T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜZEY MODİFİKASYONLU DEMİR OKSİT MANYETİK NANOPARTİKÜLLER KULLANILARAK ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE BULUNAN ESER ELEMENTLERİN YÜKSEK DOĞRULUK VE DUYARLILIKTA TAYİNLERİ

Birgül ÇELİK

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Temmuz - 2021

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Birgül ÇELİK tarafından yapılan "YÜZEY MODİFİKASYONLU DEMİR OKSİT MANYETİK NANOPARTİKÜLLER KULLANILARAK ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE BULUNAN ESER ELEMENTLERİN YÜKSEK DOĞRULUK VE DUYARLILIKTA TAYİNLERİ" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

Ünvanı	Adı Soyadı
Başkan: Prof.Dr.	Belgin İZGİ
Üye: Prof.Dr.	Fırat AYDIN
Üye: Prof.Dr	Ömer YAVUZ
Üye: Prof.Dr.	Abdülkadir LEVENT
Üye: Prof.Dr.	Ali SATAR

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 06/07/2021

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

…/…/2021

Prof. Dr. Neslihan DALKILIÇ

ENSTİTÜ MÜDÜR V.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Fırat AYDIN' ın danışmanlığında yürütülmüştür. Doktora çalışmam süresince bilgi, tecrübe, anlayış, engin hoşgörü ve teşvikleri ile bana büyük destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Fırat AYDIN' a çok teşekkür ederim.

Çalışmaların gerçekleştirilmesi için gerekli ortamı bizlere sunan Kimya Bölüm Başkanlığı ve Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamdaki yardım ve yorumlarından dolayı sayın hocam Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE'ye ve Bakırdere Research Group'a teşekkür ederim.

Bu doktora tez çalışması, FEN.19.001 nolu DÜBAP projesi ile Dicle Üniversitesi tarafından desteklenmiştir. Dicle Üniversitesi DÜBAP birimine teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora eğitimim süresince çalışmalarımın ülke ihtiyaç ve menfaatleri doğrultusunda şekillenmesini sağlayan, maddi ve manevi katkılarından dolayı YÖK'ün 100/2000 programına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her zaman yanımda olan ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, özellikle canım anneme teşekkürlerimi sunarım.

2021

Birgül ÇELİK

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR I
İÇİNDEKİLER II
ÖZET VI
ABSTRACT VIII
ÇİZELGE LİSTESİ X
ŞEKİL LİSTESİ XI
KISALTMA VE SİMGELER XIII
1. GİRİŞ 1
1.1. Ağır Metaller 4
1.1.1. İndiyum 5
1.1.1.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 6
1.1.1.2. Elde Edilme Yöntemleri 7
1.1.1.3. Özellikleri ve Kullanımı 7
1.1.2. Altın 10
1.1.2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 11
1.1.2.2. Elde Edilme Yöntemleri 12
1.1.2.3. Özellikleri ve Kullanımı 12
-Altın Bileşikleri 14
-Doğal Altın Külçesi 14
-Alaşımları 15
-Altın Ayarı 15
-Altın İşi 16
-Altın Suyu 16
-Altın Standardı Sistemi 17
-Altın Rezervi En Çok Olan Ülkeler 18
1.2. Adsorpsiyon 21
1.2.1. Gaz Adsorpsiyonu 24
1.2.2. Çözeltiden Adsorpsiyon 24
1.2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 26
1.2.3.1. Sıcaklık 26

1.2.3.2. Ortamın pH Değeri 26
1.2.3.3. Adsorbanın Partikül Boyutu....27
1.2.3.4. Adsorbanın Yüzey Alanı....27
1.2.3.5. Çözünen Maddenin Türü ve Özellikleri....27
1.2.3.6. Adsorblananın Başlangıç Konsantrasyonu 28
1.2.3.7. Denge Temas Süresi....28
1.2.4. Adsorplayıcıların Genel Özellikleri 28
-Doğal Adsorplayıcılar:....29
-Yapay Adsorplayıcılar: 29
1.2.4.1. Bazı Adsorplayıcılar 30
-Aktif Karbon....30
-Silikajeller....30
-Moleküler Elekler (Zeolitler)....31
-Killer....31
-Küller....31
-Nano Partiküller....32
1.3. Nanoteknoloji....32
1.3.1. Nanoteknolojinin Temel Kavramları 35
1.3.2. Daha Büyükten Daha Küçüğe: Materyaller Bakış Açısı....36
1.3.3. Basitten Karmaşığa: Moleküler Bakış Açısı....37
1.3.4. Moleküler Nanoteknoloji: Uzun Vadeli Görüş....38
1.3.5. Aşağıdan Yukarı Yaklaşımları....39
1.3.6. Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımlar....40
1.3.7. Fonksiyonel Yaklaşımlar 40
1.3.8. Biyo Benzeşimsel Yaklaşımlar....41
1.3.9. Teorik Yaklaşımlar 41
1.3.10. Nanomateryaller....42
1.3.11. Araç ve Teknikler 42
1.3.12. Uygulamalar....43
1.3.13. Sonuçları 45
1.3.14. Çevre ve Sağlık İle İlgili Endişeler....45
1.3.15. Düzenlemeler....46
1.4. Nanopartiküller Hakkında Genel Bilgi 47

1.4.1. Manyetik Nanopartikül Sentezleme Yöntemleri....48
1.4.1.1. Ortak Çöktürme Yöntemi....48
1.4.1.2. Mikroemülsiyon Yöntemi....48
1.4.1.3. Hidrotermal Sentez Yöntemi....49
1.4.1.4. Termal Parçalanma Yöntemi....49
1.4.2. Manyetik Nanopartiküllerin Uygulama Alanları....49
1.4.3. Demiroksitli Manyetik Nanopartiküller....50
1.4.4. Manyetit....50
1.4.5. Manyetizma....51
1.4.5.1. Ferromanyetizma....51
1.4.5.2. Paramanyetizma....52
1.4.5.3. Süperparamanyetizma....52
1.5. Ekstraksiyon....52
1.5.1. Ekstraksiyon Türleri....53
1.5.1.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu....53
1.5.1.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu....53
1.5.1.3. Soxhlet Ekstraksiyon Aleti....54
1.6. Mikroekstraksiyon....55
1.6.1. Mikroekstraksiyon Türleri....56
1.6.1.1. Katı Faz Mikroekstraksiyonu (SPME)....56
1.6.1.2. Manyetik Karıştırma Çubuğu ile Mikroekstraksiyon (SBSE)....58
1.6.1.3. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (LPME)....59
-Asılı (Tek) Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)....60
-Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME)....62
-Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)....64
-Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF–LPME)....65
1.6.2. Ekstraksiyon Yöntemlerinin Değerlendirilmesi....67
2. KAYNAK ÖZETLERİ....69
3. MATERYAL VE METOT....73
3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar....73
3.2. Çalışmada Kullanılan Aletler....73
3.3. Deney Hazırlanması....78
3.3.1. Manyetik Nano Partiküllerin (MNP) Hazırlanması....78

3.3.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması....79
3.4. In(III) ve Au(III) İçin Mikro Ekstraksiyon Deneyleri....79
3.4.1. pH Deneyleri....79
3.4.2. İlave edilen Tampon Miktarı Deneyleri....80
3.4.3. MNP Miktarı Deneyleri....80
3.4.4. Çalkalama Şekli Deneyleri....80
3.4.5. Çalkalama Süresi Deneyleri....81
3.4.6. Sıcaklık ve Temas Süresi Deneyleri....81
3.4.7. Eluent Miktarı Deneyleri....81
3.4.8. Analizi Bozan Etkiler....81
3.4.9. Gerçek Numuneler ve SRM Uygulamaları....82
3.4.10. Gözlenebilme Sınırı (Limit of Dedection, LOD) ve Tayin Sınırı (Limit of Quantitation, LOQ) Deneyleri....82
4. BULGULAR VE TARTIŞMA....83
4.1. In (III) İçin Deneysel Çalışmalar....84
4.1.1. In (III) İçin Mikro Ekstraksiyona pH Etkisi....84
4.1.2. In (III) İçin Mikro Ekstraksiyona Tampon Miktarının Etkisi....84
4.1.4. In(III) İçin Çalkalama Şekli ve Çalkalama Süresinin Mikro Ekstraksiyona Etkisi....86
4.1.5. In (III) İçin Mikro Ekstraksiyona Eluent Miktarının Etkisi....87
4.1.6. In (III) İçin Analizin Doğruluğu ve Gerçek Numunelere Uygulanması....88
4.2. Au (III) İçin Deneysel Çalışmalar....90
4.2.1. Au (III) İçin Mikro Ekstraksiyona pH Etkisi....90
4.2.2. Au (III) İçin Mikro Ekstraksiyona Tampon Miktarının Etkisi....91
4.2.3. Au(III) İçin Mikro Ekstraksiyona Manyetik Nano Partikül Miktarının Etkisi....91
4.2.4. Au(III) İçin Çalkalama Şekli ve Çalkalama Süresinin Mikro Ekstraksiyona Etkisi....92
4.2.5. Au (III) İçin Mikro Ekstraksiyona Eluent Miktarının Etkisi....93
4.2.6. Au (III) İçin Mikro Ekstraksiyona Sıcaklık ve Temas Süresinin Etkisi....94
4.2.7. Au (III) İçin Mikro Ekstraksiyona Girişim Etkileri....95
4.2.8. Au (III) İçin Gerçek Numunelere ve Standart Referans Maddeye (SRM) Uygulama....98
4.7. Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı....101
5. SONUÇ VE ÖNERİLER....105
6. KAYNAKLAR....108
ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

