Asetilen'dir. Hava/Asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır. Azotprotoksit/Asetilen karışımının alevi ise, yüksek sıcaklığa ulaşması yanında indirgen karakterde olan bir karışımdır. Oluşturduğu siyanojen gazları oksijeni harcar ve atomlaşma dengelerini sağa kaydırır.

Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılarda denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırın'dır. Grafit yüksek saflıktadır.

Örnek 5 – 10 µl olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır.

1. Kurutma: Çözücü uçurulur (100 – 110 °C).
2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir. (200 – 700 °C)
3. Atomlaşma: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeye olur.(1800–2500 °C)
4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından

100 – 200 °C daha fazladır. Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Buna karşılık aleve göre birçok üstünlük sunarlar. Bunlar;

1. Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır.
2. Aleve de sisleştirmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.
3. Elektrotermal atomlaştırıcılarda daha düşük gözlenebilme sınırı değerleri elde edilir.
4. Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir.
5. Elektrotermal atomlaştırıcılarda buharlaşma ve atomlaşma verimleri aleve göre genellikle daha üstündür.
6. Duyarlılık daha fazladır.
7. Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür (1,24).

2.10.4. Monokromatör

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol etmektedir. Geniş giriş yarığı kullanılabildiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşmaktadır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilmektedir. AAS’de monokromatör olarak, prizma veya grating kullanılır. Prizmalar kuvars malzemeden yapılmıştır. AAS’de kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

2.10.5. Dedektörler

Dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi maksadıyla kullanılan bileşenlerdir. Işığın elektrik sinyaline dönüştürürler. AAS’de kullanılacak bir dedektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve

üretileen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması gerekir. AAS'de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılmaktadır. Katot antimon, bizmut ve/veya gümüşlü alkali metal karışımları gibi kolaylıkla iyonlaşan bir malzemeyle kaplanmıştır. Bir fotoçoğaltıcının hassasiyeti, katodun kaplama maddesine bağılı olarak değışir. (Monokromatörden gelen bir foton, katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak, buradan elektronlar koparır. Bu işlem diğere dinodlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder ve 12 dinod için $>1.7 \times 10^7$ elektron açığa çıkar. Sonuçta foton sinyali genliğı oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur (61).

2.10.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metal tayini yapılır. Bütün elementlerin atomları kendine özgü dalga boyundaki ışınları absorplayıp uyarılınca, uyarılan elektronlar farklı şiddet ve dalga boylarında absorpsiyon bandı oluşturur. Spektroskopik analizlerde, en şiddetli absorpsiyonun olduğı dalga boyu seçilir. Bu da temel düzeyden bir üst uyarılmış elektronik düzeye geçişe karşılık gelir. Buna rezonans hattı denir. AAS'de elementlerin kantitatif analizleri için, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme yöntemi kullanılır

Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi

AAS'de kantitatif analizler Lambert-Beer yasasına dayanarak yapılır. Derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değıerleri, derişime karşı grafiğı geçirilerek uygun bir kalibrasyon doğrusu elde edilir. Daha sonra örneğın absorbansı ölçülür ve grafik yardımıyla analizi yapılan elementin derişimi bulunur.

Standart Ekleme Yöntemi

Örneğın bulunduğı matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örneğın matriksinin tam olarak bilinmediğı durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için örnek en az üç kısma ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme ultra saf su ile tamamlanır. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltilerden eklenir ve hacmi ilk kısım ile aynı değıere kadar ultra saf su ile tamamlanır. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı okunan

absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, çözeltideki bilinmeyeninin derişimini verir.

2.10.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya, dolayısıyla sonuçların hatalı çıkmasına neden olan etkilere girişim denir. Girişimler negatif veya pozitif hataya yol açabilir. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder (1).

Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Bir numunede tayini yapılan elementin dışında kalanlara matriks denir. Matriks içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlardan birinin atomları veya grupları tayini yapılacak elementin atomlarıyla reaksiyona girerler ve yeni bir madde meydana getirirler. Bu yeni meydana gelen madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde daha düşük derişimde bulunur. Meydana gelen yeni madde metal-metal bileşiği olduğu gibi metal-ametal bileşiği de olabilir. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının baslıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlasan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrışmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir. Yani örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon örnek çözeltilisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
3. Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.

4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

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

Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltide farklı olmasından ortaya çıkar. Çünkü bu özellikler sisleşme verimini etkiler. Örneğin bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir. Bu tür fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işleminin tekrarlanabilirliğini bir ölçüye kadar etkileyebilirler (1).

İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırmalarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından tayin elementinin sinyali küçük olur. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metalleri hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir. Çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkabilir.

İkinci yöntem ise, $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ dengesini sola kaydırmaktır. Bu amaçla örnek ve standarda kolaylıkla iyonlaşabilen bir elementin aşırısı eklenir (2).

Spektral Girişim

İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarı genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda

beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır.

Analiz elementi hattı, örnekte bulunan diğer bir elementin rezonans veya başka bir hattına çok yakın ise, normal soğurumdan fazla ölçülür. Buna atomik spektral girişim denir ve AAS'de bu tür girişim fazla görülmemesine karşın bazı örnekleri bulunmaktadır. Bu tür girişimi önlemek için ya analiz elementinin ikinci bir hattında çalışılır ya da girişim yapan element ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra analiz yapılır. Analiz elementi hattı, atomlaştırıcı ortamında bulunan molekül ve radikalın soğurma bandı yada emisyon bandı ile çakışıyorsa moleküler spektral girişim denir. En çok gözlenen girişim türüdür. Bu tür girişimi yok etmek için, analiz elementi özütlenerek girişim yapan matriksten uzaklaştırılabilir. Örnek seyreltilerek girişim yapan molekülün derişimi soğurma yada emisyon yapmayacak düzeye indirilebilir veya zemin düzeltici sistemler kullanılabilir (1).

Zemin Girişimi

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

Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler, çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith – Hieftje yöntemidir (1).

Zemin Düzeltme Teknikleri

Zemin girişimlerinin giderilmesi amacıyla kullanılan yöntemlerin hepsinde de iki ölçüm yapılır; birinci analit dalga boyunda gerçekleştirilerek analit ve zemin absorpsansları toplamı ölçülür. İkinci ölçümde analit dalga boyunun yakınında, yalnızca zemin ölçümü yapılır. İki ölçüm arasındaki fark, zemin girişimi düzeltilmiş analit absorpsansı olur. Bu amaçla aşağıdaki yöntemler kullanılır.

Çift Hat Yöntemi

Birinci ölçüm OKL'dan gelen analit hattında yapılır. İkinci ölçüm analit hattına olabildiğince yakın, fakat analitin absorpsiyon yapmadığı ikinci hat bir hat (referans hattı) ile yapılır. Referans hattı lambanın dolgu gazı veya içerdiği safsızlığın bir hattı olabilir. Pratikçe, analit dalga boyundan, 0.2–0.5 nm farklı dalga boyu ayarlanarak da ikinci ölçüm yapılır. Son yıllarda referans hattı yerine analit hattının dibinde referans zemin absorbansı ölçümüne dayalı dalga boyu modülasyonu tekniği de geliştirilmiştir (14).

Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi

Bu teknikte iki lamba kullanılır. Birinci lamba OKL olup, analit dalga boyunda analite ve zemine ait toplam absorbans ölçümünde kullanılır. İkinci lamba, sürekli ışın kaynağı olan döteryum lambasıdır. Bununla yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Ölçümler otomatik olarak ard arda yapılır ve elektronik olarak fark alınarak, analite ait düzeltilmiş absorbans elde edilir. Bu teknikte aynalı bıçici sırasıyla bir D_2 (döteryum), bir de $D_2 + OKL$ ışınını devreye sokmaktadır (14).

Zeeman Yöntemi

Zeeman yöntemi, bir manyetik alanın uygulanması ile atomik enerji düzeylerinin yarılması olayıdır. Manyetik alan etkisindeki analite ait hatlar 3 bileşene ayrılır. Birinci bileşen π -hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler σ_+ ve σ_- bileşenleri olup π 'nin iki yanında simetrik (π 'den ~0.01 mm farklı) olarak yer alır. π ve σ bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. OKL'nın önüne chopper yerine (ışık bıçici) bir döner polarizör yerleştirilirse, belirli periyotlarda atomlaştırıcıya polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar ard arda gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir π -bileşeni, bir σ_- -bileşeni ile etkileşerek absorbans verir. π -bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorbansları toplamı, σ_- -bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorbansı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbanstır (14).

