

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE BAZI METAL
İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

Hazırlayan

Erkan YILMAZ

Danışman

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Birimi tarafından FBY-11-3542 kodlu proje ile
desteklenmiştir.**

Ocak 2012

KAYSERİ

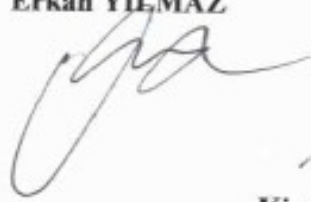
Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Erkan YILMAZ



“Karbon Nanotüp Üzerinde Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

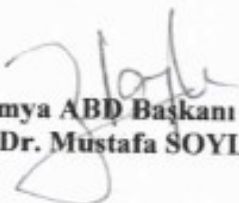
Tezi Hazırlayan
Erkan YILMAZ



Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK



Kimya ABD Başkanı
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK



Prof. Dr. Mustafa SOYLAK danışmanlığında Erkan Yılmaz tarafından hazırlanan "Karbon Nanotüpler üzerinde Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi" adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

02/01/2012

JÜRI:

Danışman : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Üye : Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN

ONAY:

Bu Tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 03/01/2012 tarih ve 20.12/01...05....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Necmettin MÂRAŞLI
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve çalışmalarım sırasında bana destek ve emeğini esirgemeyen, değerli hocam sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' a sonsuz saygı ve içten teşekkürlerimi sunarım.

“Karbon Nanotüp Üzerinde Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi (FBY-11-3542)” başlık ve numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürler ederim.

Laboratuar çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerinden dolayı, Dr. Ali DURAN' a, doktora öğrencisi Y. Emre ÜNSAL' a, yüksek lisans öğrencileri Zeynep TOPALAK' a, Nebiye KIZIL' a, Sevtap YİĞİT' e ve Zeliha ERBAŞ' a teşekkürler ederim.

Her zaman ilgi ve desteklerini yanımda hissettiğim aileme teşekkür ederim.

Erkan YILMAZ
Kayseri, Ocak 2012

KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE BAZI METAL İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Erkan YILMAZ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2012

Danışman: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Bu tez çalışmasında, eser düzeyde bulunan kadmiyum, kurşun, nikel, bakır ve çinko iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile kombine edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda zenginleştirilmesi için basit ve duyarlı bir katı faz ekstraksiyonu sunulmuştur.

Model çözelti ortamında pH, örnek hacmi, örnek ve elüent akış hızları, elüent konsantrasyonu, hacmi ve elüent tipi gibi analitik etkilerin bu eser elementlerin geri kazanımına etkileri incelendi. pH 6.5' ta α -Benzoin oksim kompleksleri halinde çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutunan metaller asetonlu ortamda 2 M HNO₃ ile elüe edildi. Aynı zamanda matriks iyonlarının geliştirilen metot üzerine etkileri incelendi.

Bu metodun doğruluk testi için geliştirilmiş yöntem TMDA-70 ve Spinach 1570A standart referans maddelerine uygulandı. Ekleme geri kazanma çalışmaları Kayseri marketlerinde satılan bulgur örneğine ve Malatya ili içme suyu' na uygulandı. Geliştirilen yöntem gıda örnekleri içerisinde bulunan Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının ayrılması-zenginleştirilmesi ve belirlenmesi için uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu; çok duvarlı karbon nanotüp; atomik absorpsiyon spektroskopisi; α -Benzoin oksim.

PRECONCENTRATION OF SOME METAL IONS ON CARBON NANOTUBE

Erkan YILMAZ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, January 2012

Supervisor: Prof.Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

A simple and sensitive solid phase extraction procedure on multiwalled carbon nanotube resin is presented for the determination of cadmium, lead, nickel, copper and zinc at trace levels combined atomic absorption spectrometry.

The effect of analytical parameters such as pH, sample volume, sample and eluent flow rates, eluent concentration, volume and type of eluent on the recovery (R%) of trace elements was investigated in model solution medium. The metals retained on resin at pH 6.5 as α -Benzoin oxime complexes were eluted by 10 mL 2 M HNO₃ in acetone. The influence of matrix ions on developed method was also evaluated.

To test the accuracy of the method, the developed method was applied for TMDA-70 water and Spinach 1570A standard reference materials. Addition-recovery studies were applied for the Malatya city tap water and cracked wheat, determination of the investigated elements was carried out in some food samples.

Keywords: Solid phase extraction; multiwalled carbon nanotube; atomic absorption spectrometry; α -Benzoin oxime.

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
TABLolar LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
GİRİŞ.....	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. AĞIR METALLER VE İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİ.....	4
1.2. ANALİT ELEMENTLER VE ÖNEMLERİ.....	5
1.2.1. Kurşun.....	5
1.2.2. Kadmiyum.....	6
1.2.3. Nikel.....	7
1.2.4. Bakır.....	8
1.2.5. Çinko.....	9
1.3. ESER ELEMENT ANALİZİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	9
1.3.1. Eser Element Analiz Basamakları.....	12
1.3.1.1. Yöntem Seçimi.....	12

1.3.1.2. Örnek Alma ve Koruma.....	13
1.3.1.3. Örnek Hazırlama.....	15
1.3.1.4. Ölçme ve Enstrümantal Yöntemlerin Kalibrasyonu	16
1.3.1.5. Verilerin Ayıklanması ve Değerlendirilmesi.....	17
1.3.2. Ayırma Ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	18
1.3.3. Katı Faz Ekstraksiyonu	21
1.3.4. Zenginleştirme Yöntemlerindeki sınırlamalar.....	23
1.3.4.1. Kirlilik.....	23
1.3.4.2. Örnek Miktarı.....	23
1.3.4.3. Eser Element Kaybı.....	23
1.3.4.4. İşlem Karmaşıklığı ve Hız.....	23
1.4. KARBON NANOTÜPLER.....	25
1.4.1. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları	27
1.4.2. Karbon Nanotüplerin Kullanıldığı Bazı Ayırma ve Zenginleştirme Çalışmaları.....	29
1.4.3. α -Benzoin Oksim İle Yapılan Bazı Ayırma-Zenginleştirme Çalışmaları.....	31

2. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ	32
2.1.1. Işık Kaynakları.....	33
2.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları.....	33
2.1.1.2. Çok Elementli Lambalar.....	34
2.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar.....	34
2.1.1.4. Buhar Boşalım Lambaları.....	34

2.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	34
2.1.2. Atomlaştırmacılar.....	35
2.1.2.1. Alevli Atomlaştırmacılar.....	35
2.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırmacılar.....	35
2.1.3. Monokromatör.....	36
2.1.4. Alıcı.....	36
2.2. AAS'NİN ANALİTİK PERFORMANSI İLE İLGİLİ TERİMLER.....	37
2.2.1. Duyarlık.....	37
2.2.2. Doğruluk.....	37
2.2.3. Kesinlik.....	37
2.2.4. Gözlenebilme Sınırı (DL).....	37
2.2.5. Tayin Sınırı (LOQ).....	37
2.3. AAS İLE ELEMENTLERİN KANTİTATİF TAYİNİ.....	37
2.3.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	38
2.3.2. Standart Ekleme Yöntemi.....	38
2.4. AAS' DE GİRİŞİMLER.....	38
2.4.1. Kimyasal Girişimler.....	39
2.4.2. Fiziksel Girişimler.....	39
2.4.3. İyonlaşma Girişimi.....	39
2.4.4. Zemin Girişimi.....	40
2.4.5. Spektral Girişimler.....	40

3. BÖLÜM

DENEYSEL BULGULAR

3.1. GEREÇ.....	41
3.1.1. Kullanılan Cihazlar.....	41

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Hazırlanışları.....	43
3.2. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE ESER ANALİT İYONLARININ AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ.....	46
3.2.1. Geri Kazanıma pH' ın Etkisi	47
3.2.2. Geri Kazanıma Ligant Miktarının Etkisi.....	48
3.2.3. Geri Kazanıma Elüent Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi	49
3.2.4. Örnek ve Elüent Akış Hızlarının Etkisi.....	50
3.2.5. Örnek Hacmi Etkisi.....	51
3.2.6. Matriks İyonlarının Etkisi.....	51
3.2.7. Gözlenebilme Sınırı Çalışması.....	53
3.2.8. Gerçek Örneklerden Analit İyonlarının Geri Kazanım Çalışmaları.....	53
3.2.9. Standart Referans Madde Analizi.....	55
3.2.10. Yöntemin Bazı Gerçek Örnekler Üzerine Uygulanması.....	55

4. BÖLÜM

TARTIŞMA – SONUÇ VE ÖNERİLER

TARTIŞMA – SONUÇ VE ÖNERİLER.....	58
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ	71

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES	Atomik Emisyon Spektrometresi
$\text{\AA}$	Angstrom
Cd	Kadmiyum
Ni	Nikel
Pb	Kurşun
Zn	Çinko
Cu	Bakır
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
D ₂	Döteryum
dk	Dakika
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GFAAS	Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GS	Gözlenebilme Sınırı
GSA	Gözlenebilme Sınırının Altında
g	Gram
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliğı
L	Litre
LOQ	Tayin Sınırı
mA	Mili Amper
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

mg	Miligram
mL	Mililitre
MWCNT	Multiwalled Carbon Nanotube
ng	Nanogram
nm	Nanometre
N	Çalışılan Paralel Sayısı
OKL	Oyuk Katot Lambası
PZC	Sıfır Yük Noktası
ppb	Milyarda Bir
ppm	Milyonda Bir
s	Saniye
SRM	Standard Referans Madde
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
UV-VIS	Ultraviyole-Visible Spektroskopisi
ZF	Zenginleştirme Faktörü
µg	Mikrogram

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Enstrümantal yöntemlerde kullanılan fiziksel ve kimyasal özellikler.....	11
Tablo 1.2. Analit yöntem seçimi için sayısal ölçütler	13
Tablo 2.1. Alev türleri.....	35
Tablo 3.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler.....	42
Tablo 3.2. AAS’ de kullanılan standartlar.....	45
Tablo 3.3. Analit iyonlarının geri kazanılmasına elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi.....	49
Tablo 3.4. Geri kazanıma matriks iyonlarının etkisi	52
Tablo 3.5. Malatya ili içme suyu ve bulgur örneklerinde analit iyonlarının geri kazanılması çalışması	54
Tablo 3.6. Standart referans madde analiz sonuçları	55
Tablo 3.7. Bazı gıda ve su örneklerinin analit içerikleri	57

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Ağır metallerin insan ile etkileşim yolları	5
Şekil 1.2. Standart ilave yöntemi için doğrusal kalibrasyon grafiği	17
Şekil 1.3. Katı faz özütlemesinde kullanılan adsorbanlar	22
Şekil 1.4. Katı faz ekstraksiyonunun genel işlem basamakları	24
Şekil 1.5. Karbon nanotüpün biçimlenim şeması.....	26
Şekil 1.6. Çok duvarlı karbon nanotüp.....	26
Şekil 1.7. Tek duvarlı karbon nanotüp.....	27
Şekil 1.8. HNO ₃ ile yükseltgenmiş karbon nanotüp yüzey yapısı	28
Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 2.2. Oyuk katot lambası	33
Şekil 3.1. α -Benzoin oksim kimyasal formülü	45
Şekil 3.2. α -Benzoin oksim krom(III) kompleksi	46
Şekil 3.3. Elementlerin geri kazanım değerlerine pH'nın etkisi	48
Şekil 3.4. Elementlerin geri kazanım değerlerine ligant miktarının etkisi	48
Şekil 3.5. Örnek akış hızının geri kazanıma etkisi	50
Şekil 3.6. Elüent akış hızının geri kazanıma etkisi.....	50
Şekil 3.7. Geri kazanım değerlerine örnek hacmi etkisi	51

GİRİŞ

Atomik yoğunluğu 4.5 g cm^{-3} ' ten daha fazla olan metallere ağır metaller denilmektedir. Günümüzde kimyasal kirlilik olarak kabul edilen ağır metal kirliliği, çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilmeleri, çevre koşullarına dayanıklı olmaları ve kolaylıkla besin zincirine girerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeni ile diğer kimyasal kirleticiler arasında ilk sırada yer almaktadır [1, 2].

Yirmiden fazla ağır metal vardır fakat bunların 12 tanesinin zehirli olduğu düşünülmektedir. Bu 12 ağır metalden bazıları kurşun, civa, arsenik, kadmiyum, nikel, bakır ve krom'dur. Bunların arasından kurşun, kadmiyum, civa ve inorganik arsenik direkt olarak insan sağlığı ile ilgilidir. Pb, Sb, Br, As, Cd, Ni ve Co gibi ağır metallerin çok düşük seviyelerde alınımında dahi insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahip olduğu bilinmektedir [2-6]. Kirlenmiş gıdaların tüketimi; Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından önemli olarak düşünülen eser düzeydeki ağır metal kirliliğinden dolayı [7-10] hastalıklara ve ölümlere neden olur [11-14]. Bundan dolayı Çevresel örneklerde eser düzeyde bulunan ağır metallerin analizi, gıdalardaki biyobirikimi, toksik etkisi ve diğer zararlı etkilerinden dolayı önem kazanmaktadır.

Eser analizin tam ve açık bir tanımı bulunmamaktadır. Bazı bilim adamları katılar için 1 ppm ya da sıvılar için ise 1 mg/L ve altındaki konsantrasyonlar için bu terimi kullanırken, bazıları ise analitin tayininde güvenilir sonuçlar elde edilemeyecek kadar küçük analit konsantrasyonları için kullanılmaktadırlar [15]. Yine bazı bilim adamları ise (100 - 0,01 ppm) aralığını eser, (0,01 ppm)'dan daha küçük analitik derişimlerini ultra eser olarak tanımlamaktadır [16, 17]. Eser analiz terimi kimi zaman mikro ya da ultra mikro analiz terimleri ile karıştırılmaktadır. Mikro analiz analizlenecek örneğin miktar veya hacminin çok küçük olduğu anlamını taşımaktadır [18]. Birçok aletli analiz yöntemiyle, eser elementlerin tayininde bozucu etkiler bulunmaktadır.

Bu yüzden eser elementlerin tayin öncesinde bozucu bileşenlerden ayrılması gerekmektedir.

Ayrıca aletli analiz yöntemlerinin gözlenebilme sınırlarından analiz ortamındaki analit derişimin düşük olması halinde, bir ön deriştirme işlemine ihtiyaç vardır. Bu amaçla kullanılan ayırma işlemlerine “ayırma yöntemleri“ denir. Eser elementin derişiminin artırılması son çözeltide yapılır, bu işlemlere de genel olarak “zenginleştirme” denir. Gerek doğru bir eser element analizine gerekse bir ayırma ve ön deriştirme yöntemine olan ihtiyaç bu alandaki çalışmaların iki önemli noktasını oluşturmaktadır.

Eser elementlerin, bulundukları bozucu ortamlardan kurtarılması ve deriştirilmesi amacıyla özütleme, birlikte çöktürme, elektrolitik biriktirme, aktif karbon üzerinde toplama, misel sistem ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değıştirici veya adsorban reçinelerle gerçekleştirilen kromatografik yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin kendilerine özgü ve tayin basamağındaki tekniklere bağılı olarak bazı kısıtlamaları vardır [19].

Eser elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) ve indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) gibi enstrümental yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde, aletten alete, elementten elemente değışen 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 ortamdan ayrılması ve derişiminin artırılması gerekir.

Son yıllarda özellikle Karbon nanotüplerin yeni adsorban madde olarak kullanılması dikkat çekmektedir. Bu katı fazların temel özellikleri arasında geniş yüzey alanına sahip olmaları, safsızlık içermemeleri, poröz özellik göstermeleri gibi özellikler sayılabilir. Adsorpsiyon ile zenginleştirme çalışmalarında katı faz üzerinde tutulan analitler uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir. Elüsyon çözeltisinin içeriğı atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eşleşmeli plazmalı atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), vb enstrümental yöntemlerle tayin edilmektedir [20].

Bu çalışma, çeşitli ortamlarda eser düzeylerde bulunan Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II) ve Geliştirilen yöntemin optimizasyonu için; Ortam pH' ının, elüent türü ve derişiminin, etkisi incelenmiştir.

