

T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANA BİLİM DALI

1-(2-PİRİDİL AZO)-2-NAFTOL(PAN) İLE DOYURULMUŞ  
MANYETİK KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE Pb(II) VE  
Cu(II) İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE  
ALEVLİ AAS İLE TAYİNLERİ

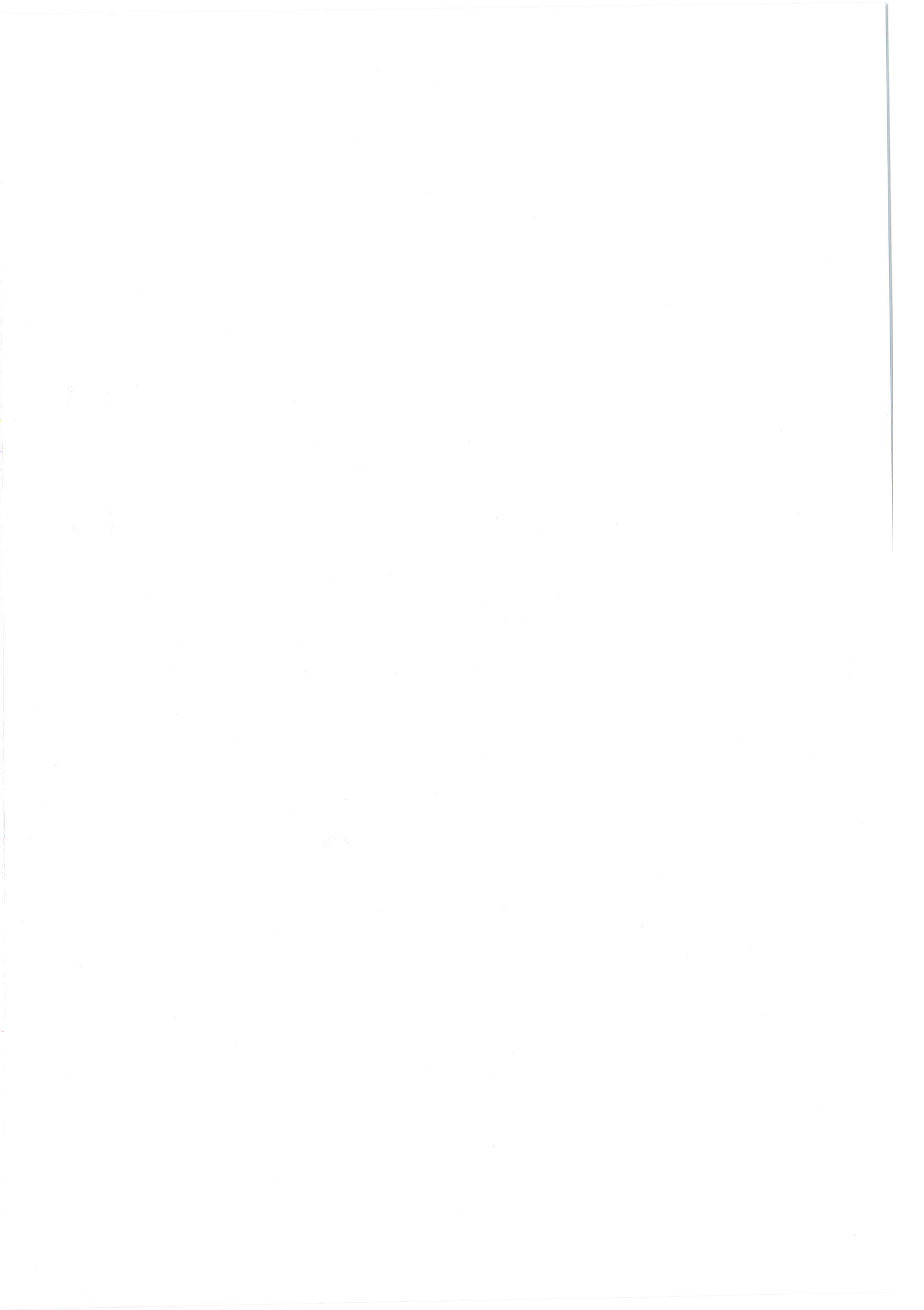
Tezi Hazırlayan  
Dilek KAMAŞ

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE

Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

Aralık 2015  
NEVŞEHİR



T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANA BİLİM DALI

1-(2-PİRİDİLAZO)-2-NAFTOL(PAN) İLE DOYURULMUŞ  
MANYETİK KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE Pb(II) VE  
Cu(II) İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE  
ALEVLİ AAS İLE TAYİNLERİ

Tezi Hazırlayan  
Dilek KAMAŞ

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE

Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

Aralık 2015  
NEVŞEHİR

Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE ve Prof. Dr. Mustafa SOYLAK danışmanlığında Dilek KAMAŞ tarafından hazırlanan “1-(2-Piridilazo)-2-Naftol (PAN) ile Doyurulmuş Manyetik Karbon Nanotüp Üzerinde Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Zenginleştirilmesi ve Alevli AAS ile Tayinleri” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

28/11/2015

## JÜRİ

İmza

Başkan : Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Danışman : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Danışman : Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE

Üye : Doç. Dr. Dilek NARTOP

Üye : Doç. Dr. Zeliha LEBLEBİCİ

## ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 30.12.2015 tarih ve 54-09 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Şahlan ÖZTÜRK  
Enstitü Müdürü



## TEZ BİLDİRİM SAYFASI

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

  
Dilek KAMAŞ

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım süresince bilimsel katkılarıyla beni aydınlatarak her türlü yardımda bulunan ve beni yönlendiren danışman hocalarım sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' a ve Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE' ye teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarıml sırasında yardımcılarından dolayı Arş. Gör. Erkan YILMAZ' a teşekkür ederim. Çalışmalarıml sırasında destekleriyle her zaman yanımda olan doktora öğrencisi Zeliha ERBAŞ' a, yüksek lisans öğrencileri Aslıhan TEMELTAŐ, Demet ACAR ve Haldun Hilmi GÖRÜCÜ' ye sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarıml süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

**1-(2-PİRİDİLAZO)-2-NAFTOL(PAN) İLE DOYURULMUŞ MANYETİK  
KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE Pb(II) VE Cu(II) İYONLARININ  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ AAS İLE TAYİNLERİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**DİLEK KAMAŞ**

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Aralık 2015**

**ÖZET**

Manyetik nanopartiküllerin sunduğu avantajlardan dolayı bu çalışmada, eser düzeyde bulunan Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının 1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN) ile doyurulmuş manyetik karbon nanotüp üzerinde adsorpsiyonu için pH, adsorban miktarı, elüent cinsi, matriks etkisi ve örnek hacmi gibi parametreler optimize edilmiştir. Analit iyonlarının geri kazanımı için pH 5,5 de, 75 mg adsorban miktarında maksimum adsorpsiyonun elde edildiği görülmüştür. Adsorban üzerinde tutunan analitlerin desorpsiyonu için %10' luk aseton içerisinde hazırlanan 3M HNO<sub>3</sub> elüent olarak kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** *1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN), katı faz ekstraksiyonu, manyetik karbonnanotüp, kurşun, bakır.*

**Sayfa Adedi:** 62

**Tez Danışmanları:** Doç. Dr. Ashhan KARATEPE

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

**PRECONCENTRATION OF Pb(II) AND Cu(II) IONS ON MAGNETIC  
CARBON NANOTUBES IMPREGNATED WITH 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-  
NAPHTHOL(PAN) AND DETERMINATION WITH FLAME AAS  
(M. Sc. Thesis)**

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

**ABSTRACT**

In this study, due to advantages of magnetic nanoparticles, magnetic carbon nanotubes impregnated with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) was used as an adsorbent for Pb(II) and Cu(II) at trace levels and effects of parameters such as pH, amount of adsorbent, type of eluent, effects of matrix and sample volume were investigated. 75 mg of adsorbent found to be optimum for the recovery of the analyte ions at pH 5,5, 3M HNO<sub>3</sub> in 10 % acetone was used for the desorption of the analytes.

**Keywords:** *1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol(PAN), solid phase extraction, magnetic carbon nanotubes, lead, copper.*

**Page Number:** 62

**Thesis Supervisors:** Assoc. Prof. Dr. Ashhan KARATEPE  
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK



## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY .....	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI.....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	x
KISALTMA VE SİMGELER.....	xi

### BÖLÜM 1

GİRİŞ .....	1
-------------	---

### BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Eser Elementlerin Analizi ve Zenginleştirme Yöntemleri .....	3
2.1.1. Eser elementler ve önemi .....	3
2.1.2. Eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi .....	3
2.2. Zenginleştirme Metodları .....	5
2.2.1. Uçurma .....	5
2.2.2. İyon değiştirme .....	6
2.2.3. Elektrolitik biriktirme.....	6
2.2.4. Birlikte çöktürme .....	6
2.2.5. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu.....	6
2.2.6. Katı faz ekstraksiyonu .....	7
2.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar .....	9
2.3.1. Kirlenme .....	9
2.3.2. Tekniğin basitliği ve hızı .....	10

2.5.3.	Eser element kaybı .....	10
2.5.4.	Örnek miktarı .....	10
2.6.	Analitin Performansını Etkileyen Terimler .....	10
2.6.1.	Gözlenebilme ve tayin sınırı .....	10
2.6.2.	Geri kazanma .....	11
2.6.3.	Duyarlık .....	11
2.6.4.	Kesinlik .....	11
2.6.5.	Tekrarlanabilirlik .....	11
2.7.	Analit Elementler ve Önemleri .....	11
2.7.1.	Kurşun .....	11
2.7.2.	Bakır .....	12

### 3. BÖLÜM

KARBON NANOTÜPLER .....	14
3. Karbon Nanotüpler .....	14
3.1. Karbon Nanotüplerin Çeşitleri .....	15
3.2. Karbon Nanotüplerin Özellikleri .....	17
3.2.1. Kimyasal ve fiziksel özellikleri .....	17
3.2.2. Mekanik özellikleri .....	17
3.2.3. Elektriksel özellikler .....	17
3.2.4. Kinetik özellikler .....	18
3.3. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları .....	18
3.4. Karbon Nanotüplerin Katı Faz Ekstraksiyon Çalışmalarında Kullanımı .....	19

### BÖLÜM 4

DENEYSEL BULGULAR .....	23
4.1. Gereç .....	23
4.1.1. Cihazlar .....	23
4.1.2. Kimyasallar ve hazırlanışları .....	24
4.1.3. PAN ile doyurulmuş manyetik karbon nanotüp hazırlanışı .....	27

4.2. Analitlerin Katı Faz Ekstraksiyonu Kullanılarak Ayrılması ve Zenginleştirilmesi .....	28
4.2.1. pH' in etkisi .....	28
4.2.2. Adsorban miktarının etkisi .....	29
4.2.3. Elüent etkisi .....	30
4.2.4. Örnek hacmi etkisi .....	32
4.2.5. Vorteks süresi etkisi .....	32
4.2.6. Matriks iyonlarının etkisi.....	33
4.3. Yöntemin Analitik Performansı.....	34
4.4. Gerçek Örneklerden Analit İyonlarını Geri Kazanma Çalışmaları.....	34
4.5. Standart Referans Madde Analizi .....	36
4.6. Yöntemin Gerçek Örneklere Uygulanması .....	36

## BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ .....	38
KAYNAKÇA .....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	47

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Karbon nanotüplerin kimya alanındaki uygulamaları .....	19
Tablo 4.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler.....	23
Tablo 4.2. AAS için hazırlanan standart çözeltiler .....	27
Tablo 4.3. Analit iyonlarının geri kazanılmasına elüent etkisi .....	31
Tablo 4.4. Geri kazanma değerleri üzerine matriks bileşenlerinin etkisi .....	33
Tablo 4.5. Yönteme ait analitik performans değerleri.....	34
Tablo 4.6. Makarna gıda örneği ve Çanakkale ili içme suyu örneği için ekleme-geri kazanma çalışması. ....	35
Tablo 4.7. Standart referans madde tayin sonuçları .....	36
Tablo 4.8. Bazı gıda örneklerinin analit derişimleri.....	37

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Katı faz ekstraksiyonunun genel işlem basamakları.....	9
Şekil 3.1.	Tek duvarlı karbon nanotüp çeşitleri .....	16
Şekil 3.2.	Çok duvarlı karbon nanotüp.....	16
Şekil 3.3.	HNO <sub>3</sub> ile yükseltgenmiş karbon nanotüp yüzey yapısı.....	20
Şekil 4.1.	1-(2-Piridilazo)-2-naftol' un kimyasal formülü .....	24
Şekil 4.2.	Analit iyonları için geri kazanma değerlerine pH'ın etkisi.....	29
Şekil 4.3.	Analit iyonlarının geri kazanma değerleri üzerine adsorban miktarının etkisi .....	30
Şekil 4.4.	Analit iyonlarının geri kazanma üzerine elüent hacminin etkisi. ....	31
Şekil 4.5.	Analit iyonlarının geri kazanma üzerine örnek hacminin etkisi.....	32
Şekil 4.6.	Analit iyonlarının geri kazanma değerleri üzerine vorteks karıştırma süresinin etkisi .....	33

## KISALTMA VE SİMGELER

<b>AAS</b>	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>GS</b>	: Gözlenebilme sınırı
<b>GSA</b>	: Gözlenebilme sınırının altında
<b>TS</b>	: Tayin sınırı
<b>ZF</b>	: Zenginleştirme faktörü
<b>TSA</b>	: Tayin sınırının altında
<b>N</b>	: Tekrar sayısı
<b>ppb</b>	: Milyarda bir
<b>ppm</b>	: Milyonda bir
<b>SRM</b>	: Standart referans madde
<b>TDKNT</b>	: Tek duvarlı karbon nanotüp
<b>ÇDKNT</b>	: Çok duvarlı karbon nanotüp
<b>FAAS</b>	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
<b>LOQ</b>	: Tayin sınırı
<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü
<b>PZC</b>	: Sıfır yük noktası
<b>PAN</b>	: 1-(2-Piridilazo)-2-naftol

# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

Ağır metal terimi yoğunluğu  $5\text{g/cm}^3$  ten daha fazla olan metaller için kullanılır. Bunlar kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere altmıştan fazla metali içerir. Ağır metal kirliliği kimyasal kirlilik olarak kabul edildiği gibi kolaylıkla besin zincirine girerek artan yoğunluklarda canlı vücudunda birikerek kimyasal kirliliğe neden olur bu nedenle de kimyasal kirlilik grubunda birinci sırada yer alır [1].