Smith-Hieftje Yöntemi

OKL lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenen dalga boyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirise (aşırı) pik yayılır ve ikiye ayrılır. Normal akımda analit absorbansı ve zemin absorbansı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbansıdır. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbansıdır. Bu yöntem akım modülasyonu olarak ta bilinir (1).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu çalışmada, çeşitli ortamlarda eser düzeyde bulunan Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının tayini için katı-faz ekstraksiyon yöntemini esas alan bir zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bunun için çok duvarlı karbon nanotüp kullanıldı. Çalışılan elementler, % 0.5'lik tartrazinle doyruan karbon nanotüp ile geri kazanımı sağlandı. Kolonda tutunan metal iyonları 2 M HCl ile elüe edildikten sonra derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.1. GEREÇ

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Tez çalışması süresince eser metal iyonlarının tayinleri Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Tayinler kalibrasyon yöntemi ile gerçekleştirildi. Tayin edilen her bir elemente ait çalışma parametreleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Alevli AAS İçin Aletsel Değişkenler (24)

Element	Dalga boyu (nm)	Yarık genişliği (nm)	Lamba akımı	Alev gazları akış hızı (L/dk)	
				Hava	Asetilen
Cd	228.8	0.7	12	4	2
Pb	283.3	0.7	12	4	2

Katı Faz Ekstraksiyon Kolonu: Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında iç çapı 1 cm ve uzunluğu 15 cm olan mini bir cam kolon kullanılmıştır. Temizlenmiş kolonun en altına bir parça cam pamuğu konularak, üzerine 200 mg kolon dolgu maddesi olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp yerleştirilmiştir. Yerleştirilen nanotüp'ün üzerine çalışmalar süresince taşmayı önlemek üzere tekrar cam pamuğu konmuştur. Nanotüp yerleştirilmiş kolon her kullanımdan önce 20-25 mL ters ozmoz ile elde edilmiş ultra ultra saf su ile yıkanmıştır. Ardından kolondan geçirilecek olan model çözeltinin pH'ına göre ilgili pH tamponu kolondan geçirilmiştir.

pH metre: Örnek ve model çözeltilerin pH ölçümleri için Sartorius PT-10 model pH metre kullanıldı.

Santrifüj: Çalışmalar boyunca ALC marka PK 120 model santrifüj cihazı deneylerde kullanılmıştır.

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

Ultra saf su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan suyun elde edilmesinde Millipor marka MILLI-Q DIRECT 16 model ultra saf su cihazı kullanılmıştır.

Cam ve plastik malzemeler: Erlen, beher, balon joje, kolon ve süzme düzenekleri, saat camı, santrifüj tüpleri, baget gibi malzemeler kullanılmıştır. Bu malzemelerden gelecek

kimyasal kirlenmeleri ve analit kayıplarını önlemek amacıyla uygulamalardan önce temizlik işlemi yapılmıştır. Temizlik işleminde, malzemeler deterjanlı su ile iyice yıkanıp borsu ile durulandıktan sonra %10'luk HNO₃ çözeltisinde bekletilmiş ve daha sonra ultra saf su ile iyice durulanıp kurutularak kullanılmıştır.

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

Etüv: Cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 200 °C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Nüve marka FN 400 model etüv kullanılmıştır.

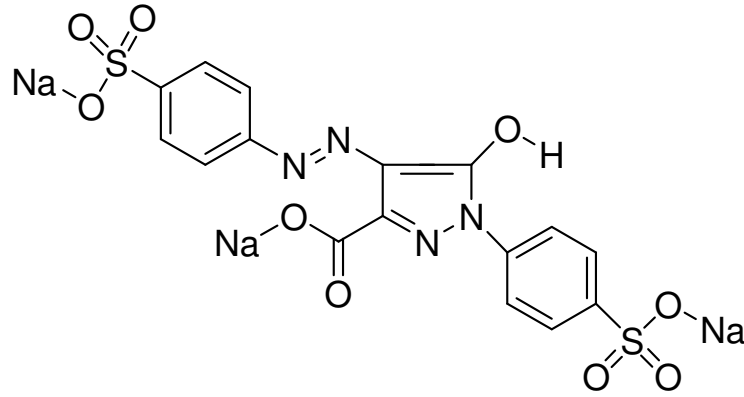
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Hazırlanışı

Çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler ve ultra saf su kullanıldı. Stok çözeltiler, incelenen her bir iyonun analitik saflıktaki nitrat tuzlarından, derişimi 1000 µg/mL olacak şekilde ve % 1'lik HNO₃'de hazırlandı. Deneyisel çalışmalarda, amaca göre bu stok çözeltilerden alınıp, seyreltmeyle istenilen derişime getirilerek kullanıldı.

Çok Duvarlı Karbon Nanotüp: Çalışmalarda kolon dolgu maddesi olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp, Sigma Aldrich (katalog no: 636614-2G) firmasından hazır olarak temin edilmiştir. Dış çapı; 20-40 nm, iç çapı; 5-10 nm, uzunluğu ise 0.5-50 µm, erime noktası 3652-3697 °C arasındadır. Yoğunluğu 2,1 g/mL ve yüzey alanı 600 m²/g'dır.

Tartrazin: Tartrazin pirazolin halkası içeren, monoazo yapıda sertifikalı sentetik bir boyadır. Bu grupta yer alan boyalar –N=N- grubu içerdğinden azo boyası olarak da bilinir. Bu azo boyaları içerisinde en çok kullanılanlardan biriside tartrazindir.

Tartrazin oksaloasetik ester ile fenilhidrazin-p-sülfonik asidin kondenzasyonu sonucu sentezlenir. Reaksiyon ürünü, diazot içeren sülfanilik asit ile birleştirilir. Oluşan ester, sodyum hidroksit ile hidroliz edilir. Diğer bir sentezleme yolu ise, bir mol dihidroksi tartarik asit ile iki mol fenilhidrazin-p-sülfonik asidin kondenzasyonudur.



Şekil 3.1. Tartrazin Molekül Yapısı (62)

Tartrazin; CI Food Fellow 4, FD&C Yellow No.5, Color Index (1975) No. 19140, INS No.102 gibi isimlerle de bilinir. Molekül formülü $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ ve molekül ağırlığı $534,37 \text{ g mol}^{-1}$ 'dür.

Tartrazin, turuncu-sarı renkte, toz halinde bir boyadır. Suda kolaylıkla çözünebilir ve altın sarısı renkte çözeltiler oluşturur. Tartrazin gıdalarda, kozmetik ürünlerde ve günümüzde 124 ilacın formülasyonunda kullanılmaktadır. ADI değeri $0-7,5 \text{ mg/kg}$ 'dır (63 - 67).

Tartrazin çözeltisi: Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında, kompleksleştirici ajan olarak tartrazin (% 0,5 w/v), 0,5 g tartıldı ve ultra saf su içerisinde hazır hale getirilerek hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

Karbon nanotüpün tartrazin ile doyurulması

Çalışmada kullanılan 0,2 g çok duvarlı karbon nanotüp, hazırlanan % 0,5'lik tartrazin çözeltisi ile bir tüp içerisine alındı ve çalkalayıcıda 24 saat çalkalanarak karbon nanotüpün tartrazin ile doyuruldu ve karbon nanotüp kolona yerleştirilmiştir.

Stok ve Ara Stok Çözelti: Kadmiyum ve kurşun tayini için kullanılacak çözeltiler 1000 mg/L stok çözeltilerden ultra saf su ile günlük olarak uygun konsantrasyonlarda hazırlanarak zenginleştirme işlemlerinde kullanılmıştır. Stok çözeltiler tayin edilecek metallerin çeşitli tuzlarından hazırlanmıştır. Amaca göre stok çözeltiler seyreltilerek istenilen derişime getirilmiştir.

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

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

3 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 20,7 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

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

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

3 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37'lik derişik HCl'den 24,9 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

1 M CH₃COOH çözeltisi: Yoğunluğu 1,05 g/mL olan %100'lük asetik asit çözeltisinden 5,7 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

2 M CH₃COOH çözeltisi: Yoğunluğu 1,05 g/mL olan %100'lük asetik asit çözeltisinden 11,4 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3 M CH₃COOH çözeltisi: Yoğunluğu 1,05 g/mL olan %100'lük asetik asit çözeltisinden 17,1 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

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

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

pH 5,0 tamponu: pH'sı 5 olan tampon çözelti hazırlamak için 2.963 g NaH₂PO₄.2H₂O ve 0.081 g Na₂HPO₄.7H₂O suda çözüldü, karıştırılarak ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 6,0 tamponu: pH'sı 6,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 2.109 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0.761g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözüldü, karıştırılarak ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 7,0 fosfat tamponu: pH'sı 7 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.244 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1,067 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözüldü, karıştırılarak ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 8,0 tamponu: pH' sı 8 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,07 g NH_4Cl suda çözüldü, üzerine 800 μL derişik NH_3 eklendi ve ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 9,0 Tamponu: pH'sı 9 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.825 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözüldü, ultra saf su ile hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

pH 10,0 Tamponu: pH'sı 10 olan tampon çözelti hazırlamak için 7 g NH_4Cl suda çözüldü, üzerine 57 mL derişik NH_3 eklendi ve ultra saf su ile hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

AAS'de Kullanılan Standartlar: Çalışmada analitlerin artan miktarına göre hazırlanan 6 adet standart kullanılmıştır. Analitler için hazırlanan standartlar her bir analitin nitrat tuzlarının 1000 mg/L olacak şekilde % 1'lik HNO_3 ortamında hazırlandı. Hazırlanan standart çözeltilerin $\mu\text{g/mL}$ cinsinden derişim değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. AAS’de Kullanılan Standartlar

DERİŞİM	Cd (µg/mL)	Pb (µg/mL)
1.standart	0.1	1
2 standart	0.25	2
3.standart	0.5	4
4.standart	1	6
5.standart	2	8
6.standart	3	10

3.2. YÖNTEM

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

Zenginleştirme çalışmaları öncelikle model çözeltilerle gerçekleştirildi. Bu amaçla, 15 µg Cd(II) ve 60 µg Pb(II) içeren 25 mL’lik model çözeltiler pH 7’ye tamponlandı. şelatlaştırıcı reaktif olarak ultra saf suda hazırlanmış % 0,5’lik tartrazin çözeltisi ile doyruan 0,2 g karbon nanotüp dolgulu kolon önce ultra saf su ile yıkandı daha sonra kolonu şartlandırmak için 5 mL tampon çözelti geçirildi. Bu işlem her kolonda alıkonma öncesi tekrarlandı. Daha sonra hazırlanan model çözeltiler bu kolonlardan belirli akış hızında geçirildi geçirildi. Kompleks oluşumu için 2-3 dakika beklendi. Çözeltide bulunan metaller şelatları halinde çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutunurken kolonu terk eden çözelti atığa gitmiştir. Kolonda alıkonan şelat formundaki analitleri geri kazanmak için 10 mL 2 M HCl elüsyon çözeltisi olarak kolondan geçirildi. Analitlerin absorbans sinyalleri alevli AAS ile okundu. Kör çözeltiler için de aynı işlem uygulandı.