Yöntemin gözlenebilme sınırı belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem; optimum şartlarda çeşitli gıda örneklerine ve çeşitli sıvı örneklere uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu analit ilavesi ve standart referans madde analizleri ile kontrol edilmiştir. Tayinler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

1. BÖLÜM

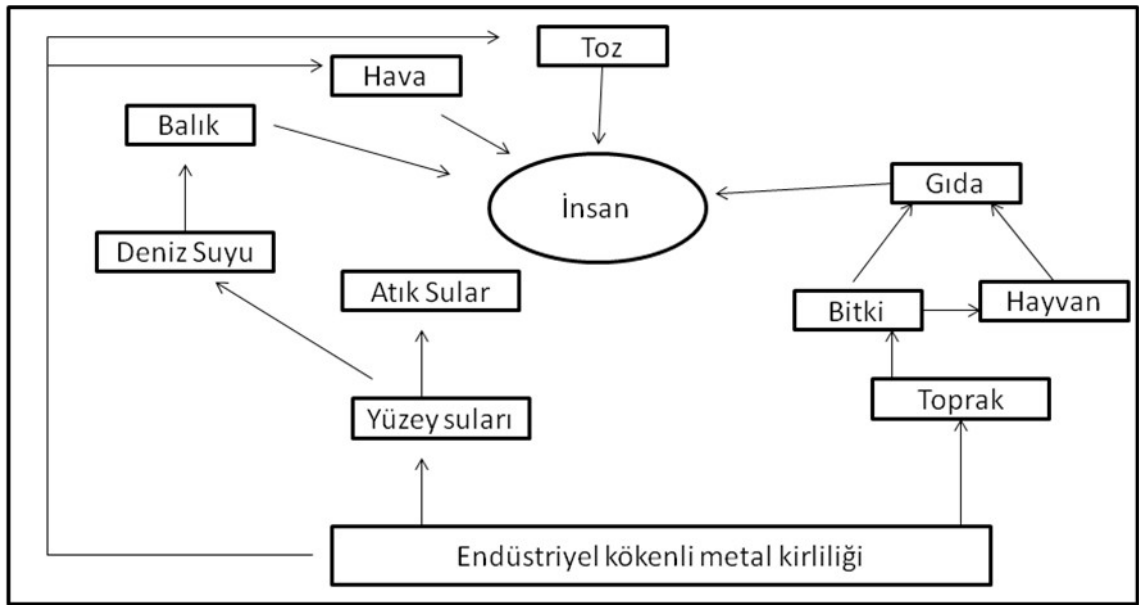
GENEL BİLGİLER

1.1 AĞIR METALLER VE İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİ

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler. Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Bioakümülatiftirler ve insan vücudunda herhangi bir olumlu fonksiyonu olmayıp fazlasıyla toksik etkiye sahiptirler. Solunum, beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikmeye başlarlar. Bu metaller vücuttan uzaklaştırılamaz ve zaman içinde toksik değere ulaşırlar. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler. İnsan vücudundaki eser element miktarı bireyin yaşadığı bölgenin durumuna göre değişmektedir. Özellikle kandaki eser element düzeyi günlük alınan gıdalara bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Ağır metallerin doğal kökenli kaynaklarının başında toprak ana maddesi gelir. Önemli diğer kaynak ise metal sanayidir. Çeşitli madenlerin çıkarılmasından işletilmesine kadar tüm kademelerde atmosfere belli oranda Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Mn verilmektedir. Kömür atıkları, ticari gübreler, tarımda kullanılan pestisitler, endüstriyel atık sular, kanalizasyon atıkları, hayvansal atıklar, trafik kökenli atıklar da diğer ağır metal kaynaklarını oluşturur. Ağır metallerin insan ile etkileşim yolları Şekil 2.1’ de gösterilmektedir [18]. Ağır metaller zehirlilik derecesi ve canlı bünyesindeki işlevlerine göre sınıflandırılabilir. Birinci grup metaller bilinen en zehirli ağır metaller olup, kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), ve cıva (Hg)’dan oluşmaktadır. Bu metaller her derişimde zehirlidir ve biyolojik işlevi yoktur [18]. Örneğin, vücutta Hg birikimi 25 mg olduğu zaman nörolojik bozukluklar, 25-100 mg arası görme ve işitme bozuklukları, denge bozuklukları ve parmak uçlarında dokunma hissinin azalması, 200 mg’ ın üstündeki birikimlerde ise sağırılık, körlük, felç ve ölüm olayları ortaya çıkmaktadır [5]. Üçüncü

grup metaller ise biyokimyasal olarak gerekli metallerdir. Bunlar bakır (Cu), çinko (Zn), kobalt (Co), nikel (Ni), vanadyum (V), selenyum (Se), krom (Cr) ve demir (Fe)'dir. Bununla birlikte bu metaller belli derişim düzeyinin üzerinde zehirli konuma gelir. Bu grup elementlerden Ni, Cr, Cu ve Se nükleik asitlerle etkileşimi nedeniyle kanserojen etki göstermektedirler [18].



Şekil 1.1. Ağır metallerin insan ile etkileşim yolları [18]

1.2. ANALİT ELEMENTLER VE ÖNEMLERİ

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

1.2.1. 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 bir çok alanda kullanılmaktadır [21, 22, 23]. 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 yayılımı azalmaktadır. Endüstriyel atıkların su yoluyla taşınması sonucu denizlerde ve buradaki canlılarda da kurşun

bulaşımına rastlanmaktadır [21, 22, 24, 25, 26]. 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 [27].

Spierenburg ve arkadaşlarının [33] 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 [34].

Kurşunun vücutta toksik etki yaratabilmesi için kanda veya yumuşak dokularda belli bir düzeye kadar birikmesi gerekir. Yaş, beslenme ve fizyolojik durumlar gibi bir çok 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 [35]. 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 [36].

1.2.2. 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 [27, 37]. 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 [24, 25, 37, 38, 39, 40, 41].

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 asitliğı yüksek gıdalarda zehirlenme olayı oluşturduğı saptanmıştır. Gıdalarda bulunan organik asitlerin ambalaj duvarının yapısında bulunan kadmiyumun çözünürlüğünü artırdığı düşünülmektedir [27].

Kadmiyumun vcoda alınma yollarından biride içme sularıdır. Maden, inko tasfiye fırınları ve elektroplat sanayi artıklarının boşaltıldığı nehirlerle yüksek düzeyde kadmiyum saptanmıştır [27, 22, 42, 43]. 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 [21]. Kadmiyumun en önemli kronik zehirlenmesi Japonya'da görülmüştür. İtai-İtai olarak adlandırılan bu vaka, maden atıkları ile kontamine olmuş nehir sularıyla sulanmış kadmiyum içeriğı 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 [27].

1.2.3. Nikel

Maden filizleri, tasfiye fırınları ve rafineri artıkları nikel kontaminasyonunun en önemli etkenleridir. Elektronik, elik, pil ve gıda endüstrisinde kullanılmaktadır [21, 27]. Yapılan bir çalışma, bir saatlik pişirme sonrası çelikten gıda maddesine 0.13 - 0.22 ppb düzeyinde nikelin gıdaya geçtiğini göstermiştir. Alet ve ekipmanla beraber gıda maddelerine uygulanan bazı işlemler de nikel kontaminasyonu düzeyini etkilemektedir, örneğın, hububatın öğütülmesi veya tahılın parçalanması bu ürünlerin nikel içeriğini azaltırken, pişirme işlemi bu düzeyi artırmaktadır. Bitkisel yağların

hidrojenizasyonunda katalizör olarak kullanılan nikel, en önemli kontaminasyon kaynaklarından biridir. Ağız yoluyla alınan nikelin büyük kısmı vücut tarafından absorplanmadan dışkı ile dışarı atılır, bir kısmı akciğer, bağırsak ve deri gibi dokularda birikebilir. Nikel organizmada ribonükleik asit gibi moleküllerle kuvvetlice bağlanabilir. Sistin, metiyonin ve histidin gibi aminoasitler, fosfolipidler, asetil Co A ve sitrik asit gibi komponentlerle birleşebilir. Rusya'da nikel rafinasyon işçileri üzerinde yapılan bir çalışmada, mide ve akciğer kanserine yakalanma oranının yüksekliği dikkat çekicidir. Aynı sonuçlar İngiltere ve Japonya'daki rafinasyon işçileri üzerinde de saptanmıştır [27].

1.2.4. Bakır

İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan'da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile artırılarak kullanılmıştır. Doğada 200'den fazla bakır minareli bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir. Endüstride bakırın önemli rol oynamasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona direnç, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik - elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır. Bakırın genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından "Atmofil" (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. [28]

Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu $5 - 50 \text{ ng/m}^3$ iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu $0.15 \text{ } \mu\text{g/L}$ ve tatlı suda ise $1-20 \text{ } \mu\text{g/L}$ dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu dibe çöker ve doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık $16 - 5000 \text{ mg/kg}$ (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama $2 - 740 \text{ mg/kg}$ (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri $2 - 250 \text{ mg/kg}$) seviyelerindedir. Musluk suyunda bulunan bakır miktarı ham su kaynağından ve arıtılmış suda bulunan bakır miktarından fazla olabilir. Çünkü bakır tuzları dağıtım sistemlerindeki çamur kontrolü ve manganezin yükseltgenmesini katalizlemesi ve depolardaki bakteri büyümelerinin

kontrolünde kullanılır [29]. Doğada yaygın bir şekilde bulunması, endüstriyel ve tarımsal alanda, insan ve hayvan hastalıklarının tedavisinde ve günlük yaşamda fazla kullanılan bir metal olması nedeniyle başta insanlar olmak üzere çeşitli hayvanlarda sık sık zehirlenmelere yol açar. Ancak bakır çeşitli canlı türlerinin dokularında eser element olarak bulunması bakımından büyük bir öneme sahiptir [30]. İnsan metabolizmasında bakır esas elementlerden birisidir. Yetişkinlerin günde 2 mg bakıra ihtiyaç duyduğu tahmin edilmektedir. İnsan kanında ise litrede 0.8 mg bakır iyonu vardır [31].

Örneğin % 1-20 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı “Bordo-Karışımı” olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir. Bakır doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğin elmada ortalama 0.1-2.3 mg/kg bakır mevcutken, kuru erikte bu değer 3.7- 5.0 mg/kg’a çıkar, ay çekirdeğinde ise 14.3-19 mg/kg bakır bulunur. Anne sütü ortalama 200-400 µg/L bakır içerir ve bebek ağırlığı başına 50 µg bakır alır. Bakır eksikliğine bağlı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterirken, bakır bilezikler eklemlerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır [32].

1.2.5. Çinko

Çinko doğada sülfid halinde diğer metallerle (Pb, Cu, Cd, Fe) birlikte assosiye halde bulunur. Galvanize demir, bronz, beyaz boya, cam, kağıt yapımı, fungusitler, akü ve kauçuk lastik sanayinde kullanılmaktadır. Tıpta; dermal ürünler, antiseptikler, insülin preparatlarında da kullanılır [23, 36]. Galvanize kaplardaki içeceklerden ve asidik gıdalardan insanlara geçebildiği gibi, çevresel kirlenmenin bir sonucu olarak deniz ürünlerinden de insanlara ulaşabilir. Yapılan çalışmalar deniz ürünlerinde önemli düzeyde çinko bulaşısı olabileceğini göstermektedir [23, 25, 37, 38, 39]. Çinkonun toksikolojik belirtileri; mide krampları, diare şeklinde gözlenmektedir. Deney hayvanları üzerinde kanserojenik etkisi saptanmıştır [21].

1.3. ESER ELEMENT ANALİZİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

“Eser Derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. 1940’lardan önce, 10^{-1} – 10^{-2} , nadiren de 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde 10^{-3} – 10^{-5} , 1965’lerde ise 10^{-6} – 10^{-8} eser derişim olarak kabul edilmiştir. Bu alanda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım ise 10^{-2} – 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6} ’nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir. mg veya μ g düzeyindeki eser elementler, bulundukları ortamlarda ana bileşenlerinin yanında çok küçük derişimlerde dir.

Eser analizde düşük konsantrasyondaki analitlerin tayinine elverişli, özellikle duyarlı, doğruluğu, kesinliği ve seçimliliği iyi olan yöntemlere ihtiyaç vardır [18]. En genel anlamda kimyasal analiz klasik ve aletli analiz olmak üzere ikiye ayrılabilir. Klasik analiz yöntemleri bir örnekteki bileşenlerin çöktürme, özütleme ve damıtma gibi tekniklerle ayrılıp, gravimetrik veya titrimetrik yolla tayinine dayanır. Bu yöntemler analitik çalışmalarda gerekli el becerilerini ve diğer bilgileri kazandırmak açısından idealdir. Ayrıca az sayıda örnekle çalışırken ve standart materyallerin analizinde gereklidir. Ancak günümüzde birçok eser analiz gelişmiş cihazlarla yapılmaktadır. Bunun nedenlerinin başında aletli (enstrümental) yöntemlerin duyarlılıklarının çok iyi oluşu gelmektedir. Ayrıca aynı anda birçok bileşik veya elementin bir arada analizinin gerçekleştiriliyor olması da bu yöntemleri cazip kılmaktadır [18].

Aletli analiz yöntemlerini temelde ayıran özellik incelenen maddeye ilişkin bilgiyi taşıyan analitik sinyal türüdür. Analitik sinyal maddenin iletkenlik, elektrot potansiyeli gibi elektriksel özellikleri veya ışık ile etkileşimi sonucu oluşan olaylar nedeniyle ışığın soğurulması, saçılması, kırılması, kırınım ve emisyon gibi optik özellikleri olabilir [18]. Aletli analiz yöntemlerinin gelişmesi, elektronik alanındaki gelişmelerle beraber son yıllarda olmuştur [18]. Aletli analiz yöntemleri Tablo 1.1’ de verilmektedir ve bu yöntemler tekli yöntemler olarak da adlandırılmaktadır [18, 45]. Bunların dışında günümüzde özellikle ayırmayı da sağlaması nedeniyle geniş kullanım alanı bulan kromatografik yöntemler de mevcuttur.

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Ortam; metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Şayet eser analize ortamın etkisi

yoksa ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yöntemle 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.

Tablo 1. 1. Enstrümantal yöntemlerde kullanılan fiziksel ve kimyasal özellikler [50].

Karakteristik Özellikler	Enstrümantal Yöntemler
Işın emisyonu	Emisyon spektroskopisi; floresans, fosforesans ve luminesans
Işın absorpsiyonu	Spektrofotometri ve fotometri; fotoakustik, spektroskopi; nükleer manyetik rezonans ve elektron spin rezonans spektroskopisi
Işın saçılması	Türbidimetri; nefelometri; raman spektroskopisi
Işın kırılması	Refraktometri; interferometri
Işın difraksiyonu	X-ışınları ve elektron difraksiyon yöntemleri
Işın rotasyonu	Polarimetri; optik rotary dispersiyonu; dairesel dikroizm
Elektrik potansiyeli	Potansiyometri; kronopotansiyometri
Elektrik yükü	Kulometri
Elektrik akımı	Amperometri; polarografi
Elektiriksel direnç	Kondüktometri
Kütle	Gravimetri
Kütle / yük oranı	Kütle spektrometri
Reaksiyon hızı	Kinetik yöntemler

Termal özellikler	Termal gravimetri ve titrimetrik yöntemler
Radyoaktivite	Aktivasyon ve izotop seyreltme yöntemleri

Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu düşünülürse, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir. Eser element analizinde kullanılan aletsel yöntemlere göre eser element tayininde şu problemlerle karşılaşılır [51, 52].

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 [52–56].

Yukarıda maddeler halinde verilen problemleri çözmek için etkili bir ayırma ve zenginleştirme çalışmasının yapılması şarttır. Ve bu yapılacak olan ayırma ve zenginleştirme çalışması aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır.

1.3.1. Eser Element Analiz Basamakları

Nicel analiz basamakları şu şekilde sıralanır;

1.3.1.1. Yöntem Seçimi

Bir analizin yapılması için Tablo 1.1’ de görüldüğü üzere çok çeşitli yöntemler mevcuttur ve bunlar arasından birinin seçimi oldukça zordur. Bu seçimin nasıl yapılacağı problemin belirlenmesine ve cihazın performans özelliklerine bağlıdır [50]. Akıllı bir yöntem seçimi için analitik problemin açık bir şekilde tanımlanması esastır. Böyle bir tanım için doğruluk, numune miktarı, numunedeki analit derişimi, numunedeki hangi maddelerin girişim yapıp yapmayacağı, numune matriksinin özellikleri, analizlenecek numune sayısı bilgilerinin ne olduğu cevaplandırılmalıdır. Bu cevaplara göre Tablo 1.1 ‘ deki cihazların özellikleri biliniyorsa bir analiz yöntemi seçilebilir [50]. Analitik bir problemin çözümü için aletli analiz yönteminin yeterli olup olmadığına karar verilmesinde kullanılabilecek kantitatif performans ölçüleri Tablo 1.2‘

de verilmektedir. Bunlar sayısal ölçütlerdir ve analitik yöntemler arasında seçim yapılacak bölgenin daraltılmasını sağlamaktadırlar [50].

Yöntem seçiminde etkili olan özellikler şöyle sıralanabilir;

1. Hız
2. Kolaylık ve uygunluk
3. Fiyat ve cihazın bulunabilirliği
4. Kullanıcıdan beklenen uzmanlık
5. Numune başına maliyet [6].

Tablo 1.2. Analit yöntem seçimi için sayısal ölçütler [50]

Performans Özelliği	Sayısal Ölçüt
Kesinlik	Mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı
Sapma (Bias)	Mutlak sistematik hata, bağıl sistematik hata
Duyarlık	Kalibrasyon duyarlılığı, analitik duyarlılık
Tayin sınırı	Tanık standart sapmanın üç katı + tanık
Derişim aralığı	Tayin sınırından (LOQ) doğrusallık derişim sınır aralığına
Seçicilik	Seçicilik katsayısı

1.3.1.2. Örnek Alma ve Koruma

Örneğe ilişkin anlamlı bir bilgi edinebilmek için analizlenecek ana maddeyi çok iyi temsil edebilen ve laboratuvar koşullarında çalışmaya uygun miktara getirilmiş örnek alınmalıdır. Örnek katı, sıvı, gaz veya karışım biçiminde olabilir. Buna göre örnekleme yöntemleri farklı olacaktır. Önemli olan analizlenecek kitlenin tüm özelliklerini kapsayan örneği sağlamaktır. Ayrıca eser düzeydeki maddenin adsorpsiyonla kaybını engelleyecek, hava, ışık ve sıcaklık etkilerinden koruyacak uygun kaplar kullanılmalı ve uygun saklama koşulları sağlanmalıdır. Bu yapılanlar kolay değildir, bunları yapmak için analizcinin yeterince tecrübeye sahip olması ve istatistik bilmesi gerekir [50, 58].