İnsan vücudu ve metabolizmasındaki eser element tayinleri önem kazanmıştır. Bu yüzden eser element tayinleri yapılmakta ve bunun üzerinde yoğun olarak çalışılmaktadır [2].

Gıdalarda bulunan eser düzeydeki ağır metaller zararlarından dolayı analiz gerektirmektedir. Bulunan ağır metaller katılarda %  $10^{-2}$  altında konsantrasyonda, diğer çözeltilerde mg/L ya da  $\mu\text{g/L}$  düzeyindeki konsantrasyonlar için eser element tanımı kullanılmaktadır [3].

Genellikle %  $10^{-2} - 10^{-6}$  aralığındaki derişimler eser, % $10^{-6}$ 'dan daha küçük derişimler ultra eser olarak adlandırılır [4]. Eser elementler, ana bileşenler yanında çok küçük derişimlerde bulunurlar ve aletli analiz yöntemi ile tayin edilirler. Eser metaller tayin edilmeden önce matriks ortamının bozucu etkisinden ayrılması için yapılan işleme "ayırma yöntemleri", konsantrasyonunun artırılması için yapılan işleme de "zenginleştirme" denir.

Ana bileşenlere göre çok düşük konsantrasyonda bulunan eser elementlerin analizi için aletli analiz yöntemiyle kullanılır. Tayin öncesinde bozucu bileşenlerin ortamdaki uzaklaştırılması gereklidir. Bu amaçla yapılan işlemlere "ayırma yöntemi" denir. Derişimin artırılması için yapılan işlemlerin bütününe "zenginleştirme" denir. Bozucu etki yapan türlerin ortamdaki ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla katı faz ekstraksiyonu, sıvı sıvı ekstraksiyonu, elektrokimyasal biriktirme, birlikte çöktürme, membran filtrasyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, özütleme, aktif karbon üzerinde toplama, iyon değiştirici veya adsorban reçinelerle gerçekleştirilen

kromotografik gibi yöntemler eser elementin tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır [1,2].

Karbon nanotüplerin adsorban madde olarak kullanımı geniş yüzey alanına sahip olması, safsızlık içermemeleri birçok kez kullanılabilmesi sebebi ile son zamanlarda dikkatleri üzerinde toplamaktadır [1,3].

Adsorpsiyon ile zenginleştirme çalışmalarında kullanılan katı faz ekstraksiyon tekniğinin, organik çözücünün daha az kullanılması, hızlı oluşu, büyük hacimli çözeltilerle çalışma olanağı vermesi, kullanılan katı fazın örnek başına çok küçük ölçülerde ve birçok kez kullanılabilmesi gibi avantajları vardır. Katı faz üzerinde uygun bir forma dönüştürülen analitlerin adsorpsiyonu ve sonrasında uygun elüent ile katı faz üzerinden desorpsiyonu iki farklı şekilde uygulanabilir. Bu uygulamalar çalkalama ve kolon tekniğidir. Çalkalama (batch) tekniğinde, katı faz maddesi analitin bulunduğu çözelti içine konduktan sonra bir süre birlikte çalkalanır. Çalkalama işlemi için ultrasonik ya da mekanik çalkalayıcı kullanılır. Analitler katı faz üzerinde adsorbe olduktan sonra çözeltideki katı faz, süzülerek veya dekantasyonla ayrılır. Katı fazın üzerinde tutunmuş olan elementlerin desorpsiyonu için uygun bir çözücü kullanılır [2].

Bu tez çalışmasında, eser düzeylerde bulunan Pb(II) ve Cu(II)'m PAN ile doyurulmuş magnetik çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde zenginleştirilmesi çalkalama tekniği ile sağlanmıştır. Optimizasyon çalışmalarında; pH, adsorban miktarı, elüent türü ve hacmi, örnek hacmi, matriks ve vorteks süresi incelenmiştir. Tayinler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.



## BÖLÜM 2

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1. Eser Elementlerin Analizi ve Zenginleştirme Yöntemleri

##### 2.1.1. Eser elementler ve önemi

Ağır metallerin katılarda %  $10^{-2}$  altında, diğer çözeltilerde mg/L ya da µg/L düzeyinde bulunan derişimleri için eser element tanımı kullanılmaktadır. Teknolojinin gelişmesi ile meydana gelen doğal yaşamı etkileyen çevre sorunları yüksek saflıktaki maddelere duyulan ihtiyacı hat safhaya taşımaktadır. Bu durum da ağır metallerin analizini önemli kılmıştır [2].

Eser elementlerin canlı organizmalarda bulunabilecek toplam miktarı 10 g kadardır. Hava, deniz ve toprak kirliliğine sebep olan ağır metaller ile ilgili çalışmalar günümüzde de devam etmektedir [4].

Canlıların ağır metallere belirli oranlarda ihtiyacı vardır. Metalleri canlı vücuduna alınması gereken miktarın altında alındığında bazı sağlık sorunlarına neden olur. Bu değerin üstünde vücuda alındığında ise toksik etki yapabilir.

Örneğin; civa, kurşun, arsenik gibi elementlerin çok düşük miktarları bile toksik etki gösterirken demir, mangan, kobalt, bakır, çinko, krom gibi metaller yaşamsal öneme sahiptir ve vücutta belli düzeylerde bulunması gereken temel elementlerdendir [5].

##### 2.1.2. Eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi

Örneğin; temel bileşenlerinin bulunduğu matriks ortamından eser elementlerin analizi yapılmaktadır. Metaller, mineraller, bileşikler, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerin bulunduğu ortamdır. Matriks, eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Bozucu etki yapan matriks ortamında istenilen duyarlık, kesinlik ve doğrulukta sonuç alınamaz ve bazı durumlarda tayin dahi edilemez. Bu sebeple eser elementlerin, konsantrasyonları tayin yöntemine göre belirli bir seviyenin üzerinde olmalıdır, olmaması halinde alınan sinyal, cihazın zemin sinyalinin altında kalır [1]. Bu nedenle

eser elementlerin öncelikle matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesine ihtiyaç duyulur [3,6].

Eser elementlerin analizinde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl metotlar olduğu düşünülürse, örneklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin standartlara benzetilmesi istenir. Eser element analizlerinde önemli sorunlardan birisi de standart hazırlanmasıdır [3]. Böyle durumlarda analiti hem uygun ortam içine almak, hem de küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanmaktadır [7].

Seçilen yöntemle göre karşılaşılan sorunları sıralarsak; doğrudan tayininin yapılamayacak kadar derişiminin küçük olması, ana bileşen ve yan bileşenlerin yanında eser elementlerin küçük miktarlarda olması, fazla miktardaki herhangi bir numuneden tayini yapılacak eser elementin ayrılması, ortamın bozucu etkilerinin önlenmesi ve derişim miktarının artırılması ve çok küçük hacimlerde toplanmasıdır [8,9].

Yukarıda verilen problemleri çözmek için etkili bir ayırma ve zenginleştirme çalışmasının yapılması şarttır.

Zenginleştirme yöntemi eser analiz tayininde kolaylık sağlar. Sıralaması ise şu şekildedir; çok büyük miktarlarda çalışılabildiği için homojen olmayan örneklerdeki hatalar önenebilir. Derişim artırılarak tayin kapasitesi artırılır. Bozucu etki yapan matriks ortamından uzaklaştırılarak standart ile örnek ortamı birbirine benzetilir ve böylelikle zemin girişimleri azalır bu durum seçimliliği artırır [10,11].

Ayırma, bir maddenin temas içerisinde olduğu fazlar arasında farklı oranda dağılmasıdır [1]. Eser element analizinde genel olarak ayırma yöntemlerinin 3 ayrı uygulaması söz konusudur.

**Makro – Mikro Ayırma:** Eser bileşen çözeltide kalırken, ana bileşenin numuneden uzaklaştırılması sağlanır.

**Mikro – Makro Ayırma:** Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır.

**Mikro – Mikro Ayırma:** Eser bileşenler ortamdaki diğer eser bileşenlerden uzaklaştırılır [11,12] .

Mikro - makro uygulaması eser element tayininde daha fazla tercih edilmektedir. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisiyle tayinleri için eser elementlerin gruplandırılması genellikle kullanılmaktadır. Mikro - mikro uygulaması eserlerin birbiri üzerinde girişimi söz konusu ise bu problemi ortadan kaldırmayı sağlayacak metottur [13].

Analit iyonlarının, matriks ortamından ayrılması için zenginleştirilme yapılır. Eser elementler deriştirilerek uygun ortama alındığı taktirde girişimler giderilir. Bozucu etki gösteren ve matriks ortamından ayrılan eser elementler seçilen zenginleştirme yöntemi ile aşağıdaki bilgiler kullanılarak daha iyi verim alınması sağlanmaktadır.

1. Ayırma işleminin ardından uygulanan tayin yöntemi,
2. Miktarı istenen element sayısı,
3. Eser element geri kazanma ve ayırma faktörü,
4. Örneğin büyüklüğü (hacim ve miktar bakımından),
5. Tayin edilecek numune sayısı,
6. Eser elementin çeşitleri,
7. Ayırmanın gerçekleşmesi için gerekli süre,
8. Laboratuvar imkanları ve ücret yükü.

## **2.2. Zenginleştirme Metodları**

### **2.2.1. Uçurma**

Yöntem kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen ve kolay uçucu bazı elementler için uygulanabilir. Bu metotta eser element ile matriks ortamındaki elementlerin yanında uçuculuk farkının büyük olması gerekir [1]. İlke olarak hangisi daha uçucu ise

o uçurur [4]. AAS, AES ve AFS' de kullanılan hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için) ve uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindedir [13].

### **2.2.2. İyon değiştirme**

Bu yöntemde çözelti içerisindeki iyonların etkileştikleri, katı maddenin yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla yer değiştirmesine denir [14].

İyon değiştirme işleminde, model çözelti reçineden geçirilirken analit iyonları reçinede tutunmalı, matriks ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Bu yöntemde eser elementin dağılma katsayısının büyük olması istenir. İyon değiştirici tercihinde; değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seğimliliği ve uygun eluent bulunması göz önünde bulundurulmalıdır [15].

### **2.2.3. Elektrolitik biriktirme**

Bu metotta örnek içerisindeki eser düzeyde bulunan metallerin elektrotlar üzerinde toplanması, matriks ortamından uzaklaştırılmasıyla zenginleştirilmesi sağlanır. Çalışma elektrotları üzerinde toplanan, metaller potansiyel kontrollü elektroliz yöntemleriyle ve sıyırma yöntemleri ile çözülerek ayrılır [1]. Yönteme etki eden parametreler; elektrolit türü, örnek bileşimi, elektrot türü ve elektroliz hücresidir [14].

### **2.2.4. Birlikte çöktürme**

Bu yöntem, eser miktardaki elementlerin sulu fazda farklı çözünürlüklere sahip olması esasına dayanır. Çöktürme iki şekilde gerçekteşir; ya eser elementin çöktürülmesi ya da matriksin çöktürülmesi şeklinde uygulanır. Hapsetme, karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyon ile gerçekteşir. Birlikte çöktürme olayı ile çökeleğin çok saf halde elde edilmesi istenmeyen bir durumdur fakat zenginleştirme yöntemi olarak kullanılır [13].

### **2.2.5. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu**

Metot iki şekilde uygulanır; ya ana bileşenler ortamdan uzaklaştırılır eser elementler sulu fazda bırakılır ya da sulu fazdaki eser elementlerin şelatları veya değişik iyon kompleksleri şeklinde organik faza geçirilmesi sağlanır. Özütleme sistemlerinde

seçimlilik; pH, çözelti ortamındaki yan reaksiyonlar, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır [15]. Ligand olarak; amonyumpirolidinditiyokarbamat, 8-hidroksikinolin ve ditizon gibi maddeler kullanılır [14].

#### 2.2.6. Katı faz ekstraksiyonu

Bu yöntem sulu faz içinde bulunan analitlerin katı faz üzerinde tutunmasını esas alır.

Karışık matriks ortamı içeren plazma, su, toprak gibi çevresel ve gıda numunelerinde analiz yapılır. Eser elementlerin bu karışık matriks ortamından ayrılması ve deriştirilmesi çok önemlidir [2].

Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül veya iyon şeklinde adsorblanan tanecikler yüzeye van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimi,  $\pi$ -bağları etkileşimi ve hidrojen bağı oluşumu mekanizmalarıyla tutunur. Kimyasal adsorpsiyonda ise, taneciklerle yüzey arasında genellikle kovalent bağ olmak üzere bir kimyasal bağ oluşumu gerçekleşmektedir [16].

Katı faz özütleme, sıvı-sıvı özütleme ile kıyaslandığında daha az çözücü kullanılması, daha kısa sürede gerçekleşmesi gibi bazı üstünlüklere sahiptir. Katı faz özütlemeye fazlardan biri katı diğeri sıvıdır ve fazlar arasında etkileşme olur. Katı faz üzerinde tutunan analit iyonlarının saflaştırılması ve deriştirilmesi sağlanır. Çözelti ortamındaki analitler kolon, kartuş veya diskten geçirilerek katı faz üzerinde tutunması sağlanır. Katı faz üzerinde tutunan analitler uygun bir çözücü ile elüe edilir [14]. Katı faz özütleme yöntemi sadece sıvı örneklerle sınırlı değildir, gaz örnekler de kolondan geçirilerek tutunma sağlanır [13]. Katı faz özütleme yöntemi bazı avantajlara sahiptir. Bunlar;

- Hızlıdır. Örnek kolondan hızla geçer ve katı faz üzerinde tutunan analitler uygun bir eluent ile kolondan hızlı bir şekilde alınır.
- Elüent olarak çok küçük miktarlarda organik çözeltilerin kullanılması genellikle yeterli olur.