Katı faz ekstraksiyonu metodunu kullanmak sureti ile hedef çözelti ortamından iyon ayrımı yaparak özütleme verimini hesaplamak önem teşkil etmektedir. Bu amaçla tartrazin ile farklı pH aralıklarında Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının karbon nanotüp üzerinde en iyi adsorplandığı şartlar tespit edilmiştir. Katı faz ekstraksiyonu metodu üzerinde birçok faktörün etkisi olduğundan yapılan ayırma-zenginleştirme işleminin verimindeki değişimleri gözlemleyebilmek için pH değişimi, model çözelti ve elüent çözeltisi akış hızları, elüent türü ve derişimi, örnek hacmi ve matriks etkisi gibi parametreler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanıldı. Geri kazanma verimi için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

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

Buradaki tayin ile bulunan derişim; kolondaki adsorban üzerinde tutunan ve 10 mL 2M HCl ile elüe edilip çözeltideki analit iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde okunan derişimidir. Teorik olarak hesaplanan derişim ise; %100 olarak elüsyon gerçekleştirildiğinde AAS’de okunması gereken metal iyonu derişimidir. Deneysel olarak bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime bölünmesi ve 100 ile çarpılmasıyla % geri kazanma değeri hesaplanır. Bundan sonraki bölümlerde yöntemin optimizasyon işlemi ele alınacaktır.

3.2.2. Geri Kazanma pH’ ın Etkisi

Eser metal iyonlarının kolondaki karbon nanotüp üzerinde tutunması ortamın pH değerine bağlı olduğundan, maksimum adsorpsiyon için geçerli olan optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla farklı pH değerlerinde model çözelti hazırlanmıştır. Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanma değerlerine pH’nın etkisi, pH 3-10 aralığında incelendi. Daha sonra zenginleştirme işlemi başamaklarına tabi tutulan örneklerin absorbansları alevli AAS ile tayin edilmiştir. Geri kazanma değerleri üç paralel çalışma sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. İncelenen iyonlar için kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği optimum pH, 7 olarak belirlenmiştir.

3.2.3. Geri Kazanıma Elüent Türü ve Derişiminin Etkisi

Adsorplanan analit iyonlarının çok duvarlı karbon nanotüp üzerinden geri kazanımları için farklı elüent türleri kullanılmıştır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde elüent tipi kadar elüent derişimi de çok önemlidir.

Elüsyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla elüent olarak 1 M, 2 M, 3 M HNO_3 , 1 M, 1,5 M, 2 M, 3 M HCl , 1 M, 2 M, 3 M CH_3COOH çözeltileri kullanıldı. Zenginleştirme işlemi pH 7'ye tamponlanan analit iyonlarını içeren model çözeltiler, tartrazin ile doyurulmuş kolondan geçirildi. Kolonda metal şelatları halinde tutunan bakır Cd(II) ve Pb(II) iyonları yukarıda adı geçen elüent çözeltilerinin 10 mL'si ile ayrı ayrı elüe edildi ve geri kazanıma etkileri araştırıldı.

3.2.4. Geri Kazanıma Elüent Hacminin Etkisi

İyonların geri kazanımı için seçilen elüent türünün hacmi 5 mL, 7,5 ve 10 mL çalışılarak geri kazanım değerleri incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en uygun elüsyon çözeltisi hacmi 10 mL seçilmiştir.

3.2.5. Geri Kazanıma Örnek Akış Hızının Etkisi

Kolon akış hızı zenginleştirme yöntemlerinde çok önemlidir. Bir kolonun verimli çalışması kolon için uygulanacak optimum akış hızının saptanmasına bağlıdır. Model çözeltilerin çok duvarlı karbon nanotüpten geçiş hızı tayin süresini etkileyen faktörlerden birisidir. Çünkü elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi az miktarda absorbans içeren kolonda düşük akış hızlarında yapılır. Bu etkinin incelenmesi sonucunda çok duvarlı karbon nanotüpün metalleri absorplama hızı hakkında da bir bilgi edinilebilir. Bu çalışmada, örnek ve elüent akış hızları vakum ile sağlanmıştır.

Örnek akış hızının geri kazanım değerlerine olan etkisini incelemek amacıyla pH'sı 7'ye ayarlanmış 25 mL hacmindeki model çözeltiler akış hızı dakikada 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 4,0 ve 5,0 mL olacak şekilde vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda Cd(II) ve Pb(II) iyonları 10 mL 2,0 M HCl ile elüe edildi. 10 mL hacme alınan analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi.

3.2.6. Geri Kazanıma Elüent Akış Hızının Etkisi

Kolonda tutunan analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için elüent akış hızının iyi ayarlanması gerekir. Elüent akış hızının geri kazanım değerlerine olan etkisini incelemek amacıyla pH'sı 7'ye ayarlanmış 25 mL hacmindeki model çözeltiler akış hızı dakikada 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 ve 4,0 mL olacak şekilde vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda Cd(II) ve Pb(II) iyonları 10 mL 2,0 M HCl ile elüe edildi. 10 mL hacme alınan analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi.

3.2.7. Geri Kazanıma Örnek Hacmi Etkisi

Çok düşük konsantrasyona sahip gerçek numunelerin analizinde yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için en önemli faktörlerden birisi de örnek hacmidir. Bunu sağlamak içinde büyük hacimli çözeltilerle çalışılması gerekir. Optimize edilen şartlarda 50 ile 700 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp zenginleştirme işlemi uygulanarak örnek hacminin Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi incelendi. Model çözeltiler vakum yardımıyla kolon düzeneğinden geçirildikten sonra 10 mL 1M HCl ile elüe edildi. Bu 10 mL'deki analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi

3.2.8. Geri Kazanıma Matriks İyonlarının Etkisi

Metodun seçiciliğini test etmek amacıyla, çözelti ortamındaki metal iyonlarına diğer iyonların etkisi incelenmiştir. Özellikle su örneklerinde bulunan ve matriks etkisi gösteren bazı anyon ve katyonlar (K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{+2} ve Mg^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2}) geri kazanım verimine etki etmektedir. Analiz edilecek metal iyonlarını içeren model çözeltilere farklı derişimlerdeki matriks iyonları eklendikten sonra önerilen katı faz ekstraksiyonu metodu uygulandı. Elüe edilen metal iyonları alevli AAS ile tayin edildi.

3.2.9. Gözlenebilme Sınırı Çalışması

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, optimum değişkenler dikkate alınarak, çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon ile analit iyonlarının geri kazanım değerleri ve geri kazanım değerlerinin tekrarlanabilirliği araştırıldı.

Gözlenebilme sınırının (GS) tayini için 10 paralel 100 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 10 mL' ye tamamlandı ve standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi ile (3s/b) gözlenebilme sınırı değerleri hesaplandı. Yöntemin gözlenebilme sınırının hesaplanmasında, 40 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alındı.

3.2.10. Çeşitli Doğal Su Örneklerinden Cd(II) ve Pb(II) İyonlarının Geri Kazanılması

Geliştirilen metodun uygulanabilirliğini ve doğruluğunu görebilmek için gerçek örneklere analit ilavesi yapıp geri kazanılabilirliği test edildi. Gerçek örnek olarak Kayseri şebeke suyu ve mineral suyu kullanılmıştır. Şebeke suyundan ve mineral suyundan 50 mL olarak alınan örneklerimizin üzerine 10, 20 ve 40 µg Cd(II) ve Pb(II) iyonları eklendi. Yöntem her bir örnek için 5 paralel olarak uygulandı ve son hacimde bulunan analit derişimleri alevli AAS'de ölçüldü.

3.2.11. Yöntemin Katı Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen metodun geçerliliğini görebilmek için gerçek örneklere analit ekleyip geri kazanılabilirliği test edilmiştir. Gerçek örnek olarak fındık ve ceviz örneği 1,0 g hassas bir biçimde tartılıp behere alındıktan sonra üzerine 15 mL HNO₃ eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100-150 °C'de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra örnek üzerine tekrar 10 mL HNO₃ ve 5mL H₂O₂ ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100-150 °C'de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra örnek bir miktar ultra saf su ile alınıp, çözelti mavi band süzgeç kâğıdında süzildükten sonra ultra saf su ile 25 mL'ye tamamlanıp uygulamaya hazır hale getirildi (24). Çözünürleştirme işlemi tamamlandıktan sonra örneklere 10, 20 ve 40 µg Cd(II) ve Pb(II) iyonları eklendi ve yöntem her bir örnek için 5 paralel uygulandı. Son hacimde bulunan analit derişimleri alevli AAS'de ölçüldü.