Bir kimyasal analiz, genel olarak, bileşimi ile ilgilenilen madde bütününe sadece küçük bir kısmında yapılır. Madde bütününe çok büyük miktarda olması durumunda, önce bir çok birincil örnek alınır ve bunların uygun biçimde birleştirilmesiyle ortalama bir ana örnek hazırlanır. Daha sonra, ana örnek laboratuvar örneği miktarına azaltılır ve bu kısımdan alınan uygun bir miktar analizlenir. Sonuçların anlamlı olabilmesi için analizlenecek kısmın birleşimi olabildiğince madde bütününe bileşimini yansıtmalıdır. Eğer katı örneklerle çalışılıyorsa örnek uygun tanecik boyutuna getirilerek homojenize edilir. Örneğin nem içeriği, nem çekme kapasitesi göz önünde bulundurulmalıdır. Nem içeriği örneğin kimyasal yapısını bozabileceğinden daha çok kuru örneklerle çalışılır.

Sıvı ve gaz halindeki örnekler ise uygun çözücü ortamlarında çözelti biçiminde analizlenir. Daha sonra örnekte bulunabilen ve analizi bozucu etki yapan girişimlerin giderilmesi yoluna gidilir. Bu amaçla ya uygun bir ön ayırma işlemine başvurulur ya da girişim yapan maddenin etkisi maskeleyme ile azaltılır [58]. Derin sıvılar durumunda (gemi tanklarından, nehirlerden) numune çeşitli tabakalardan özel kaplarla alınır ve harmanlanarak analizlenir [50].

Alınan numuneler sonuçların güvenilirliği açısından, homojen ya da homojenleştirilmiş olmalıdır. Homojen olmayan bir maddenin ortalama bileşimini saptamak için, maddenin bütünü birçok kısımlara ayrılıp, bu kısımların analizi ayrı ayrı yapıldıktan sonra sonuçların ortalaması alınabilmektedir [58].

Örnek Miktarının Saptanması: Öncelikle madde bütününe korunması ve miktarına göre birincil örnek sayısının ve bunların miktarının ne kadar olması gerektiğine karar verilmelidir. Bu kararın doğru olabilmesi için, analizi istene madde bütününe cinsi, miktar, iri ve küçük maddelerin dağılımı ve bileşimim her yerinde homojen olup olmadığı hakkında bilgi edinilmelidir. Birincil örnekte aranan en önemli özellik, bu örneğin içerdiği iri ve küçük taneler oranının madde bütünündeki orana, olası ölçüde yakın olmasıdır. Tamamen eşit olması asıl istenen olmakla birlikte, uygulamada gerçekleştirilmesi olası değildir. Kaba tane büyüklüğü homojen dağılmış bir madde bütününden %1'lik kısım, aksi durumda %2 'lik veya en büyük tane ağırlığının 500 katına eşit olan bir kısım birincil örnek miktarı olarak kabul edilse de, son zamanlarda yapılan çalışmalar konuya daha sistematik bir yaklaşım getirmektedir. Ana örnek; kimyasal bileşim açısından madde bütününe yansıttığı gibi tanecik boyutu dağılımı

açısından madde bütünü yansıtmalıdır. O halde bu koşulları sağlayan ana örnek miktarını;

1. Ana örnek bileşimi ile madde bütünü bileşimi arasındaki kabul edilebilir bir belirsizlik,
2. Madde bütünü heterojenlik derecesi,
3. Heterojenliğin başladığı tanecik boyutunun büyüklüğü belirler.

Gaz ya da sıvı haldeki bir madde bütünü heterojenlik moleküler boyutlarda başladığından alınması gereken tanecik sayısının karşılık geleceği madde ağırlığı küçük olacaktır. Oysa katı haldeki maddeler için durum farklıdır. Katının her bir parçası bileşim bakımından diğerlerinden farklı olabileceğinden heterojenlik santimetre ya da daha büyük boyutlarda başlar ve alınması gereken tanecik sayısı daha büyük miktara karşılık gelir. Ayrıca doğru ana örnek almak için gerekli tanecik sayısı da değişkendir. Homojen maddeler için küçük, heterojen bileşimli tanecikler içeren maddeler için ise büyük olmaktadır [58].

Örneğin Saklanması: Tüm örnek alma ve azaltma işlemleri boyunca, aynı analiz sırasında olduğu gibi kirlenme ve kayıp olmaması için önlemler alınmalıdır. Örnek bileşimin değişmemesine hizmet edecek olan bu tür çabaların örnek saklama aşamasında da gösterilmesi gerekmektedir. Öncelikle kullanılacak kabın seçimi ve temizliği ile işe başlanır. Kabin örnek bileşenlere karşı inert; uçucu bileşenlerin kaybını ve atmosfer etkisini engelleyecek şekilde sızdırmaz olması gerekir. Örneğin ışık etkisi ile değişime uğraması söz konusu ise kabın koyu renkli ya da ışıktan korunarak saklanması gerekir. Hava temasının olmaması için kap sıvı örnekle iyice doldurulur, bu uygun değilse örnek kabı inert bir gaz ile doldurulduktan sonra sıkıca kapatılır. Saklama biçimi; örnekte yapılacak ölçüme göre değişir [53].

1.3.1.3. Örnek Hazırlama

Tayin edilecek maddenin türüne göre örnek hazırlama teknikleri farklıdır. Anorganik esaslı numuneler için önce derişik asitler, bazlar, kompleksleştiriciler kullanılır. Numune çözünmez ise eritiş yapılır. Organik numuneler yaş yakma, kuru yakma, mikrodalga ya da UV ile bozundurma teknikleri ile çözündürülür.

Kuru yakma yönteminde numune ya kül fırınında ya da oksijen bombasında yakılır. Yaş yakma için derişik asitler ya da bu asitlerin karışımları kullanılır. Mikrodalga ile

bozundurma işlemi 1970'lerden itibaren kullanılmaya başlanılmış olup, en büyük avantajı çok hızlı olmasıdır. Genellikle işlem 10 - 15 dak.'da tamamlanır. UV ile numune hazırlama tekniğinde daha düşük sıcaklıklar kullanılır. Numuneye hidrojen peroksit ilave edildikten sonra 30 - 70°C' de UV ile etkileştirilerek organik yapı parçalanır. Numune hazırlamada cam, porselen, kuvarz, platin ve nikel kaplar, plastik kaplar, teflon malzemeden yapılmış kaplar kullanılabilir. Ayrıca numune hazırlama aşamasında sıçrama, adsorpsiyon ve bozundurma tepkimesi ile çeşitli kayıplar olabilmesi nedeniyle bu aşamaya özenle dikkat edilmesi gerekir [59].

1.3.1.4. Ölçme ve Enstrümantal Yöntemlerin Kalibrasyonu

İki yöntem hariç tüm analitik yöntemler için kalibrasyon gerekir. En çok kullanılan yöntemler; kalibrasyon eğrisinin hazırlanması ve kullanımı, standart ilave yöntemi ve iç standart yöntemidir [50]. Tüm analitik işlemler örnekte tayin edilmek istenen maddenin (analit) fiziksel ya da kimyasal özelliğine ilişkin sinyalin (X) ölçülmesini içerir. Bu özellik analit derişimi (C_a) ile orantılı olmalıdır. Bu bağıntı doğrusal veya logaritmik olabilir. $X = k C_a$ Bu eşitlikteki k orantı katsayısıdır. Çoğu analitik yöntemde bilinen (C_a) değerleri için bu k katsayısının hesaplanması gereklidir. Bu işleme kalibrasyon denir. Bir başka deyişle kalibrasyon analit derişimi ile analite ilişkin sinyal arasındaki ilişkinin saptanmasıdır [18].

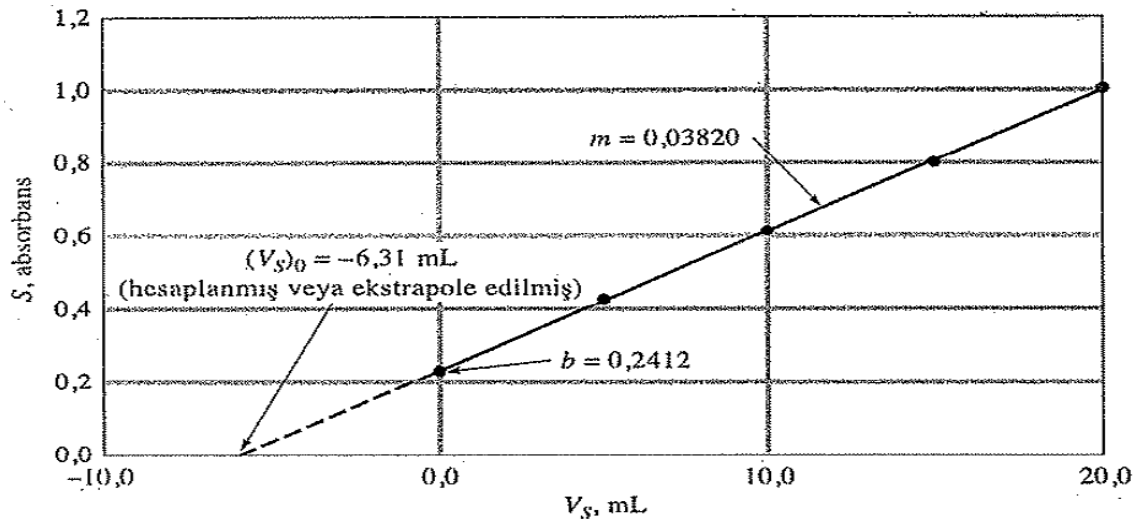
Kalibrasyon Eğrileri: Bu yöntemde, analit derişimi kesin olarak bilinen birkaç standart çözelti cihaza verilir ve cihazın cevabı kaydedilir. Normal olarak cihazın cevabı tanık düzeltmesinden sonra kullanılır. Sonra analit derişimine karşı düzeltilmiş cihaz cevabı grafiğe geçirilir. Kalibrasyon eğrisinin başarısı standartların analit derişimlerinin hangi ölçüde kesin olarak bilindiğine ve standart çözelti matrislerine ne kadar benzediğine bağlıdır. Karmaşık numunelerde matris ile standardı benzeştirmek zor olduğundan girişim hataları meydana gelir. Matris etkisini azaltmak için genellikle girişim yapanların ölçümlerinden önce analitlerin ayrılması gerekir [50].

Standart İlave Yöntemleri: Matris miktarının büyük olduğu numunelerde standart ilave yöntemi kullanılır. Birçok standart ilave yöntemi vardır. Bunlardan en yaygını aynı miktarda alınan numunelere artan miktarda standart ilavesi yapılmasıdır. Numune miktarının sınırlı olduğu durumlarda ise numune üzerine artan oranlarda standart ilave edilmesidir. Standart ilave yöntemlerinin çeşitli şekillerde numune matrisi her bir

ilaveden sonra hemen hemen aynıdır. Sadece analit aşırısının ilavesi ile reaktif değişebilir. Bunun dışındaki bütün standartlar aynı miktarda numune içermektedir [18].

İç Standart Yöntemi: İç standart bir analizde belirli miktarda numuneye, tanığa ve kalibrasyon standartlarına ilave edilen maddelerdir. Alternatif olarak iç standart, numune ve standartlarda, derişimleri yeterince büyük ve bütün durumlarda aynı olduğu kabul edilen ana bileşen olabilir.

Bu durumda kalibrasyon grafiğı, analit sinyalinin iç standart sinyaline oranı kullanılarak çizilir. Yatay eksen yine standart çözelti analit derişimleridir. Bu oran numunedeki analit derişimini bulmada kullanılır. İç standart metodu hataların giderilmesinde en çok kullanılan metottur [57]. Eğer analit veya iç standart sinyalleri rastgele alet ve yöntem hatalarına orantılı cevap verirler ise bu sinyallerin oranı bu hatalardan bağımsızdır. İç standart yönteminin kullanılmasında en büyük güçlük, iç standart olarak kullanılacak maddenin ve iç standardın tekrar edilebilir şekilde numunelere ilave edilebilmesidir. Bu çalışma büyük dikkat ve titizlik gerektirir [50].



Şekil 1.2. Standart ilave yöntemi için doğrusal kalibrasyon grafiğı [50]

1.3.1.5. Verilerin Ayıklanması ve Değerlendirilmesi

Analiz sonuçlarının güvenilirliğı incelenmeden analiz tamamlanmış sayılmaz. İşlenmiş verilerin belirsizliğinin saptanması ve sonuçların bu belirsizliğı içerecek şekilde verilmesi gereklidir. Sağlıklı ve doğru bir analizin gerçekleştirilmesinde tüm bu

basamaklar ayrı bir öneme sahiptir. Verilerin işlenmesinin ardından elde edilen sonuçların altına güvenle imza atabilmek için bu basamaklardan ne kadar emin olduğumuz sorusu sürekli canlı tutulmaya çalışılmalıdır [18].

1.3.2. Ayırma Ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element derişiminin tayininde gözlenebilir sinyal elde edilebilmesi için eser derişimi gözlenebilme sınırının (sinyal/gürültü oranının) üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır.

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı - sıvı, sıvı- sıvı, sıvı- gaz ve katı - gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Eser element analizinde genel olarak ayırma yöntemlerinin 3 ayrı uygulaması söz konusudur.

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 [49, 50, 51,58].

Eser element analizinde, özellikle ikinci uygulama 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 bazı kolaylıklar sağlanmış olur. Bunlar; eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır. 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 ve seçimlilik artar [50].

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'lik geri kazanma verimleri yeterlidir.

Ayrırma 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.

$F_{T/M}$: Ayrırma faktörü [53, 56].

Eser element analizi için yaygın olarak kullanılan eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları aşağıda incelenmiştir [57].

Özütleme: Bu yöntem, basitliği, hızlı olması ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Bu yöntemde birbiri ile

karışmayan iki faz kullanılır. Bunlardan birisi genelde su, diğeri ise uygun bir organik çözücüdür. Yöntemde sulu fazdaki eser metaller, çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Eser analiz çalışmalarında, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle şelat sistemleri tercih edilir. Eser element analizinde özütleme yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Diğer uygulamada ise ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken eserler sulu fazla bırakılır. Eser element analizlerinde yaygın uygulama şekli birincisidir. Özütleme sistemlerinde seçimlilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır.

İyon Değiştirme: Bu teknikte küçük bir kolondan büyük hacimli eser element çözeltileri geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır ve eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Bu son hacim buharlaştırma yolu ile de azaltılabilir. Bu yolla elde edilen zenginleştirme faktörü, başlangıçtaki numune hacmine bağlı olarak 10^3 - 10^5 büyüklüğündedir. 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.

Elektrolitik Biriktirme: Elektroliz, eser miktardaki ağır metallerin, çeşitli çözeltilerden ayrılması için de uygun bir yöntemdir. Elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi, elektrolit ve örneğin bileşimi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, en çok kullanılan yöntem, potansiyel kontrollü elektroliz yönteminin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

Uçurma: Yöntem kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen ve kolay uçucu bazı elementler için son derece uygundur. Metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri ancak inorganik eser analizde yaygın değildir. Bu yöntemde eser element ile matriks arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. AAS, AES ve AFS' de kullanılan hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için), de 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.

Birlikte Çöktürme: 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 bileşiğin 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.

1.3.3. Katı Faz Ekstraksiyonu

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi 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 [19].

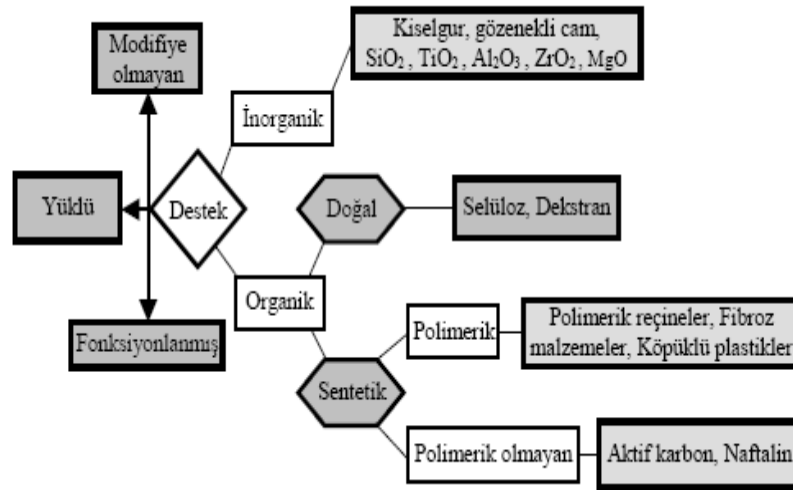
Prensip olarak sıvı sıvı ekstraksiyona benzer olan katı faz ekstraksiyonunda fazlardan biri katı diğeri sıvıdır ve bu fazlar arasındaki etkileşime dayanır. Bu uygulama yöntemi, örnek içinde bulunan analit iyonlarının katı faz üzerinde tutunması ile saflaştırma ve deriştirme sağlar. Yöntem genellikle sıvı haldeki örneğin analitleri tutan bir katı içeren bir kolon, kartuş yada diskten geçirilerek uygulanır. Örneğin tamamı katı fazdan geçirildikten sonra analitler uygun bir çözücü yardımıyla katı fazdan çekilir [62].

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 [64].

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, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller ve özel polimerlerdir. Yukarıda anlatılanlar Şekil 1.3' de özetlenmiştir [68] .