YÜZEY MODİFİKASYONLU DEMİR OKSİT MANYETİK NANOPARTİKÜLLER KULLANILARAK ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE BULUNAN ESER ELEMENTLERİN YÜKSEK DOĞRULUK VE DUYARLILIKTA TAYİNLERİ

DOKTORA TEZİ

Birgül ÇELİK

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİMDALI

2021

Bu çalışmada doğal örnek ortamında eser düzeyde bulunan In(III) ve Au(III) iyonlarının, üzeri oleik asit ile modifiye edilmiş demir oksit nanopartikülleri üzerinde zenginleştirildikten sonra alevli atomik absorbsiyon spektrometresi (flame atomic absorption spectrmetry, FAAS) ile tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Analizden önce iyonların örnek ortamından ayrılması ve ön deriştirilmesi için yeni bir katı faz özütleme yönteminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ayırma ve zenginleştime işlemleri için kullanılan katı faz mikro ekstraksiyon (Solid Phase Ekstraction, SPE) tekniğinde; katı faz destek maddesi (adsorban) olarak; yüzeyi oleik asit ile modifiye edilmiş (genişletilmiş) demir oksit manyetik nanopartiküller kullanılmıştır. Zenginleştirme sürecinde SPE yöntemi optimizasyonu model çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Optimum koşulların belirlenmesi için pH, tampon miktarı, çalkalayıcı türü ve süresi, sıcaklık ve süresi ile eluent hacmi ve matriks (interfer) etkisi gibi önemli analitik parametreler taranmış ve optimize edilmiştir. Belirlenen en uygun koşullarda, yöntemin gözlenebilme sınırı (limit of dedection, LOD), tayin sınırı (limit of quantitation, LOQ) ve doğrusal çalışma aralığı gibi analitik değişkenler de tespit edilmiştir. Yöntemin doğruluğu, gerçek numunelere uygulama (recovery) ve standart referans maddeler kullanılarak gösterilmiştir. Metal tayinleri Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CSFAAS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Analit iyonlarının kantitatif geri kazanılması için bazı optimum değerler sırası ile şu şekildedir; örnek çözelti tampon miktarı In için 0,5 mL Au için ise 1,5 mL optimum tampon miktarı tespit edilmiştir. Manyetik nano partikül (MNP) miktarı ise In ve Au için 50 mg olarak belirlenmiştir. Çalışılan pH deneylerinde ise verim daha çok asidik bölgelere kaymıştır ki In için pH = 5 ve Au için pH = 3 değerleri elde edilmiştir. Denge temas sürelerinin belirlenmesinde, kullanılan adsorbanın özelliği ve adsorbanın metal iyonu adsorpladığında verimin maksimuma ulaşması çok önemlidir. Bunun için yapılan çalışmalarda her iki metal için denge temas süresi 40 s olarak bulunmuştur. Sıcaklığın etkisi için 5 farklı sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiş ve sıcaklıkla Au 'nın tutulmasının arttığı belirlenmiştir. Endotermik tepkimelerin gerçekleştiği gözlenerek 60 ºC Au metali için verimde optimum değer olarak saptanmıştır. Yapılan interfer çalışmalarda 9 ayrı metal çalışılarak veriler değerlendirilmiştirdi.

Geliştirilen yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans madde analizleri ve gerçek numunelere uygulama (recovery) çalışmaları ile kontrol edilmiştir. Geliştirilen yöntemle Indiyum için, İstanbul içme sularındaki indiyum miktarı kantitatif olarak zenginleştirilmesine ve tayinine uygulanmıştır. Altın için ise geliştirilen yöntemle, yöntemin doğruluğu SRM ile kontrol edilerek ceviz içi ve kurutulmuş elmaya uygulanarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Böylece modifiye edilmiş demir oksit manyetik nanopartiküller kullanılarak, In ve Au eser elementleri için adsorban özelliği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Manyetik nano partiküller, mikro ekstraksiyon, atomik absorbsiyon spektrometresi, indiyum, altın.

ABSTRACT

HIGH ACCURACY AND SENSITIVITY TEST OF WORK ELEMENTS IN ENVIRONMENTAL SAMPLES USING SURFACE MODIFICATED IRON OXIDE MAGNETIC NANOPARTICULES

PhD THESIS

Birgül ÇELİK

DİCLE UNIVERSITY

SCIENCE INSTITUTE

CHEMISTRY DEPARTMENT

2021

In this study, the In (III) and Au (III) ions, which are present in trace levels in natural sample environment, were determined by flame atomic absorption spectrmetry (flame atomic absorption spectrmetry, FAAS) after enriching on iron oxide nanoparticles modified with oleic acid.

It is aimed to develop a new solid phase extraction method to separate and pre-concentrate ions from the sample medium before analysis. In the solid phase micro extraction (Solid Phase Extraction, SPE) technique used for separation and enrichment processes; as solid phase support (adsorbent); Iron oxide magnetic nanoparticles whose surface was modified (expanded) with oleic acid were used. In the enrichment process, the SPE method optimization was carried out in the model solution environment. Important analytical parameters such as pH, buffer amount, shaker type and duration, temperature and duration, eluent volume and matrix (interfer) effect were scanned and optimized to determine optimum conditions. Analytical variables such as the observability limit (limit of dedection, LOD) of the method, the limit of determination (limit of quantitation, LOQ) and the linear operating range were also determined under the optimum conditions. The accuracy of the method has been demonstrated using real samples (recovery) and standard reference materials. Metal determinations were performed using High Resolution Continuous Beam Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR CSFAAS).

Some optimum values for quantitative recovery of analyte ions are as follows; The sample solution buffer amount was determined as 0.5 mL for In and the optimum buffer amount for 1.5 mL was determined for Au. Magnetic nanoparticle (MNP) amount was determined as 50 mg for In and Au. In the pH experiments, the yield shifted to acidic regions more so that pH = 5 for In and pH = 3 for Au. In determining equilibrium contact times, the properties of the adsorbent used and the efficiency of the adsorbent to reach the maximum when the metal ion adsorbs are very important. In studies conducted for this, equilibrium contact time for both metals was found to be 40 s. For the effect of temperature, experiments were carried out at 5 different temperatures and it was determined that the retention of Au increased with temperature. It was observed that endothermic reactions took place and it was determined as the optimum value in yield for 60 ºC Au metal. In the interfer studies, 9 different metals were studied and the data were evaluated.

The accuracy of the developed method has been checked with certified reference material analyzes and real samples application (recovery) studies. For indium with the developed method, the amount of indium in Istanbul drinking water was applied to the

quantitative enrichment and determination. For gold, successful results were obtained by applying the developed method to walnut kernels and dried apples by checking the accuracy of the method with SRM.

Thus, by using modified iron oxide magnetic nanoparticles, the adsorbent property for In and Au trace elements was determined.

Keywords: Magnetic nanoparticles, micro extraction, atomic absorption spectrometry, indium, gold.

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No **Sayfa**

Çizelge 1. 1. Ülkelerin altın stokları 19

Çizelge 1. 2. Ülkelerin altın rezervleri 20

Çizelge 3.1. Mikrodalga yakma sisteminin ceviz ve kurutulmuş elma numuneleri için sıcaklık programı 76

Çizelge 4.1. In(III) için oleik asit kaplı MNP ile mikroekstraksiyonuna ilişkin bazı parametreleri 96

Çizelge 4. 2. In(III) için oleik asit kaplı MNP ile mikroekstraksiyonuna bazı ilişkin değerler 89

Çizelge 4. 3. Bazı elementlerin Au(III) üzerine girişim etkisine ilişkin değerler 97

Çizelge 4. 4. SRM numunesinin FAAS cihazı ile belirlenen metal değeri ve sertifika değerinin verileri 98

Çizelge 4. 5. MNP ile mikroekstraksiyon sonrası ceviz(C) ve elma(E) örneklerinde Au(III) düzeyi 100

Çizelge 4.6. Au(III) için oleik asit kaplı MNP ile mikroekstraksiyonuna ilişkin bazı parametreler 102

Çizelge 4. 7. Au(III) için oleik asit kaplı MNP ile mikroekstraksiyonuna ilişkin bazı değerler 103

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No **Sayfa**

Şekil 1.1. İndiyum metali 5

Şekil 1.2. Bükülebilir indiyum tel 8

Şekil 1.3. Altın metali 11

Şekil 1.4. Giles'in izoterm türleri 25

Şekil 1.5. Nanomalzeme boyutlarının karşılaştırılması 33

Şekil 1.6. Buckyball olarak da bilinen Buckminster fullerene C60 35

Şekil 1.7. Taramalı tünelleme mikroskobu kullanılarak görselleştirilen temiz bir altın yüzeyi 39

Şekil 1.8. DNA nanoteknolojisi alanında yapay olarak tasarlanmış bir nanoyapı 39

Şekil1.9. Enerjiyi nano ince kuantum kuyu katmanlarından üstlerindeki nanokristallere aktararak nanokristallerin görünür ışık yaymasına neden olan cihaz 44

Şekil 1.10. Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) enjektörü 57

Şekil 1.11. Manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon düzeneği 59