3.2.12. Yöntemin bazı toz içeceklere uygulanması

Geliştirilen metodun geçerliliğini görebilmek için gerçek örneklere analit ekleyip geri kazanılabilirliği test edilmiştir. Gerçek örnek olarak marketlerde satılan çeşitli markalarda

bazı toz içecekler kullanılmıştır. Bunlar su katılarak çözünen içecekler olup toz içecekler; kuşburnu aromalı (toz içecek 1) ve portakal aromalı(toz içecek 2) dır. Toz içeceklerden 1.0 g tartılarak beherlere alınmış, ultra saf su ilave edilerek homojen bir çözelti elde edilmiştir. Örneklerle 20 ve 40 µg Cd(II) ve Pb(II) iyonları ilave edilip pH 7 tamponu ile pH'sı ayarlanarak son hacim 50 mL'ye tamamlanmıştır. Model çözeltiler tartrazin ile doyurulmuş karbon nanotüplü kolondan geçirilip 2 M HCl ile elüe edilmiştir ve daha sonra analitler alevli AAS ile tayin edilmiştir.

3.2.13. Standart Referans Madde Analizi

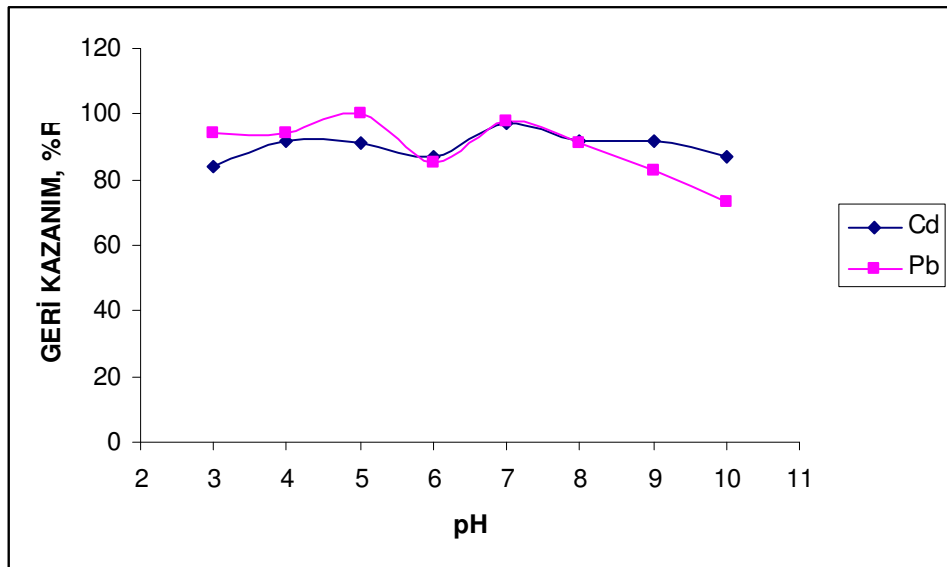
Geliştirilen yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntemde standart referans TMDA-70 su ve Spinach 1570A gıda standart referans maddeleri kullanılmıştır. Bu amaçla TMDA-70 örneğinin analizi için 15 mL'lik 3 paralel standart referans maddeden alınarak yöntem uygulandı. Spinach 1570 A standart refererans maddesi için ise, 1,0 g'lık miktar hassas bir biçimde tartıldı ve üzerine 15 mL derişik HNO₃ ilave edildikten sonra beher saat camı ile kapatılarak 100-150 °C'de ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Soğutulup tekrar 10 mL HNO₃ ve 5 mL derişik H₂O₂ karışımı eklenilip yine 100-150 °C'de ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğu yakın buharlaştırıldı. Soğutulduktan sonra karışım mavi band süzgeç kâğıdında süzüldü ve süzüntü ultra saf su ile 25 mL'ye tamamlandı (24). Sonra geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulandı ve analit derişimleri alevli AAS ile tayin edilmiştir.

4. BULGULAR

Çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak tayin edilecek Cd(II) ve Pb(II) iyonları için optimum şartların belirlenmesinde bir dizi çalışma yapılmıştır. Çalışmaların sonuçları aşağıdaki şekil ve tablolarda verilmektedir.

4.1. ANALİTİN KOLONDA TUTUNMASINA pH'NIN ETKİSİ

Yapılan deneysel çalışmalarda da pH 7'de analitlerin geri kazanım değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür. Diğer pH'larda analit iyonlarının bazılarının geri kazanma değerleri kantitatif değildir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak bundan sonra yapılacak çalışmalara pH 7'de devam edilmesi uygun görülmüştür.



Şekil 4.1. Elementlerin Geri Kazanım Değerlerine pH'nın Etkisi (N=3)

4.2. GERİ KAZANIMA ELÜENT TÜRÜ VE DERİŞİMİNİN ETKİSİ

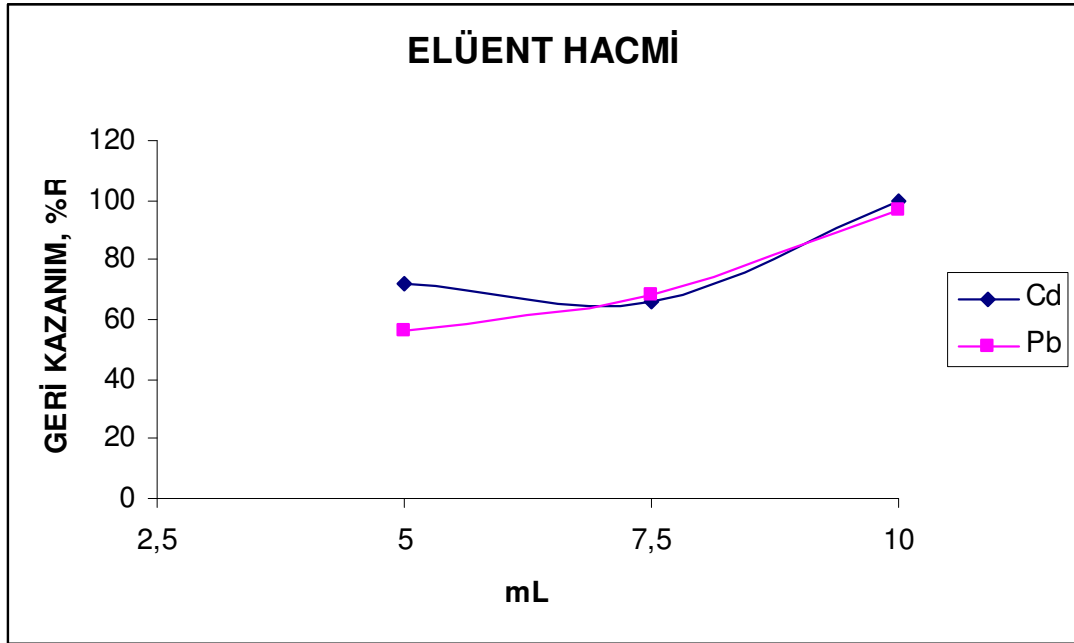
Elüsyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla elüent olarak 1 M, 2 M, 3 M HNO₃, 1 M, 1,5 M, 2 M, 3 M HCl, 1 M, 2 M, 3 M CH₃COOH çözeltileri kullanıldı. Kolonda metal şelatları halinde tutunan bakır Cd(II) ve Pb(II) iyonları yukarıda adı geçen elüent çözeltilerinin 10 mL'si ile ayrı ayrı elüe edildi ve geri kazanıma etkileri araştırıldı. En uygun elüsyon çözeltisi olarak 2 M HCl çözeltisi seçilmiştir.

Tablo 4.1. Analit İyonlarının Geri Kazanılmasına Elüent Türü ve Derişimi Etkisi (N=3)

ELÜENT CİNSİ	GERİ KAZANIM (%R)	
	Cd	Pb
1 M CH ₃ COOH	82 ± 3	68 ± 4
2 M CH ₃ COOH	84 ± 2	84 ± 3
3 M CH ₃ COOH	100 ± 1	97 ± 1
1 M HNO ₃	83 ± 1	100 ± 1
2 M HNO ₃	95 ± 1	95 ± 0
3 M HNO ₃	100 ± 1	99 ± 1
1 M HCl	83 ± 1	85 ± 2
2 M HCl	100 ± 1	100 ± 2
3 M HCl	100 ± 3	100 ± 2
1,5 M HCl	88 ± 1	99 ± 3