- Yüksek zenginleştirme faktörü sağlar.

- Akışa enjeksiyon yöntemlerinde katı faz özütleme tekniği kolaylıkla uygulanabilmektedir. Katı faz ekstraksiyon metodu dört basamakta özetlenebilir;

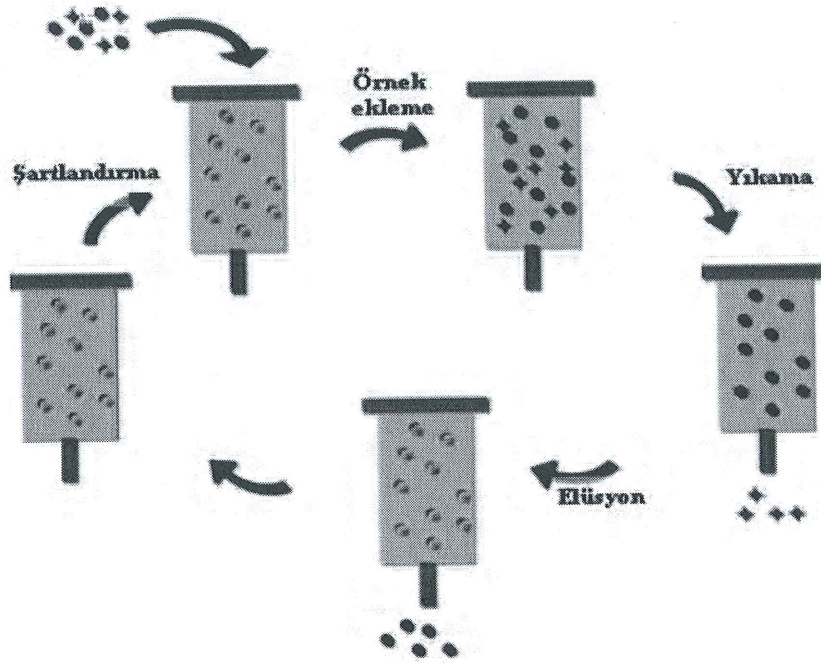
1. Katı faz üzerinde bulunabilecek safsızlıklar şartlandırıcı olarak adlandırılan uygun bir çözelti ile yıkanarak uzaklaştırılır. Bu işlemde, kolondan uygun çözelti geçirilerek adsorban maddenin aktif hale gelmesi ve matriksteki bileşenler ile tekrar etkileşmesini sağlayan ortamın oluşturulması amaçlanır [17].

2. Örneğin kolondan geçişi yer çekimi etkisiyle ya da pompa kullanılarak gerçekleştirilir. Örneğin kolondaki akışı, analitlerin tam olarak tutunması için yeterince yavaş, uzun süre almaması için ise yeterince hızlı olmalıdır.

3. Uygun bir çözücü kullanılarak yıkama işlemi yapılan katı fazın üzerinde bulunabilecek matriks bileşenleri uzaklaştırılır.

4. Analitlerin elüe edilmesi için kolondan uygun bir elüent çözeltisi geçirilir. Bu amaçla şelatın yapısını bozarak eser elementin serbest kalmasını sağlayan bir asit kullanılır. Ortamda, katı faz üzerinde analite göre daha güçlü tutunabilecek türler bulunuyorsa, bunların uzaklaştırılması için elüsyon işleminden önce uygun bir çözücü kullanılarak yıkama işlemi yapılır [18]. Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin etkisi büyüktür. Katı, metal veya plastik gibi maddeler belli bir oranda adsorplama gücüne sahiptir. Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan doğal katılara kömür, kil, zeolit, sentetik katılara ise aktif kömür, moleküler elek, silikajel ve çeşitli polimerler örnek olarak verilebilir [1]. Adsorplanan madde miktarı adsorban katıların yüzey alanı ve yapının gözenekli olmasına bağlıdır [1]. Sorpsiyon yöntemiyle zenginleştirme batch ya da kolon yöntemiyle yapılır. Batch yönteminde belirli miktardaki sorbent belirli hacimdeki analiz çözeltisi ile erlende belirli süre karıştırılır sonra süzülüp genelde desorpsiyon yapılır. Analit konsantrasyonu ölçülür. Kolon yöntemi olarak ise katı faz ekstraksiyonu çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Sorbent dolgulu kolondan çözelti geçirilir. Kolonda tutulan analit elüsyon çözeltisi ile geri alınır. Daha sonra ise analit konsantrasyonu ölçülür. Sorpsiyon yönteminin otomatik şekli ise akışa enjeksiyon (flow injection) yöntemidir [4]. Adsorbanların eser elementleri tutabilmesi için örnek çözeltisine ilave edilen ligant çözeltisi ile metaller şelatlarına

dönüştürülerek adsorban üzerinden geçirilir. Adsorban maddenin yüzeyi ligantla etkileştirilerek de metallerin adsorplanması sağlanabilir. Bu yöntem kimyasal immobilizasyon ve doyurma olarak bilinen fiziksel tutunmadır. Kimyasal immobilizasyon yönteminde adsorban yüzeyinde yer alan gruplar ile organik bileşikler arasında kimyasal bağ oluşur. Fiziksel adsorpsiyon olayında organik bileşiğin doğrudan adsorbanın yüzeyindeki gruplara tutunması söz konusudur. Bu yöntemde, önce şelat yapıcının reçine ile etkileştirilmesi ve sonra reçine üzerinde tutunması sağlanır. Sonrasında metal çözeltisi bu adsorban üzerinden geçirilir ve metallerin reçine üzerinde adsorplanması sağlanır. Uygun elüent çözeltisi yardımıyla reçine üzerindeki metal şelatları elüe edilir [18].



Şekil 2.1. Katı faz ekstraksiyonunun genel işlem basamakları [4].

### 2.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar

Eser miktardaki elementlerin deriştirilmesinde bazı sınırlamalar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

#### 2.3.1. Kirlenme

Kontaminasyon adı verilen, örneğe değişik kaynaklardan ayırma sırasında yabancı maddelerin girmesi durumudur. Bu sorun kullanılan kaplardan, ayırmak için kullanılan

cihazlardan, laboratuvar atmosferinden dahi gelebilir. Bu nedenle kirliliği belirlemek için kör denemeleri yapılır [19,20].

### **2.3.2. Tekniğin basitliği ve hızı**

Analit derişimi düştükçe, analiz işleminden önce yapılan hazırlıkların uygulanması sırasında birtakım sorunlarla karşılaşılır. Uygulanacak işlem sayısının daha fazla olması zaman kaybına ve daha fazla reaktif kullanılmasına bu da kirliliğe sebep olur [19,20].

### **2.5.3. Eser element kaybı**

Eser elementlerin zenginleştirilmesi sırasında ayırma işlemlerinden kaynaklanan nedenlerden dolayı geri kazanma %100 'den daha azdır. Bu kayıplar seçilen ayırma yöntemi, kullanılan malzemelerin yeterince temiz olmayışı ve araştırmacının dikkatsiz çalışmasıdır [19,20].

### **2.5.4. Örnek miktarı**

Analizi yapılacak örnek miktarı, örnekleme ve işlem güçlükleri nedeni ile sınırlıdır. Örnek miktarının artması beraberinde kirlilikte getirecektir [19,20].

## **2.6. Analitin Performansını Etkileyen Terimler**

### **2.6.1. Gözlenebilme ve tayin sınırı**

Analitik ölçümlerde derişim çok küçük ise kör ile aynı değerde sinyal alınır. Köre göre gittikçe artan derişim belirli bir değerde önemli bir fark yapar ve T-testi ile belirlenen bu derişim değerine, gözlenebilme sınırı (GS) adı verilir. Derişim ( $C_L$ ) veya miktar ( $q_L$ ) olarak gösterilen gözlenebilme sınırı gerçek anlamda güvenli kabul edilebilen en küçük ölçüm olan  $X_L$  'den türetilir.  $X_L$  değeri ise [24];

$$X_L = X_{bl} + k \cdot S_{bl}$$

Bu eşitlikte  $X_{bl}$  kör ölçümlerin ortalaması,  $S_{bl}$  standart sapması, k ise belirlenen güven aralığına göre seçilen sayısal faktördür ( $k=3$ ). Bir maddenin belirli bir güven seviyesinde, ilgili yöntemle tayin edilebildiği en düşük konsantrasyonuna veya



miktarına o maddenin tayin sınırı denir. Tayin sınırı sinyali, istatistik olarak hesaplanır. Standart sapmaya eşdeğer derişimin 5 veya 10 katı alınır ve bu değer tayin sınırı olarak tanımlanır [21-23].

#### **2.6.2. Geri kazanma**

Bileşimi bilinen bir maddenin tayini sonucunda elde edilen değerin başlangıç değerine oranıyla elde edilen değerdir [4,13].

#### **2.6.3. Duyarlık**

Bir cihazın veya metodun duyarlılığı, tayini yapılan madde konsantrasyonunda meydana gelecek en küçük değişiklikleri bile fark edebilme özelliğidir [24].

#### **2.6.4. Kesinlik**

Tamamen aynı yolla elde edilen deneysel sonuçların birbirine yakınlığına kesinlik denir. Kesinlik; rastgele ya da belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik ölçüleri, standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyanstır [24].

#### **2.6.5. Tekrarlanabilirlik**

Paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliği olarak tanımlanır. Bağıl standart sapma, varyans ve varyasyon katsayısı en sık kullanılan ölçülerdir [4].

### **2.7. Analit Elementler ve Önemleri**

#### **2.7.1. Kurşun**

Tabiatta başlıca galen (PbS) filizi halinde bulunur [25]. Tuzları beyaz kristal haldedir. Boya, akü, elektronik, kauçuk, insektisit, su borusu, lehim ve çocuk oyuncakları yapımında kullanılır [26,27]. Kurşun insan faaliyetleri vasıtasıyla ekolojik sisteme en fazla zararı veren ilk metal olma özelliği taşır [28]. Motorlu taşıtlarda kullanılan benzinin yanmasıyla ortaya çıkan tetra etil kurşun çevre kirliliğine neden olan kurşunun önemli etkenlerinden biridir. Kurşunsuz benzin kullanımı ile artık atmosfere yayılan kurşun miktarı azalmaktadır. Sanayi atıklarının su yoluyla taşınmasıyla denizlerde ve

buradaki canlılarda kurşun bulaşımına rastlanmaktadır [29-33]. Şehir merkezlerine yakın endüstriyel faaliyetlerin gerçekleştiği yerlerde yetişen yiyecekler, tahıllar ve birçok et ürününde normal seviyelerin üzerinde kurşuna rastlanır. Eski evlerde bulunan kurşun tesisatlar kurşunun suya karışmasına neden olabilmektedir. Güzellik ürünleri, sigara ve böcek ilaçları kurşun bulundurlar [28]. Canlı organizmaya giren kurşun daha çok kemik dokusu olmak üzere karaciğer, dalak, böbrek gibi dokularda birikir. Kalsiyumun yerini kolayca alabilir. İnsan vücudu günde ortalama 300 µg Pb alır [34]. Kandaki seviyesi 0,1 mg/L'dir. Daha yüksek miktarlar zihinsel bozukluklara yol açar. Solunan havada en fazla 0,15 mg/m<sup>3</sup>, besinlerde mücade edilen en yüksek seviye 7 µg/g, meyvelerde 1 µg/g kurşun vardır ve biyolojik ömrü vücutta 2 yıldır. Vücut metabolizmasındaki kalsiyuma etki eden kurşun, kalsiyum iyonu gibi algılanarak kemiklerde birikir ve toksik etki yapar [35]. Kurşun zehirlenmeleri saç, kemik ve dişlerdeki kurşun miktarının artışıyla zehirlenmenin düzeyini gösterir [36]. Gıda ve suların neden olduğu kurşun zehirlenmeleri insanlarda nadir görülmektedir. Deney hayvanları üzerinde yapılan araştırmalarda kurşunun sinir sistemi, kan, mide, bağırsak ve böbrekler üzerinde olumsuz etkilere neden olduğu saptanmıştır ve bunun yanı sıra üreme ve akciğerler de etkilenen organlardır. Kurşun zehirlenmesinin akut belirtileri kalp yetmezliği, koma ve ölümdür. Deney hayvanlarında kansere neden olduğu da saptanmıştır. Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) içme sularında kurşun sınır değerini 0,005 mg/L olarak belirlemiştir. Kurşun borularda taşınan sert ve kireçli suların olumsuz hiçbir sakınca yoktur fakat asidik ve yumuşak sular için tehlikeli olabilir.

### 2.7.2. Bakır

İkiyüzden fazla farklı bakır minareli doğal olarak bulunur ancak bakırın 20 tanesi cevher olarak endüstride kullanılmaktadır [28]. Bakır, filizlerinde sülfür, oksit veya karbonatları halinde bulunur. Başta iletken kablo ve alaşım olmak üzere sanayide çok yaygın kullanılır [32,33]. Bitkilerde mantar hastalıklarına karşı kullanılan fungusitlerde %1-3 oranında bakır bulunur. Ayrıca içme suyu depolarında alg ve diğer parazitlerden temizlenmesinde ve gıda teknolojisinde bakır bileşiklerinden faydalanılır. % 1-20 CuSO<sub>4</sub> içeren kireç sütü karışımı yani "Bordo-Karışımı" olarak adlandırılan ve üzüm tarımında kullanılan fungusittir. Havadaki en fazla derişimi 1 mg/m<sup>3</sup>, kanda 120-145 µg/L'dir. Kandaki iyonik bakır fazlalığı zehirlenmeye, yetersizliği ise hemoglobin sentezi bozukluğuna ve anemiye yol açar. Kandaki yüksek bakır, kompleksleştirici

olarak Na<sub>2</sub>EDTA veya kuprimin kullanılarak giderilir [35]. Sanayi ve tarımsal alanda, insan ve hayvan hastalıklarının tedavisinde yaygın bir şekilde kullanılan bakır elementi insanlar ve bazı hayvanlar üzerinde zehirlenmelere neden olur. Fakat bazı canlı türlerinde bakır elementi eser element olarak önem teşkil eder [37]. Karaciğerde toplanan bakır enzimlerin yapısına karışan bakır, dışkı, safra ve az oranda da olsa ter ve idrar ile vücuttan atılmaktadır. 2 mg bakır normal insanların günlük alması gereken miktarıdır. İnsan kanında ise litrede 0,8 mg bakır iyonu vardır [38]. Anne sütündeki bakır 200-400 µg/L iken bu değer bebeklerde ağırlığı başına 50 µg bakırdır. Normal bir erişkin insanda 100-150 mg kadar bakır bulunur. WHO'nun belirlediği sınır değeri içme sularında 0,05-1,5 mg/L dir ve bazı ülkelerde bu sınırlama yoktur. Fındık, fıstık, kakao ve birçok sebze de bakır bulunmaktadır.