Şekil 1.12. A:doğrudan daldırma, B:Tepe boşluklu SDME düzeneği 61

Şekil 1.13. Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) düzeneği 63

Şekil 1.14. Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HF-LPME) düzeneği 66

Şekil 3.1. FAAS (Alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi) cihazı ve SQT (Yarıklı Quars Tüp) 74

Şekil 3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile oleik asit kaplı ve kaplanmamış MNP'lerin spektrumları 75

Şekil 3.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile elde edilen oleik asit kaplı MNP'lerin yüzey görünümü 76

Şekil 3. 4. A) SQT aparatın kullanım prensibi B) Kullanım sonrası SQT 78

Şekil 3. 5. A) Yeni sentezlenmiş MNP örneği B) Etüvde kurutulmuş MNP örneği 79

Şekil 4. 1. MNP (Manyetik Nano Partikül) lerin oleik asit ile kaplanması ve mikroekstraksiyonu 83

Şekil 4. 2. In(III) metalinin farklı pH'larda MNP yüzeyinde tutulumu (N=4) 84

Şekil 4. 3. MNP'nin farklı tampon miktarlardaki In(III) tutulumu (N=4) 85

Şekil 4. 4. Farklı MNP miktarlarına karşı In(III) metalinin tutulumu(N=4) 85

Şekil 4. 5. MNP'nin farklı çalkalayıcılaerdaki In(III) tutulumu (N=4) 86

Şekil 4. 6. In(III) tutulumuna çalkalama süresinin etkisi (N=4) 87

Şekil 4. 7. In(III) tutulumuna eluent miktarının etkisi (N=4) 88

Şekil 4. 8. Au(III) metalinin faklı pH'larda MNP yüzeyinde tutulumu (N=4) 90
Şekil 4. 9. MNP'nin farklı tampon miktarlardaki Au(III) tutulumu (N=4) 91
Şekil 4. 10. Farklı MNP miktarlarına karşı Au(III) metalinin tutulumu (N=4) 92
Şekil 4. 11. MNP'nin farklı çalkalayıcılardaki Au(III) tutulumu (N=4) 93
Şekil 4. 12. Au(III) tutulumuna çalkalama süresinin etkisi (N=4) 93
Şekil 4. 13. Au(III) tutulumuna eluent miktarının etkisi (N=4) 94
Şekil 4. 14. Au(III) tutulumuna sıcaklığın etkisi (N=4) 95
Şekil 4. 15. Au(III) tutulumuna sıcaklık temas süresinin etkisi (N=4) 95
Şekil 4. 16. Au(III) tutulumuna ilişkin bazı mikro elementlerin girişim etkileri 96
Şekil 4. 17. Au(III) tutulumuna ilişkin bazı makro elementlerin girişim etkileri 97

KISALTMA VE SİMGELER

mg/L : Miligram/litre

µg/L : Mikrogram/litre

µL : Mikrolitre

FAAS : Alevli atomik absorbsiyon

ICP-MS : İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi

ICP-OES : İndüksiyonla birleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi

UV-VIS : Ultraviyole-görünür spektroskopi

MNP : Manyetik nano partikül

FAAS : Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi

^{o}C : Santigrat derece

gcm^{3} : Gram santimetre küp

In : İndiyum

LCD : İnce tabakalı transistör

% : Yüzde

LED : Işık yayan diyot

Au : Altın

MÖ : Milattan önce

ppm : Milyonda bir

$: Dolar

m : Metre

m^{2} : Metrekare

△G : Gibbs serbest enerji

△S : Entropi

△H : Entalpi

pH : Bir sıvının asit veya bazlık derecesi

nm : Nanometre

SPME : Katı faz mikroekstraksiyon

SBSE : Manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon

LPME : Sıvı faz mikroekstraksiyonun

SDME : Asılı damla mikroekstraksiyon

DLLME : Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon

SFODME : Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon

HF–LPME : Oyuk (Hollow) fiber sıvı faz mikroekstraksiyon

GC : Gaz kromatografisi

HPLC : Yüksek performanslı sıvı kromatografisi

AS : Atomik spektroskopi

FT-IR : Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

mL : Mililitre

SQT : Yarıklı kuars tüp

mg : Miligram

t : Zaman

T : Sıcaklık

LOD : Gözlenebilme sınırı (Limit of dedection)

LOQ : Tayin sınırı (Limit of quantitation)

SD : Standart sapma (Standart deviation)

sn : Saniye

mol : Avogadro sayısı kadar atom ya da molekül içeren madde miktarı

g : Gram

L : Litre

mg : Miligram

ng : Nanogram

µg : Mikrogram

ppb : Parts per billion (milyarda bir) (nano)

ppt : Parts per trillion (trilyonda bir) (piko)

SRM : Standart referans madde

$\mathbf{R^2}$: Korelasyon katsayısı

Ads : Adsorpsiyon

1. GİRİŞ

Ülkemizdeki hızlı kentleşme ve şehir merkezlerinde ortaya çıkan yoğun ekonomik faaliyetler su, hava, toprak ve bitki kirliliğine yol açmaktadır. Hızla artan kentleşme oranı, modern teknolojideki gelişmeler ve büyüyen enerji ihtiyacıyla birlikte çevreye çok miktarda eser düzeyde elementler salınmaktadır. Bu durum canlılar için önemli olan havanın, suyun ve toprağın kirlenmesiyle sonuçlanmaktadır (Deveci 2012).

Eser elementlerin çevre üzerinde yaptığı etkiler incelenirken, hava, su ve toprak numuneleri, üzerine yoğunlaşmak gerekir. İnsan üzerine etkileri ise saç, idrar, kan gibi örnekler uygun yöntemlerle analiz edilerek belirlenir. Eser elementler, mg/L (miligram/litre) veya µg/L (mikrogram/litre) düzeyindeki derişimlere sahip örnekler olarak tanımlanır. Eser elementler oldukça düşük derişimlerde oldukları için, aletli analiz yöntemleriyle tespit edilmektedirler. Eser element tayini sırasında eser elementlerin bulundukları ortamın, bileşenlerinden kaynaklanan bozucu etkiler olabilir. Bu bozucu etkiler; metaller, su ve sulu çözeltiler, mineraller, çeşitli organik veya serum gibi biyolojik materyaller olabilir (Topalak 2012).

Teknolojik gelişmelerle beraber eser düzeyde ağır metal tayinleri de önem kazanmıştır. Bu amaçla gıda, endüstri, elektronik, tekstil, maden, makine, kimya sanayi gibi çoğu sektör bu alanda gelişme göstermektedir.

Canlı organizmaların bir fonksiyonunun işlevini tam olarak yapabilmesi için organizmada eser elementlerin belli oranda var olması gerekmektedir. Eser elementler tolere edilebilir düzeyin üzerinde, farklı yollarla insan vücuduna alındığında insan sağlığına toksik etkileri olabilmektedir. Eser elementler insanlarda karaciğer, böbrek ve beyin fonksiyonları üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Eser elementlerin canlılara ve çevreye yapmış oldukları etkiler çevreye salınan veya canlıların bünyesine aldıkları miktarlara bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu miktarlara bağlı olarak metaller belirli bir düzeye kadar faydalı olurken bu düzeyin üzerinde zehir etkisi yapabilmektedir. İnsan sağlığı için gerekli olan metallerin çok düşük düzeylerde vücuda alınmasıyla bu metallerin eksikliğinden kaynaklanan hastalıklara neden olmaktadır (Hazer 2003). Bu elementlerin vücutta gereğinden az veya çok bulunması canlı organizmalara zarar vermektedir. Bundan dolayı sıvı, gıda, doku, gibi örneklerde

eser element tayini ve bu tayinler için metodların geliştirilmesi kimya/analitik kimya dalının hem en yaygın hem de en çok gelişme gösteren alanlarındandır (Türker 2009). Özellikle farklı örneklerde bulunan düşük derişimlerdeki birçok tür doğrudan, hatasız ve kesin olarak tayin edilememektedir. Bunun nedeni ise kullanılan cihazların ve tekniklerin tayin sınırının yüksek olmasıdır. Ayrıca örnek ortamında bulunan bileşenlerin interfer (bozucu) etkileri nedeniyle de tayinleri oldukça zor olmaktadır (Türker 2012). Bu yüzden, mevcut güçlüklerin aşılması, var olan tayin yöntemlerinin kullanım alanlarını genişletmek için tayin öncesi işlemler ve aletsel tekniklerin geliştirilmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır.

Aletsel tekniklerin geliştirilmesi için yapılan bu çalışmalar hem gelişmiş teknoloji hem de yüksek maliyet gerektiren çalışmalardır. Tayin öncesinde yapılan ön hazırlık işlemleri ise hem daha basit hem de daha az maliyet gerektirmektedir. Tayin öncesinde yapılan ön işlemlerden bazıları; numunenin çözünürleştirilmesi, bileşenlerin birbirinden ayırılması, eser düzeyde element ön derişiminin yapılıp uygun bir ortama aktarılması gibi bir grup işlemlerden meydana gelmektedir. Bu ön işlemler yapılırken eser düzeyde elementlerin bir başka ortama aktarılarak nispeten küçük bir hacimde bir araya getirilmesi işlemine "zenginleştirme" adı verilmektedir. Eser seviyedeki elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon, adsorpsiyon (katı faz ekstraksiyon, elektrolitik biriktirme, birlikte çöktürme ve uçurma ile zenginleştirme gibi teknikler kullanılmaktadır.