4.3. GERİ KAZANIMA ELÜENT HACMİNİN ETKİSİ

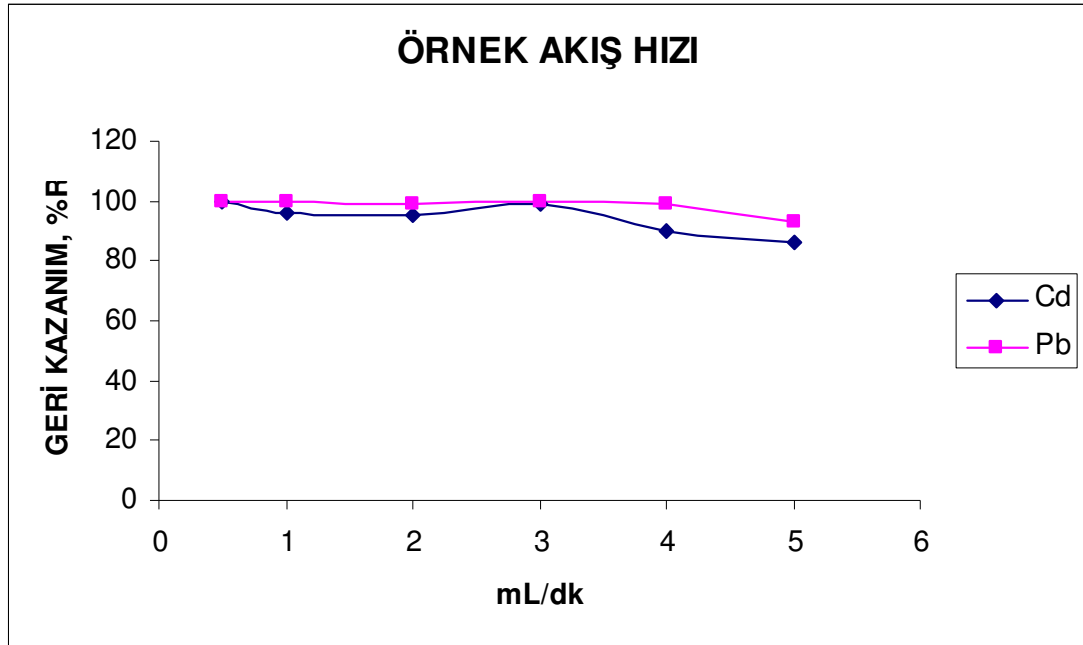
Çalışılan analit iyonlarının geri kazanımı için seçilen elüent türünün hacmi 5 mL, 7,5 ve 10 mL çalışılarak geri kazanım değerleri incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en uygun elüsyon çözeltisi hacmi 10 mL seçilmiştir.



Şekil 4.2. Elementlerin Geri Kazanım Değerlerine Elüent Hacminin Etkisi (N=3)

4.4. GERİ KAZANIMA ÖRNEK AKIŞ HIZININ ETKİSİ

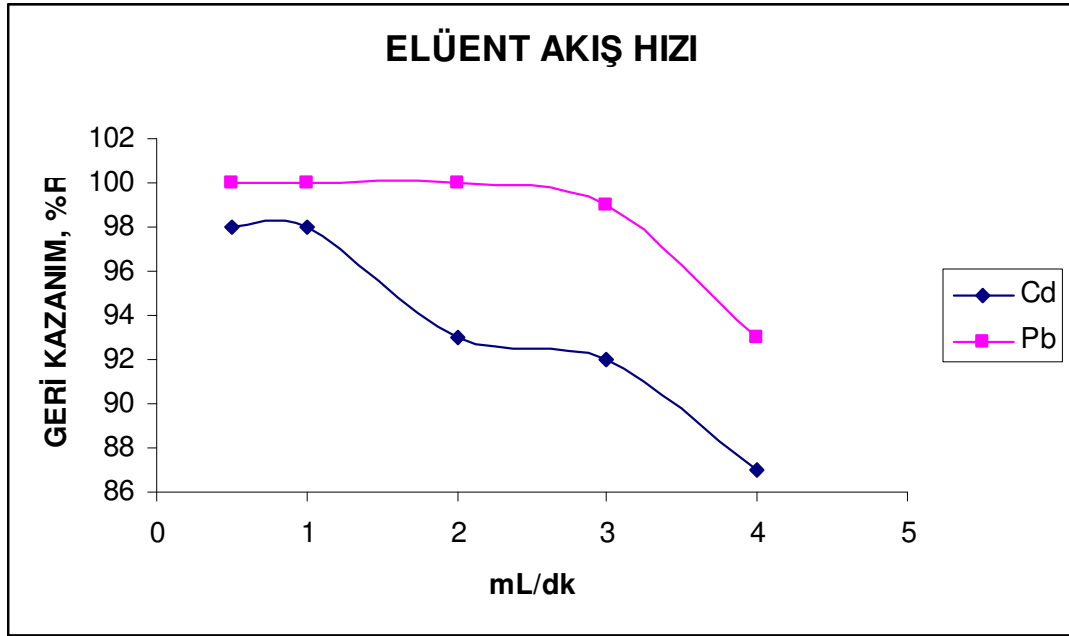
Örnek akış hızının geri kazanım değerlerine olan etkisini incelemek amacıyla pH'sı 7'ye ayarlanmış 25 mL hacmindeki model çözeltiler akış hızı dakikada 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 mL olacak şekilde vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda Cd(II) ve Pb(II) iyonları 10 mL 2,0 M HCl ile elüe edildi. 10 mL hacme alınan analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Akış hızı 0,5-3,0 mL/dk arasında tüm analitler kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Optimum geri kazanma değeri ise akış hızı 1,0 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir.



Şekil 4.3. Örnek Akış Hızının Geri Kazanıma Etkisi (N=3)

4.5. GERİ KAZANIMA ELÜENT AKIŞ HIZININ ETKİSİ

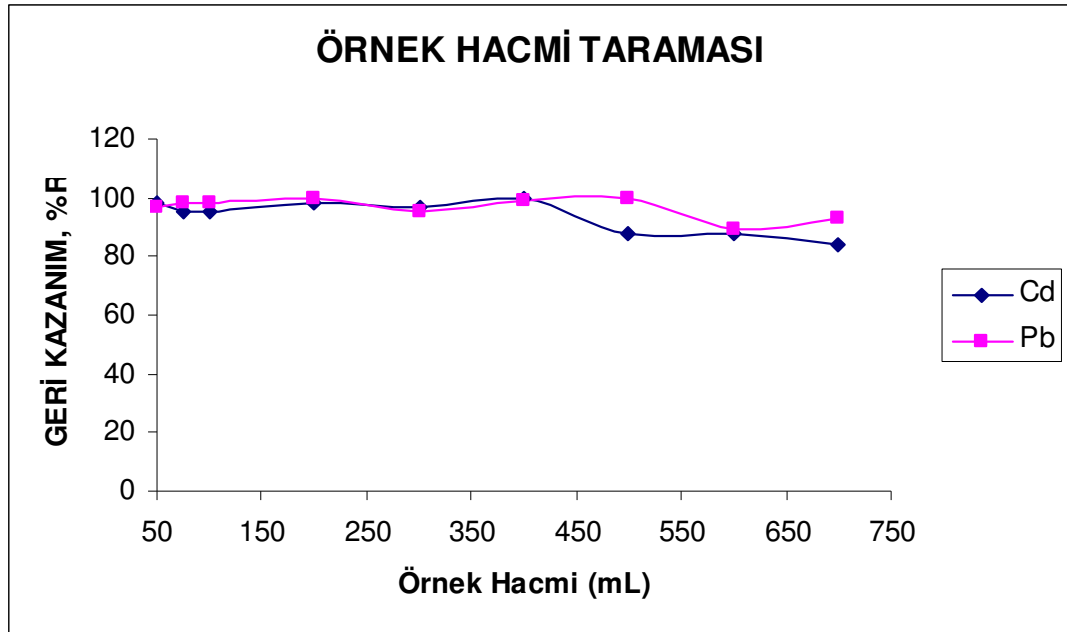
Elüent akış hızının geri kazanım değerlerine olan etkisini incelemek amacıyla pH'sı 7'ye ayarlanmış 25 mL hacmindeki model çözeltiler akış hızı dakikada 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 ve 4,0 mL olacak şekilde vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda Cd(II) ve Pb(II) iyonları 10 mL 2,0 M HCl ile elüe edildi. 10 mL hacme alınan analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Akış hızı 0,5-1,0 mL/dk arasında tüm analitler kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Optimum geri kazanma değeri ise akış hızı 1,0 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Elüent Akış Hızının Geri Kazanıma Etkisi (N=3)

4.6. GERİ KAZANIMA ÖRNEK HACMİNİN ETKİSİ

Optimize edilen şartlarda 50 ile 700 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp zenginleştirme işlemi uygulanarak örnek hacminin Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanıma verimine etkisi incelendi. Model çözeltiler vakum yardımıyla kolon düzeneğinden geçirildikten sonra 10 mL 1 M HCl ile elüe edildi. Bu 10 mL'deki analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi.



Şekil 4.5. Geri Kazanım Değerlerine Örnek Hacmi Etkisi (N=3)

Şekil 4.5 incelendiğinde Cd iyonunun 400 mL'ye kadar, Pb iyonlarının 500 mL'ye kadar kantitatif olduğu görülmektedir.