## 3. BÖLÜM

### KARBON NANOTÜPLER

#### 3. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler karbon atomlarının çapı 1 nm' den düşük olan silindirik bir tüp şeklinde biçimlendirilmesi ile oluşturulmuş ve uzunluğu birkaç mikron ile birkaç nanometre arasında olabilen ve yalnızca karbon atomlarından meydana gelen yapılardır [9]. Nanotüplerin oluşumu silindirik eş merkezli kabukların birleşmesine dayanır [39].

Karbon nanotüpler 1991 yılında Japonya'nın NEC Laboratuvarlarında S. Iijima ve arkadaşları tarafından fulleren ( $C_{60}$ ) elde edilmeye çalışılırken iç içe çok duvarlı karbon nanotüplerin elektron mikroskopuyla gözlemlenmesiyle keşfedilmiştir. Tek duvarlı karbon nanotüplerin keşfi S. Iijima ve T. Ichihashi 1993 yılında sentezlenerek gerçekleştirilmiştir. Karbon nanotüp yalnızca karbon atomu içeren silindir şeklinde bir karbon allotropudur [13].

Karbon nanotüplerin yapısını anlayabilmek için altıgen şeklinde benzen halkalarından oluşan iki boyutlu bir grafit yaprağının bir eksen etrafında dönerek silindir şeklinde katlandığını düşünmek gerekir. [1]. Tesadüf eseri keşfedilen karbon nanotüpler dünyanın birçok yerinde karbon nanotüplerin özelliklerinin yoğun bir şekilde araştırılmasına yol açmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda karbon nanotüplerin birçok fiziksel, kimyasal, yapısal, elektriksel ve optik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur [40].

Karbona ait genel yapılar tümüyle birbirlerinden farklı davranışta olan grafit, elmas, karbon nanofiber, amorf karbon, siyah karbon, karbin, karbolit, amorf karbon, sıvı karbon, fulleren ( $C_{60}$ ) ve karbon nanotüp şeklinde sıralanabilir. Grafitteki karbon atomları plakalar halinde ve  $sp^2$  şeklinde bağlıdır. Elmasta ise, karbon atomları birbirleri ile  $sp^3$  şeklinde bağlanmış kristal yapı söz konusudur [2].

Karbon nanotüplerin çapı nanometre, boyu mikrometre mertebesinde olabilir. Nanotüplerin çapları bugüne dek üretilmiş olan en ileri yarı iletkenlere göre çok daha küçüktür. Tüpün geometrik yapısına (çapı ve silindir yüzey kıvrımına) bağlı olarak

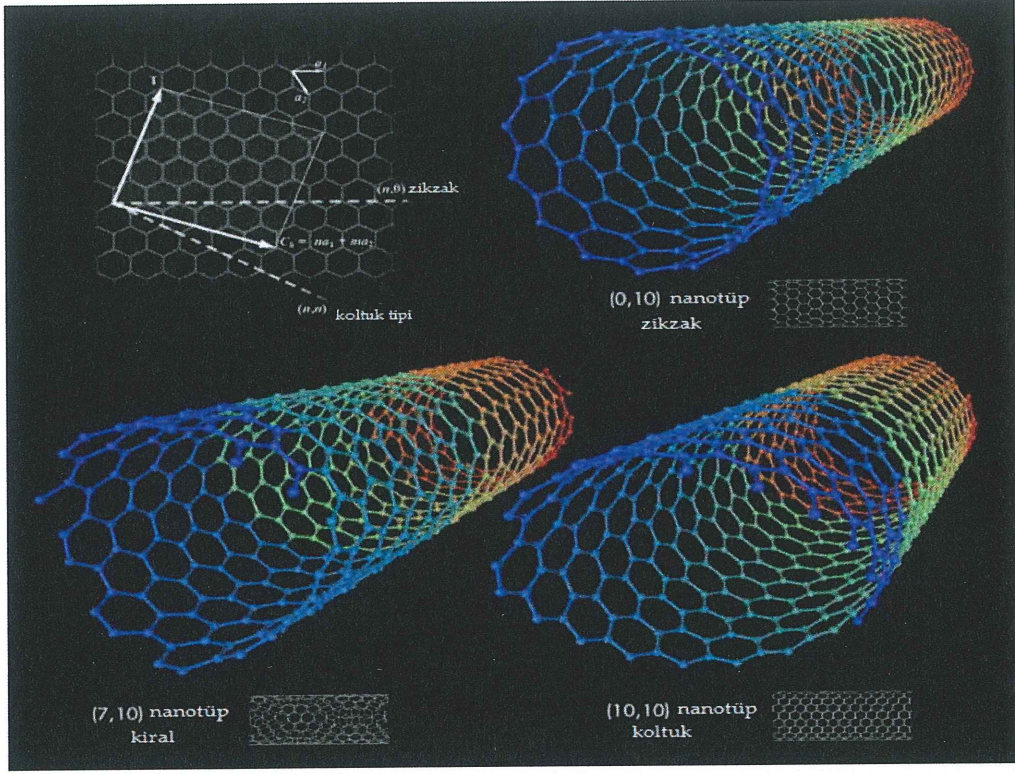
nanotüpler metal ve yarı iletken özellik sergiler. Örneğin koltuk modeli karbon nanotüpler metal özelliğine sahipken, zikzak modeli yarı metal özelliğe sahiptir. Bir karbon nanotüp tek katmandan ya da çok katmanlı silindirik grafit tabakasından da oluşabilir [41].

### 3.1. Karbon Nanotüplerin Çeşitleri

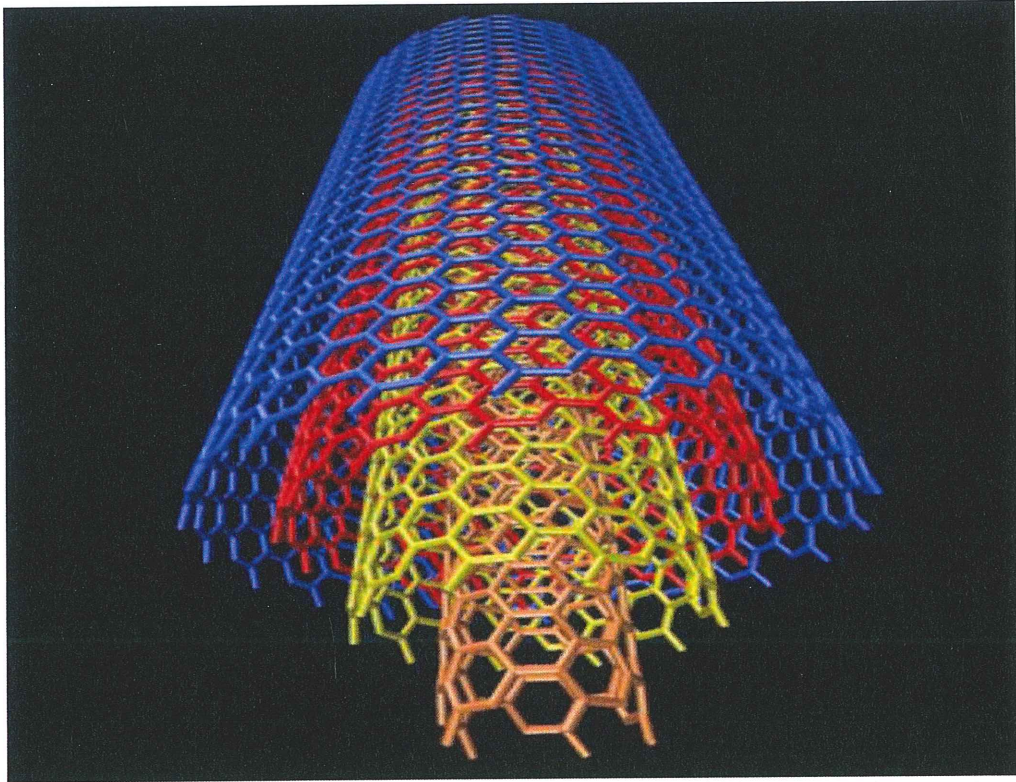
Genel olarak karbon nanotüpler, iç içe geçmiş tüp sayılarına göre tek duvarlı, çift duvarlı, çok duvarlı, vb. şeklinde isimlendirilir. Uzunlukları ve çapları üretim yöntemlerine göre değişmekle birlikte çap uzunluk oranı 100 ile 1000 arasında değişmektedir [42].

Karbon nanotüpler genelde kendisini meydana getiren grafen duvar sayısına göre sınıflandırılmaktadır. Nihai nanotüp yapısı, grafen borusu biçimli tek duvarlı karbon nanotüplerdir. Tek duvarlı karbon nanotüpler, çapı  $\sim 0,7 - 10,0$  nm arasında değişen içi boş silindirik yapılardır, gözlenebilen çoğunun çapı 2 nm'nin altındadır. Çok duvarlı karbon nanotüplerde, ikiden fazla grafen çeper bulunur. Çok duvarlı karbon nanotüplerde iç çap 0,4 nm'ye kadar inebilmekle beraber 5 nm civarındadır. Dış çapları ise 15 nm mertebesindedir [38].

Katalizör; tek katmanlı karbon nanotüplerin büyütülmesinde gerekliyken çok katmanlı karbon nanotüplerin büyütülmesinde gerek duyulmaz [4]. ÇKKN'lerde katmanlar arasındaki mesafe 0,34-0,36 nm civarındadır. C-C bağları 0,14 nm uzunluğunda ve elmastaki bağlardan daha kısadır ve bu durum elmasın nanotüpe göre daha zayıf materyal olduğunu gösterir [41].



Şekil 3.1. Tek duvarlı karbon nanotüp çeşitleri [14]



Şekil 3.2. Çok duvarlı karbon nanotüp [2]

## **3.2. Karbon Nanotüplerin Özellikleri**

### **3.2.1. Kimyasal ve fiziksel özellikleri**

1. Karbon nanotüpler bağ olmadığından suda çözünmezler.
2. Dışarıdan kimyasal müdahaleler olmadıkça bir çözücüde çözünmezler.
3. TKKN'ler kararlı çözeltileri toluen, dimetil formamit ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerle oluşturulabilir.
4. Kararlı oldukları sıcaklıklar; vakumda 1500 °C'ye, açık havada ise 750 °C'ye kadardır.
5. Katı faz ekstraksiyonunda seçilmesinde yüzey alanı-hacim oranının yüksek olması en önemli etkidir [6].
6. Sıkıştırıldıklarında eski haline dönerken, bükülebilir ve halka haline getirilebilir [14].

### **3.2.2. Mekanik özellikleri**

Elmastaki C-C bağları karbon nanotüplere göre daha uzundur ve elmas daha zayıf bir materyaldir. Grafitteki karbon atomları arasındaki kimyasal bağ çok güçlü olması nedeniyle karbon nanotüplerin mekanik özelliklerinin çok iyi olması beklenir ve bileşik malzemelerin güçlendirilmesinde önemli bir yere sahiptir [2].

### **3.2.3. Elektriksel özellikler**

Karbon nanotüpler üzerindeki elektron dalgaları birbirlerini yok edecek ya da destekleyebilecek biçimde girişim yapabileceğinden ancak doğru dalga boyundaki elektronlar ilerleyebilir. Bu bakımdan, bir düz grafen levhadaki tüm olası elektron dalga boylarından veya kuantum durumlarından, çap ve kiralliğe bağlı olarak yalnızca bazıları nanotüpte oluşabilir. Kristal kusuru barındırmayan nanotüplerde elektronlar, elektriksel direnç kavramının temelini oluşturan saçılmalar göstermeden seyahat edebilirler. Çok duvarlı karbon nanotüplerde (ÇDKNT) katmanlar arasındaki kristal yapının farklı olması sergiledikleri davranışların anlaşılmasını güçlendirir [2].

### 3.2.4. Kinetik özellikleri

ÇKKN'lerdeki nanotüpler birbiri etrafında sürtünme olmadan dönebilir ve bu özelliğinden yararlanılarak en küçük motor yapımında kullanılmıştır [14].

### 3.3. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Karbon nanotüplerin geniş yüzey alanı ve mekanik kuvvet özelliklerinden faydalanılarak su, hava ve başka malzemeleri temizlemede kullanılan filtrelerde kullanılması düşünülmektedir. Karbon nanotüpler belirli gazlarla etkileştiklerinde iletkenlikleri değişmektedir. Karbon nanotüpten yapılmış ve CO gazına duyarlı sensör ile soba zehirlenmelerinin azaltılabileceği veya fabrikalardaki tehlikeli maddelerinin sızıntılarının anında saptanabileceği belirtilmektedir [4].

Karbon nanotüplerin elektronik malzeme olarak manyetik ve optik nanoaygıt yapımında, ayrıca hafıza elemanı, kapasitör, transistör, diyot, mantık devresi ve elektronik anahtar yapımında kullanım alanları bulunmaktadır. Atomik kuvvet mikroskopunda uç malzeme olarak kullanılmaktadır [41].

Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) sivri ucu kullanılarak daha yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilmektedir. Kompozit malzeme yapımında nanotüplerin yüzeyine atom bağlanamaması nedeniyle yapımı zordur. Diğer bir zorluk ise nanotüplerin çok güzel bir biçimde dizilememesidir. Son olarak ise karbon nanotüpler günümüzde çok pahalıdır [43].

Lityum atomlarının karbon nanotüp üzerinde depolanabilirlik özelliğinden dolayı pil yapımında kullanılması amaçlanmıştır. Fakat TDKNT' ler sabit bir voltajla yüklerini boşaltamamakta ve yeterince lityum depolanamamasından dolayı verim düşüktür. Günümüzde araştırmacılar karbon nanotüp üzerinde hidrojen enerjisinden faydalanmak için hidrojenin depolanmasına yönelik çalışmalar sürdürmekte fakat istenilen performansı sağlayan bir sistem üretilmemiştir [14].

Nanotüplerin kullanıldığı diğer alanlar: tekstil, askeriye, köprülerin çelik halatları ve spor malzemeleridir [43].



Araştırmacılar karbon nanotüpten işlemci yapmak için çalışmaktadırlar. Transistor, ekran, süper iletkenler, mıknatıs da bu uygulamaların dahildir. Nanotüpler ile sağlık alanında ilaç taşıması yapılmak istenmekte ancak insan sağlığı için uygun olup olmadığını bilinmemektedir [44].

Tablo 3.1. Karbon nanotüplerin kimya alanındaki uygulamaları [9]

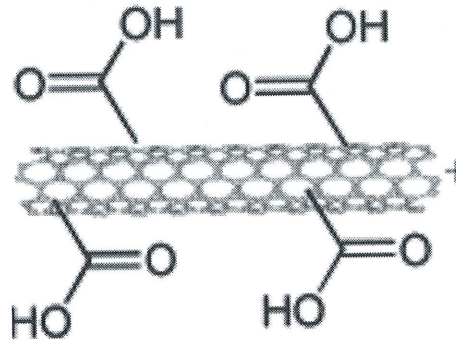
Uygulama	Kimyasal modifikasyonun işlevi
Nanoelektronikler	Elektronik bant yapısının lokal değişimi
(Biyo-) kimyasal sensörler	Analit moleküllerinin seçimli tespiti
Katalizör destek malzemeleri	Moleküllerin veya metal nanotaneceklerin bağlanması
Kompozit malzemeler	Matrisle bağlanma
Alan emisyonu	Tüp uçlarındaki iç fonksiyonunun azaltılması
Nanofiltrasyon	Moleküllerin veya iyonların sterik engellerle seçimli geçişi
Yapay kaslar	çapraz bağlanma ile nanotüp filmlerin kararlılıklarını arttırmak
Kontrollü ilaç salımı	Hedef moleküllerin tespiti
Farmakoloji	Hücre zarındaki iyon kanallarının bloke edilmesi
Hücre büyümesi	Hücre yüzeyleri ile özel etkileşimler

### 3.4. Karbon Nanotüplerin Katı Faz Ekstraksiyon alışmalarında Kullanımı

Katı faz ekstraksiyonunda eser elementlerin zenginleştirilmesinde geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı karbon nanotüpler adsorban olarak kullanılmaktadır [43].

Karbon nanotüpler üzerinde yapılan çalışmalarda kimyasal ve ısıl işlemlerin uygulanmasından sonra adsorplama kapasitelerinin arttığı belirtilmektedir. Adsorban üzerinde tutunan metallerin miktarı yüzey fonksiyonel grupların yapısına ve miktarına bağlıdır. Hidroksit ve karbonil yüzey gruplarındaki artış, aktif karbonun uygun reaktif ile oksidasyonu ile gerçekleşir. Bu durum karbon nanotüplerde, nanotüpün nitrik asit ile etkileşmesiyle karbon yüzeyinde oksijenli fonksiyonel grupların oluşmasına ve

hidrofilik özellik kazanmasına neden olur ve yapıdan amorf karbon ve karbon partikülleri uzaklaştırılmasını sağlar. Bu durum ise karbon materyallerinin iyon değişim özelliklerini artırır. Sülfürik asit ve nitrik asit karışımının kullanıldığı çalışmalar ile çok duvarlı karbon nanotüplerin yüzeyinde karboksilik asit gruplarının oluşturulması amaçlanır. Yapılan araştırmalarda karbon nanotüplerde karboksilik asit gruplarının oluştuğu fakat derişik nitrik asit ile etkileşim süresinin uzun olması halinde yüzeydeki asidik grupların bozunduğu belirtilmektedir [45]. Şekil 3.4.1' de HNO<sub>3</sub> ile yükseltgenmiş karbon nanotüp yüzey yapısı görülmektedir.



Şekil 3.3. HNO<sub>3</sub> ile yükseltgenmiş karbon nanotüp yüzey yapısı [45].

pH metal iyonlarının adsorpsiyonunda en önemli parametrelerden biridir. Yüzeyin yükü çevrili olduğu elektrolitin pH' ına bağlıdır. Net yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerine "Sıfır Yük Noktası" (PZC) adı verilir. Araştırmalarda, nitrik asit ile etkileştirilmiş karbon nanotüplerin sıfır yük noktalarının pH değerlerinin düşük olduğu gözlemlenmiştir. pH değerlerinin düşük olması yüzeyde oluşan asidik grupların olduğunun kanıtıdır [45].

Karatepe ve arkadaşları (2011), katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanarak çift duvarlı karbon nanotüpün adsorban olarak kullanıldığı disk üzerinde bazı metal iyonlarının geri kazanımıyla ilgili çalışma yayınlamışlardır [46].

Soylak ve arkadaşları (2011), çok duvarlı karbon nanotüp içeren katı faz ekstraksiyonu çalışmasında çevresel ve gıda örneklerinde bulunan bazı eser metallerin zenginleştirilmesine yönelik çalışmada yapmışlardır [47].

Tarley ve arkadaşları (2006), çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak akış enjeksiyonlu mikrokolon zenginleştirme sisteminde ve Cd(II)' yi ng/L seviyesinde tayin edebilmişlerdir, sistemin zenginleştirme faktörünü 51 olarak tespit etmişlerdir [48].

Liang ve arkadaşları (2005), çeşitli su örneklerinde Cu(II)' nin zenginleştirilmesi yönelik adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlar, zenginleştirme faktörü 150 olarak bulunmuştur [49].

El-Sheikh ve arkadaşları (2007), değişik boyutlardaki çok duvarlı karbon nanotüp üzerindeki doğal sulara bulunan bazı elementlerin zenginleştirme faktörü bazik ortamda yapılan çalışmalarda 20 olarak bulunmuştur [50].

Liang ve Han (2006), adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüpün kullanıldığı AAS ile kombine bir akışa enjeksiyonlu on line zenginleştirme mikrokolon sisteminde Cd(II) ve Cu(II)'nin zenginleştirme faktörü çeşitli örneklerde 24-25 olarak saptanmıştır [51].

Tüzen ve arkadaşları (2008), çok duvarlı karbon nanotüplerin sorbent olarak kullanıldığı ve ligant olarak APDC (amonyum pirolidin ditiyokarbamat) kullanarak hazırlanan katı faz ekstraksiyonunda doğal suların ve mikrodalga ile çözünürleştirme işleminin ardından çeşitli gıda ve çevre örneklerine uygulamışlardır [52].

Tüzen ve Soylak (2007), adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüp ve ligant olarak APDC (amonyum pirolidin ditiyokarbamat) kullanarak katı faz ekstraksiyon sisteminde krom türlleme çalışmasında asidik ortamdaki zenginleştirme faktörü 100 olarak bulmuşlardır [53].

Afzali ve Mostafavi (2008), katı faz ekstraksiyonu kolonda gerçekleştirilen modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp kullanarak Co(II) elementi için zenginleştirme faktörünü 300 olarak bulmuşlardır [54].

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 [14].

Yalçinkaya ve arkadaşları (2008), içme sularındaki kurşunu, nano alümina kaplı tek duvarlı karbon nanotüp içeren kolonda zenginleştirdikten sonra alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, içme sularında ve maden suyu örneklerinde kurşun tayinine yönelik olarak uygulanmıştır [55].

Özcan (2010), çok duvarlı karbon nanotüplerin adsorban olarak kullanıldığı mini kolonda Fe(III), Cu(II), Mn(II) ve Pb(II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini gerçekleştirilmiştir. pH 8-10 aralığında Fe(III), Cu(II), Mn(II) ve Pb(II) iyonları çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde adsorplanmış 1,0 M HNO<sub>3</sub>-aseton karışımı ile desorbe edilmiştir [44].

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 [4].

Soylak (2014), çok duvarlı karbon nanotüp tartrazin ligandı ile doyurularak Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının tayini alevli AAS ile yapılmış ve zenginleştirme faktörü 40 olarak belirlenmiştir [3].

Behbahani ve arkadaşları (2013), su ve gıda örneklerinde adsorban olarak modifiye edilmiş karbon nanotüp kullanarak zenginleştirme faktörü 360 olarak bulunmuştur [56].

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL BULGULAR

Bu çalışmada, gıda örneklerinde eser düzeyde bulunan Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının tayini için katı faz ekstraksiyon yöntemini esas alan bir zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Bunun için çok duvarlı karbon nanotüp kullanılmıştır. Adsorban olarak manyetik çok duvarlı karbon nanotüp sentezlenmiş ve %0,2 lik PAN ile doyurulmuştur. Batch tekniği ile PAN ile doyurulmuş manyetik çok duvarlı karbon nanotüp üzerine tutunan metal iyonları % 10' luk asetonunda 3M HNO<sub>3</sub> ile elüe edilmiştir. Elüent içerisindeki analit konsantrasyonları alevli AAS ile tayin edilmiştir.

#### 4.1. Gereç

##### 4.1.1. Cihazlar

**Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi:** Yöntemde eser elementlerin tayini için Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Perkin Elmer marka A Analyst 300 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanılmıştır. Tayinler kalibrasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Tayin edilen her bir elemente ait çalışma parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Alevli AAS için aletsel değişkenler

Element	Dalga boyu (nm)	Yarık genişliği (nm)	Lamba akımı	Alev gazları akış hızı (L/dk)	
				Hava	Asetilen
Cu(II)	324,8	0,7	15	4	2
Pb(II)	283,3	0,7	12	4	2

**Analitik terazi:** Tüm tartım işlemleri 1 mg duyarlılıktaki OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazi kullanılarak hazırlanmıştır.

**pH metre:** Deneysel çalışmalar süresince çözeltilerin pH değerlerinin ölçülmesi için Sartorius marka PT-10 model pH metre kullanılmıştır.

**Saf su cihazı:** Çalışmalar esnasında gerekli olan suyun elde edilmesinde Milli-Q-Direct 18 marka saf su cihazı kullanılmıştır.

**Mikropipet:** Çözelti hazırlama ve aktarım işlemleri sırasında Nichiryo ve İsolab marka 10–100 µL ve 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.

#### 4.1.2. Kimyasallar ve hazırlanışları

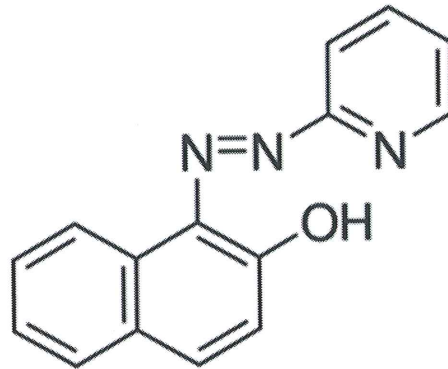
**Çok Duvarlı Karbon Nanotüp:** Çalışmalarda kolon dolgu maddesi olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp, Sigma Aldrich (katalog no: 636614-2G) firmasından hazır olarak temin edilmiştir. Bazı özellikleri şöyledir:

Dış çap = 20-40 nm, İç çap = 5-10 nm, Uzunluk = 0.5-50 µm,

Erime noktası = 3652-3697 °C

Yoğunluk = 2,1 g/mL, Yüzey alanı > 600 m<sup>2</sup>/g

**PAN :** Katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında, kompleksleştirici olarak PAN (CAS 85-85-8, USA) (% 0,1 w/v) etanol içerisinde hazır hale getirilerek kullanılmıştır. PAN ligandının kimyasal formülü Şekil 4.1.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol 'un kimyasal formülü

**Stok ve Ara Stok Çözelti:** Kurşun, bakır tayini için kullanılacak çözeltiler 1000 mg/L stok çözeltilerden saf su ile günlük olarak uygun derişimlerde hazırlanarak zenginleştirme işlemlerinde kullanılmıştır. Stok çözeltiler tayin edilecek metallerin

çeşitli tuzlarından hazırlanmıştır. Amaca göre stok çözeltiler seyreltilerek istenilen derişime getirilmiştir.

**Asetonda 0,5 M HCl çözeltisi:** Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik derişik HCl' den 4,15 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0,79 ve % 99) ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**Asetonda 1 M HCl çözeltisi:** Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik derişik HCl' den 8,3 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0,79 ve % 99) ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**Asetonda 2 M HCl çözeltisi:** Yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik derişik HCl' den 16,6 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0,79 ve % 99) ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**Asetonda 0,5 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi:** Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik derişik HNO<sub>3</sub>'ten 3,45 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0,79 ve % 99) ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**Asetonda 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi:** Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik derişik HNO<sub>3</sub>'ten 6,9 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0,79 ve % 99) ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**Asetonda 2 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi:** Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik derişik HNO<sub>3</sub>' ten 13,8 mL alınıp aseton (asetonun yoğunluğu 0,79 ve % 99) ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**% 10' luk Asetonda 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi:** Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65 'lik derişik HNO<sub>3</sub>'ten 6,9 mL ve asetondan (d: 0,79 g/mL, % 99) 10 ml alınıp saf su ile 1000 mL' ye tamamlanmıştır.