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.



Şekil 1.3. Katı faz özütlemesinde kullanılan adsorbanlar [68]

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. Bu işlemler kısaca Şekil 1.4 ‘ de gösterildiği gibi yapılır [63].

1.3.4.Zenginleştirme Yöntemlerindeki sınırlamalar

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

1.3.4.1. 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.

1.3.4.2. Örnek Miktarı

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

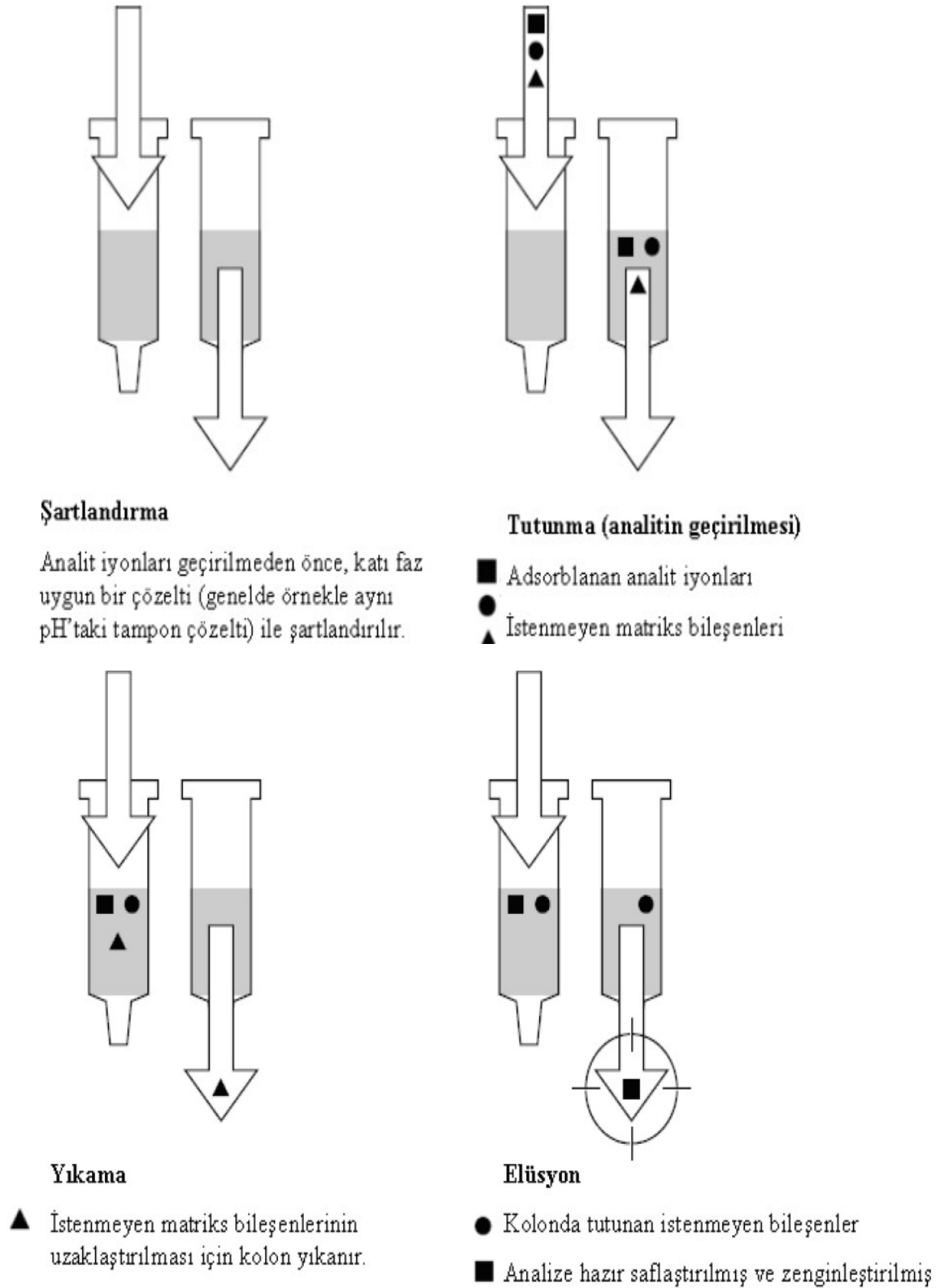
1.3.4.3. Eser Element Kaybı

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.

1.3.4.4. 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 [52, 56].



Şekil 1.4. Katı faz ekstraksiyonunun genel işlem basamakları [65]

1.4. KARBON NANOTÜPLER

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.

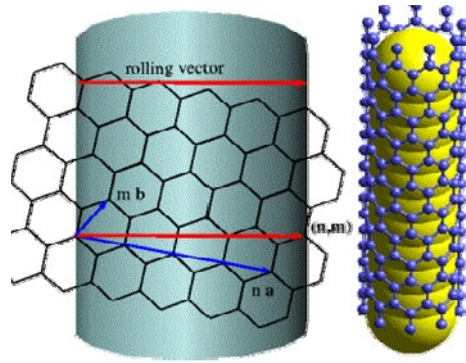
Karbon nanotüpler karbon atomlarının çapı 1 nm' den küçük olan silindir şeklindeki bir tüp biçiminde şekillenmesi sonucunda oluşan uzunluğu birkaç mikrondan birkaç nanometreye kadar olabilen ve sadece karbon atomlarından meydana gelen yapılardır [66]. Nanotüpler silindirik eşmerkezli kabukların toplanmasıyla yani birleşmesiyle oluşan yapılardır [67].

Grafit, bal peteği deseninde sıralanmış karbon atomlarının bir araya gelmesiyle oluşur. Grafit, atmosferik basınç ve oda sıcaklığında karbonun çok kararlı şeklidir. Çok güçlü ve esnek yapıdadır. Grafit karbon atomlarının sp^2 hibriti ile karakterize edilir [68]. Ancak çok daha güçlü katmanlar oluşturmak da mümkün olabilmektedir. Petek şeklindeki örüntüyü kendi üzerinde döndürerek sardığınızı ve kenarlarını birleştirdiğinizi düşünün. Böylece bir grafit tüpten karbon nanotüp meydana getirmiş olursunuz. Bu nanotüpler, bilinen en güçlü fiberlerdir. Tek bir nanotüp, birim alanda taşıyabildiği yük göz önüne alındığında, çelikten çok daha güçlüdür [66].

Karbon nanotüplerin yapısını anlamak için altıgen biçimindeki benzen halkalarından meydana gelen iki boyutlu bir grafit yaprağının bir eksen etrafında dönerek silindir şeklinde katlandığını hayal etmek yardımcı olur.

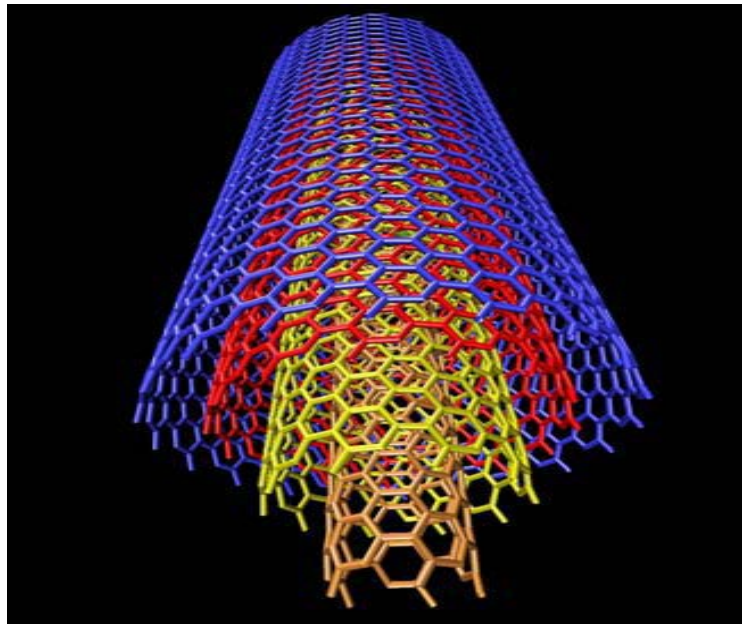
Yaprağın boyutlarına ve nasıl katlandığına bağlı olarak nanotüplerin birkaç çeşidi oluşabilir. Ayrıca grafitin doğası gereği tek veya çok katmanlı olmasına benzer şekilde nanotüpler tek veya çok duvarlı (SWNT veya MWNT) olarak da sınıflandırılabilirler.

Yalın hali ile ideal tek duvarlı karbon nanotüpler, düz grafenden, eğrilikleri sebebi ile daha reaktif olmakla birlikte göreceli olarak daha inerttir. Karbon nanotüplerin reaktivliği π - orbitallerinin yönlenmesi ve kimyasal bağların geometrik piramitleşmesi ile belirlenir. Tek duvarlı karbon nanotüplerdeki kimyasal bağların bir kısmı, tüp eksenine ne paralel ne de diktir. Bu sebeple π -orbitallerinde gözlenen bu olgu reaktivliği belirleyen ana etmen olmakla beraber bağ piramitleşmesinin de katkısı vardır.

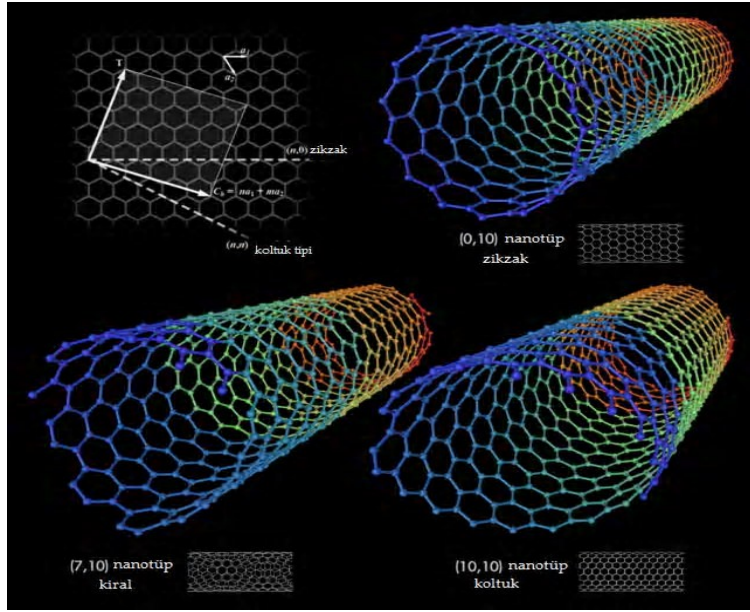


Şekil 1.5. Karbon nanotüpün biçimlenim şeması

Karbon nanotüpler genelde kendisini oluşturan grafen duvar sayısına göre sınıflandırılır. Nihai nanotüp yapısı, grafen borusu biçimli tek duvarlı karbon nanotüplerdir. Tek duvarlı karbon nanotüpler, çapı yaklaşık 0.7 - 10.0 nm'ye sahip içi boş silindir yapılarıdır. Ancak gözlenebilen çoğunun çapı < 2 nm'dir. Çok duvarlı karbon nanotüpler ise, ikiden fazla grafen çepere sahip nanotüplerdir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin iç çapları 0.4 nm'ye kadar inebilmekle beraber 5 nm civarındadır. Dış çapları ise 15 nm mertebesindedir.



Şekil 1.6. Çok duvarlı karbon nanotüp



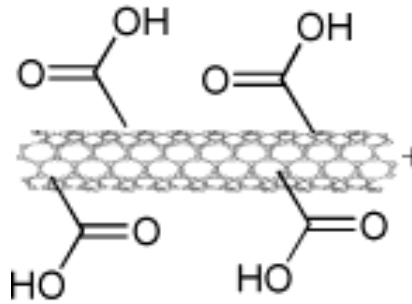
Şekil 1.7. Tek duvarlı karbon nanotüp

1.4.1. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Eser analizde önemli bir araştırma alanı da, yeni zenginleştirme yöntemlerinin ve katı faz ekstraksiyonunda kullanılmak üzere yeni sorbentlerin geliştirilmesidir. Karbon nanotüplerin bu geniş kullanım alanlarına sahip olması, araştırmacıları nanotüplerin özellikle geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı katı faz ekstraksiyonunda yeni nesil sorbentler olarak kullanmaya yöneltmiştir [69-72]

Yapılan pek çok çalışmada karbon nanotüplere kimyasal ve ısısal işlemlerin uygulanması sonucu metal iyonlarını adsorplama kapasitelerinin arttığı belirtilmektedir. Çünkü karbon içerikli malzemelerin adsorpsiyon performansları büyük oranda yüzey fonksiyonel grupların yapısına ve miktarına bağlıdır. Aktif karbonun uygun reaktifler ile oksidasyonu sonucunda hidroksit ve karbonil yüzey guruplarında artış olduğu bilinmektedir. Benzer şekilde karbon nanotüplerin nitrik asit ile etkileştirilmesi sonucu yapıdan amorf karbon ve karbon partikülleri uzaklaştırılmakta ve buna ek olarak karbon yüzeyinde büyük oranda oksijenli fonksiyonel grupların oluşması ve hidrofilik özellik kazanması sağlanmaktadır. Bu durum ise karbon materyallerinin iyon değişim özelliklerini arttırmaktadır. Çok duvarlı karbon nanotüplerin yüzeyinde karboksilik asit

gruplarının oluşturulması amacıyla sülfürik asit ve nitrik asit karışımının kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Bu çalışmalarda da araştırmacılar karbon nanotüpün duvarları boyunca karboksilik asit gruplarının oluştuğunu göstermişlerdir. Ancak derişik nitrik asit ile uzun süreli etkileşiminde yüzeydeki asidik grupların bozunduğu da belirtilmektedir [73]. Şekil 1.8’ de HNO_3 ile yükseltgenmiş karbon nanotüp yüzey yapısı görülmektedir.



Şekil 1.8. HNO_3 ile yükseltgenmiş karbon nanotüp yüzey yapısı [73]

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

Çalışılan metal iyonlarına ait çözeltilerin pH’ ı karbon nanotüpün sıfır yük noktası pH değerinden büyük ise yüzeydeki negatif yükler sayesinde elektrostatik etkileşim sağlanır ve katyonik türler adsorplanır. pH’ ın düşmesi yüzey yükünü nötralize edeceğinden katyonik türlerin adsorpsiyonunun düşük oranlarda olması beklenir. Bu durumda bazik koşullarda elde edilen adsorpsiyon oranının asidik koşullarda elde edilen adsorpsiyon oranından daha büyük olduğu literatürde belirtilmektedir. Ancak pek çok metal iyonu genelde pH 8 den daha düşük pH değerlerinde katyonik halde bulunurlar, daha büyük pH değerlerinde ise hidroksitleri halinde çökerler. Bu durumda karbon nanotüplere

metal iyonlarının bazik koşullardaki adsorpsiyonu ancak adsorpsiyon ve çökmenin birlikte gerçekleştiği bir durum olarak açıklanabilmektedir.

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 üretilememiştir. Yine de karbon nanotüpler hidrojen depolama için umut verici malzemelerdir.

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.

Bilim adamları karbon nanotüpten işlemci yapmak için uğraşmaktadırlar. Transistor, ekran, süper iletkenler, mıknatıs da uygulamaların içindedir. Dış yüzeyinin fonksiyonlaştırılması sonucu, nanotüplerin tıbbi uygulamalarda kullanılması düşünülmektedir. Nanotüplerle ilaç taşınması yapılmak istenmektedir. En büyük sorun ise nanotüplerin insan sağlığı için uygun olup olmadığının bilinmemesidir [74].

1.4.2. Karbon Nanotüplerin Kullanıldığı Bazı Ayırma ve Zenginleştirme Çalışmaları

Soylak ve arkadaşları (2011), Bazı çevresel ve gıda örneklerinde bulunan eser düzeydeki metallerin zenginleştirilmesi için çok duvarlı karbon nanotüp içeren bir katı faz ekstraksiyonu çalışması yayınlamışlardır [75].

Karatepe ve arkadaşları (2011), Çift duvarlı karbon nanotüp disk üzerinde bazı metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonları ile ilgili bir çalışma yayınlamışlardır [76].

Liang ve arkadaşları (2005), çeşitli su örneklerinde Cu (II)' nin zenginleştirilmesi amaçlı katı faz ekstraktörü olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlar, zenginleştirme faktörü olarak 150' ye ulaşmışlardır [77].

Tarley ve arkadaşları (2006), basit bir akışa enjeksiyonlu mikrokolon zenginleştirme sisteminde çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlar ve Cd (II)' yi ng/L seviyesinde tayin edebilmişlerdir, sistemin zenginleştirme faktörünü 51 olarak tespit etmişlerdir [78].

El-Sheikh ve arkadaşları (2007), farklı boyutlardaki çok duvarlı karbon nanotüplerin doğal sularda bulunan farklı elementlerin zenginleştirme verimleri üzerine etkilerini incelemişler, bazik ortamda gerçekleştirilen çalışmalarda 20 zenginleştirme faktörüne ulaşmışlardır [79].

Liang ve Han (2006), AAS ile kombine bir akışa enjeksiyonlu on line zenginleştirme mikrokolon sisteminde sorbent olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlar Cd (II) ve Cu (II)' yi çeşitli örneklerde tespit ederek zenginleştirme faktörünü 24-25 olarak tespit etmişlerdir [80].

Tuzen ve arkadaşları (2008), *Pseudomonas aeruginosa* immobilize edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpleri ağır metal iyonları için biyosorbent olarak kullanmışlar, bazik ortamda 50 zenginleştirme faktörüne ulaşmışlardır [81].