Uygulanan zenginleştirme işlemleri arasında ekstraksiyonla zenginleştirme (katı faz özütleme) tekniği gerek zenginleştirme faktörü, gerek yüksek verim ve seçiciliği bakımından diğer yöntemlerden daha fazla tercih edilmektedir. Eser element tayinin de, alevli atomik absorbsiyon spektrometresi (FAAS), grafit fırınlı ve hidrür oluşturmalı AAS, indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), indüksiyonla birleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve ultraviyole-görünür spektroskopi veya ultraviyole-görünür bölge spektrofotometri (UV-VIS) spektrometresi gibi cihazlar kullanılır. Bu cihazlarda doğrudan yapılan tayinlerde elementlere veya yönteme bağlı olarak farklı problemler ortaya çıkabilmektedir. Bu problemleri en aza indirmek için tayinden önce bir ayırma/zenginleştirme yöntemi geliştirilmelidir. Eser elementin ortamdan ayrılması ve deriştirilmesi daha iyi ve

güvenilir sonuçlar alınmasında faydalı olurken aynı zamanda örnek ortamının da aletli analiz tekniklerine uygun hale gelmesine katkı sağlar. Analiz öncesi katı faz ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, elektrokimyasal biriktirme, sıvı-sıvı ekstraksiyon, membran filtrasyonu, iyon değiştirme, vb. zenginleştirme yöntemleri uygulanabilmektedir (Yıldız 2011).

Yaptığımız bu çalışmada, ucuz ve kolay kullanım avantajına sahip olması nedeniyle analiz işlemlerinde alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (Flame Atomic Absorption Spectroscopy, FAAS) kullanılmıştır. Ancak FAAS'nin yeterli duyarlılıkta olmaması nedeniyle hem cihaza yerleştirilen yarıklı quars tüp (slotted quartz tube, SQT) aparatı hem de zenginleştirme metotu ile cihazın kullanımı avantaja dönüştürülmüştür.

Bu çalışma da su numunelerinde ve ceviz ile kurutulmuş elmada bulunan eser düzeydeki indiyum ve altın elementleri için yeni bir ayırma ve zenginleştirme metodu geliştirilmiştir. Zenginleştirme metodu için katı faz mikroekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Çalışmamızda katı faz destek maddesi olarak manyetik nano partikül (MNP) kullanılmıştır. Manyetik nano partiküller (MNP) geniş yüzey alanına sahip olup, manyetiklik ve yüksek tutma kapasitesinden dolayı yaygın olarak kullanılmaya başlanan yeni adsorplayıcılardan yapay materyallerden biridir. Bu özellikleri sebebiyle MNP kullanımı son dönemlerde artmaktadır. Bununla beraber MNP'ye duyulan ihtiyaç ta bu paralelde artmaktadır. Bu doğrultuda, zenginleştirme sürecinde daha yüksek verim elde etmek için MNP yüzeyi oleik asit ile kaplanarak daha geniş bir yüzey alanının eldesi amaçlandı. Ekstraksiyon yöntemi için pH, tampon miktarı, manyetik nano partikül (MNP) miktarı, çalkalama şekli ve süresi, eluent miktarı sıcaklık gibi faktörlerin etkisi incelenerek indiyum ve altın iyonları seçilen adsorbanın (MNP) adsorplama koşulları optimize edildi. Tespit edilen en uygun parametreler farklı gerçek örneklerde eser element zenginleştirmesinde ve bu eser elementlerin tayinlerini yapmak üzere incelenmiştir. Metodun doğruluğu standart referans maddeler kullanılarak gösterilmiştir. Tayinler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (flame atomic absorption spectrometric) (FAAS) kullanılarak yapılmıştır.

1.1. Ağır Metaller

Canlı organizmalara katıldığında organizmanın bizzat kendine zarar veren metaller "toksik metaller" olarak adlandırılır. Toksiklik her metalde ve her canlı organizmada, farklı derişimlerde farklı etkiler gösterir. Toksik etkiye sahip metaller canlı organizmaya hava, su ya da besinler yoluyla geçebilir. Bu metallerin kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı bünyesinde birikme ve canlı sistemi bozabilme özellği de vardır. Canlı organizmalarda birikmesinin bir sonucu olarak bu metallerin derişimleri, sudaki ve havadaki derişimin üzerine çıkabilir. Bu oranlarda toksik metal içeren bir gıda ürününü tüketen bir insan veya hayvan zehirlenebilme durumuyla karşı karşıyadır (Özmert 2006). Toksik etki gösteren bu tür maddeler, suda düşük derişimlerde olsalar bile insan sağlığını olumsuz etkilemektedirler. Eser düzeyde bile toksik etkileri olan bu maddelerin önemli olan bazıları; Cr, Ag, Zn, Be, Ni, Cd, Pb, Mn, Hg, Se, V, As elementleridir.

Çinko, kadmiyum, civa, mangan, kurşun, nikel, kobalt, bakır ve krom gibi metaller, genel olarak doğada oksit, sülfür, silikat veya karbonat mineralleri halinde bulunurlar. Bu elementlerin sudaki çözünürlükleri çok azdır. Çok az miktarları dahi güçlü zehirleme etkisine sahip olan bu ağır metaller, kirli atık sularda; tuz, katyon, metal veya nispeten anyon halinde bulunabilirler. Bu toksik metaller kirli suların kendi kendini temizlemesine engel olabilirler. Ayrıca bu sular arıtılmış olsalar bile sulamada kullanılmaya elverişli değildirler. Arıtılan çamurların gübre olarak kullanılması dahi uygun değildir.

Eser metaller ya da elementler, çevrenin kirlenmesinde doğada bolca bulunan elementlerden daha tehlikeli olabilmektedirler. Canlı yapısında eser düzeyde bulunmalarına rağmen, ağır metaller oldukça önemli görevlerde rol oynarlar. Bu elementlerin bazıları enzimlerin bazıları da proteinlerin içinde yer almaktadırlar. Bir eser elementin, toprak veya su içindeki formu, onun zehir etkisinin düzeyini belirlemektedir. Bunun en güzel örneği krom metalidir. Bu elementin +6 değerlikli bileşikleri oldukça zehirlidir. Çinko ve bakır türü ağır elementler, iyon haldeyken daha zehirli olmaları dikkat çekici bir özelliktir. Bu elementlerin farklı ortamlardaki farklı derişimleri zehirlilik düzeylerini belirler.

1.1.1. İndiyum

İndiyumun kimyasal gösterimi "In" şeklindedir. Atom numarası 49, atom kütlesi ise 114,82 olan bir metaldir. İndiyumun yoğunluğu 7,31 g/cm^3 olup, erime noktası 156 ^oC, kaynama noktası ise 2027 ^oC' dir. Periyodik cetvelin 3. grup elementlerindendir. Zayıf metaller sınıfındadır. İndiyum gümüş beyazı rengindedir ve soft yapıda bir metaldir. Çok kolay dövülebilir ayrıca şekil verilebilen sünek yapıda bir geçiş metalidir. Kurşundan bile daha kolay ezilebililen bu metal, tırnaklarla dahi çizilebilmekte ve bıçak yardımıyla kesilebilmektedir. Kâğıt üzerinde belirgin izler bırakabilir. Kimyasal özellik yapısı galyum ile talyum metallerine benzemektedir. Erime noktası sodyum ve galyumdan daha fazla olup, kalay ve lityumunkinden daha azdır.

Parlak indigo mavisi ana spektral çizgilere sahiptir. Kristal yapısı ise yüzey merkezli tetragonal geometrik yapıdadır. Ana spektral çizgisi, belirgin parlak mavi indigo olması sebebiyle "indiyum" adı verilmiştir. Latince de "menekşe" anlamına gelen "indicium" kelimesi de başka bir ilham kaynağı olmuştur (Eskier 2017).



Şekil 1. 1. İndiyum metali

İndiyum, ilk kez 1863 senesinde Ferdinand Reich tarafından, Almanya'da, spektroskopik yöntemle bir çinko mineralinde keşfedilmiştir. Reich, yapmış olduğu çalışma esnasında sarı renkli bir çökelti ile karşılaştı ve bunun talyum sülfür olabileceğini düşündü. Fakat atomik spektroskopiyle yaptığı analizlerde spektrumda

ışıldayan yapıda mavi-menekşe rengi çizgiler elde etti. Bu çizgilerden farklı bir elementin varlığı anlaşılıyordu.

1924 yılının sonuna kadar bile tüm dünyada ancak 1 g kadar metal indiyum elde edilmişti. İndiyum keşf edildikten sonra, İkinci Dünya Savaşı sırasında performansı yüksek uçak motorlarının yatak kaplamalarında kullanılarak önemli bir rol oynamıştır. İndiyum, 1950'lilerde transistörlerde kullanılırken, 1980'lerde ise LCD ekranların filmlerinde denenmiştir. 1992 senesinde ise ince film uygulamalarında kullanılmaya başlandı (Eskier 2017).