**% 10' luk Asetonda 2 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi:** Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65 'lik derişik HNO<sub>3</sub>'ten 13,8 mL ve asetondan (d: 0,79 g/mL, % 99) 10 ml alınıp saf su ile 1000 mL' ye tamamlanmıştır.

**% 10' luk Asetonda 3 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi:** Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65' lik derişik HNO<sub>3</sub>'ten 20,8 mL ve asetondan (d: 0,79 g/mL, % 99) 10 ml alınıp saf su ile 1000 mL' ye tamamlanmıştır.

**pH 2.0 tamponu:** pH' ı 2 olan tampon çözelti hazırlamak için (d= 1,71g/mL) % 85'lik o-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>' den 245 µL; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O'dan 3,118 g alınarak karıştırılmış ve 1000 mL' ye seyreltilmiştir.

**pH 4.0 tamponu:** pH' ı 4 olan tampon çözelti hazırlamak için 15,4 g  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  suda çözüldü, üzerine 57,6 mL 14,3 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ilave edilerek saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**pH 4.5 tamponu:** pH' ı 4,5 olan tampon çözelti hazırlamak için uygun miktarlarda  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  suda çözüldü, üzerine  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ilave edilerek saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**pH 5.0 tamponu:** pH' ı 5 olan tampon çözelti hazırlamak için 15,4 g  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  suda çözüldü, üzerine 8 mL 14,3 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ilave edilerek saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**pH 5.5 tamponu:** pH' ı 5,5 olan tampon çözelti hazırlamak için uygun miktarlarda  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  suda çözüldü, üzerine  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ilave edilerek saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**pH 6.0 tamponu:** pH' ı 6,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 21,09 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve 7,61g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**pH 6.5 tamponu:** pH' ı 6,5 olan tampon çözelti hazırlamak için uygun miktarlarda  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  tartılarak alındı suda çözüldü ve pH metre yardımı ile pH'ı ayarlanıp saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**pH 7.0 tamponu:** pH' ı 7 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,244 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve 1,067 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**pH 8.0 tamponu:** pH' ı 8 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,07 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  suda çözüldü, üzerine 78  $\mu\text{L}$  14,7 M  $\text{NH}_3$  eklendi ve saf su ile 1000 mL' ye tamamlandı.

**pH 10 tamponu:** pH'sı 10 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,07 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  suda çözüldü, üzerine 800  $\mu\text{L}$  14,7 M  $\text{NH}_3$  eklendi ve saf su ile hacmi 1000 mL'e tamamlandı.



**AAS’ de kullanılan standartlar:** Yapılan deneysel çalışmada analitin artan miktarına göre hazırlanan 5 adet standart hazırlanmıştır. Kullanılan standart derişimleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. AAS için hazırlanan standartlar çözeltiler

	Cu	Pb
<b>Kör</b>	0	0
<b>1.standart (µg/mL)</b>	0,5	1
<b>2. standart (µg/mL)</b>	1	2
<b>3.standart (µg/mL)</b>	2	4
<b>4.standart (µg/mL)</b>	3	6
<b>5.standart (µg/mL)</b>	4	8

#### 4.1.3. 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol(PAN) ile doyurulmuş manyetik karbon nanotüp hazırlanışı

Nano boyutta manyetik karbon nanotüp üretiminde analitik saflıkta temin edilmiş, demir II klorür ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), demir III klorür ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), amonyak ( $\text{NH}_3$ , d:0,903g/cm<sup>3</sup>,%25) çözeltisi kullanılmıştır. Kimyasal birlikte çöktürme işlemi, kolaylığı ve yüksek hacim kabiliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem suda çözülmüş olan  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının baz eklenerek birlikte çöktürülmesine dayanır.

Bu tepkimeye göre, başlangıçta  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  molar oranı 2:1 olacak şekilde 0,3825 gram  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 0,7425 gram  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tuzlarını içeren 40 mL’ lik bir çözelti hazırlanmıştır.

Bu çözeltisi içerisine 0,25 gram çok duvarlı karbon nanotüp ilave edilerek argon atmosferi altında yaklaşık 75 °C’de, 20 dakika süre ile manyetik karıştırıcı üzerinde sürekli karıştırılarak çok duvarlı karbon nanotüpün çözelti içerisinde homojen dağılması sağlanmıştır. Daha sonra bu karışım içerisine 10 mL  $\text{NH}_3$  çözeltilisinden damla damla ilave edilerek sürekli karıştırma işlemine devam edilmiştir. Karıştırma işlemine argon atmosferi altında yaklaşık 1 saat devam edilmiştir. Manyetik karbon nanotüp oluşumu koyu siyah renkli çökelti oluşumu ile belirlenmiştir. Oluşan siyah çökeltinin

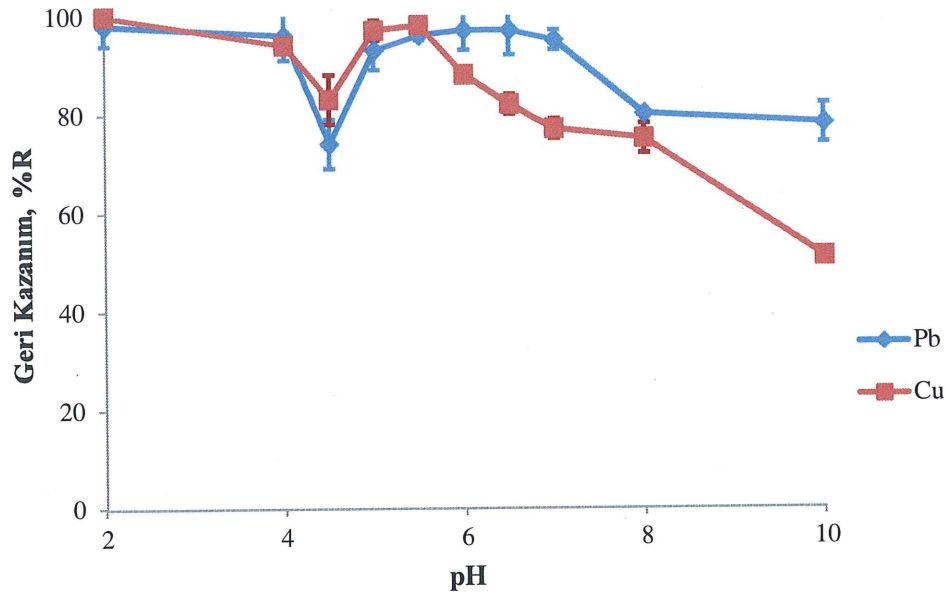
neodiyum mıknatısı doğru hareket etmesi ile karbon nanotüp manyetik özellik kazandırıldığı saptanmıştır. Elde edilen manyetik karbon nanotüp neodiyum mıknatısı yardımı ile çözelti ortamından ayrılmıştır. Elde edilen manyetik karbon nanotüp saf su ile pH~7' ye ulaşılan kadar yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. PAN'la 25 ml etanolde %0,2' lik çözelti içerisinde yaklaşık 2,5-3 saat karıştırılarak doyurma işlemi yapılmıştır. Etüvde kurutulduktan sonra öğütme işlemi yapılarak çalışmaya başlanmıştır.

#### **4.2. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Analitlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi**

Zenginleştirme çalışmaları öncelikle 50 mL' lik santrifüj tüpleri içerisinde model çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 10 µg Pb(II), 3 µg Cu(II) iyonlarını içeren 10 mL' lik model çözeltiler pH=5,5'a tamponlanmıştır. Çalkalama yöntemi ile adsorbandaki analitleri geri kazanmak için 3 mL %10'luk aseton içerisinde hazırlanmış 3M HNO<sub>3</sub> ile elüsyon yapılmıştır. Analitlerin tayini alevli AAS ile yapılmıştır. Kör çözeltiler için de aynı işlem uygulanmıştır. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile farklı pH aralıklarında Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının PAN'la doyurulmuş manyetik karbon nanotüp üzerinde en iyi verimle adsorplandığı aralıklar tespit edilmiştir. Yöntemin optimizasyonu için pH'ın etkisi, adsorban miktarı, örnek hacmi, elüent türü ve derişimi, vorteks süresi ve matriks etkisi gibi değişkenler taranarak belirlenmiştir. Aşağıda yöntemin optimizasyon işlemleri anlatılmıştır.

##### **4.2.1. pH' ın etkisi**

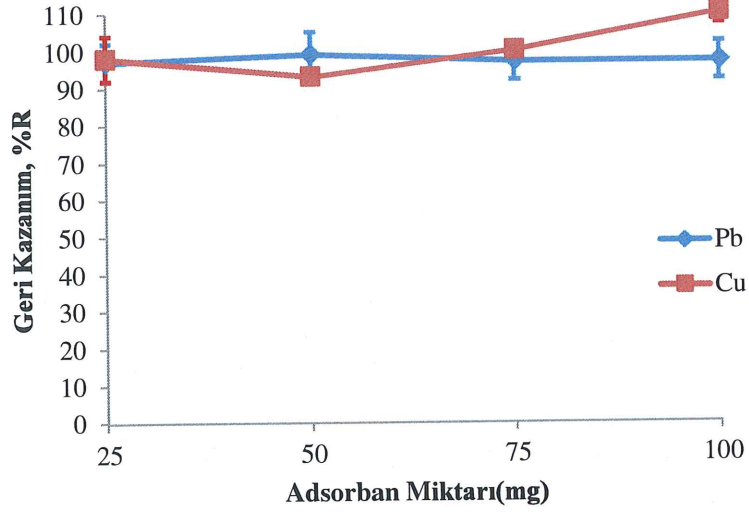
Eser metal iyonlarının PAN ile doyurulmuş manyetik karbon nanotüp üzerinde tutunması için tampon çözelti yardımıyla model çözeltiler hazırlanmıştır. Optimum pH aralığında geri kazanma değerleri üç paralel çalışma yapılarak, zenginleştirme işleminin ardından örneklerin absorpsanları alevli AAS ile tayin edilmiştir. Geri kazanma verimlerinin pH ile derişimi Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde Pb(II) ve Cu(II) iyonları pH = 5,5'te kantitatif olarak geri kazanılmıştır.



Şekil 4.2. Analit iyonları için geri kazanma değerlerine pH'nın etkisi (N=3)

#### 4.2.2. Adsorban miktarının etkisi

Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında analit iyonlarının adsorban üzerinde maksimum düzeydeki adsorpsiyonu için adsorban miktarı büyük önem taşımaktadır. Analit iyonlarının kantitatif geri kazanma etkisi pH' ı 5,5 olan model çözeltilere 25-100 mg arasında değişen PAN ile doyurulmuş manyetik karbon nanotüp ilave edilerek geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Geri kazanma değerlerinin adsorban miktarı ile değişimi Şekil 4.3.' te verilmiştir. Şekil incelendiğinde Cu(II ) ve Pb(II) iyonlarının optimum adsorban miktarı 75 mg olarak belirlenmiştir.



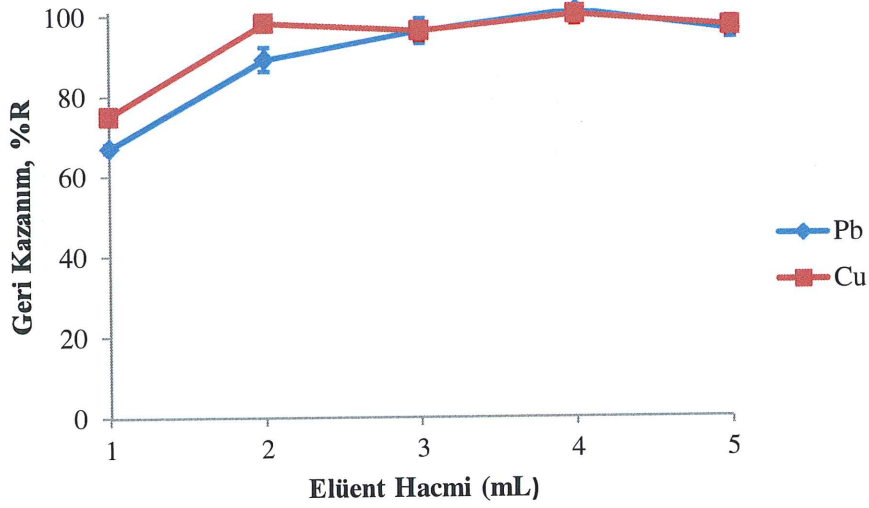
Şekil 4.3. Analit iyonlarının geri kazanma değerleri üzerine adsorban miktarının etkisi (N=3).

#### 4.2.3. Elüent etkisi

Adsorban üzerinde tutulan Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılması için uygun elüent kullanılması çok önemlidir. Bu sebeple elüsyon işlemini gerçekleştirmek için Tablo 4.3.' te belirtilen elüsyon çözeltileri kullanılmış ve geri kazanma değerlerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla elüent olarak pH 5,5' te tamponlanan ve 75 mg PAN'la doyurulmuş manyetik karbon nanotüp üzerinde tutunan analit iyonları için en uygun elüentin % 10' luk asetonunda 3M HNO<sub>3</sub> çözeltisi olduğu belirlenmiştir . Bu çalışmada elüent hacmi 1 - 5 mL'ye kadar çalışılarak geri kazanma değerleri incelenmiştir. Geri kazanma değerleri incelendiğin de optimum değerler için en uygun elüsyon çözeltisi 3 mL % 10' luk asetonunda 3M HNO<sub>3</sub> çözeltisi olduğuna karar verilmiştir.