Tuzen ve arkadaşları (2008), Adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüp ve ligant olarak APDC (amonyum pirolidin ditiyokarbamat) kullanarak katı faz ekstraksiyon sisteminde optimize edilen sistemi doğal sulara ve mikrodalga ile çözünürleştirme işlemi sonrasında çeşitli gıda ve çevre örneklerine uygulamışlardır [82].

Tuzen ve Soylak (2007), adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüp ve ligant olarak APDC (amonyum pirolidin ditiyokarbamat) kullanarak katı faz ekstraksiyon sisteminde krom türleme çalışması yapmışlar asidik ortamda 100 zenginleştirme faktörüne ulaşmışlardır [83].

Afzali ve Mostafavi (2008), modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp kullanarak Co (II) zenginleştirme çalışmalarını kolonda gerçekleştirmişler ve zenginleştirme faktörünü 300 olarak bulmuşlardır [84].

Ercan (2008), yaptığı çalışmada ekstraktör olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullandığı katı faz ekstraksiyon kolonunda ligant kullanmaksızın Cu (II) zenginleştirme işlemi gerçekleştirmiş, zenginleştirme faktörünü 60 olarak bulmuştur [19].

Yalçinkaya ve arkadaşları (2008), içme sularındaki kurşunu, nano alümina kaplı tek duvarlı karbon nanotüp içeren kolonda zenginleştirdikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, içme sularında ve maden suyu örneklerinde kurşun tayinine yönelik olarak uygulanmıştır [85].

Özcan (2010), Fe (III), Cu (II), Mn (II) ve Pb (II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için çok duvarlı karbon nanotüpleri bir mini kolona doldurmuş ve katı faz olarak kullanmıştır. pH 8 ve pH 10 aralığında Fe (III), Cu (II), Mn (II) ve Pb(II) iyonları kantitatif olarak mini kolonda çok duvarlı karbon nanotüplere adsorplanmış ve ardından 1,0 M HNO₃-aseton karışımı ile desorbe edilmiştir [74].

Ünsal (2009), anot çamuru ve maden örneklerinde eser düzeydeki altının tayini için çift duvarlı karbon nanotüp içeren katı faz ekstraksiyon sisteminde bir zenginleştirme yöntemi geliştirmiş ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin gerçekleştirmiştir [20].

1.4.3. α -Benzoin Oksim İle Yapılan Bazı Ayırma-Zenginleştirme Çalışmaları

Shafie ve arkadaşları (2007), Cu(II) iyonlarını α -Benzoin Oksim kullanarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile spektrometrik belirlenmesi çalışmasını yapmışlardır [86].

Soylak ve Tüzen (2006), α -Benzoin Oksim ligandını kullanarak çevresel örneklerde bulunan eser metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir reçine olan Diaion SP-850' yi kullanmışlardır [87].

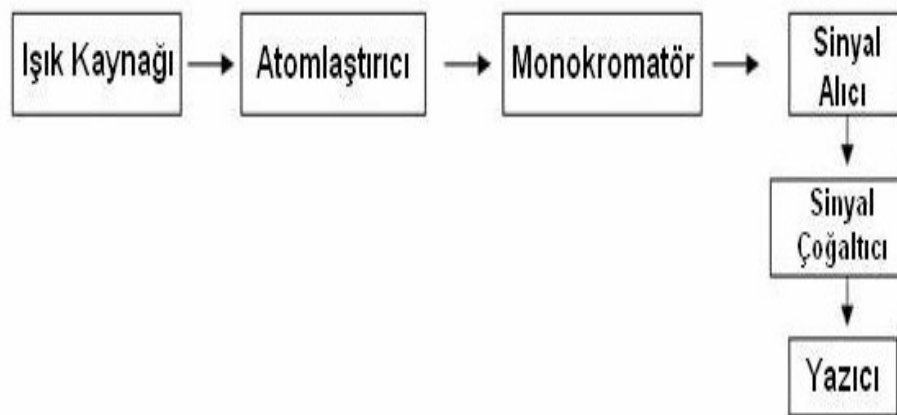
Ghaedi ve arkadaşları (2006), α -Benzoin Oksim kullanarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile Cr(III) iyonunun spektrometrik belirlenmesi ve krom iyonlarının türleme çalışmalarını yapmışlardır [88].

2. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. 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. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcılı AAS kullanımı popülerdir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan analitik uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir [59, 89, 90]. Şekil 2.1.' de atomik absorpsiyon spektrometresi şematik olarak gösterilmektedir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı, absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcıdan oluşur.



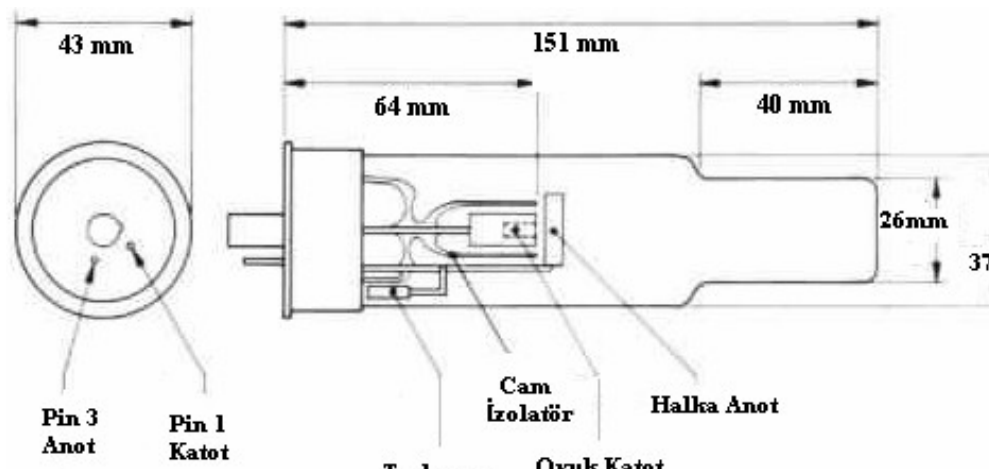
Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterimi

2.1.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde incelenen element çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle emisyon hattı dar olan ışık kaynakları kullanılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları aşağıda anlatılmaktadır.

2.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindirdir. (Sekil 2.2) Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise nikel, tungsten gibi metallerden yapılmıştır.



Sekil 2.2. Oyuk katot lambası [57]

Elektrotlar arasına 100-400 volt' luk bir gerilim uygulandığında 1-50 mA' lik bir akım oluşturulur. İnert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar yüksek hızla katoda çarpar ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar.

2.1.1.2. 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 zayıflamasıdır [92].

2.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. 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.

2.1.1.4. Buhar Boşalım Lambaları

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

2.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvartz bir tüp içine doldurulmuştur. Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu ve kısa dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir.

2.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

2.1.2.1. 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. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir [89].

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 bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölmesine 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 [92, 93]. 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 türleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Dogal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	N2O	2800

2.1.2.2. 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 indirgemeyeyle 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 bir çok üstünlük sunarlar. Bunlar;

1. Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır.
2. Aleve 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 [92, 94].

2.1.3. Monokromatör

Başlıca görevi incelenen elementin emisyon hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. AAS’ de monokromatör olarak prizma veya şebeke kullanılır.

2.1.4. Alıcı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde başlıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Foto çoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ard arda daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan oluşan bir vakum fotoseldir.

2.2. AAS'NİN ANALİTİK PERFORMANSI İLE İLGİLİ TERİMLER

2.2.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net % 1'lik absorpsiyonuna veya 0.0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır [70].

2.2.2. Doğruluk

Ölçülen bir değerin gerçek bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır.

2.2.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır.

2.2.4. Gözlenebilme Sınırı (DL)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve $x = k_{\text{ör}} x + 3s_{\text{kör}}$ ile bulunan derisimdir. $K_{\text{ör}} x$, kör çözeltilerin ortalama sinyali ve $s_{\text{kör}}$ de standart sapmasıdır, bulunan x absorbans biriminde olup, kalibrasyon dogrusundan karsılık gelen derisim bulunur. Bu gözlenebilme sınırıdır [73].

2.2.5. Tayin Sınırı (LOQ)

Normal olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derisim DL değerinin bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır. Bu değere tayin sınırı denir.

2.3. AAS İLE ELEMENTLERİN KANTİTATİF TAYİNİ

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman

elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değeri okunabilir. AAS' de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiğı ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

2.3.1. Kalibrasyon Grafiğı Yöntemi

AAS' de kantitatif analiz Lambert – Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değeri derişimlerine karşı grafiğı geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı okunarak grafik yardımıyla analiz elementinin derişimini bulunur.

2.3.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örnekteki matriks tam olarak bilinmiyorsa matriksin etkisini standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani örnekteki absorbans derişim ilişkisi standart çözeltilerinkinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar çözücü ile seyreltilir. ikinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbanslar grafiğı geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiğı noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyen derişimini verir.

2.4. AAS' DE GİRİŞİMLER

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 [92, 94].

2.4.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlasan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Bir çok 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 çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
3. Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

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

2.4.2. 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 ulasan 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.

2.4.3. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırıcılarda 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.

2.4.4. Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biride, 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.

2.4.5. Spektral Girişimler

Spektral girişim tayin elementinin hattının başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. 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 [93]

3. BÖLÜM

DENEYSEL BULGULAR

Bu çalışmada, Kayseri marketlerinde konserve edilerek satılan gıda örneklerinde, metal kaplar içerisinde satılan meyve sularında, bazı gıda örneklerinde ve Malatya ili içme suyunda bulunan eser düzeyde kadmiyum(II), kurşun(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) iyonlarının α -Benzoin oksim kompleksleri halinde tayinini ve katı faz ekstraksiyonunu esas alan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Cd, Pb, Ni, Cu ve Zn derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçüldü.

Karbon nanotüp dolgulu kolonda α -Benzoin oksim şelatları halinde tutunan kadmiyum(II), kurşun(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) iyonları asetonlu ortamda 2.0 M, 10 mL HNO₃ ile elüe edildikten sonra elüsyon çözeltisindeki aseton uzaklaştırıldı ve geriye kalan çözelti 1M HNO₃ çözeltisi ile 10 mL' ye tamamlandı. Çözelti ortamındaki kadmiyum, kurşun, nikel, bakır ve çinko iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.1. GEREÇ

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Alev olarak hava / asetilen alevi kullanıldı. Aletsel değişkenler Tablo 3.1' de verilmiştir.

Analitik terazi: Kullanılacak kimyasalların tartımları 0.1 g duyarlılıktaki OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazide yapılmıştır.

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

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

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

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

Tablo 3.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler

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
Ni	232.0	0.7	30	4	2
Cu	324.8	0.7	15	4	2
Zn	213.9	0.7	15	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 saf su ile yıkanmıştır. Ardından kolondan geçirilecek olan model çözeltinin pH' ına göre ilgili pH tamponu kolondan geçirilmiştir.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Hazırlanışları

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

Stok ve Ara Stok Çözelti: Kadmiyum, kurşun, nikel, bakır ve çinko tayini için kullanılacak çözeltiler 1000 mg/L stok çözeltilerden 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 saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

2 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 13.8 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

3 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃' ten 20.7 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

1 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 g/mL olan %37'lik derişik HCl' den 8.3 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

2 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 g/mL olan %37'lik derişik HCl' den 16.6 mL alınıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

3 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 g/mL olan % 37'lik derişik HCl' den 24.9 mL alınıp 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 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 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 saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

Asetonda 1 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃'ten 6.9 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL' ye tamamlandı.

Asetonda 2 M HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1.40 g/mL olan %65'lik derişik HNO₃' ten 13.8 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0.79 ve % 99) ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 2.0 tamponu: pH' ı 2 olan tampon çözelti hazırlamak için (d= 1.71g/mL) % 85'lik o-H₃PO₄' den 245 µL; NaH₂PO₄.2H₂O'dan 3.118 g alınarak karıştırılmış ve 100 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 3.0 tamponu: pH' ı 3 olan tampon çözelti hazırlamak için %85'lik o-H₃PO₄ 'den 135 µL; 3.118 g NaH₂PO₄.2H₂O'dan alınarak karıştırılmış saf su ile 100 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 4.0 tamponu: pH' ı 4 olan tampon çözelti hazırlamak için 15.4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 57.6 mL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 5.0 tamponu: pH' ı 5 olan tampon çözelti hazırlamak için 15.4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 8 mL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 6.0 tamponu: pH' ı 6,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 21.09 g NaH₂PO₄.2H₂O ve 7.61g Na₂HPO₄.7H₂O suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 6.5 fosfat tamponu: pH' ı 6.5 olan tampon çözelti hazırlamak için uygun miktarlarda NaH₂PO₄.2H₂O ve Na₂HPO₄.7H₂O tartılarak alındı suda çözüldü ve pH metre yardımı ile pH'ı ayarlanıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 7.0 fosfat tamponu: pH' ı 7 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.244 g NaH₂PO₄.2H₂O ve 1.067 g Na₂HPO₄.7H₂O suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 8.0 tamponu: pH' ı 8 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.07 g NH₄Cl suda çözüldü, üzerine 78 µL 14.7 M NH₃ eklendi ve saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

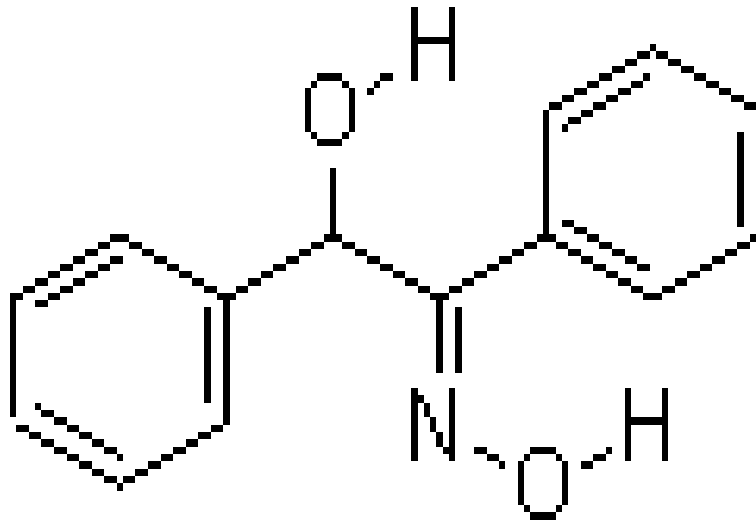
AAS' de Kullanılan Standartlar: Çalışmada analitin artan miktarına göre hazırlanan 6 adet standart kullanılmıştır. Analit ve yabancı iyonlar için kullanılan çoğu elementin nitrat tuzlarının 1000 mg/L olacak şekilde % 1' lik HNO₃ ortamında hazırlandı.

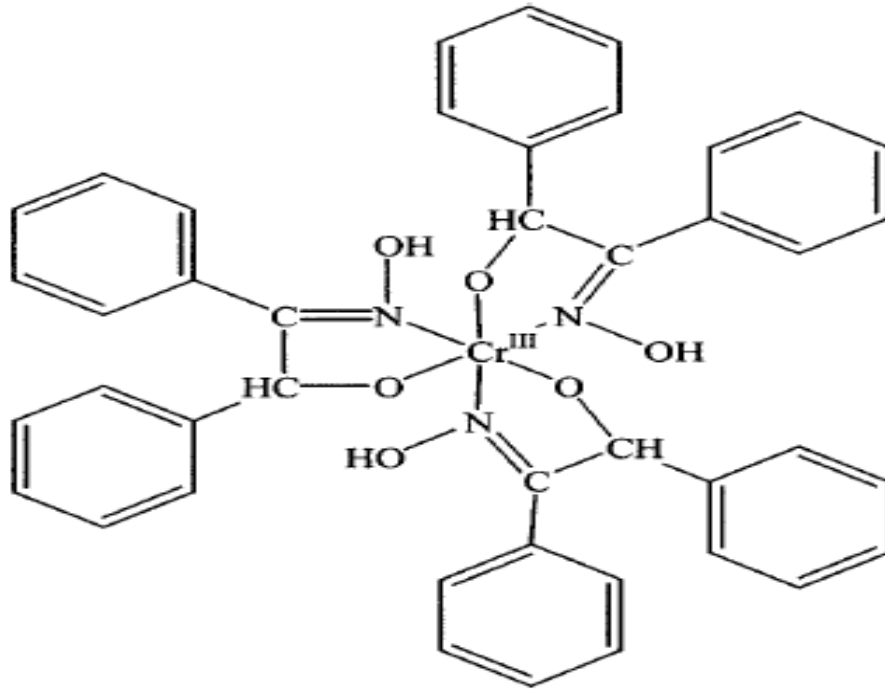
Tablo 3.2. AAS’ de kullanılan standartlar

	Ni, Cu	Cd, Zn	Pb
1.standart($\mu\text{g/mL}$)	0.5	0.1	1
2 standart($\mu\text{g/mL}$)	1	0.25	2
3.standart($\mu\text{g/mL}$)	2	0.5	4
4.standart($\mu\text{g/mL}$)	3	1	6
5.standart($\mu\text{g/mL}$)	4	2	8
6.standart($\mu\text{g/mL}$)	5	3	10

α -Benzoin Oksim: Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında, kompleksleştirici ajan olarak α -Benzoin oksim (% 0,1 w/v) etil alkol içerisinde hazır hale getirilerek kullanılmıştır.