1.1.1.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

İndiyum elementi; 49 proton, 66 nötron ve 49 elektrona sahipitir (Eskier 2017). Havada çok kararlı bir yapısı olan İndiyum elementi, metal formda iken düşük sıcaklıklarda havadan etkilenmezken ısıtıldığı zaman oksitlenebilmektedir. Akkor sıcaklığında, mavi menekşe tonlarında bir alevle yanar. Sonrasında sarı renkte oksitli bir yapı meydana getirir. Alkali metallere karşı oldukça dayanıklı bir yapısı vardır.

İndiyum elementi; asitlerde çözünebilirken, mineral asitlerden etkilenmemektedir. İndiyumlu bileşiklerin birçoğu çözünebilen yapıdadır. +3 yüklü formu suda çözünebilen rengi olmayan saydam bileşiklerdendir. İndiyumlu bileşiklerinin pek çoğu güçlü indirgeyici etkiye sahiptir. Bazı bileşikleri yarı iletken özelliktedir. Oksijenli bileşikleri, "n" türü yarı iletkenlik gösterir. Fosfor elementi ile süper yarı iletken özellikte bileşik oluşturmaktadır. 7. grup elementleri ve kükürtle ısıtıldığında direkt bileşik oluşturabilmektedir.

İndiyum oksit bileşiği, suda çözünemeyen beyaz toz bir halde iken, sıcak asitlerde çözünebilmektedir. İndiyum florür, sıcak ya da soğuk fark etmeksizin suda çok az çözünür. İndiyum sülfat bileşiği ise nem çekici özellikte olup, suda çözünen, beyaz toz halindedir. Elektromotor serilerde kurşun ve kalayın üstünde, demirin ise alt tarafında bulunmaktadır. Eşik gerilimi yüksek olan bu metal, kolayca kaplanabilen bir yapıya sahiptir (Eskier 2017).

1.1.1.2. Elde Edilme Yöntemleri

İndiyum metali; alkalilere karşı oldukça dayanıklı, asitlerde çözünen, sudan ekilenmeyen, havada çok kararlı bir yapıda iken, ısıtıldığında oksitlenen bir elementtir. İndiyum elementinin doğada bulunma miktarı milyonda 0,1 kadardır. Yeryüzünde en çok bulunan elementler içinde 68. sırada yer almaktadır. Doğada bilinen mineral formu yoktur, çoğunlukla çinkonun minerallerinde bulunmaktadır. Genellikle elektrolitik yöntemle, "çinko blendi" ya da "sfalerit" isimli filizlerinden yan ürün şeklinde temin edilir. Doğal halde indiyum elementi iki izotopunun karışımından meydana gelmektedir. Bunlar; % 4,29 bolluktaki In-113 ve % 95,71 bolluktaki In-115 izotoplarıdır. Bunların yanı sıra kütle numarası 39-97 aralığında değişen 39 tane izotopu daha bulunmaktadır.

1.1.1.3. Özellikleri ve Kullanımı

İndiyum elementi; uyumlu ve çok yumuşak bir yapıdadır. Bu nedenle kolaylıkla dövülebilir. Diğer metallerle uyum içinde çalışarak önemli görevlerde rol alır. Hem kimyasal hem de fiziksel özellikleri, çoğu alaşıma kullanışlı özellikler kazandırır (Eskier 2017). Canlı herhangi bir organizmada metabolik bir rolü bulunmamaktadır. Kimyasal özellikleri açısından talyum ve galyuma benzemektedir. Yatak ve diş alaşımlarında, yarı iletkenler ile ilgili çalışmalarda, çekirdek reaktörlerinde, kadmiyum ve gümüşle oluşturduğu üçlü alaşımlar şeklinde kontrol çubuklarının yapımında, başka metallerden yapılmış hareket halinde bulunan yüzeylerin üstünün ince bir film tabakası şeklinde kaplanmasında kullanılmaktadır.

Yer kabuğunda oldukça az bulunan bu metalin kullanımı gün be gün artmaktadır ve bu metale olan talep de hızla artmaktadır. Ancak çokça ihtiyaç duyulan bu metalin büyük bir kısmı geri dönüşüm çalışmalarından temin edilmektedir.

İşlevleri bakımından birçok ticari ve endüstriyel sektörün aranan bir metali haline gelen indiyum, günümüzde de cep telefonu ve tabletlerin dokunmatik ekranlarında hatta bükülebilir ekranlarda indiyumdan yararlanılmaktadır. LCD (İngilizcesi Liquid-Crystal Display, Türkçesi ince tabakalı transistör - sıvı kristal ekran) ekranlı cihazlardan, aynalara kadar birçok kullanım alanı olan bir metaldir (Eskier 2017).



Şekil 1. 2. Bükülebilir indiyum tel

İndiyum, oldukça uyumlu bir metal olduğu için farklı metallerle birlikte kullanılabilmektedir. Çeşitli metallerle yapmış olduğu alaşımlar, oldukça kullanışlı gereçlerdir. Genellikle yüksek olmayan sıcaklıklarda erime gösteren lehimler ve alaşımlar için ideal bir metaldir. Atmosferin olumsuz etkilerine karşı, oldukça dayanıklı bir yüzey kaplama materyalidir. Makinelerin ve motorların yatak alaşımlarında, çeşitli dişlilerin alaşımlarında, yarı iletken malzemelerde sıkça kullanılmaktadır. Bilhassa hareketli materyallerin yüzeylerine, ince film tabakası şeklinde kaplama malzemesi olarak kullanılır. Atmosferik aşınmalara karşı, cam ve metallarin yüzeyleri indiyumlu film tabakası (ayna) ile kaplatıldığında gümüşten bile dayanıklı bir materyal oluşur. Yani indiyum elementi ile gümüş aynalardan daha dayanıklı, daha iyi şekilde yansıma yapan aynaların üretilmesi mümkündür. Bundan dolayı optik aletlerdeki aynalı yüzeyler indiyum ile kaplanmıştır. İndiyum ile kaplanmış yüzeyler, düşük tutunma ve düşük sürtünme katsayısı özellikleri sayesinde seyreltik asitlere karşı daha dayanıklı olurlar. Ayrıca altın ve gümüş kaplamaların da daha sert olmasını sağlar.

İndiyum, bazı kimyasal ve biyolojik araştırmalarda (kan ve akciğerin incelenmesi gibi), nötron akışının izlenmesi için nükleer reaktörlerde kullanılmaktadır. Cam yapımında indiyum oksit bileşiği kullanılırken, antimonür bileşikleri ve indiyum arsenür ise yarı iletken sistemlerin incelenmesinde kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkları ölçen termometrelerde kalay ve galyumdan oluşan alaşımları kullanılır. Fosforlu bileşiği, süper yarı iletken olarak mikroelektronik malzemelerde kullanılmaktadır. Sızdırmazlık uygulamalarında, kriyojenik pompaların ve yüksek vakum sistemlerinin yapımında da kullanılan oldukça uygun bir metaldir.

İndiyumlu alaşımların ve bileşiklerin kullanıldığı bazı malzemeler şu şekilde sıralanabilir; nükleer reaktörlerin kontrol çubukları, transistörler, lehimler, güneş gözlükleri, fotoileticiler, kızıl ötesi dedektörler, yangın hortumu başlıkları, filtreler, dekoratif amaçlı kaplamalarda, sızdırmaz yapıştırıcılar, fişler, lazerler, bir kısım aynalar, LED ışıklar (İngilizcesi Light Emitting Diode, Türkçesi ışık yayan diyot), fotoseller, LCD monitörler, dokunmatik ekranlar, güneş pilleri, mikroçipler, kaynakçı gözlükleri, piller, sigortalar v.b. alanlarda kullanılan malzemelerde indiyum metali bulunmaktadır.

İndiyum metalinin diğer kullanım alanları ve uygulamaları da aşağıdaki gibidir;

- İndiyum ve tuzları doğrudan vücuda alındığında pek zehir etkisi yoktur. Fakat kanla karıştığında zehir etkisi gösterir.
- İndiyumlu bileşikler toksik sınıfındadır. Böbrek, kalp, karaciğer gibi iç organlara hasar vermektedirler. Ayrıca teratojenik etki gösterirler.
- 2011 senesinde Atom Enerjisi Kurumu tarafından indiyumun radyoaktif izotopu olan indiyum-111 üretilmiştir.
- Radyoaktif In-111 izotopu; vücudun bağışıklık sistemi faaliyetlerinin izlenmesinde, organ nakillerinde nakil yapılacak organın vücuda uyumu kabul edilip edilmeyeceğinin incelenmesinde, beyaz kan hücrelerinin izini sürmede, karaciğer ve böbreklerdeki organ konsantrasyonlarının takibinde, tümörlerin görüntülenmesinde ve lösemi tehdidinin araştırılmasında kullanılmaktadır.
- % 24 indiyum ve % 76 galyumdan oluşan alaşım oda koşullarında sıvı fazda bulunmaktadır.
- İndiyumun metal şekli, eğildiğinde kalaydakine benzer tiz bir ses çıkarır ve buna "teneke ağlaması" adı verilir.
- İndiyumun saf halinin fiyatı bin dolar kadardır.
- İçeriğinde saf indiyum bulunduran bir levha, iki metal arasında neredeyse kusursuz bir ısı akışı sağlar.
- İndiyum levhanın etkin yüzü silindiğinde metale sağlam şekilde yapışabilmektedir.
- LCD ekranların "dokunmatik ekranların kalbi olarak" gösterilen bölümünün bir kısmı indiyum metalinden oluşmaktadır.