4.7. GERİ KAZANIMA MATRİKS İYONLARININ ETKİSİ

Metodun seçiciliğini test etmek amacıyla, çözelti ortamındaki metal iyonlarına diğer iyonların etkisi incelenmiştir. Özellikle su örneklerinde bulunan ve matriks etkisi gösteren bazı anyon ve katyonlar (K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{+2} ve Mg^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2}) geri kazanım verimine etki etmektedir. Analiz edilecek metal iyonlarını içeren model çözeltilere farklı derişimlerdeki matriks iyonları eklendikten sonra zenginleştirme yöntemi uygulandı ve sonuçlar alevli AAS ile tayin edildi. İncelenen tüm matriks iyonları için belirtilen konsantrasyonlarda kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.2. Matriks İyonlarının Geri Kazanıma Etkisi (N=3)

Matriks bileşeni	Eklendiği madde	Derişim (µg/mL)	Geri Kazanım (%R)	
			Cd	Pb
Na ⁺	NaNO ₃	15000	100 ± 1	96 ± 1
Cl ⁻	NH ₄ Cl	1000	98 ± 1	98 ± 1
K ⁺	KNO ₃	2000	98 ± 1	97 ± 1
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	250	95 ± 1	100 ± 1
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	25	97 ± 1	98 ± 1
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2000	95 ± 2	96 ± 1
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	10	-	97 ± 2
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	10	100 ± 1	-
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	5	103 ± 1	104 ± 1
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	20	98 ± 1	100 ± 0
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	20	102 ± 1	100 ± 1
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	10	99 ± 0	100 ± 1

4.8. GÖZLENEBİLME SINIRININ BELİRLENMESİ

Tayin edilen iyonların gözlenebilme sınırı değeri hesaplanmıştır. Cd(II) ve Pb(II) iyonları için gözlenebilme sınırı sırasıyla 0,8 ve 6,6 µg/L olarak bulunmuştur.

4.9. ÇEŞİTLİ DOĞAL SU ÖRNEKLERİNDEN Cd(II) ve Pb(II) İYONLARININ GERİ KAZANILMASI

Geliştirilen metodun geçerliliğini görebilmek için gerçek örneklerle analit ekleyip geri kazanabilirliği test edilmişti. Tablodaki sonuçlarda da görüldüğü gibi son hacme alındıktan sonra alevli AAS’de tayin edilen elementlerin eklenen miktarlarının geri kazanma değerleri kantitatifdir.

Tablo 4.3. Çeşme Suyunda ve Mineral Suyunda Cd(II) ve Pb(II) İyonlarının Geri Kazanılması Çalışması (N=5)

Analit	Eklenen (µg)	Çeşme Suyu		mineral Suyu	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (% R)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (% R)
Cd	0	GSA	-	GSA	-
	10	9.7 ± 0.5	97	9.9 ± 0.0	99
	20	19.6 ± 0.0	98	19.8 ± 0.0	99
	40	40.4 ± 0.0	101	39.2 ± 0.1	98
Pb	0	GSA	-	GSA	-
	10	10.2 ± 0.0	102	10 ± 0.1	100
	20	20.2 ± 0.1	101	20.4 ± 0	102
	40	39.2 ± 0.1	98	38.4 ± 0.1	96

GSA: Gözlenebilme Sınırının Altında

4.10. YÖNTEMİN KATI ÖRNEKLERE UYGULANMASI

Geliştirilen metodun geçerliliğini görebilmek için gerçek örneklerle analit ekleyip geri kazanabilirliği test edilmişti. Tablodaki sonuçlarda da görüldüğü gibi son hacme alındıktan sonra alevli AAS’de tayin edilen elementlerin eklenen miktarlarının geri kazanma değerleri kantitatifdir.

Tablo 4.4. Fındık ve Ceviz Örneklerinde Analit İyonlarının Geri Kazanılması Çalışması (N=5)

Analit	Eklenen(µg)	Fındık		Ceviz	
		Bulunan (µg)	Geri kazanım (% R)	Bulunan (µg)	Geri kazanım (% R)
Cd	0	GSA	-	GSA	-
	10	9.5 ± 0.0	95	10 ± 0.1	100
	20	19.4 ± 0.0	97	19.2 ± 0.0	96
	40	40 ± 0	100	37.2 ± 0.2	98
Pb	0	GSA	-	GSA	-
	10	9.4 ± 0.0	94	9.8 ± 0.1	98
	20	20.4 ± 0.0	102	20.2 ± 0.0	97
	40	40 ± 0	100	38.8 ± 0.1	97

GSA: Gözlenebilme Sınırının Altında

4.11. YÖNTEMİN BAZI TOZ İÇECEKLERE UYGULANMASI

Gerçek örnek olarak marketlerde satılan çeşitli markalarda bazı toz içecekler kullanılmıştır. Bunlar su katılarak çözünen içecekler olup toz içecekler; kuşburnu aromalı (toz içecek 1) ve portakal aromalı (toz içecek 2) dır. Örneklerle geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulandıktan sonra sonra analitler alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kantitatif bulunan değerler yöntemin doğruluğunu teyit etmiştir.

Tablo 4.5. Toz İçecek 1 ve Toz İçecek 2 Analiz Sonuçları ve Geri Kazanım Değerleri (N=3)

Analit	Eklenen (µg)	Toz içecek 1		Toz içecek 2	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (% R)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (% R)
Cd	0	GSA	-	GSA	-
	10	9.8 ± 0.0	98	10.0 ± 0.5	100
	20	20.2 ± 0.1	101	19.8 ± 0.0	99
	40	39.6 ± 0.0	99	40 ± 0	100
Pb	0	GSA	-	GSA	-
	10	9.7 ± 0.1	97	9.9 ± 0.0	99
	20	19.2 ± 1.0	96	20.4 ± 0.0	102
	40	38.8 ± 0.1	98	40 ± 0	100

GSA: Gözlenebilme Sınırının Altında

Toz içecek 1: kuşburnu

Toz içecek 2: portakal

4.12. STANDART REFERANS MADDE ANALİZİ

Geliştirilen yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntemde standart referans TMDA-70 su ve Spinach 1570A gıda standart referans maddeleri kullanılmıştır.

Tablo 4.6. TMDA-70 Standart Referans Madde Analiz Sonuçları (N=3)

Analit	Sertifika değeri (µg/g)	Bulunan Değer (µg/g)	Geri Kazanım (% R)
Cd	145	146.8±0.2	101
Pb	443	424±0.0	96

Tablo 4.7. Spinach 1570 A Standart Referans Madde Analiz Sonuçları (N=3)

Analit	Sertifika değeri (µg/g)	Bulunan Değer (µg/g)	Geri Kazanım (% R)
Cd	2.89	2.92±0.10	101
Pb	-	GSA	-

GSA: Gözlenebilme Sınırının Altında

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada gerçek örneklerde bulunan eser metal iyonlarının tayini için adsorpsiyona dayalı katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Metal iyonları alevli AAS ile tayin edilmiştir. Adsorpsiyonla zenginleştirmede geri kazanma verimine etki eden iki olaydan biri, zenginleştirilecek iyonların kolonda tutunması, diğeri de kolonda tutunan iyonun geri alınmasıdır. Bu iki işlemten herhangi biri yeteri kadar yapılamazsa geri kazanma verimi istenen değere ulaşmaz. Bu nedenle yapılan çalışmada bir taraftan tutunma şartları optimize edilirken diğeri taraftan da elüsyon şartları incelenmiştir.

Zenginleştirme işleminin amacı, çalışılan iyonların kolonda maksimum düzeyde tutunmaları ve daha sonra da maksimum düzeyde geri alınmalarının sağlandığı optimum şartların belirlenmesidir. Analitlerin kantitatif olarak tayinleri için analitik kriter olarak % 95 geri kazanma değeri alt sınır olarak kullanıldı. Geri kazanma (%R) değeri yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçü olarak kullanıldı. Yöntemde optimum geri kazanımın sağlandığı çalışma şartları, farklı analitik değişkenler incelenerek deneysel olarak belirlenmiş, bulunan sonuçlar yorumlanmıştır.

Katı faz ekstraksiyon kolonuna yerleştirilmiş karbon nanotüp üzerinde Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Karbon nanotüp ve kompleksleştirici ajan olarak tartrazin kullanılan çalışmada Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının optimum geri kazanımına pH, örnek hacmi, eluent tipi, elüent hacmi, örnek ve eluent akış hızları ve matriks etkisi gibi değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Zenginleştirme faktörü bulunarak yöntemin gözlenebilme sınırı tayini yapılmıştır. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile

yapılan zenginleştirme yönteminin doğruluğunu test etmek için, geliştirilen yöntem, TMDA-70 Fortified water (metal ilavesi yapılmış su) standart referans maddesi ve SRM 1570A Spinach Leaves (ıspanak yaprağı) standart referans maddesine uygulanmıştır. Kayseri ili şebeke suyu, mineral suyu bazı kuruyemiş ve toz içecek örneklerine ekleme geri kazanma çalışmaları uygulanmıştır.

Eser metal iyonlarının kolondaki çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutunması ortamın pH değerine de bağlı olduğundan, maksimum adsorpsiyon için geçerli olan optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla farklı pH değerlerinde model çözeltiler hazırlanmıştır. Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanma değerlerine pH'nın etkisi pH 3-10 aralığında incelendi. Daha sonra zenginleştirme işlemi basamaklarına tabi tutulan örneklerin absorbansları alevli AAS ile tayin edilmiştir. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. İncelenen elementler için kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği optimum pH 7 olarak belirlenmiştir.