α -Benzoin oksim ligandının kimyasal formülü Şekil 3.1’ de, Krom ile oluşturduğu kompleks ise Şekil 3.2’ de gösterilmiştir [95].

Şekil 3.1. α -Benzoin oksim kimyasal formülü [76]



Şekil 3.2. α -Benzoin oksim krom(III) kompleksi [95]

3.2. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE ESER ANALİT İYONLARININ AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Zenginleştirme çalışmaları öncelikle model çözeltilerle gerçekleştirildi. Bu amaçla, 15 μg Cd(II), 60 μg Pb(II), 30 μg Ni(II), 30 μg Cu(II) ve 15 μg Zn(II), içeren 25 mL' lik model çözeltiler pH 6.5' a tamponlandı. Model çözeltilere, şelatlaştırmacı reaktif olarak etanolde hazırlanmış % 0.1' lik α -Benzoin oksim çözeltisinden 2000 μL eklendi. 0.2 g çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon önce saf su ile yıkandı daha sonra kolonu şartlandırmak için 5 mL tampon çözelti geçirildi. Bu işlem her kolonda alıkonma öncesi tekrarlandı. Kompleks oluşumu için 2-3 dakika beklendikten sonra model çözeltiler kolondan belirli akış hızında geçirildi. 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 asetonda 2 M HNO_3 elüsyon çözeltisi olarak kolondan geçirildi. Aseton, ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa kadar uçurulduktan sonra son hacim 1M HNO_3 ile 10 mL' ye tamamlandı.

Analitlerin absorbans sinyalleri alevli AAS ile okundu. Kör çözeltiler için de aynı işlem uygulandı.

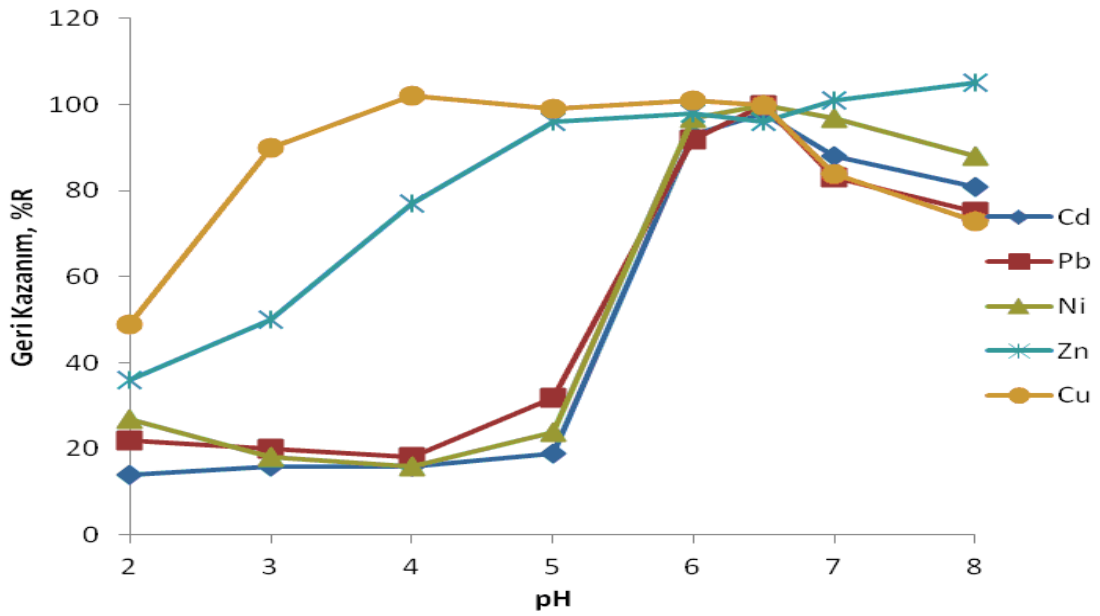
Katı faz ekstraksiyonu metodunu kullanmak sureti ile hedef çözelti ortamından iyon ayrımı yaparak özütleme verimini hesaplamak önem teşkil etmektedir. Bu amaçla α -Benzoin oksim ile farklı pH aralıklarında Cd, Pb, Ni, Cu ve Zn iyonlarının çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde en iyi verim ile adsorplandığı şartlar tespit edilmiştir. Katı faz ekstraksiyonu metodu üzerinde bir çok 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 asetonda 2M HNO₃ ile elüe edilip 10 mL' lik hacme alınan çözeltilerdeki analit iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) 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.

3.2.1. Geri Kazanma pH' ın Etkisi

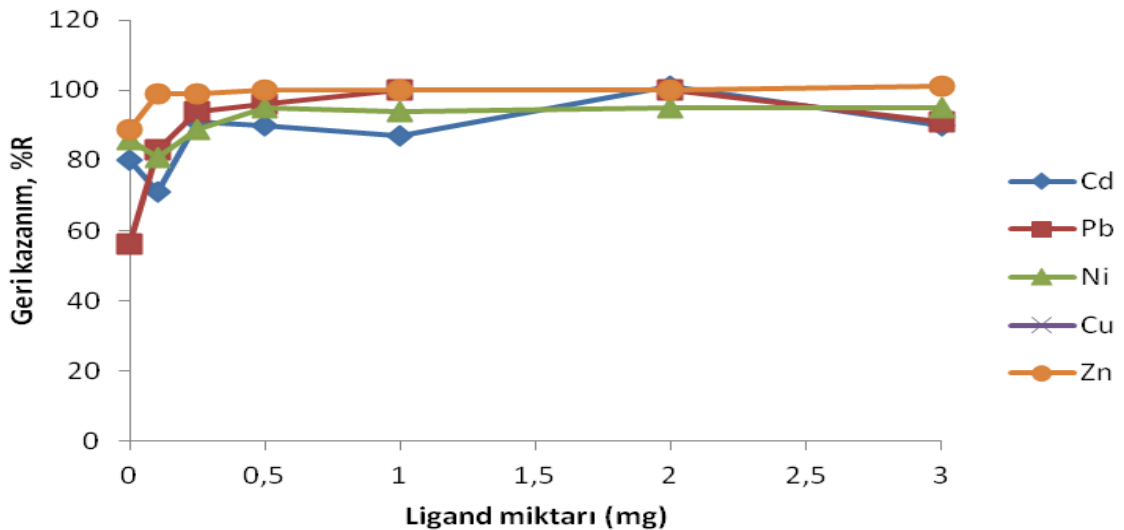
Eser metal iyonlarının kolondaki çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutunması ortamın pH değerine de bağlı olduğundan, maksimum adsorpsiyon için geçerli olan optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla tampon çözelti yardımı ile farklı pH değerlerinde model çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra zenginleştirme işlemi başamaklarına tabi tutulan örneklerin absorbansları alevli AAS ile tayin edilmiştir. Geri kazanma değerleri üç paralel çalışma sonucunun ortalaması olarak hesaplandı ve optimum pH 6.5 olarak seçilmiştir. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 3.3 gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Elementlerin geri kazanım değerlerine pH'nın etkisi (N=3)

3.2.2. Geri Kazanıma Ligant Miktarının Etkisi

Bu çalışmada metal iyonlarını kompleks hale getirmek için α -Benzoin oksim ligand olarak kullanılmıştır. Metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı açısından kullanılan ligant miktarı da oldukça önemlidir. Optimum ligand miktarını belirlemek için farklı miktarlarda α -Benzoin oksim çözeltisi (% 0,1, w/v) model çözeltilere ilave edilmiştir. En iyi sonuç 2 mg (2000 μ L) ligand ilavesinde elde edilmiştir. Ligand miktarı taraması sonuçları Şekil 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.4. Elementlerin geri kazanım değerlerine ligant miktarının etkisi (N=3)

3.2.3. Geri Kazanıma Elüent Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi

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

Elüsyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla elüent olarak 1 M, 2 M, 3 M HNO₃, 1 M, 2 M, 3 M HCl, 1 M, 2 M, 3 M CH₃COOH ve 1 M, 2 M asetonda HNO₃ çözeltileri kullanıldı ve geri kazanma değerlerine olan etkileri araştırıldı. Geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 3.3' de verildi.

Tablo 3.3' de verilen sonuçlar incelendiğinde en uygun elüsyon çözeltisi olarak asetonda 2.0 mol/L HNO₃ çözeltisi kullanılabileceği görülmektedir. Bu elüsyon çözeltisinin 10 mL hacminde olması durumunda kantitatif değerler elde edilmiştir.

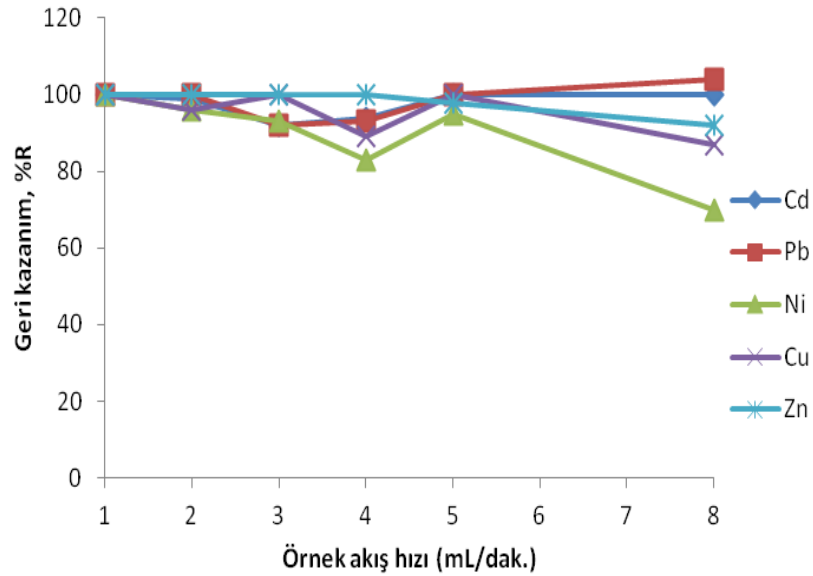
Tablo 3.3. Analit iyonlarının geri kazanılmasına elüent türü, derişimi ve hacminin etkisi (N=3).

Elüent Türü	Elüent Hacmi (mL)	Geri Kazanım (% R)				
		Cd	Pb	Ni	Cu	Zn
1.0 M HNO ₃	10	60 ± 1	100 ± 0	92 ± 3	81 ± 0	75 ± 1
2.0 M HNO ₃	10	86 ± 4	85 ± 0	94 ± 4	77 ± 0	88 ± 0
3.0 M HNO ₃	10	66 ± 0	97 ± 5	100 ± 0	75 ± 0	94 ± 5
1.0 M HCl	10	66 ± 5	97 ± 5	90 ± 4	75 ± 4	79 ± 0
2.0 M HCl	10	40 ± 2	96 ± 0	71 ± 0	70 ± 2	91 ± 0
3.0 M HCl	10	79 ± 0	100 ± 0	79 ± 4	81 ± 0	87 ± 0
1.0 M CH ₃ COOH	10	45 ± 1	<10	12 ± 2	<10	96 ± 0
2.0 M CH ₃ COOH	10	72 ± 0	<10	60 ± 4	<10	100 ± 0
3.0 M CH ₃ COOH	10	85 ± 3	19 ± 0	81 ± 0	<10	63 ± 5
Asetonda 1.0 M HNO ₃	10	90 ± 4	98 ± 4	86 ± 2	85 ± 5	100 ± 0
Asetonda 2.0 M HNO ₃	5	91 ± 4	92 ± 3	83 ± 3	70 ± 2	100 ± 6
Asetonda 2.0 M HNO ₃	10	98 ± 2	98 ± 0	96 ± 2	100 ± 2	101 ± 3

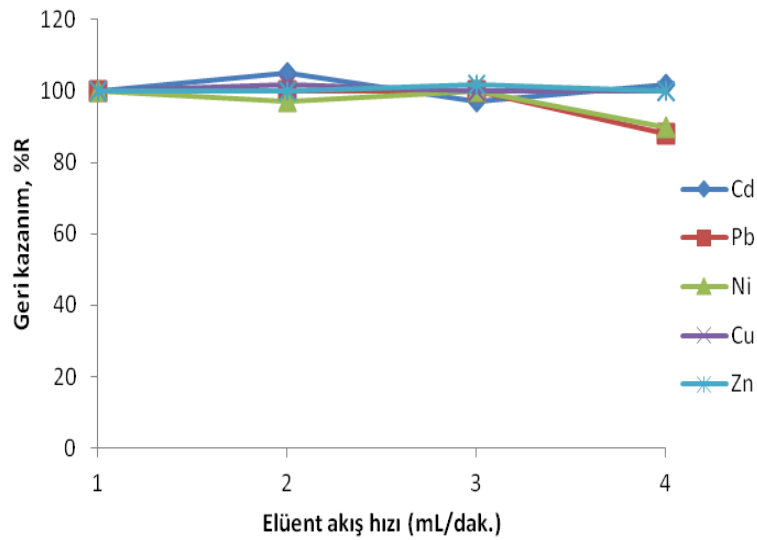
3.2.4. Örnek ve Elüent Akış Hızlarının Etkisi

Eser metallerin karbon nanotüp dolgulu kolonda adsorpsiyonu ve desorpsiyonunda model çözelti ve elüent akış hızları en önemli parametrelerden ikisidir. Çeşitli akış hızlarının yöntemimize etkisini incelenmesi sırasında yüksek akış hızları için su trompu kullanılmıştır. Optimum model çözelti akış hızının 5 mL/dk, optimum elüent akış

hızının ise 3 mL/dk olduğu görülmüştür. Örnek çözeltisi akış hızının geri kazanıma etkisi Şekil 3.5’ de, elüent çözeltisi akış hızının geri kazanıma etkisi ise şekil 3.6’ de verilmiştir.



Şekil 3.5. Örnek akış hızının geri kazanıma etkisi (N=3)

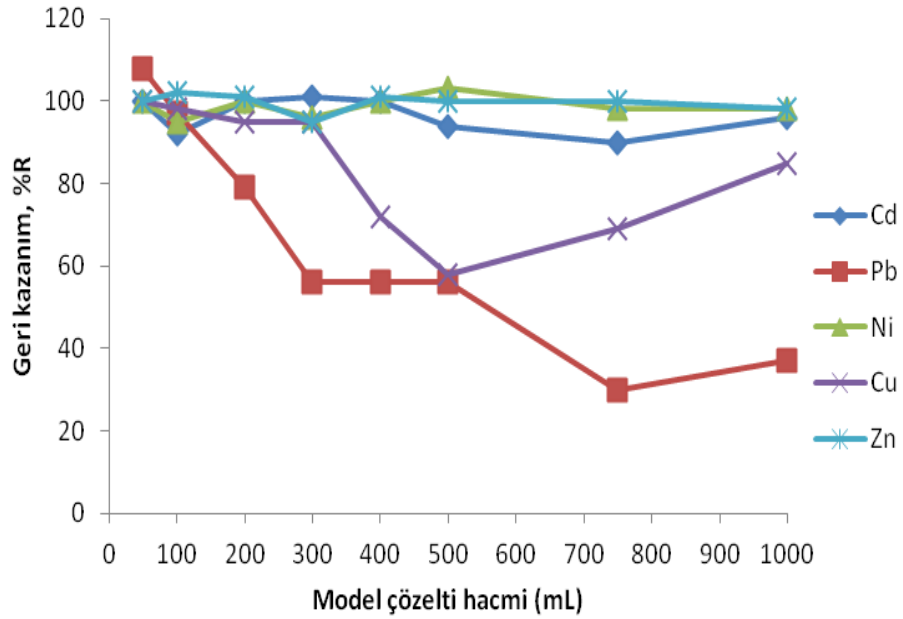


Şekil 3.6. Elüent akış hızının geri kazanıma etkisi (N=3)

3.2.5. 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. Örnek hacminin eser düzeydeki metal iyonları adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 50 - 1000 mL arasında

hazırlanan model çözeltilere optimum şartta yöntemimiz uygulandı ve alevli AAS ile absorbans değerleri okundu. Bu değerler yardımıyla % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.7’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Geri kazanım değerlerine örnek hacmi etkisi (N=3)

Şekil 3.7 incelendiğinde Cd, Ni ve Zn iyonlarının 1000 mL’ ye kadar, Pb iyonlarının 100 mL’ ye kadar ve Cu iyonlarının 300 mL’ ye kadar kantitatif olduğu görülmektedir.

3.2.6. Matriks İyonlarının Etkisi

Alevli AAS ile tayinlerde ortamda bulunabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metali ve anyon iyonlarının geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilen analitlerin geri kazanım değerlerine etkileri araştırılmış sonuçlar Tablo 3.4’ de verilmiştir. İncelenen tüm matriks iyonları için belirtilen konsantrasyonlarda kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Tablo 3.4. Geri kazanıma matriks iyonlarının etkisi (N=3)

İyon	Eklendiği Madde	Tolere Edilebilir derişimler (mg/L)	Geri Kazanım (% R)				
			Cd	Pb	Ni	Cu	Zn
Na ⁺	NaNO ₃	15000	99 ± 0	100 ± 0	96 ± 0	98 ± 0	101 ± 2
K ⁺	KCl	15000	106 ± 0	102 ± 0	100 ± 0	102 ± 3	102 ± 3
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	500	101 ± 3	100 ± 0	95 ± 1	96 ± 0	96 ± 5
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	75	95 ± 4	100 ± 3	96 ± 0	99 ± 0	100 ± 2
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	20	101 ± 1	98 ± 1	102 ± 5	100 ± 0	98 ± 2
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	96 ± 3	100 ± 4	-	95 ± 2	99 ± 0
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 5	95 ± 0	-
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	5	-	100 ± 0	97 ± 0	100 ± 1	100 ± 1
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	10	100 ± 2	-	106 ± 4	99 ± 1	101 ± 2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	2.5	101 ± 1	100 ± 5	96 ± 2	-	97 ± 1
Cl ⁻	KCl	15000	106 ± 0	102 ± 0	100 ± 0	102 ± 3	102 ± 3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	5000	101 ± 3	98 ± 2	96 ± 5	96 ± 1	100 ± 1

3.2.7. Gözlenebilme Sınırı Çalışması

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

hesaplandı. Yöntemin gözlenebilme sınırının hesaplanmasında, 10 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alındı. İyonların gözlenebilme sınırları sırası ile;

Cd(III): 8.3 µg/L,

Pb(II): 27.4 µg/L

Ni(II): 29.9 µg/L

Cu(II): 11.4 µg/L

Zn(II): 12.1 µg/L olarak bulunmuştur.