- İndiyumun kalay ile yapılan alaşımı, bükülebilir, dokunmatik ekranların yapımında kullanılmaktadır.
- Yarı iletken malzemelerden biri olan LED ışıkların çipinde bulunan katkı maddeleri arasında da indiyum vardır. LED'in sarı ışık yayması çipindeki indiyumdan kaynaklanır.
- Otomobil ya da uçak camları indiyum ile kaplandığında ısı kayıplarını önleyerek klima gereksinimini azaltmaktadır.
- Yıl içinde en çok indiyum üreten ülkelerden bazıları; Çin (290 ton), Güney Kore (195 ton), Japonya (70 ton) ve Kanada (65 ton) dır.
- Geri dönüşüm uygulamaları sayesinde yıl içinde yaklaşık olarak 650 ton indiyum kazanılmaktadır.
- Ülkemizde indiyum üretimi yapılmamaktadır (Eskier 2017).

1.1.2. Altın

Altın, Latince'de Aurum (ışıldayan-parlayan) olarak adlandırılır. Au şeklinde sembolize edilen altın; parlak sarı renkte, yumuşak yapıda bir metaldir. Altın, parlak sarı rengi, asitlere karşı dayanıklı olması, doğada serbest halde bulunabilmesi ve kolay işlenebilmesi gibi özellikleri, eski zamanlardan beri insanlar için ilgi odağı olmuştur.

Parlak ve ışıltılı sarı rengiyle altın; göz alıcı ve oldukça ağır bir elementtir. Kolayca tepkimeye girmeyen, kararlı yapısı sayesinde havadan ve sudan etkilenmeyen bir elementtir. Bundan dolayı hiçbir şekilde paslanmaz, kararma yapmaz ve donuklaşmaz. Altının diğer bir özelliği de saf halde çok yumuşak bir yapıdadır. Bu yüzden çok kolay dövülüp, biçim verilebilir. Bütün bu özellikleri altını, tarih boyunca en kıymetli metallerden biri yapmıştır.



Şekil 1. 3. Altın metali

Altın, tarihteki ilk verilere göre; M.Ö. 3200' lerde, Mısır hükümdarları döneminde, darphanelerde eşit boyda çubuklar şeklinde kesilerek para yerine kullanılmaktaydı.

En eski medeniyetlerde daha çok ziynet gibi eşyalarda kullanılan altın, vazo ve altın kâse yapımında da kullanılmıştır.

Türkler ise Müslümanlığa geçişle birlikte altın eşya yapmayı azaltmış ve altından yapılma eşyaları yalnızca süs amaçlı kullanmışlardır.

Türkiye'de altın madeninin çıkarıldığı bazı iller: Antakya, Mersin, Balıkesir, Niğde, Bursa, Kütahya,İzmir ve çevresidir. Dünyada ise altının büyük kısmı Yeni Gine'de çıkartılmaktadır.

1.1.2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Altın metali, dünyanın çoğu yerinde düşük derişimlerde bulunmaktadır. Yer küresinin yaklaşık 0,001 mg/L'sini oluşturmaktadır. Altın metali, volkanik yapıların içinde, akarsuların kumlu yataklarında, toz veya külçe şeklinde bulunabilir. Altın silvanit ($Au_2Ag_2Te_6$), kalaverit (Au_2Te_4) ve krennerit (Au_8Te_6) minerallerinde bulunduğu gibi bakır ve kurşun yataklarında da eser düzeyde bulunabilmektedir.

Tarih boyunca çıkarılmış olan altın miktarının 158.000 ton olduğu (2006 sonu itibarı ile) tahmin edilmektedir. National Geographic dergisinin Ocak 2009 sayısına göre benzer bir ifadeyle; "İnsanlığın varoluşundan beri, yaklaşık 161.000 ton altın çıkarılmıştır. Çıkartılan miktar, sadece iki olimpik havuzu doldurmaya yetmektedir." şeklinde yorumlanmıştır.

1.1.2.2. Elde Edilme Yöntemleri

Altın cevherleri, "bileşikleri halinde altın içeren cevherler" ve "metalik altın içeren cevherler" şeklinde kategorize edilir.

Metalik altın ihtiva eden cevherlerden, altın metalinin kazanımı için altın içeren küçük kuvars parçalar öğütme değirmenlerinde öğütülerk hamur formuna getirilir. Hamur formdaki bu yapının içinde bulunan altın parçacıkları kolloidal fazda bulunur. Buradan elde edilen malzeme veya ürün, malgama yöntemi ile ayrıştırılır. Malgamalanmış hamur deriştirilerek seyreltik sodyum siyanür (NaCN) çözeltisi ile işleme tabi tutulur. NaCN, altın ile tepkime vererek kompleks bir yapı oluşturur.

$$4\ Au + 2\ H_2O + 8\ NaCN + O_2 \rightarrow 4\ NaAu(CN)_2 + 4\ NaOH$$

Kompleks yapıdaki altın elementi, metalik çinkoyla çöktürülür:

$$2\ Au(CN)_2 + 2\ Na + Zn \rightarrow 2\ Au + Na_2Zn(CN)_4$$

Yukardaki tepkimeden sonra Kal metoduyla çökeltide bulunan altın ve gümüş haricindeki maddeler uzaklaştırılır. Ortamda kalan gümüş ise nitrikasit ve sülfürik asit yardımıyla çözülerek saf altın elde edilir.

1.1.2.3. Özellikleri ve Kullanımı

5000 yıldan fazla bir süre önce İskenderiye'deki simyacıların insan vücudunun hastalıklarla savaşmasına ve genç kalmasına yardımcı olabileceğine inandıkları sıvı ilacın altın olduğu bilinmektedir. Altın, vücudumuzdaki kan dolaşımını iyileştiren ve böylece vücudumuzun her bölümünün bol miktarda oksijen almasını sağlayan 'kalp dostu' bir metal olarak bilinir.

Birçok cilt bakımı ve güzellik ürününde kullanılan altın, cilde sıcak ve yatıştırıcı titreşimler sağlayarak vücudunuzun hücreleri yenilemesine yardımcı olur.

Altın, vücudun kanserli hücrelerin büyümesini kontrol etmesine yardımcı olabilir. Bu nedenle prostat ve yumurtalık kanseri gibi farklı kanser türlerinin tedavisinde alternatif bir ilaç olarak kullanılmaktadır. Altın ayrıca kanserin erken teşhisine yardımcı olur. ABD merkezli bir biyofarmasötik şirketi olan CytImmune, doğrudan altın nanopartiküller kullanarak anti-kanser ilaçlarının etkinliğini arttırıcı bir yöntem geliştirdi. Nanospectra adlı başka bir şirket, kanser hücrelerini ısıyla yok eden altın kaplı "nano kabuklar" yarattı. Altın nano partiküllerin her yıl küresel olarak kullanılan milyonlarca "Hızlı Teşhis Testinde" önemli bir rol oynadığını bilinmektedir. Altın nano partiküller içeren bu testler, bir kişinin sıtmadan etkilenip etkilenmediğini tespit etmeye yardımcı olduğu gibi HIV / AIDS'in erken teşhisine de yardımcı olmaktadır.

Son zamanlarda, Jacques Forestier'ın 1929 da bildirdiğine göre altın karışımı kullanımı eklem iltihabının tedavisinde yararlı olmaktadır. II. Dünya savaşından sonra yapılan çalışmalara göre altın içeren ilaçlar romatizmal eklem iltihabı tedavisinde etkili olmaktadır. Tıb alanında altın kullanımı krizoterapi olarak adlandırılmaktadır.

Altın metali bileşiklerinde, +1 ya da +3 değerliğinde bulunur. Tüm bileşiklerinde kolaylıkla metalik altına indirgenebilir.

Altın elementi, Au_2S, AuCN ve AuCl gibi +1 değerlikli bileşiklerinde ve sulu çözeltilerde kararsız yapıda olup, +3 değerliğine yükseltgenir ya da metalik hale indirgenir. Böylece potasyum ve sodyum siyanür ile oluşturduğu kompleks tuzlarının sulu çözeltileri hazırlanıp, bir çok alanda kaplama işlemlerinde kullanılabilir.

Altının kararsız yapıda olan organik tuzları da mevcuttur. Fakat +3 değerlikli bileşikleri genellikle kararlı yapıdadır.

Fotoğrafçılıkta ve kaplama sanayinde kullanılan $AuCl_3$; su, alkol ve eter gibi çözücülerde çözünürken, bazı kimyasal analizlerde kullanılan $AuBr_3$ ise alkol ve eterde çözünmektedir.

$Au(OH)_3$ (altın hidroksit), ışığa duyarlı olup kahverengi toz haldedir. Yaldız yapımı ve kaplamacılıkta kullanılan bu bileşik, suda çözünmezken, hidroklorik asit ve diğer asitlerde çözünmektedir.

Altının organik bileşikleri çoğunlukla dialkil tuzları halindedir. Bu tuzlar R_2AuX şeklinde gösterilir. Formüldeki R, organik bir molekülü gösterirken, X ifadesi ise halojen, kükürt, azot ya da oksijeni gösterir.

İşlemci bacakları altın alaşımı malzemeden üretilir. Geri dönüşümlerde, elektronik malzemelerde ki altın, alaşımından ayrılarak yeniden kullanılır hale getirilir.