Adsorplanan analit iyonlarının karbon nanotüp üzerinden geri kazanımları için farklı elüent türleri kullanılmıştır. Elüsyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla elüent olarak değişik molaritelerde HNO₃, HCl, CH₃COOH çözeltileri kullanıldı ve geri kazanma değerlerine olan etkileri araştırıldı. Cd(II) ve Pb(II) elementleri yukarıda adı geçen elüent çözeltilerinin 10 mL'si ile ayrı ayrı elüe edildi. Uygulanan zenginleştirme işlemi basamakları sonunda alevli AAS'de okunan absorbans değerlerine göre hesaplanan geri kazanım değerleri Tablo 4.1'de verildi. Sonuçlar incelendiğinde en uygun elüsyon çözeltisi olarak 2,0 mol/L HCl çözeltisi seçilmiştir.

Elementlerin geri kazanımı için seçilen elüent türünün hacmi 5 mL, 7,5 ve 10 mL çalışılarak geri kazanım değerleri incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en uygun elüsyon çözeltisi hacmi 10 mL seçilmiştir.

Kolon akış hızı zenginleştirme yöntemlerinde çok önemlidir. Bir kolonun verimli çalışması kolon için uygulanacak optimum akış hızının saptanmasına bağlıdır. Model çözeltilerin çok duvarlı karbon nanotüpten geçiş hızı tayin süresini etkileyen faktörlerden birisidir. Çünkü elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi az miktarda absorbans içeren kolonda düşük akış hızlarında yapılır. Bu çalışmada, örnek ve elüent akış hızları vakum ile sağlanmıştır. Örnek akış hızının geri kazanım değerlerine olan etkisini incelemek amacıyla pH'sı 7'ye ayarlanmış 25 mL hacmindeki model çözeltiler

akış hızı dakikada 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 mL olacak şekilde vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda Cd(II) ve Pb(II) iyonları 10 mL 2,0 M HCl ile elüe edildi ve alevli AAS ile tayin edildi. Akış hızı 0,5-1 mL/dk arasında tüm analitler kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Optimum geri kazanma değeri ise akış hızı 1,0 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.3’de verilmiştir.

Kolonda tutunan analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için elüent akış hızının iyi ayarlanması gerekir. Elüent akış hızının geri kazanım değerlerine olan etkisini incelemek amacıyla pH’sı 7’ye ayarlanmış 25 mL hacmindeki model çözeltiler akış hızı dakikada 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 ve 4,0 mL olacak şekilde vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda Cd(II) ve Pb(II) iyonları 10 mL 2,0 M HCl ile elüe edildi. 10 mL hacme alınan analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Akış hızı 0,5-1,0 mL/dk arasında tüm analitler kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Optimum akış hızı ise 1,0 mL/dk olduğuna karar verilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.4’de verilmiştir.

Çok düşük konsantrasyona sahip gerçek numunelerin analizinde yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için en önemli faktörlerden birisi de örnek hacmidir. Bunu sağlamak içinde büyük hacimli çözeltilerle çalışılması gerekir. Optimize edilen şartlarda 50 ile 700 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp zenginleştirme işlemi uygulanarak örnek hacminin Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanma verimine etkisi incelendi. Model çözeltiler vakum yardımıyla kolon düzeneğinden geçirildikten sonra 10 mL 1 M HCl ile elüe edildi. Bu 10 mL’deki analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Çalışmanın sonuçları Şekil 4.5’de incelendiğinde Cd(II) iyonunun 400 mL’ye kadar, Pb(II) iyonunun 500 mL’ ye kadar kantitatif olduğu görülmektedir.

Metodun seçiciliğini test etmek amacıyla, çözelti ortamındaki metal iyonlarına diğer iyonların etkisi incelenmiştir. Özellikle su örneklerinde bulunan ve matriks etkisi gösteren bazı anyon ve katyonlar (K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{+2} ve Mg^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2}) geri kazanıma etki etmektedir. Analiz edilecek metal iyonlarını içeren model çözeltilere farklı derişimlerdeki matriks iyonları eklendikten sonra önerilen katı faz ekstraksiyonu metodu uygulandı. Elüe edilen metal iyonları alevli AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir. İncelenen tüm matriks iyonları için belirtilen konsantrasyonlarda kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, optimum değişkenler dikkate alınarak, çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon ile analit iyonlarının geri kazanım değerleri ve geri kazanım değerlerinin tekrarlanabilirliği araştırıldı.

Gözlenebilme sınırının (GS) tayini için 10 paralel 100 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 10 mL' ye tamamlandı ve standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi ile (3s/b) gözlenebilme sınırı değerleri hesaplandı. Yöntemin gözlenebilme sınırının hesaplanmasında, 40 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alındı. Cd(II) ve Pb(II) iyonları için gözlenebilme sınırı sırasıyla 0.8, 6.6 µg/L olarak bulunmuştur.

Geliştirilen metodun uygulanabilirliğini ve doğruluğunu görebilmek için gerçek örneklerle analit ilavesi yapıp geri kazanılabilirliği test edildi. Gerçek örnek olarak Kayseri şebeke suyu ve mineral suyu kullanılmıştır. Şebeke suyundan ve mineral suyundan 50 mL olarak alınan örneklerimizin üzerine 10, 20 ve 40 µg Cd(II) ve Pb(II) eklendi. Yöntem her bir örnek için 5 paralel olarak uygulandı ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS'de ölçüldü. Yapılan ekleme geri kazanma çalışmaları sonucu elde edilen değerler Tablo 4.3'de verilmektedir. Sonuçlarda Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanılmasının kantitatif olduğu anlaşılmıştır

Fındık ve ceviz örneği 1,0 g (0,1 mg duyarlılıkta) hassas bir biçimde tartılıp behere alındıktan sonra çözünürleştirme işlemi uygulandı ve sonra örneklerle 10, 20, 30 ve 40 µg Cd(II) ve Pb(II) iyonları eklendi ve yöntem her bir örnek için 5 paralel uygulandı. Son hacimde bulunan analit derişimleri AAS' de ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.4'de verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde çalışılan iyonların geri kazanımı kantitatifir.

Geliştirilen metodun geçerliliğini görebilmek için gerçek örneklerle analit ekleyip geri kazanılabilirliği test edilmiştir. Gerçek örnek olarak marketlerde satılan çeşitli markalarda bazı toz içecekler kullanılmıştır. Bunlar su katılarak çözünen içecekler olup ;toz içecekler kuşburnu aromalı (toz içecek 1) ve portakal aromalı (toz içecek 2) dır. Toz içeceklerden 1,0 g tartılarak beherlere alınmış, ultra saf su ilave edilerek homojen bir çözelti elde edilmiştir. Örneklerle 20 ve 40 µg Cd(II) ve Pb(II) iyonları ilave edilip Ph 7 tamponu ile pH'sı ayarlanarak son hacim 50 mL' ye tamamlanmıştır. Model çözeltiler tartrazin ile doyurulmuş karbon nanotüplü kolondan geçirilip 2 M HCl ile elüe

edilmiştir ve daha sonra analitler AAS ile tayin edilmiştir. Kantitatif bulunan değerler yöntemin doğruluğunu teyit etmiştir. Sonuçlar Tablo 4.5’de verilmektedir.

Geliştirilen yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, yöntemde standart referans TMDA-70 su ve Spinach 1570A gıda standart referans maddeleri kullanılmıştır. Bu amaçla TMDA-70 örneğinin analizi için 15 mL’lik 3 paralel standart referans maddeden alınarak yöntem uygulandı. Spinach 1570 A standart refererans maddesi için ise, 1,0 g’lık miktarlara geliştirilen zenginleştirme yöntemi uygulandı. Bulunan sonuçların standart referans madde içerikleri ile karşılaştırdığı zaman uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de verilmiştir.

Geliştirilen yöntemle eser düzeyde bulunan Cd(II) ve Pb(II) iyonları, bulundukları ortamdan daha derişik bir ortama alınarak zenginleştirilmiş, bozucu ortam bileşenlerinden (matriks) de bu sayede kurtarılarak ayrılmışlardır. Böylece geliştirdiğimiz yöntemin bir ayırma-zenginleştirme yöntemi olduğu görülmüştür.

7. KAYNAKLAR

1. Ünsal Y., Altının Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2009.
2. Şahinbaş D., Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2011.
3. Soylak M., Elçi L., Doğan M., Solid phase extraction of trace metal ions with amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis. Journal of Trace and Microprobe Techniques 2001. p. 19, 329-344
4. Murat İ., Karbon Nanotüpler Kullanılarak Bazı Metal İyonlarının Önderiştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2011.
5. Vandecasteele C. and Block C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, p.1-8, John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
6. Karatepe A., Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
7. Mizuike A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, New York, 1983.
8. Armağan F., Kolonda Katı Faz Özütleme İle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.

9. Divrikli D., Seryum Hidroksit Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2001.
10. Narin İ., Çeşitli Sulu Ortamda Eser Düzeydeki Lityum, Stronsiyum ve Rubidyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Emisyon Modunda Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1996.
11. Çay R.S., Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
12. Divrikli Ü., İdrarda İyodun Spektrofotometrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1997.
13. Şahan S., Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Adsorpsiyon Özekliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
14. Aydın A., Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi , Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2010.
15. Büyükpatır E., Altın, Platin Ve Palladyumun Amberlite XAD-7 Dolgulu Kolonda Katı Faz Ekstraksiyonu, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2000.
16. Gama E. M., Lima A.S., Lemos V.A., Preconcentration System for Cadmium and Lead Determination in Enviromental Samples Using Polyurethane Foam, Journal of Hazardous Materials, 2006. p. 757-762.
17. Alemdağ N., Güneydoğu Karadenizin Su Kolonunda Bazı Fiziksel Parametreler ve Eser Elementlerin Dağılımlarının Araştırılması, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1999.
18. Alfassi Z. B., Wai C.M., Preconcentrration Techniques for Trace Elements, CRC Pres Inc., Florida, 1992.