3.2.8. Gerçek Örneklerden Analit İyonlarının Geri Kazanım Çalışmaları

Geliştirdiğimiz metodun doğruluğunu test etmek için gerçek örneklerle analit ilavesi yapıp, geri kazanabilirliğini test ettik. Gerçek örnek olarak Malatya ili içme suyu ve Kayseri marketlerinde satılan bulgur örnekleri kullanılmıştır. Su örneğinden 75 mL alınarak üzerine 5 ve 10µg Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ilave edildi. Yöntem her bir örnek için 5 paralel uygulandı ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS’ de ölçüldü. Sonuçlar Tablo 3.5 ’ de verilmektedir.

Bulgur örneği 1.0 g hassas bir biçimde tartılıp behere alındıktan sonra üzerine 10mL HNO₃ eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C’ de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra örnek üzerine tekrar 10 mL HNO₃ ve 5mL H₂O₂ ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C ’ de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra örnek bir miktar saf su ile alınıp, çözelti mavi band süzgeç kağıdında süzildükten sonra saf su ile 25 mL’ ye tamamlanıp uygulamaya hazır hale getirildi. Çözünürleştirme işlemi tamamlandıktan sonra örneklerle 5 ve 10 µg Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları eklendi ve yöntem her bir örnek için 5 paralel uygulandı. Son hacimde bulunan analit derişimleri AAS’ de ölçüldü. Sonuçlar Tablo 3.5’ de verilmektedir.

Tablo 3.5. Malatya ili içme suyu ve bulgur örneklerinde analit iyonlarının geri kazanılması çalışması (N=5)

Analit	Eklenen, µg	Bulgur		Malatya içme suyu	
		Bulunan, µg	Geri Kazanım	Bulunan, µg	Geri Kazanım

			%R		%R
Cd	0	GSA		GSA	
	5	5.0 ± 0.4	100	4.8 ± 0.1	96
	10	9.6 ± 0.1	96	9.6 ± 0.1	96
Pb	0	GSA		GSA	
	5	5.1 ± 0.0	102	5.1 ± 0.0	102
	10	10.2 ± 0.0	102	9.9 ± 0.0	99
Ni	0	GSA		GSA	
	5	5.2 ± 0.8	104	4.8 ± 0.1	96
	10	9.8 ± 1.4	98	10 ± 0.4	100
Cu	0	3.3 ± 0.4		GSA	
	5	8.3 ± 0.3	100	4.9 ± 0.4	98
	10	13.5 ± 0.3	102	9.9 ± 0.2	99
Zn	0	15.9 ± 2.3		GSA	
	5	21.5 ± 2.2	103	4.8 ± 0.2	95
	10	26.4 ± 0.4	102	9.5 ± 0.0	95

GSA: Gözlenebilme sınırının altında, $\times_{ort} \pm s$

3.2.9. 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 referans maddesi için ise, 1.0 g'lık miktar hassas bir biçimde tartıldı ve üzerine 10 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 saf su ile 25 mL' ye tamamlandı. Sonra geliştirilen zenginleştirme yöntemi

uygulandı. Tayinler gerekli seyreltmeler yapılarak gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 3.6' de verilmiştir.

Tablo 3.6. Standart referans madde analiz sonuçları (N=3)

Analit	TMDA-70 ($\mu\text{g/L}$)			Spinach Leaves 1570 A ($\mu\text{g/g}$)		
	Sertifika Değeri	Bulunan Değer	Geri kazanım, %R	Sertifika Değeri	Bulunan Değer	Geri kazanım, %R
Cd	145	147 ± 8	101	2.89	3.01 ± 0.13	104
Pb	444	465 ± 0	105			
Ni	327	314 ± 0	96	2.14	2.13 ± 0.07	100
Cu	398	386 ± 0	97	12.2	12.0 ± 0.5	98
Zn	477	495 ± 26	104	82	83 ± 5	101

3.2.10. Yöntemin Bazı Gerçek Örnekler Üzerine Uygulanması

Geliştirilen yöntemin bazı katı gıdaların metal içeriğinin belirlenmesinde Kayseri marketlerinde konserve halde satılan bezelye, mısır, fasulye, barbunya, balık örnekleri, normal olarak satılan bulgur, fasulye, barbunya örnekleri kullanılmıştır. Bu amaçla gıda örneklerden 1,0 g hassas bir biçimde tartılıp behere alındıktan sonra üzerine 10 ml HNO_3 eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C ' de kuruluğa kadar buharlaştırıldı.

Örnek üzerine tekrar 10 mL HNO_3 ve 5 mL H_2O_2 ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C ' de kuruluğa kadar yeniden buharlaştırıldı. Daha sonra saf su ile alınan örnekler mavi band süzgeç kağıdında süzülüp, 25 mL saf suya tamamlanıp uygulamaya hazır hale getirildi. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile analiz edildi.

Geliştirilen yöntemin bazı sıvı gıdaların metal içeriğinin belirlenmesinde ise teneke kutular içerisinde satılan vişne ve karışık meyve suları ve Malatya ili içme suyu örnekleri kullanılmıştır. Bu amaçla meyve suyu örneklerinden 50 mL hassas bir biçimde beher içerisine alındıktan sonra ısıtıcı tabla üzerinde örnekler buharlaştırıldı. Beher içerisinde kalan kısmın üzerine 10 mL HNO_3 eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C ' de kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Örnek üzerine tekrar 10 mL HNO_3 ve 5 mL

H₂O₂ ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C’ de kuruluğa kadar yeniden buharlaştırıldı. Daha sonra saf su ile alınan örnekler mavi band süzgeç kağıdından süzülüp, 25 mL saf suya tamamlanıp uygulamaya hazır hale getirildi. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile analiz edildi.

Sonuç olarak geliştirdiğimiz yöntem bazı gıda örneklerinde bulunan kadmiyum, kurşun, nikel, bakır ve çinko iyonlarının miktarının kantitatif olarak hesaplanmasında uygulanabilmektedir.

Tayinler gerekli seyreltmeler yapılarak gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 3.7’ de verilmiştir.

Tablo 3.7. Bazı gıda ve su örneklerinin analit içerikleri (N=5)

Katı Örnekler	Derişim (µg/g)				
	Cd	Pb	Ni	Cu	Zn
Konserve edilmiş bezelye	GSA	GSA	GSA	11.6 ± 0.0	21.9 ± 1.2
Konserve edilmiş mısır	GSA	GSA	GSA	4.2 ± 0.7	12.5 ± 0.5
Konserve edilmiş fasulye	GSA	GSA	GSA	8.7 ± 0.7	16.1 ± 0.3
Konserve edilmiş barbunya	GSA	GSA	GSA	9.4 ± 0.7	32.1 ± 1.2
Konserve edilmiş balık	GSA	GSA	GSA	1.8 ± 0.1	12.4 ± 0.7
Barbunya	GSA	GSA	GSA	9.6 ± 0.3	29.9 ± 0.0
Fasulye	GSA	GSA	GSA	9.9 ± 0.0	3.0 ± 0.0

Bulgur	GSA	GSA	GSA	3.3 ± 0.4	15.9 ± 2.3
Sıvı Örnekler	Derişim ($\mu\text{g/L}$)				
	Cd	Pb	Ni	Cu	Zn
Vişne suyu (Teneke kutu' da)	GSA	130 ± 1	GSA	70 ± 0	150 ± 0
Karışık meyve suyu (Teneke kutu' da)	GSA	GSA	GSA	100 ± 0	70 ± 0
İçme suyu	GSA	GSA	GSA	GSA	GSA

GSA: Gözlenebilme sınırının altında, $\bar{x}_{ort} \pm s$

4. BÖLÜM

TARTIŞMA – SONUÇ VE ÖNERİLER

TARTIŞMA – SONUÇ VE ÖNERİLER

Sunulan yüksek lisans tez çalışması, gerçek örneklerde bulunan eser metal iyonlarının tayini için bir katı faz ekstraksiyonu ve alevli AAS kombinasyonunu içermektedir.

Katı faz ekstraksiyon kolonuna yerleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp ve kompleksleştirici ajan olarak α -Benzoin oksim kullanılan çalışmada Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu (II) ve Zn(II) iyonlarının optimum geri kazanımı için pH, ligant miktarı, örnek hacmi, eluent tipi, örnek ve eluent akış hızları ve matriks etkisi gibi değişkenler 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. Malatya ili içme suyu ve Kayseri marketlerinde satılan bulgur örneklerine ekleme geri kazanma çalışmaları uygulanmıştır. Yöntemin optimizasyonu ile ilgili çalışmalar aşağıda tartışılmıştır.

Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında analitin kolonda tutunması ortamın pH' ına bağlı olduğundan, analit iyonlarının kolonda tutunması için pH' ının etkisi incelenmiştir. Optimum geri kazanma değeri pH 6,5'da elde edilmiştir ve bundan sonraki çalışmalarda pH değeri 6,5 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 3.3' de verilmiştir. Metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı açısından kullanılan ligant miktarı da oldukça önem arz etmektedir. Farklı miktarlarda α -Benzoin oksim çözeltisinden (% 0,1, w/v), çok duvarlı karbon nanotüp üzerine metal iyonlarının geri kazanma verimlerinin incelenmesi amacıyla model çözeltilere ekleme yapılmıştır.

Şekil 3.4' de görüldüğü gibi 2,0 mg ligand miktarında yüksek geri kazanım değeri elde edilmiştir. Bu değere bağlı olarak sonraki deneylerde ligant miktarı 2.0 mg olarak çalışılmıştır.

Örnek akış hızının geri kazanma değerlerine olan etkisini görebilmek amacıyla pH' ı 6,5' a ayarlanmış 25,0 mL hacmindeki model çözeltiler çeşitli akış hızlarında vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda tutunan Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu (II) ve Zn(II) iyonları 10,0 mL asetonlu ortamda 2,0 M HNO₃ ile elüe edildi. 10,0 mL hacime alınan analit derişimleri alevli AAS ile tayin edildi. Akış hızı 1,0 – 5,0 mL/dk arasında tüm analitler kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Optimum geri kazanma değeri ise akış hızı 5,0 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.5' de verilmiştir.

Kolonda tutunan Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu (II) ve Zn(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için elüent akış hızının da iyi ayarlanması gerekir. Bu amaçla pH' ı 6,5' a ayarlanmış olan 25,0 mL hacmindeki model çözeltiler 5,0 mL/dk akış hızı ile karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirildi. Kolonda tutunan analit iyonları 10,0 mL asetonlu ortamda 2,0 M HNO₃ ile akış hızı dakikada 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 ve 4,0 mL olacak şekilde elüe edildi. Optimum geri kazanma değeri ise akış hızı 3 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.6' da verilmiştir.

Çalışmada incelenen analit iyonlarının geri kazanma verimlerine elüent türü elüent hacmi ve derişiminin etkisi için en uygun elüent tipinin belirlenmesi adına farklı derişimlerde HCl, CH₃COOH, HNO₃, aseton ve HNO₃ çözeltileri elüent olarak denenmiş sonuçlar Tablo 4.3' de verilmiştir. Yüksek geri kazanım değerleri elde edilen aseton ve 10 mL 2M HNO₃ çalışmanın devamında elüent olarak kullanılmıştır.

Katı faz ekstraksiyon işleminde örnek hacminin geri kazanıma olan etkisini incelemek amacıyla Tablo Şekil 3.7' de görülen değer aralığında örnek hacimleri çalışılmıştır. 50 -1000 mL arasında değişen hacimlerde model çözelti ortamından analitin geri kazanma çalışması yapıldı. Şekil 3.7 incelendiğinde Cd, Ni ve Zn iyonlarının 1000 mL' ye kadar, Pb iyonlarının 100 mL' ye kadar ve Cu iyonlarının 300 mL' ye kadar kantitatif olduğu görülmektedir.

Yöntemin optimizasyonunun model çözelti ortamında yapılmıştır. Fakat matriks etkisi olarak isimlendirdiğimiz bazı katyon ve anyonların yöntemin bazı gerçek örneklerle uygulanması esnasında girişim yaptığı ve geri kazanım değerlerine etki ettiği bilinmektedir. Bu nedenle K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, Zn²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺

gibi katyon ve anyonların katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilen kadmiyum, kurşun, nikel, bakır ve çinko iyonlarının geri kazanma değerlerine etkileri araştırıldı. Geliştirilen yöntemde tolere edilebilir matriks iyonları derişimi Tablo 3.4' de verilmiştir.

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 10 paralel 100,0 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Son hacim 10,0 mL ye tamamlandı ve standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Kör değerlerin standart sapmasının üç katının elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğimine bölünmesini esas alan gözlenebilme sınırı değeri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Geliştirilen yöntemde sırası ile analitlerin gözlenebilme sınırı değerleri , Cd(III) : 8,3 µg/L, Pb(II) : 27,4 µg/L, Ni(II): 29,9 µg/L, Cu(II):11,4 µg/L, Zn(II): 12,1 µg/L olarak bulunmuştur.

Eser analizde geliştirilen bir yöntemin doğruluğunu test etmek amacı ile standart ekleme ve standart referans madde analizi çalışmaları yapılır. Standart ekleme çalışmaları için Malatya ili içme suyu ve Kayseri marketlerinde satılan bulgur örnekleri kullanılmıştır. Su örneğinden 75 mL alınarak ve bulgur örneğinden 1.0 g alınıp gerekli çözünürleştirme işlemi yapıp katı örneğimizi yöntemimizde kullanılabilir hale getirdikten sonra örnekler üzerine 5 ve 10µg Cd(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ilave edildi. Hesaplamalar sonucunda standart ekleme çalışmalarının Tablo 3. 5' de görüldüğü gibi kantitatif olduğu anlaşılmıştır. Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntem TMDA-70 ve Spinach 1570 A standart referans maddelerinin analizine uygulanmıştır. Bulunan sonuçların standart referans madde içerikleri ile karşılaştırdığı zaman uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.6' de verilmiştir.

Geliştirilen yöntemin bazı katı gıdaların metal içeriğinin belirlenmesinde Kayseri marketlerinde konserve halde satılan bezelye, mısır, fasulye, barbunya, balık örnekleri, normal olarak satılan bulgur, fasulye, barbunya örnekleri kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemin bazı sıvı gıdaların metal içeriğinin belirlenmesinde ise teneke kutular içerisinde satılan vişne ve karışık meyve suları ve Malatya ili içme suyu örnekleri kullanılmıştır. Sonuç olarak geliştirdiğimiz yöntem bazı gıda örneklerinde bulunan kadmiyum, kurşun, nikel, bakır ve çinko iyonlarının miktarının kantitatif olarak hesaplanmasında uygulanabilmektedir.

KAYNAKLAR

1. O' Connel, D.W., Birkinshaw, C., Dwyer, T. F., 2008. Heavy Metal Adsorbents Prepared From The Modification of Cellulose, A review, *Biores. Technol.*, 99:6709-24.
2. Comar, D., 1969. Modern Trends In Activation Analysis, NBS Spec. Pub., 312, 99.
3. Awadallah, R.M., Sherif, M.K., Amrallah, A.H. and Grass, F. 1986. Determination of Trace Elements of Some Egyptian Crops By Instrumental Neutron Activation, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometric and Flameless Atomic Absorption Spectrometric Analysis, *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, 98: 235-246.
4. Tontisirin, K., Clarke, R., 2001. Science As The Basis For Public Health Decisions In Nutrition and Food Safety In Asia, *Biomed. Environ. Sci.*, 14: 1-13.
5. Bonvehi, J.S., Coll, F.V., 1997. A Chemical Study of The mineral Fraction of Tarragona Hazelnuts (*Corylus avellana* L.), *Acta Alimentaria*, 26: 243-253.
6. Sarkozi, A., Then, A., Szentmihalyi, K., 2005. Mineral Element Content of Greater Celandine (*Chelidonium majus* L.), *Acta Alimentaria*, 34: 113-120.
7. Codex Alimentarius Commission Contaminants, 1984. Joint FAO/WHO Food Standards Program, Codex Alimentarius, V. Vol XVII.
8. Sarkozi, A., Then, A., Szentmihalyi, K., 2005. Mineral Element Content of Greater Celandine (*Chelidonium majus* L.), *Acta Alimentaria*, 34: 113-120.
9. Naqvi, I.I., Saeed, Q., Farrukh, M.A., 2004. Determination of Trace Metals (Co, Cu, Cd, Pb, Fe, Ni and Mn) In Selected Sweets of Different Shops of Karachi City By Atomic Absorption Spectroscopy, *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 7:1355-1359.
10. Ge, K.Y., Chang, S.Y., 2001. Dietary Intake of Some essential Micronutrients In China, *Biomed. Environ. Sci.*, 14: 318-324.