Tablo 4.3. Analit iyonlarının geri Kazanma üzerine elüent etkisi (N= 3)

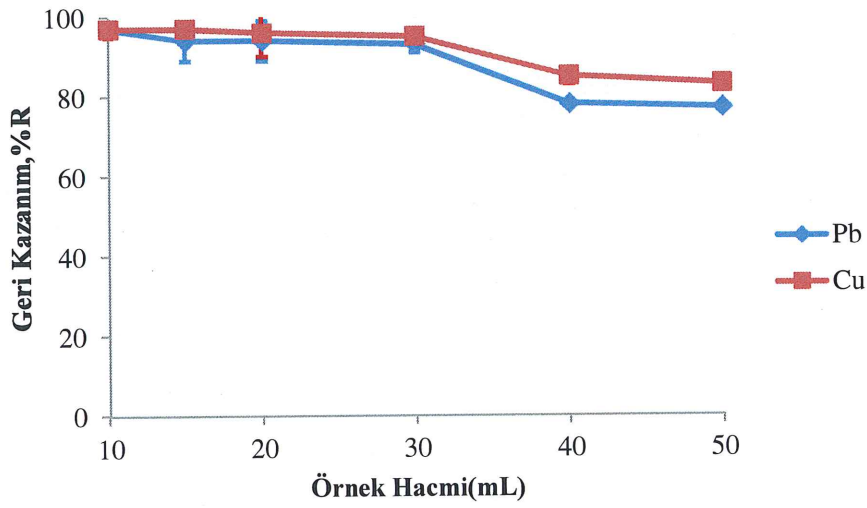
Elüent Türü	Elüent Hacmi (mL)	Geri Kazanma, %	
		Pb	Cu
0,5 M HCl	5	56±7	29±3
1 M HCl	5	72±6	72±3
2 M HCl	5	89±1	86±1
0,5 M HNO <sub>3</sub>	5	92±8	9±2
1 M HNO <sub>3</sub>	5	99±9	20±1
2 M HNO <sub>3</sub>	5	92±1	71±2
%10'luk Asetonda 1 M HNO <sub>3</sub>	3	72±1	83±0
%10'luk Asetonda 2 M HNO <sub>3</sub>	3	74±2	86±1
%10'luk Asetonda 3 M HNO <sub>3</sub>	3	97±2	95±1



Şekil 4.4. Analit iyonlarının geri kazanma üzerine elüent hacminin etkisi (N=3).

#### 4.2.4. Örnek hacminin etkisi

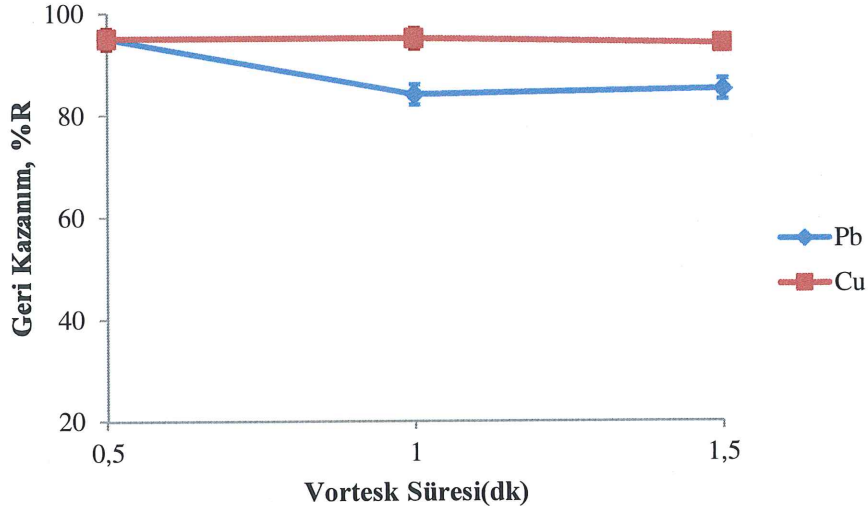
Örnek hacmi eser düzeyde bulunan analit iyonlarının zenginleştirilmesi için çok önemli bir parametredir. Uygun şartlarda 10 ile 50 mL ye kadar değişen model çözeltiler hazırlanarak analit iyonlarının geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının 30 mL'ye kadar kantitatif olarak geri kazanıldığı, daha yüksek hacimlerde ise geri kazanma değerlerinin kantitatif olmadığı incelenmektedir.



Şekil 4.5. Analit iyonlarının geri kazanma üzerine örnek hacminin etkisi (N=3).

#### 4.2.5. Vorteks süresi etkisi

Optimum vorteks süresinin belirlenmesi, analit iyonlarının adsorban üzerinde tutunması için önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle 0,5 – 1,5 dakika aralığında vorteks ile karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem uygulandıktan sonra geri kazanma verimleri Cu(II) ve Pb(II) iyonları için kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Optimum vorteks süresi 1 dk olarak belirlendikten sonra alevli AAS ile ölçülmüştür. Şekil 4.6.'da geri kazanmanın vorteks süresi ile değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Analit iyonlarının geri kazanma üzerine vorteks karıştırma süresinin etkisi (N=3).

#### 4.2.6. Matriks iyonlarının etkisi

Yöntemin gerçek örneklerle uygulanması ve alevli AAS ile tayinlerde ortamda bulunabilecek alkali, toprak alkali metal iyonlarının geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle analit üzerindeki geri kazanma değerlerinin etkileri araştırılmış sonuçlar Tablo 4.4.' te verilmiştir.

Tablo 4.4. Geri kazanma üzerine matriks bileşenlerinin etkisi (N=3)

İyon	Eklendiği Madde	Tolere Edilebilir derişimler (mg/L)	Geri Kazanma, %	
			Pb	Cu
Na <sup>+</sup>	NaNO <sub>3</sub>	750	93±2	87±3
K <sup>+</sup>	KCl	750	91±2	93±2
Mg <sup>2+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2500	95±2	103±1
Ca <sup>2+</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	750	98±2	97±2
Fe <sup>3+</sup>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	1	91±2	95±2
Zn <sup>2+</sup>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	10	97±2	93 ± 1
Mn <sup>2+</sup>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1	88±4	90±5
Co <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1	91±2	92±2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1250	98±3	102±1
Cl <sup>-</sup>	KCl	750	91±2	93±2

### 4.3. Yöntemin Analitik Performansı

Analit derişimlerinin tayininde kalibrasyon doğruları oluşturulmuş ve kalibrasyon doğrusu denklemleri regrasyon katsayıları ile birlikte Tablo 4.3' te verilmiştir. Analit iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığı maksimum örnek hacminin, son hacime bölünmesi ile zenginleştirme faktörü (ZF) hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırının (GS) tayini için 10 paralel 30 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Elüent fazındaki analitlerin derişimleri standartlara karşı alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi ile (3s/b) gözlenebilme sınırı (GS) değerleri, kör çözeltilerin standart sapmasının 10 katının (10s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi ile (10s/b) tayin sınırı (TS) değerleri hesaplanmıştır. 10 mL' lik model çözeltiler optimize edilen parametrelere göre yöntemin tekrarlanabilirliği araştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.3 'te görülmektedir.

Tablo 4.5. Yönteme ait analitik performans değerleri

	Kurşun	Bakır
<b>Kalibrasyon denklemi</b>	<b>y=0,008x-0,0009</b>	<b>y=0,037x+0,0008</b>
<b>Regrasyon katsayısı, R<sup>2</sup></b>	0,998	0,999
<b>Gözlenebilme sınırı, µg/L</b>	16,6	18,9
<b>Zenginleştirme faktörü</b>	10	10
<b>Tayin sınırı, µg/L</b>	55,4	62,9

y: Absorbans

x: Konsantrasyon, µg/L

### 4.4. Gerçek Örneklerden Analit İyonlarını Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin doğruluğunu belirlemek için Çanakkale ili şebeke suyu, Kayseri marketlerinde satılan makarna örneklerine ekleme-geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Aynı zamanda geliştirilen yöntemin doğruluğunun ispatında SPS-WW2 waste water (atık su), ve NCS DC 73349 Bush Branches and Leaves (çalı dalı ve yaprağı) standart referans maddeleri kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem aynı zamanda papatya, nane, gilaburu, pulbiber, adaçayı, defne yaprağı, biberiye, funda ve yeşil çay örneklerinin analit içeriklerinin analizinde kullanılmıştır.



Gıda örneklerinden ve NCS DC 73349 Bush Branches and Leaves standart referans maddesinden 1,0 g hassas bir biçimde tartılıp behere alındıktan sonra üzerine 10 mL HNO<sub>3</sub> eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 °C’ de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra örnek üzerine tekrar 10 mL HNO<sub>3</sub> ve 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 °C’ de kuruluğa kadar tekrar buharlaştırılmıştır. Daha sonra örnek bir miktar saf su ile alınıp, mavi band süzgeç kağıdından süzöldükten sonra saf su ile 25 mL’ ye tamamlanıp uygulamaya hazır hale getirilmiştir. Su örnekleri daha önceden yıkanmış ve kurutulmuş polietilen kaplara alınmış, 0,45 µm’ lik membran filtre ile süzölmüş ve mümkün olduğu kadar kısa bir sürede analiz edilmiştir.

Ekleme-geri kazanma çalışmaları geliştirilen yöntemin doğruluğunu tespit etmek için su ve gıda örneklerinde yapılmıştır. Yukarıda izah edildiği gibi hazırlanan su ve gıda örneklerine Tablo 4.6.’da belirtilen miktarlarda Pb(II) ve Cu(II) iyonları ilave edilmiş ve analit ilavesi yapılmış çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır. Son hacimde bulunan analit derişimleri AAS’ de ölçölmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6.’da verilmiştir.

Tablo 4.6. Makarna gıda örneği Ve Çanakkale ili içme suyu örneği için ekleme-geri kazanma çalışması (N=3).

Analit	Eklenen, µg	Makarna		Çanakkale şebeke suyu	
		Bulunan, µg	Geri Kazanma, %R	Bulunan, µg	Geri Kazanma, %R
Pb	0	TSA	-	TSA	
	20	20,1±2,7	101	20,0±0,0	100
	40	39,9±2,3	100	37,8±0,0	95
Cu	0	4,7±0,5	-	1,7±0,6	-
	10	14,5±0,4	98	10,9±0,0	92
	20	23,0±0,6	93	19,8±0,5	91

TSA: Tayin sınırının altında

a: X±s

X: Sonuçların ortalama değeri

s: Standart sapma

#### 4.5. Standart Referans Madde Analizi

Geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin doğruluğu SPS-WW2 waste water (atık su), NCS-DC73349 Bush Branches and Leaves (çalı dalı ve yaprağı) sertifikalı referans maddelerinin analizleri ile test edilmiştir. Geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemi bu sertifikalı referans maddelere uygulanmış ve son hacimdeki kurşun ve bakır derişimleri AAS' de analiz edilmiştir. Geliştirilen yöntem her bir örnek için 3 paralel olacak şekilde uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.7.'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, geliştirdiğimiz katı faz ekstraksiyonu yönteminin bazı su ve gıda örneklerinin bakır ve kurşun miktarının analizinde uygulanabileceğini göstermiştir.

Tablo 4.7. Standart referans madde tayin sonuçları (N=3)

Analit	SPS-WW2 Waste water, µg/L			NCS- DC73349 Bush Branches and Leaves, µg/g		
	Sertifika Değeri	Bulunan Değer	Geri kazanma, % R	Sertifika Değeri	Bulunan Değer	Geri kazanma, %R
Pb	500	530±2	106	47	46,6±2,3	98
Cu	2000	2210±1	110	6.6	6,8±0.7	110

a:  $X \pm s$

X: Sonuçların ortalama değeri

s: Standart sapma

TE: Tayin edilmedi

#### 4.6. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

PAN ile doyurulmuş manyetik karbon nanotüpün adsorban olarak kullanıldığı katı faz ekstraksiyon yöntemi papatya, nane, gilaburu, pulbiber, adaçayı, defne yaprağı, biberiye funda, yeşilçay örneklerinin analit içeriklerinin analizi için uygulanmıştır. Bölüm 4.4'de açıklandığı gibi çözünürleştirilen örneklerle geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmıştır. Son hacimde bulunan analit derişimleri AAS' de ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.8.'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Bazı gıda örneklerinin analit derişimleri (N=3).

Kati Örnekler	Derişim ( $\mu\text{g/g}$ )	
	Pb	Cu
Papatya	TSA	10,5 $\pm$ 3,6
Nane	TSA	10,3 $\pm$ 1,3
Gilaburu	TSA	4,7 $\pm$ 0,3
Pul biber	TSA	5,1 $\pm$ 0,7
Ada çayı	TSA	4,1 $\pm$ 0,7
Defne yaprağı	TSA	4,5 $\pm$ 1,8
Biberiye	TSA	3,9 $\pm$ 1,1
Funda	TSA	1,9 $\pm$ 0,5
Yeşil çay	1,6 $\pm$ 0,0	11,7 $\pm$ 1,7

a:  $X\pm s$

X: Sonuçların ortalama değeri

s: Standart sapma

TSA: Tayin sınırının altında

## BÖLÜM 5

### TARTIŞMA VE SONUÇ

Sunulan tez çalışmasında adsorpsiyona dayalı katı-faz ekstraksiyonu yöntemi ile çalışılmış Cu (II) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanma şartları incelenmiş ve bu metaller alevli AAS ile tayin edilmiştir.

Katı faz olarak PAN ile doyurulmuş manyetik karbon nanotüp sentezlenmiştir. PAN'la doyurulmuş manyetik karbon nanotüpün katı faz olarak kullanıldığı bu çalışmada Cu (II) ve Pb(II) iyonlarının optimum geri kazanma için pH, adsorban miktarı, örnek hacmi, elüent cinsi, elüent hacmi, vorteks süresi ve matriks etkisi gibi değişkenler incelenmiştir. Zenginleştirme faktörü bulunarak yöntemin gözlenebilme sınırı tayini yapılmıştır.

pH'nın geri kazanma verimine etkisinin incelenmesinde; zenginleştirmede kullanılan PAN ile doyurulmuş manyetik karbon nanotüp adsorbanı üzerindeki maksimum geri kazanma Cu(II) ve Pb(II) iyonları için pH 5,5' da kantitatif olarak geri kazanılabiliştir ve bu pH, optimum pH olarak belirlenmiştir ve şekil 4.2' de verilmiştir.