Altın Bileşikleri

- $HAuCl_4$
- AuCl
- $AuCl_3$
- $HAuBr_4$
- Au_2O_3
- AuBr
- Au_4Cl_8
- $AuBr_3$
- AuF_3
- CsAu
- AuCl
- AuOH
- AuF_5
- AuI
- RbAu

Doğal Altın Külçesi

Şimdiye kadar yeryüzünden çıkarılan altınların yarısından çoğu ya devletlerin ya da merkez bankalarının elinde bulunmaktadır. Bütün ülkelerde kâğıt para kullanımının bir teminatı olarak, hem milletlerarası bir ödeme aracıdır hem de metalle çalışan zanaatkârların gözünde eskiden beri büyük önem taşımaktadır.

Kuyumculuk sektöründe, genellikle altının; gümüş, paladyum, bakır ya da platinle olan alaşımları daha fazla tercih edilmektedir. Gümüş ve bakırdan başka elektrik iletkenliği çok iyi olan altın metali, kimyasal reaksiyonlara kolay katılmayan yapısı sayesinde elektrik ve elektronik sanayilerde bağlantıların, terminallerin, baskı devrelerinin, transistörlerin ve yarı iletken sistemlerin kaplanması işleminde daha çok kullanılmaktadır. Yüzeyine gelen kızılötesi ışınların hemen hemen % 98'ini yansıtarak geri gönderebilen ince altın levhalar, uzay elbiselerinin başlığındaki göz deliklerinde kullanılır. Böylece gözleri zararlı ışınlardan korur. Yapay uyduların yüzeylerinde sıcaklığın dengede olmasını sağlar. Plazaların pencere camlarında da yine bu ince levhalar halinde altın kullanılması, sadece görsel açıdan değil, aynı zamanda yansıtıcı yüzeyin çevre ile olan ısı alış-verişini de büyük bir oranda azaltmasından

kaynaklanmaktadır. Lal camlardaki parlak kırmızı rengi çok az miktardaki altının, camsı kütlenin içinde kolloidal olarak dağılmış halde bulunmasından kaynaklanır.

Alaşımları

Kullanış amacına göre altın, bazı özellikleri değiştirilerek çeşitli alaşımları yapılır.

Yeşil renkte olan altın-gümüş alaşımları %75 altın ve %25 gümüşten oluşan alaşımıdır ve mücevher yapımında kullanılmaktadır. %40 altın %60 gümüş alaşımı ise daha sert bir yapıdadır ve üzerinde işlem yapmak çok zordur.

Mücevher yapımında kullanılan beyaz altın ise altın-nikel alaşımı olup, bu alaşımın içeriği %80 altın, %16 nikel, %3 çinko ve %1 bakırdan oluşmaktadır.

Para basımında genellikle altın-bakır alaşımı kullanılır. Kolayca işlenebilme özelliğine sahiptir.

Altın-paladyum alaşımı da çok kolay işlenebilirken, en sert alaşımlar %60-65 oranında paladyum içerenlerdir. Düşük sıcaklıklarda gösterdiği yüksek direnç nedeniyle potansiyometre imalatında kullanılmaktadır.

Altın Ayarı

Altının saflık derecesi kimyada "yüzde" şeklinde verilirken, kuyumculuk sektöründe ise saflığının karşılığı "ayar" ya da "karat" ile belirtilmektedir. Bu durumda 24 ayar (veya karat) altın %100 saflıktaki altını, 22 ayar altın ise %91,6'ü saf olan altını belirtmektedir. Yani 22 ayar altının geriye kalan %8,4'lük kısmı başka metaller ile tamamlanmıştır. Gümüşün altına ilave edilmesiyle yeşilimsi renkte altı, platin veya nikelin eklenmesiyle beyaz renkte altın, çinko ilavesiyle sarı renkli ve bakır ilavesiyle de bakırın miktarına göre sarıdan kırmızıya dönen değişik tonlarda renkli altın elde edilir.

Doğada %100 saflıkta altın bulunmaz. Altının bilinen en saf hali binde 999,9 saflıktaki altındır. 18 ayar olarak bilinen altın %75,14 oranında, 14 ayar altın ise %58,5 oranında altın ihtiva etmektedir. Kuyumculukta altın ayarı yapılırken tamamlayıcı metal

gümüş ise yeşil altın denilen ve halk arasında da sarı altın olarak bilinen sarı renkte altın elde edilir. Tamamlayıcı metal olarak bakır kullanıldığında ise kırmızı altın olarak bilinen kırmızımsı bir renk elde edilir. Beyaz altın yapımında da rengi beyaza yakın olan farklı metaller tamamlayıcı olarak kullanılmaktadır. Beyaz altının orijinal rengi aslında kirli beyazdır. Ancak rodyum ile kaplanarak net bir beyaz renge bürünür.

Altın İşi

Altın işi; altından yapılmış kap, heykel, mücevher süsleme ve paraların tümü için kullanılan genel bir addır. Altın, metaller içinde en yumuşak ve en kolay şekil alandır. Üzerinde çok rahat çalışılabilen bir metal olan altın, kalem ile işlenerek, dövülerek, kakılarak, kabartılarak, oyularak veya dökülerek varak haline getirilebilir ve bu haliyle metal, ahşap, parşömen, deri gibi farklı malzemeleri kaplamada kullanılabilir.

Altın Suyu

Latince adı Aqua Regia'dır. Kral suyu olarak da bilinmektedir. Bilindiği üzere saf altın kral suyu dışında hiçbir asitte çözünmez. Kral suyunda ise orik asit ($HAuCl_4$) oluşturur. Altın bu karışım içinde çözülebildiği için ‘’altın suyu’’ da denilmiştir. Genellikle üçe bir oranında konsantre hidroklorik asit ile nitrik asidin karışımıyla oluşur. Tek başına altını çözemeyen asitler bir araya gelince bunu başarabilmektedir. En güçlü okdisanlardan biri olan nitrik asit altının çok ufak neredeyse ölçülemez bir miktarını eritip altın iyonuna dönüştürür. Ortamdaki hidroklorik asit ise bu altın iyonlarıyla birleşir. Altın iyonları eksildiğinden denge hali bozulur, bu da daha fazla altının çözünmesine yol açar.

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow 2Cl + NOCl + 2H_3O$$

$$Au + 3Cl \rightarrow AuCl_3$$

$$AuCl_3 + HCl \rightarrow H^+[AuCl_3]^-_{(aq)}$$

Kral suyunun çözme kuvveti içinde bol miktarda bulunan klor iyonlarının eser halde bulunan katyonları kompleks halinde bağlamasından ileri gelir.

$$Au+3HNO_3+4HCl \rightarrow HAuCl_4+3NO_2+3H_2O$$

Bu bileşik ısıtılırsa HCl uçar, geride kırmızı renkte altın(III) klorür kristalleri kalır.

$$HAuCl_4 \rightarrow AuCl_3+HCl$$

ısıtmaya devam edilirse 175^0C de sarı renkte altın(I) klorür oluşur.

$$AuCl_3 \rightarrow AuCl+Cl_2$$

Bu daha da yüksek sıcaklıklara ısıtılırsa bozunur.

$$2AuCl \rightarrow 2Au+Cl_2$$

Altın suyu (ya da kral suyu), kimyasal çözme işlemlerinde bazı demir cevherlerini, curufları, antimonu, fosfatlı kayaçları, nikel-krom alaşımlarını, cıva, selenyum ile kurşun, arsenik ve kobalt sülfürlerini, çözünürlüğü az olan sülfürleri çözmek amacıyla kullanılmaktadır.

Altın Standardı Sistemi

Standart para birimi; belirli bir ağırlıktaki altın miktarı olarak kabul edilen ya da paranın değerinin belli bir ağırlıktaki altının değerine denk tutulduğu para düzenidir (Eğilmez 2015). Bir ülke de altın standardının uygulanması, milletlerarası düzeyde de altın standardının uygulanmasını zorunlu kılar. Altın standardında; ya altın sikkeler, kanuni olarak para akışına katılır ya da kâğıt paralar, sabit bir fiyat üzerinden altına dönüştürülür. Altın standardı hiçbir ülkede uygulanmasa bile milletlerarası düzeyde altın standardı sistemi uygulamada kalabilir. Böyle bir durumda milletlerarası ödeme aracı olarak, ya altının kendisi ya da sabit bir fiyat üzerinden altına dönüştürülebilen bir para birimi kullanılır.

Altın standardı sistemi ilk kez 1821'de İngiltere'de yürürlüğe girmiştir. Birçok evreden geçtikten sonra da 1937'de tam altın standardını devam ettiren hiçbir ülke kalmadı. II. Dünya Savaşı'nın ardından, döviz kurlarında, çoğunlukla dolar ya da altın endeksli bir sisteme geçiş yapıldı.

Altın Rezervi En Çok Olan Ülkeler

Altın kaynaklarının dağılımı ve sahip olunan altın miktarı arasında doğrudan bir bağlantı bulunmamaktadır. Dünya'da altın rezervi en çok olan ülkeler ve rezerv yüzdeleri sırasıyla: Avustralya (% 17), Rusya (% 14), Güney Afrika Cumhuriyeti (% 10,5), Amerika Birleşik Devletleri (% 5), Endonezya (% 5) dır (timeturk, 2019). 2018'deki verilere göre yeryüzünde en fazla altına sahip olan ülkeler ve altın rezervleri Çizelge 1.1’ de verilmiştir.