19. Zolotov Y.A., Kuzmin N.M., Preconcentration of Trace Elements, Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam, 1990.
20. Sürme Y., Sulu Ortamda Bulunan Kurşun (II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Niğde, 2005.
21. Aydın F., Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2008.
22. Elçi L., Zenginleştirme Yöntemleri Ders Notları, Kayseri, 2000.
23. Ercan Ö., Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008.
24. Yılmaz E., Karbon Nanotüp Üzerinde Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2012.
25. Soylak M., Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal İncelenmesi ve Tungsten Tayini İçin Yeni Bir Yaklaşım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1993.
26. İnce M., Ultra Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Amberlite-XAD İle Önderiştirilmesi Ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2005.
27. Ebdon L., An Introduction To Atomic Absorption Spectroscopy, Heyden, London, 1982.
28. Gündüz T., Enstrümental Analiz, 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
29. Aygün S., Atomik Spektroskopik Yöntemler, Spektroskopi 88 (Yaz Okulu-Seminer) Kitabı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1998.
30. Kuñç Ş., AAS ile P Analiz Etmenleri ve Spektral Girişim, Doçentlik Tezi, Ç.Ü., Fen Edebiyat Fak., Adana, 1980.

31. Beliles R.V., Metals, in Toxicology. The Basic Science of Poisons. L.J. Casarett & J. Ditol (Eds). Macmillan Publ. Co, Inc., New York, 1975.
32. Yiğit V., Teke İ., Yazar O., Bozkurt E., Ceritoğlu A., Nas C., Saygı G., Gıftırın Y., Bazı Gıda Maddelerinde Kimyasal Kontaminantlar (ağır metaller) Üzerinde Araştırmalar. TÜBİTAK, MBEAE, Beslenme ve Gıda Tekn. Ünitesi, Yayın No: 37. 1979.
33. Tuncer S., İzmir ve Çandarlı (Aliğa Limanı) Körfezlerinde yaşayan bazı mollusk, alg ve ortamlarındaki ağır metal kirlenmesi ile ilgili araştırmalar. E.Ü. Hidrobiyoloji ve Su Ürünleri Araştırma-Uygulama Merkezi, Doktora Tezi, 1985.
34. Barak N.A.E., Mason C.F., Mercury, Cadmium and Lead In Eels and Roach: The Effects of Size, Season and Locality On Metal Concentrations In Fiesh and Liver. Science of The Total Environment, 1990. p. 92, 249-256.
35. Toğçuoğlu S., Erentürk N., Saygı N., Kut D., Esen N., Başsarı A., Seddigh E., Trace Metal Levels of Fish From The Marmara and Black Sea. Toxic. Environ. Chem., 1990. p. 29, 95-99.
36. Güneş H.İ., İzmir Körfezi Deniz Suyunda ve Su ürünlerinde Ağır Metal Kontaminasyonunun (Hg, Pb, Cd, As, Fe, Zn, Cu, Ni, Cr) Araştırılması. TOK Bakanlığı Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü, İzmir Gıda Kontrol ve Araştırma Enst. Md. Genel Yayın No: 130, 1984.
37. Concon J.M., Marcel Dekker, Inc., New York. Food Toxicology. Part B: Contaminants and Additives, 1988.
38. Spierenburg T.J., Graff G.J., Baars A. J., Brus D.H.J., Tielen M.J.M., Arts B.J., Cadmium. Zinc, Lead and Copper In Livers and Kidneys of Cattle in Ilie Neighbourhood of Zinc Refineries. Environmental Monitoring and Assesment, 1988. p. 112, 107-114.
39. Hasan H.M.A., Mustafa H.T., Rihan T.I., Lead and Chromium Concentrations of The Potable Water of The Eastern Province of Saudi Arabia. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1989. p. 43, 4, 529-533.

40. Cordle F., Kolbye A.C., Environmental Contaminants In Food. In Nutritional Toxicology. J.N. Hathcock (Ed.), Academic Press, New York, 1982.
41. Beliles R.V., Metals. in Toxicology. The Basic Science of Poisons. L.J. Casarett & j. Ditol (Eds.), Macmillan Publ. Co, Inc., New York, 1975.
42. Abu-Hilal A.H., Badran M.M., Effect of Pollution Sources On Metal Concentration In Sediment Cores FromT Gulf of Aqaba (Red Sea). Marine Pollution Bulletin, 1990. p. 21, 4, 190-197.
43. El Nabawi A., Heinzow B., Kruse H., As, Cd. Ctı, Pb, Hg and Zn in Fish From Alexandria Region, Egypt. Bull. Environ, Contam. Toxicol., 1987. p. 39, 889-897.
44. Marcovecchio E., Moreno V.J., Perez A., Determination of Heavy Metal Concentrations In Biota of Bahia Blanca, Argentina. The Science of The Environment, 1988. p. 75, 181- 190.
45. Cirugeda Delgado C., Şantöz Diaz M.D., Cirugeda Delgado M.E., Contents of The Toxic Metals Lead and Cadmium In Chicken Eggs From Different Spanish Regions. Alimementaria, 1988. No:191, 21, 23-24.
46. Schmidt H., Klein J., Dirschhert C., Merk H. W., Untersuchungen über den Cadmiumgehalt in Nicren von Schlachtkühen aus Oberbavern. Arehiv für Lebensmittelhygiene, 1988. p. 39, 2, 47-48.
47. Koç M.B., Nanotüpler, Fizik Mühendisliği Bitirme Tezi, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara, 2003.
48. Gündüz T., Enstrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1990. s. 317–332.
49. Flahaut E., Synthesis Of Single-Walled Carbon Nanotubes Co-Mgo Composite Powders And Extraction Of The Nanotubes, Nano Lett., 2002. p. 2, 704.
50. Ren W., Morphology, Diameter Distribution And Rman Scattering Measurements Of Double-Walled Carbon Nanotubes Synthesized Bye Catalytic Decomposition Ot Methane, Chem. Phys. Lett., 2002. p. 359, 196.

51. Haris P., Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century, Cambridge University Pres, Cambridge, 1999. p. 293.
52. Ajayan P.M, Zhou O.Z., Carbon Nanotubes, Applied Physics 2001. p. 80, 391-425.
53. Cumings J., Mickelson W., Zettl A., Simplified Synthesis Of Double-Wall Carbon Nanotubes, Solid State Commun., 2003. p. 126, 359.
54. Ventra M.D., Evoy S., Heflin J.R., Introduction to Nanoscale Science and Technology, Springer Science + Business Media, Inc., 233 Spring Street, New York, 2004, NY 10013, USA. p. 322-364.
55. Walsh A., Application of atomic absorption spectra to chemical analysis, Spectrochimica Acta, 1955. p. 7, 108-117.
56. Van Loon J.C., Analytical Atomic Absorption Spectroscopy, London, 1980.
57. Merritt W., Setle, D., Instrumental Methods of Analysis, p.129–138, International Student Edition, New York, 1981.
58. Ebden L., An Introduction to Atomic Absorbtion Spectroscopy, A Self Teaching Approach, Hayden, London, 1982. p. 42–57.
59. Hışıl Y., Gıda Maddelerinde Kimyasal Kkontaminantların saptanması. TOK Bakanlığı Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü, İzmir İl Kontrol Lab. Md. Genel Yayın No: 103, 1987.
60. Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., Principles of Instrumental Analysis, Fifth Ed.; Saunders Philadelphia. Ceviri: Enstrumental Analiz İlkeleri, Ceviri Ed, Kılıc, E., Koseoğlu, F., ve Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 1996.
61. Kars, A., Doğal Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, YLS Tezi, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2007.
62. Cihan H.Z., Karbon Nanotüp Üzerinde Boyar Madde Zenginleştirilmesi Ve Spektrofotometrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2011.

63. Deshpande, S.S. Handbook of Food Toxicology, Marcel Dekker, Inc, 2002.
64. WEB_2.(2007). Kastamonu İl Kontrol Laboratuvarı
<http://www.kastamonuilkontrol.gov.tr./kodex/ek1-11.htm>.
65. Reynolds J.E., Dale M., The extra pharmacopoeia, thirtieth edition, The Pharmaceutical Pres, 1993. p. 701, 1132-1133.
66. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives [JECFA]. Summary of evaluations performed by the joint FAO/WHO expert committee on food additives [JECFA] 1956-1995 (first through 44th meetings). International Life Sciences Institute (ILSI) Pres, Washington, 1996.T-3.
67. Ashkenazi P., Yarnitzky C., Cais M., Determination of synthetic food colors by means of a novel sample preparation system. Anal. Chim. Acta. 1991. p. 248, 289-299.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Zeynep TOPALAK

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 23 Kasım 1987, Kahramanmaraş

Medeni Durumu: Bekar

Tel : +90 530 974 41 38

email: zeynep_topalak@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Sağlık Bilimleri Enstitüsü	2012
Lisans	Erciyes Üniv. Fen Fakültesi	2010
Lise	Özel Ali Kenger Lisesi, Kahramanmaraş	2005

YABANCI DİL

İngilizce