11. Tontisirin, K., Clarke, R., 2001. Science As The Basis For Public Health Decisions In Nutrition and Food Safety In Asia, *Biomed. Environ. Sci.*,14:1 13.
12. Azar, M., Ezzatzadeh, Z., Anbari, M.A., 2004, Mineral Content of Seeds Traditionally Consumed In Fars and Kerman Provinces. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 35:83-84.
13. Reeves, P.G., Vanderpool, R.A., 1997. Cadmium Burden of Men and Women Who Report Regular Consumption of Confectionery Sunflower Kernels Containing A Natural Abundance of Cadmium, *Environ. Health Perspectives*, 105, 1098-1104.
14. Chen, J.S., 2001. The Role of Science In Codex Standards, *Biomed. Environ. Sci.*, 14, 145-148.
15. Prichaerd, E., Mackay, G.M., Points, J., 1996. *Trace Analysis*, RSC Publishing, Cambridge, U.K.
16. Duran, C., 2000. Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Analizleri, Doktora Tezi, KTÜ Fen Bil. Ens., Trabzon.
17. Kars, A., 2007. Doğal Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, YLS Tezi, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bil. Ens., Kayseri.
18. Nişli, G., Ertaş, F.N., 2001. Eser Analizin Önemi ve Yöntem Seçimi, Eser Analiz Yaz Okulu Kitapçığı, Ege Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İzmir.
19. Ercan, Ö., 2008. Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu ile Tayini, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
20. Ünsal Y., 2009. Altının Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
21. Beliles, R.V., 1975. Metals, in *Toxicology. The Basic Science of Poisons*. L.J. Casarett & J. Dittel (Eds). Macmillan Publ. Co, Inc., New York.

22. Yiğit, V., Teke, İ., Yazar, O., Bozkurt, E., Ceritoğlu, A., Nas, C., Saygı, G., Gftrgin., Y. 1979. Bazı Gıda Maddelerinde Kimyasal Kontaminantlar (ağır metaller) Üzerinde Araştırmalar. TÜBİTAK, MBEAE, Beslenme ve Gıda Tekn. Ünitesi, Yayın No: 37.
23. Tuncer, S. 1985. 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, (DoktoraTezi).
24. Barak, N.A.E., Mason. C.F., 1990. Mercury, Cadmium and Lead In Eels and Roach: The Effects of Size, Season and Locality On Metal Concentrations In Fiesh and Liver. Science of The Total Environment, 92, 249-256.
25. Toğçuoğlu, S., Erentürk, N., Saygı, N., Kut. D., Esen, N., Başsarı, A. Seddigh, E., 1990. Trace Metal Levels of Fish From The Marmara and Black Sea. Toxic. Environ. Chem., 29,95-99.
26. Güneş, H.İ., 1984. İzmir Körfezi Deniz Suyunda ve Su ürünlerinde Ağır Metal Kontaminasyonun (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.
27. Concon, J.M., 1988. Marcel Dekker, Inc., New York. Food Toxicology. Part B: Contaminants and Additives.
28. Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven A, Timur S. Metallerin Çevresel Etkileri-I. İTÜ Metalurji Mühendisliği, 2004.
29. Dumiu G. Kirli Su El Kitabı. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 1975.
30. Blumenthal, S., Lewand, D., Sochanik, A., Krezoski, S., Petering D.H., 1994. Inhibition of Na-F-Glucose Contraspport In Kidney Corticel Cells By Cadmium and Copper: protection by zinc. Tox. And App. Pharm.129: 177–187.
31. Jenkins, K.S., Effect of Copper Leading of Prenuminant Calves or Intracellular Disirubition of Hepatic Copper Zinc, Iron and Molybdenum. J. Dairy Sci. 1989; 72: 2346–2350.

32. WHO. Ammonia, Environmental Health Criteria, No.54, Geneva 1996.
33. Spierenburg, T.J., Graff, G.J., Baars, A. J., Brus. D.H.J., Tielen, M.J.M., Arts , B.J., 1988. Cadmium. Zinc, Lead and Copper In Livers and Kidneys of Cattle in Ille Neighbourhood of Zinc Refineries. Environmental Monitoring and Assesment, 112, 107-114.
34. Hassan, H.M.A., Mustafa, H.T., Rihan, T.I., 1989. Lead and Chromium Concentrations of The Potable Water of The Eastern Province of Saudi Arabia. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 43,4, 529-533.
35. Cordle, F., Kolbye, A.C., 1982. Environmental Contaminants In Food. In Nutritional Toxicology. J.N. Hathcock (Ed.), Academic Press, New York.
36. Beliles, R.V., 1975. Metals. in Toxicology. The Basic Science of Poisons. L.J. Casarett & j. Ditol (Eds.), Macmillan Publ. Co, Inc., New York.
37. Abu-Hilal, A.H., Badran, M.M., 1990. Effect of Pollution Sources On Metal Concentration In Sediment Cores FromT Gulf of Aqaba (Red Sea). Marine Pollution Bulletin. 21,4,190-197.
38. El Nabawi, A., Heinzow, B., Kruse, H., 1987. As, Cd. Ctl, Pb, Hg and Zn in Fish From Alexandria Region, Egypt. Bull. Environ, Contam. Toxicol., 39, 889-897.
39. Marcovecchio, E., Moreno, V.J., Perez, A., 1988. Determination of Heavy Metal Concentrations In Biota of Bahia Blanca, Argentina. The Science of The Environment, 75, 181- 190.
40. Cirugeda Delgado, C., Şantöz Diaz, M.D., Cirugeda Delgado, M.E., 1988. Contents of The Toxic Metals Lead and Cadmium In Chicken Eggs From Different Spanish Regions. Alimemtaria, No:191,21,23-24.,
41. Schmidt, H., Klein, J., Dirschhert. C., Merk, H. W., 1988. Untersuchungen über den Cadmiumgehalt in Nicren von Schlachtkühen aus Oberbavern. Arehiv für Lebensmittelhygiene, 39.2,47-48.

42. Hışıl, Y., 1987. Gıda Maddelerinde Kimyasal Kkontaminantların saptanması. TOK Bakanlığı Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü, İzmir İl Kontrol Lab. Md. Genel Yayın No: 103.
43. Yiğit, V., Özbal, H., Ceritoğlu, A., Müftügil, N., Akşiray, F., 1982. İzmit Körfezindeki Ağır Metal Kirliliğinin Su ve Dip Çamuru Ortamındaki Dağılımı İle Bazı Canlılardaki Birikimi. TÜBİTAK. MBEAE. Yayın No: 62.
44. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 2001. Prenciples of Instrumental Analysis, (Çeviri Editörü: Kılıç, E., Köseoğlu,F., Yılmaz, H.) Bilim Yayıncılık, Ankara.
45. Mizuke, A., Preconcentration Techniques in Inorganic Trace Analysis, Fresenius Z. Anal. Chem. 1986;324; 672–677
46. Soylak, M., 1993. Kayseri ve Çevresindeki Sıfalı Suların Kimyasal incelenmesi ve Tungsten Tayini için Yeni Bir Yaklaşım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
47. Narin, İ., 1996. Çesitli Sonlu Ortamda Eser Düzeydeki Lityum, Stronsiyum ve Rubidyumu Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Emisyon Modunda Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri .
48. Divrikli, Ü., 1997. İdrarda İyodun Spektrofotometrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
49. Erdogan, N., 2005. Birlikte Çöktürme ile Eser Düzeydeki Bazı Metal iyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
50. Sungur Çay, R., 2006. Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
51. Gündüz, T., 2005. Kantitatif Analiz Ders Kitabı, Gazi Kitabevi, 8. Baskı, Ankara.
52. Gökçel, İ., 2001. Eser Analizde Örnek Alma ve Koruma, Eser Analiz Yaz Okulu Kitapçığı, Ege Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İzmir.

53. Ertaş, H., Ertaş N., 2001. Eser Analizde Örnek Hazırlama Teknikleri, Eser Analiz Yaz Okulu Kitapçığı, Ege Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İzmir.
54. <http://www.sampleprep.duq.edu/>
55. Atanassova, D., Stefanova, V., Russeva, E., 1998. Co-precipitative Pre-concentration With Sodium Diethyldithiocarbamate and ICP-AES Determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in Water, Talanta, 47: 1237–1243.
56. Mincezweski, J., Chwastowska, J., Dybesynski, R., 1982. Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Ltd. New York, Chichester.
57. Sahan, S., 2006. Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Selat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Adsorpsiyon Özekliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
58. Tokaloğlu, S., 1997. Sultan sazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
59. Armagan, F., 2000. Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
60. Divrikli, Ü., 2003. Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
61. Kılıç, E., Köseoğlu, F., 1991. Analitik Kimya, Ankara, Bilim Yayıncılık, 12–20, 660–665.
62. Karatepe, A., 2006. Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri .

63. Fritz, J.S., 1999. Analytical Solid Phase Extraction , Wiley–VCH , New York, 2–14.
64. Aydın, A., 2010. Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi , Erciyes Üniversitesi, Kayseri .
65. Aydın, F., 2008. Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri,
66. Topçuoğlu, A., 2002. Nanotüp mucizesi, Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi, Yeni Ufuklara Eki, 12-15.
67. Bundy, F.P., 1963. Direct Conversion of Graphite to Diamond In Static Pressure Apparatus, Journal of Chemical Physics, 38: 631-643.
68. Devries, R.C., 1987. Synthesis of Diamond Under Metastable Conditions, Annual Review of Materials Science, 17: 161-187.
69. Massimiliano, D.V., Stephane, E., James, R.H.J., 2004. Introduction to Nanoscale Science and Technology, New York.
70. Ventra, M.D., Evoy, S., Heflin, J.R., 2004. Introduction to Nanoscale Science and Technology, Springer Science + Business Media, Inc., 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA.
71. Popov, V.N., 2004. Carbon nanotubes: Properties and Application. [Materials Science and Engineering: R: Reports](#), 43 (3), 61-102.
72. Chen, P., Lin, J., Tan, K.L., 2000. Carbon Nanotubes: A Future Material of life. IUBM Life, 49 (2), 105–108.
73. Lin, Y., Rao, A.M., Sadanadan, B., Kenik, E.A., Sun, Y.P, 2002. Functionalizing Multiple-Walled Carbon Nanotubes With Aminopolymers. The Journal of Physical Chemistry B, 106 (6), 1294-1298.
74. Özcan, S.G., 2010. Karbon Nanotüpler Kullanılarak Metal İyonlarının Katı-Faz Ekstraksiyonu Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini. (Yüksek Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

75. Soylak, M., Yılmaz, E., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., 2011. Solid Phase Extraction on Multiwalled Carbon Nanotubes and Flame Atomic Absorption Spectrometry Combination For Determination of Some Metals Ions In Environmental and Food Samples. *Toxicological and Environmental Chemistry*. 93:5 873-885.
76. Karatepe, A., Soylak, M., Elci, L., 2011. Solid Phase Extraction of Some Metals Ions on a Double-walled Carbon Nanotube Disk and Determination By Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of AOAC International*. 94:5 1617-1624.
77. Liang, P., Ding, Q., Song, F., 2005. Application of Multiwalled Carbon Nanotubes As Solid Phase Extraction Sorbent For Preconcentration of Trace Copper In Water Samples. *J. Sep. Sci.*, 28, 2339-2343.
78. Tarley, C.R.T., Barbosa, A.F., Segatelli, M.G., Figueiredo, E.C., Luccas, P.O., 2006. Highly Improved Sensitivity of TS-FF-AAS For Cd (II) Determination at ng L^{-1} Levels Using A Simple Flow Injection Microcolumn Preconcentration System With Multi-wall Carbon Nanotubes. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 21, 1305-1313.
79. El-Sheikh, A.H., Sweileh, J.A., Al-Degs, Y.S., 2007. [Effect of Dimensions of Multi-walled Carbon Nanotubes On Its Enrichment Efficiency of Metal Ions From Environmental Waters](#). *Anal. Chim. Acta*, 604, 119-126.
80. Liang, H.D. ve Han, D.M., 2006. Multi-walled Carbon Nanotubes As Sorbent For Flow Injection On-line Microcolumn Preconcentration Coupled With Flame Atomic Absorption Spectrometry For Determination of Cadmium and Copper. *Analytical Letters*, 39, 2285-2295.
81. Tuzen, M., Saygi, K.O., Usta, C., Soylak, M., 2008. [Pseudomonas Aeruginosa Immobilized Multiwalled Carbon Nanotubes As Biosorbent For Heavy Metal Ions](#). *Bioresource Technology*, 99 (6), 1563-1570.
82. Tuzen, M., Saygi, K.O., Soylak, M., 2008. [Solid Phase Extraction of Heavy Metal Ions In Environmental Samples On Multiwalled Carbon Nanotubes](#). *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2), 632-639.

83. Tuzen, M. ve Soylak, M., 2007. [Multiwalled Carbon Nanotubes For Speciation of Chromium In Environmental Samples](#). Journal of Hazardous Materials, 147 (1-2), 219-225.
84. Afzali, D. ve Mostafavi, A., 2008. Potential of Modified Multiwalled Carbon Nanotubes With 1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol As A New Solid Sorbent For The Preconcentration of Trace Amounts of Cobalt(II) Ion. Analytical Sciences, 24 (9), 1135-1139.
85. Yalçınkaya, Ö., Kalfa, M. O., Türker, R.A., 2008. Nano Alumina Kaplı Tek Duvarlı Karbon Nanotüp İle Kurşunun Zenginleştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini, IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 25-27 Haziran, 2008, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
86. Shafiee, G., Ghaedi, M., Taghvamanesh, A., Mohamadizadeh, A., 2007. Sensitized Spectrophotometric Determination of Cu(II) Ion Using Alpha-benzoin Oxime In Surfactant Media. Asian Journal of Chemistry, 19:2 1065-1074.
87. Soylak, M., Tuzen, M., 2006. Diaion SP-850 Resin As A New Solid Phase Extractor For Preconcentration-separation of Trace Metal Ions In Environmental Samples. Journal of Hazardous Materials, 137:3 1496-1501.
88. Ghaedi, M., Asadpour, E., Vafaie, A., 2006. Sensitized Spectrophotometric Determination of Cr(III) Ion For Speciation of Chromium Ion In Surfactant Media Using Alpha-benzoin Oxime. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular, 63:1 182-188.
89. Oymak, T., 2003. Silikajel- Dimetilgloksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
90. Büyükpatır, E., 2000. Altın, Palladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 Dolgulu Kolanla Katı Faz Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
91. Armagan, F., Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin

Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.

92. Tokaloğlu, S., 1993. XAD-1180 Reçinesi ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
93. Elçi, L., Kartal, S., Ülgen, A., 1998. Enstrümantal Analiz Ders Notları, Kayseri.
94. Kılınç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., 2001. Enstrümantal Analiz ilkeleri, pp. 157-158, 215-217, Bilim Yayıncılık, Ankara.
95. Attia, A.S., El-Mashtouly, S. F., El-Shahat, & M. F., 2007. Synthesis and Characterization of Mononuclear Chromium (III) Complexes of α - Benzoin Oxime, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 32:3, 509-527.

ÖZGEÇMİŞ

Erkan YILMAZ

Doğum tarihi ve Yeri: 15/ 09/ 1986 Çankaya/ Ankara

Eğitim Bilgileri

Yüksek Lisans, ERCİYES ÜNİVERSİTESİ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya,

Lisans, KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ, Rize Fen-Edebiyat, Kimya, 2008

Yabancı Diller

İngilizce

Araştırma Alanları

Analitik kimya, Eser element, Eser organik türler, Karbon nanotüp

Projeler

TEZ PROJESİ, YÜKSEK LİSANS, FBY-11-3542, Araştırmacı, Karbon Nanotüp Üzerinde Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi

Kazanılan Ödüller ve Burslar

Türk Eğitim Vakfı Üstün Başarı Bursu, , 2008

Türk Eğitim vakfı Üstün Başarı Bursu, , 2007

Katıldığı Kongre/Sempozyum ve Bilimsel Toplantılar

First international symposium on organic food quality and health research, 2011

5.Analitik kimya kongresi, 2010

I.İncesu sempozyumu, 2010

I.Eser analiz çalıştayı, 2010

Yayınlar (SCI, SSCI, AHCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler)

Soylak, M., Yılmaz, E., 2010.Sorbent extraction of 4-(2-thiazolylazo) resorcinol (TAR) metal chelates on Diaion SP-850 adsorption resin in order to preconcentration/separation. Journal of Hazardous Materials. 182: 704-709.

Soylak, M., Yılmaz, E., 2011. Ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction of lead as pyrrolidinedithiocarbamate chelate prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. *Desalination*. 275: 297-301.

Soylak, M., Ünsal, Y.E., Tüzen, M., Yılmaz, E., 2011. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. *Food and Chemica Toxicology*. 49: 1796- 1799.

Soylak, M., Cihan, Z., Yılmaz, E., 2011, Evaluation of trace element contents of some herbal plants and spices retailed in Kayseri, Turkey. *Environmental Monitoring and Assesment*.

Soylak, M., Yılmaz, E., Ghaedi, M., Montazerozohori, M., 2011. Solid phase extraction on multiwalled carbon nanotubes and flame atomic absorption spectrometry combination for determination of some metal ions in environmental and food samples. *Toxicological and Environmental Chemistry*. 93: 873-885.