Adsorplanan analit iyonlarının PAN ile doyurulmuş manyetik karbon nanotüp üzerinden geri kazanmaları için farklı elüent türleri kullanılmıştır. Elüsyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla elüent olarak değişik derişimlerde HNO<sub>3</sub>, HCl, asetonada HNO<sub>3</sub> çözeltileri kullanıldı ve geri kazanma değerlerine olan etkileri araştırılmıştır. Cu (II) ve Pb(II) elementleri için uygun elüent çözeltilisinin 3 mL % 10' luk Asetonda 3 M HNO<sub>3</sub> olduğu görülmüştür. Uygulanan zenginleştirme işlemi basamakları sonunda alevli AAS'de okunan absorbans değerlerine göre hesaplanan geri kazanma değerleri Tablo 4.3' te verilmiştir.

Katı faz ekstraksiyonu yönteminde analit iyonlarının adsorbsiyonu için adsorban miktarı büyük önem taşır. Adsorban miktarı arttıkça tutunan analit iyonlarının geri kazanma veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Kantitatif geri kazanma miktarı 0,75 mg olarak belirlenmiştir Sonuçlar şekil 4.3' de verilmiştir.

Adsorban üzerinde tutunan analit iyonlarının vorteks karıştırma süresinin geri kazanma verimindeki etkisini araştırmak amacıyla hazırlanan model analit çözeltileri vorteks ile değişen sürelerde (0,5-1,5 dk) karıştırılmıştır. Şekil 4.6' da verilen sonuçlara göre optimum vorteks karıştırma süresinin 1 dk olduğuna karar verilmiştir.

Çok düşük konsantrasyona sahip gerçek numunelerin analizinde örnek hacmi için yüksek zenginleştirme faktörü önemlidir. Optimize edilen şartlarda 10 ile 50 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp zenginleştirme işlemi uygulanarak örnek hacminin Cu (II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanma verimine etkisi incelenmiş ve kantitatif örnek hacminin 10 mL olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar şekil 4.5 'te verilmiştir.

Katı faz ekstraksiyonu işleminde ortamda bozucu etki yapabilecek matriks etkisi olarak tanımladığımız  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ve  $SO_4^{2-}$  anyon ve kationların geliştirilen yöntem üzerindeki etkileri incelenmiş ve Cu(II) ve Pb(II) iyonları üzerindeki geri kazanma verimleri tolere edilebilir olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.4 'te verilmiştir.

Analit iyonlarının zenginleştirme faktörü hesaplanarak gözlenebilme sınırı ve tayini sınırı değerleri hesaplanmıştır.

Yöntemin doğruluğunu test etmek için standart ekleme ve standart referans madde analizi yapılmıştır. Geliştirilen yöntem SPS-WW2 waste water (atık su), NCS-DC73349 Bush Branches and Leaves (çalı dalı ve yaprağı) sertifikalı referans maddelerine uygulanmıştır. Yöntemde bulunan değerler ile sertifikalı örneklerde bulunan değerlerin birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir (Tablo 4.6 ve Tablo 4.7).

Geliştirilen yöntemin bazı bitkilerin metal içeriğinin belirlenmesinde Kayseri marketlerinde satılan papatya, nane, gilaburu, pulbiber, adaçayı, defne yaprağı, biberiye, funda ve yeşil çay örnekleri kullanılmıştır.

Yöntem ucuz, pratik ve hızlı bir yöntemdir. Analitik açıdan incelendiğinde yüksek doğruluk ve kesinliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan adsorban rejeneredildikten sonra da yüksek geri kazanma sahiptir.

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

## KAYNAKÇA

1. Yılmaz, E. “Karbon Nanotüp Üzerinde Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 4-23, 33-40, Kayseri, 2012.
2. Duran, A., “AAS İle Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi Ve Türleştirmesi”, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 6-27,45-73, Tokat, 2010.
3. Topalak, Z., “Katı Faz Ekstraksiyonu ile Metal Önderiştirilmesi ” *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 4-23, 33-40, Kayseri, 2012.
4. Ünsal, Y.E., “Altının Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 5-44, Kayseri, 2009.
5. Aydın, A., “Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi“, *Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi* , Kayseri, 2010.
6. Hasercan, Şahinbaş, D., “Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 4-35, Kayseri, 2011.
7. Büyükpatır, E., Altın, “Platin ve Palladyumun Amberlite XAD-7 Dolgulu Kolonda Katı Faz Ekstraksiyonu“, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 1-4, Kayseri, 2000.
8. Gökçel, İ., “Eser Analizde Örnek Alma ve Koruma”, *Eser Analiz Yaz Okulu Kitapçığı, Ege Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi*, İzmir,2001.
9. Mincezweski, J., Chwastowska, J., Dybesynski, R., “Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis”, Ellis Horwood Ltd., *Chichester*, 125-128, New York, 1982.

10. Kariper, İ.A., “Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Element Zenginleştirilmesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 3-10, Kayseri, 2008.
11. Divrikli, Ü., “İdrarda İyodun Spektrofotometrik Tayini”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 2-11, Kayseri, 1997.
12. Erdoğan, N., “Birlikte Çöktürme ile Eser Düzeydeki Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 4, Kayseri, 2005.
13. Ercan, Ö., “Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu ile Tayini”, *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 4-42, Kayseri, 2008.
14. Karatepe A., “Chromosorb-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 7-14,50-58, Kayseri, 2006.
15. Kars, A., “Doğal Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri”, *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 6-18, Kayseri, 2007.
16. Fergusson, J.E., “The Heavy Elements: Chemistry Environmental Impact and Health Effects”, *Pergamon Press*, Oxford, 1990.
17. Zief, M., “Solid Phase Extraction for Sample Preparation”, *Phillipsburg, JT*,125-128, *Baker*, 2005.
18. Aydın, F., “Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Doktora Tezi*, 7-28,72-84, Kayseri, 2008.
19. Çay, R.S., “Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 7-8, Kayseri, 2006.



20. Soylak, M., "Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal İncelenmesi ve Tungsten Tayini İçin Yeni Bir Yaklaşım", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 8-10, Kayseri, 1993.
21. Murat, İ., "Karbon Nonotüpler Kullanılarak Bazı Metal İyonlarının Önderiştirilmesi", *Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, 53, Kayseri, 2011.
22. Ebdon, L., "*An Introduction To Atomic Absorption Spectroscopy*", Heyden, London, 1982.
23. Gündüz, T., "İnstrümental Analiz", 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
24. Skoog A., West D.M., Holler F.J. Crouch S.R., "Analitik Kimya", Kılınç, E. ve Köseoğlu, F., Bilim Yayıncılık, Ankara, 92-95, 213-215, 2001.
25. Sienko, M.J., Plane, R.A., "Temel Kimya", Gündüz, T. (Çev Ed.), Savaş Kitap ve Yayınevi, Ankara, 1983.
26. Weast, R.C., "*Handbook of Chemistry and Physics*", 57<sup>th</sup> Ed., CRC Press, 16-56, Ohio, 1976.
27. Berman, E., "*Toxic Metals and Their Analysis*", Hyden and Sons Ltd., London, 1980.
28. Kızıllı, N., "Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi", *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 4-17, Kayseri, 2010.
29. Beliles, R.V., "Metals, in Toxicology. The Basic Science of Poisons. L.J. Casarett & J. Ditil (Eds). ", *Macmillan Publ. Co, Inc.*, 57-63, New York, 1975.
30. Yiğit, V., Teke, İ., Yazar, O., Bozkurt, E., Ceritoğlu, A., Nas, C., Saygı, G., Gfırgın, Y., Bazı Gıda Maddelerinde Kimyasal Kontaminantlar (ağır metaller) Üzerinde Araştırmalar. TÜBİTAK, MBEAE, Beslenme ve Gıda Tekn. Ünitesi, Yayın No: 37. 1979.

31. Barak, N.A.E., Mason. C.F., Mercury, Cadmium and Lead In Eels and Roach: The Effects of Size, Season and Locality On Metal Concentrations In Fiesh and Liver. *Science of The Total Environment*, 92, 249-256, 1990.
32. Toğçuoğlu, S., Erentürk, N., Saygı, N., Kut. D., Esen, N., Başsarı, A. Seddigh, E., Trace Metal Levels of Fish From The Marmara and Black Sea. *Toxic. Environ. Chem.*, 29,95-99, 1990.
33. Vural, H., “Ağır Metal İyonlarının Gıdalarda Oluşturduğu Kirlilikler”, *Çevre Dergisi*, 3-8, Ankara, 1993.
34. Güley, M., Vural, N., Toksikoloji, A.Ü., Eczacılık Fak. Yayınları No:48, 171, Ankara, 1978.
35. Dökmeci İ, Dökmeci, A.H., “Zehirlenmelerde Tanı ve Tedavi”, Toksikoloji, Nobel Tıp Kitapevi, 20-28, İstanbul, 2001.
36. Tuzen, M., Saygi, K.O., Usta, C., Soylak, M., “Pseudomonas aeruginosa immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions”, *Bioresource Technolgy*, 99 (6), 1563-1570, 2008.
37. Blumenthoi, S., et al., “*Inhibition of Na-F-glucose contrasport in kidney corticel cells by cadmium and copper: protection by zinc. Tox. And App*”, *Pharm*, 129, 177–187, 1994.
38. Erbaş, Z., “Bazı Metal İyonlarının Patent Blue V İle Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi Ve Alevli Aas İle Tayini”, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 12,13 , Nevşehir, 2015.
39. Bundy, F.P., “Direct Conversion of Graphite to Diamond In Static Pressure Apparatus”, *Journal of Chemical Physics*, (38)631-643, 1963.
40. Koç, B.M., “Nanotüpler”, Fizik Mühendisliği Bitirme Tezi, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 12-18, Ankara, 2003.

41. Özdoğan E., Demir A., Seventekin N., “Nanoteknoloji Ve Tekstil Uygulamaları”, *Ege Üniversitesi, Tekstil Ve Konfeksiyon*, 3, 18-22, 2006.
42. Haris, P., “Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century”, *Cambridge University Pres*, 43-53, 293, Cambridge, 1999.
43. Massimiliano, D.V., Stephane, E., James, R.H.J., “Introduction to Nanoscale Science and Technology”, *New York*, 2004.
44. Özcan, S.G., “Karbon Nanotüpler Kullanılarak Metal İyonlarının Katı-Faz Ekstraksiyonu Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini”, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 6-15, Ankara, 2010.
45. Lin, Y., Rao, A.M., Sadanadan, B., Kenik, E.A., Sun, Y.P, “Functionalizing Multiple-Walled Carbon Nanotubes With Aminopolymers”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (6), 1294-1298, 2002.
46. Karatepe, A., Soylak, M., Elci, L., “Solid Phase Extraction of Some Metals Ions on a Double-walled Carbon Nanotube Disk and Determination By Flame Atomic Absorption Spectrometry”, *Journal of AOAC International*. 94(5),1617-1624, 2011.
47. Soylak, M., Yılmaz, E., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., “Solid Phase Extraction on Multiwalled Carbon Nanotubes and Flame Atomic Absorption Spectrometry Combination For Determination of Some Metals Ions In Environmental and Food Samples”, *Toxicological and Environmental Chemistry*. 93(5),873-885, 2011.
48. Tarley, C.R.T., Barbosa, A.F., Segatelli, M.G., Figueiredo, E.C., Luccas, P.O., Highly Improved Sensitivity of TS-FF-AAS For Cd (II) Determination at ng L<sup>-1</sup> Levels Using A Simple Flow Injection Microcolumn Preconcentration System With Multi-wall Carbon Nanotubes. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 21, 1305-1313, 2006.

49. Liang, P., Ding, Q., Song, F., Application of Multiwalled Carbon Nanotubes As Solid Phase Extraction Sorbent For Preconcentration of Trace Copper In Water Samples. *J. Sep. Sci.*, 28, 2339-2343, 2005.
50. El-Sheikh, A.H., Sweileh, J.A., Al-Degs, Y.S., Effect of Dimensions of Multi-walled Carbon Nanotubes On Its Enrichment Efficiency of Metal Ions From Environmental Waters. *Anal. Chim. Acta*, 604, 119-126, 2007.
51. Liang, H.D. ve Han, D.M., Multi-walled Carbon Nanotubes As Sorbent For Flow Injection On-line Microcolumn Preconcentration Coupled With Flame Atomic Absorption Spectrometry For Determination of Cadmium and Copper. *Analytical Letters*, 39, 2285-2295, 2006.
52. Tuzen, M., Saygi, K.O., Soylak, M., Solid Phase Extraction of Heavy Metal Ions In Environmental Samples On Multiwalled Carbon Nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2), 632-639, 2008.
53. Tuzen, M. ve Soylak, M., Multiwalled Carbon Nanotubes For Speciation of Chromium In Environmental Samples. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1-2), 219-225, 2007.
54. Afzali, D. ve Mostafavi, A., Potential of Modified Multiwalled Carbon Nanotubes With 1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol As A New Solid Sorbent For The Preconcentration of Trace Amounts of Cobalt(II) Ion. *Analytical Sciences*, 24 (9), 1135-1139, 2008.
55. Yalçinkaya, Ö., Kalfa, M. O., Türker, R.A., "Nano Alumina Kaplı Tek Duvarlı Karbon Nanotüp İle Kurşunun Zenginleştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini", IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Fırat Üniversitesi, 25-27 Haziran, Elazığ, 2008.
56. Behbahani, M., Bagheri, A., Amini, M., Sadeghi, O., Salarian, M., Najafi, F., "Taghizadeh M. Application of multiwalled carbon nanotubes modified by diphenylcarbazide for selective solid phase extraction of ultra traces Cd(II) in water samples and food products", *Food Chemistry*, 48-53, 2013.

## ÖZGEÇMİŞ

Dilek KAMAŞ 1991 yılında Kayseri' de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kayseri' de tamamladı. 2009' da kazandığı Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 2013 yılında mezun oldu. Aynı yıl Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.

Adres: Osman Kavuncu Mah. 1028. Sok. Gönensaray Apt. 22/29 Melikgazi/KAYSERİ

Telefon: +90 554 804 3152

e-posta: dilek\_kamas@hotmail.com