Çizelge 1. 1. Ülkelerin altın stokları

Altına en çok sahip olan ülkeler*	Meblağ (ton)
ABD	8135
Almanya	3372
IMF	2814
İtalya	2451
Fransa	2436
Rusya	1890
Çin	1842
İsviçre	1040
Japonya	756
Hollanda	612
Türkiye	595
Hindistan	558
Avrupa Merkez Bankası	504
Tayvan	423
Portekiz	382

*"Türkiye ve Dünyada Altın" . 19 Şubat 2018'de mta.gov.tr adresinden orijinal kaynaktan (PDF) arşivlenmiştir. Erişim tarihi: 1 Ocak 2019

Çizelge 1. 2. Ülkelerin altın rezervleri

En fazla altın rezervine sahip olan ülkeler*	Rezerv Miktarı (ton)
Avustralya	9.100
Rusya	8.000
Güney Afrika	6.000
ABD	3.000
Endonezya	3.000
Peru	2.800
Brezilya	2.400
Kanada	2.000
Çin	1.900
Özbekistan	1.700
Meksika	1.400
Papua Yeni Gine	1.200
Gana	1.200
Türkiye	1.175
Diğer	11.125
Toplam	56.000

*mta.gov.tr. adresinden 2018 yılında arşivlenmiştir. Erişim tarihi: 1 Ocak 2019

1.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı ilk kez 1973 senesinde Scheele ve 1977'de A. Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon ile ilgili ilk çalışmayı, 1814 senesinde Saussure yapmıştır. Adsorpsiyon, atom ya da moleküllerin bir katının yüzeyine tutunması şeklinde tanımlanmıştır. Katı yüzeyine adsorplanmış bu taneciklerin yüzeyden uzaklaşmasına desorpsiyon, katıya ise adsorplayıcı ya da adsorban, katı yüzeyine tutunmuş maddelere de adsorplanan denmektedir (academy, 2010).

Katının yüzeyinde bulunan atomların dengelenmemiş kuvvetleri, katı yüzeyi ile temas eden gazları ve ya çözünen maddeleri katının yüzeyine çekerler ve bu şekilde katının yüzeyindeki dengelenmemiş kuvvetler dengelenmiş olur. Böylece akışkan fazda bulunan maddelerin, katı yüzeyindeki adsorpsiyonu da gerçekleşmiş olur.

Adsorpsiyonun diğer bir tanımı da; iki faz arasındaki yüzey veya ara yüzeyde, belli bir birleşenin derişimindeki artış olarak ifade edilen bir yüzey-temas işlemidir (Noll 1992). Farklı maddeler bir fazın yüzeyine değil, özümlenerek o fazın içyapısına giriyorsa bu olaya da absorpsiyon denir (Güzel 1991). Adsorpsiyon olayı, atom ya da moleküllerin bir katının yüzeyinde tutunması esasına dayanırken, absorpsiyon ise atom veya moleküllerin, katı içinde homojen çözünmesi durumudur.

Adsorpsiyon olgusunda, maddeleri yüzeyde tutan faza adsorplayıcı, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan denir (Brunader 1942). Katı yüzeyde tutunan (adsorplanan) madde; gaz, sıvı ya da sıvı fazda çözünmüş katı bir bileşen olabilir (Gıles 1974). Çözeltiden adsorpsiyon işleminde adsorplanan madde miktarı, çözeltinin derişimine bağlı olarak değişir. Gaz fazındaki adsorpsiyon işleminde ise adsorplanan maddenin miktarı basınçla orantılıdır. Adsorplayıcı olarak kullanılan materyal çoğunlukla katı formdadır. Bütün katılar (metaller ve plastikler de dahil) bir kristal yapıya sahip olsa da olmasada az ya da çok adsorplama yeteneğine sahiptirler. Adsorplama yeteneği daha fazla olan bazı doğal katılara; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizler örnek verilebilir. Yapay katılara ise moleküler elekler (yapay zeolitler), aktif kömürler, metal oksitler, silikajeller, manyetik özelliğe sahip nano partiküller, katalizörler ve bazı özel seramikler örnek gösterilebilir. Adsorplama yeteneği fazla olan katılar genellikle ya gözenekli bir yapıya sahiptirler ya da

kendiliğinden manyetik özellik gösterirler (çeşitli manyetik katılar, manyetik nano partiküller gibi) (Sarıkaya 1993).

Bu günlerde maliyeti düşük fakat adsorplama kapasitesi yüksek olan biyolojik kökenli adsorplayıcılar (biyosorplayıcılar) da mevcuttur ve bunlar daha çok tercih edilmektedir. Fıstık kabuğu, mısır koçanı, tarımsal atıklar, talaş, pirinç atıkları, mantar, portakal kabuğu, maya, kitin, algler ve yün bunlara örnek olarak gösterilebilir.

Adsorplayıcı maddeyle adsorplanan madde arasında meydana gelen çekim gücüne dayanarak üç tür adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Bunlar;

Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon): Her hangi bir katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasında Van der Waals çekim kuvvetine dayanan tutunma gerçekleşiyorsa meydana gelen adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur.

Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Adsorplanan maddeyle katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların etkileşimi sonucu meydana gelen adsorpsiyon türüdür. Adsorplayıcıyla adsorplanan madde arasındaki özel bir kimyasal çekime bağlı olduğu için her sistemde meydana gelmez.

İyonik Adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetleri sayesinde iyonlar, katı yüzeyindeki yüklü alanlara tutunur. Bu adsorpsiyon türünde adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri belirleyicidir. İyonlar eş yüklü ise, küçük yapıdaki iyon yüzeye daha iyi tutunur.

Birçok adsorpsiyon olayında bu üç tutunma şekli beraber ya da arka arkaya meydana gelir.

Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasında farklar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1. Adsoplanan ile adsorplayıcı arasında oluşan kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki gibi zayıf bir etkileşimdir. Kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerdeki gibi güçlü etkileşimler söz konusudur. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması; kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi şeklinde tanımlanır.

2. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısısı, gazların yoğunlaşma ısıları ile aynı büyüklükte iken, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısılarıyla eşit büyüklüktedir.

3. Fiziksel adsorpsiyon, yeteri kadar düşük sıcaklıklarda, herhangi bir adsoplayıcı ile adsorplanan arasında cereyan edebilir. Bu adsorpsiyon olayı adsorplayıcı-adsorplanan ikilisinin türüne bağlı değildir. Bu durum kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı-adsorplanan ikilisinin türüyle bağlantılıdır. Bu ikili arasında özel bir kimyasal ilgiye ihtiyaç duyar.

4. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı bir biçimde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyonda ise hızı, aktifleşme enerjisi belirler.

5. Fiziksel adsorpsiyonda genellikle sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon kapasitesi azalırken, kimyasal adsorpsiyon da ise sıcaklık arttıkça artarmaktadır.

6. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka halinde gerçekleşirken, fiziksel adsorpsiyon ise tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak meydana gelir.

7. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olaydır ve desorpsiyonu oldukça kolaydır. Adsorplanmış fazın desorpsiyonu sıcaklığın arttırılıp basıncın azaltılmasıyla mümkündür. Fakat kimyasal adsorpsiyonda tutunmuş fazın desorpsiyon işlemi oldukça zordur. Desorpsiyon sonunda adsorplayıcı ile adsorplanan arasında meydana gelen bir kimyasal tepkime ürünü elde edilebilir (Yörük 1997).

Adsorplanan maddenin özelliklerine bağlı olarak adsorpsiyon iki şekilde gerçekleşebilir:

1-) Katı yüzeyine, gaz moleküllerinin tutunmasıyla meydana gelen gaz adsorpsiyonu,

2-) Katı yüzeyine, sıvı fazda çözünmüş bileşenlerin tutunmasıyla oluşan çözeltiden adsorpsiyon.

1.2.1. Gaz Adsorpsiyonu

Adsorplayıcı olarak kullanılan herhangi bir katının yüzeyine, bir gazın tutunması kendi kendine meydana gelen bir olaydır. Bu olayın gerçekleşebilmesi için, sistemin serbest enerjisinde azalma meydana gelmelidir (Güzel 1991). Adsorplanan gaz molekülleri, adsorplayıcı katının yüzeyindeki dengelenmemiş kuvvetlerin bir bölümünü dengeleyerek yüzey gerilimininin düşmesini sağlar. Yüzey gerilimi düşünce yüzey serbest enerjisi de azalır. Serbest enerjinin azaldığı durumlar, termodinamiksel olarak kendiliğinden yürüme eğilimindedir. Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta adsorpsiyon olayı da kendiliğinden cereyan eder. Bu durumda adsorpsiyon esnasında serbest enerji değişimi negatif olur ($\triangle G<O$) (Yurdakoç ve Uzun 1998).

Gaz molekülleri adsorpsiyon olayından önce üç boyutlu hareket ederler. Adsorplanmak süretiyle katı yüzeyine tutundukları zaman ise, ya yüzeye serbest olarak tutunurlar yada yüzey üzerinde iki boyutlu hareketleri devam eder. Böylece, adsorpsiyon sonunda gaz moleküllerinin hareket serbestlik derecesi düşer ve daha düzenli bir hale geçerler (Güzel 1991).

1.2.2. Çözeltiden Adsorpsiyon

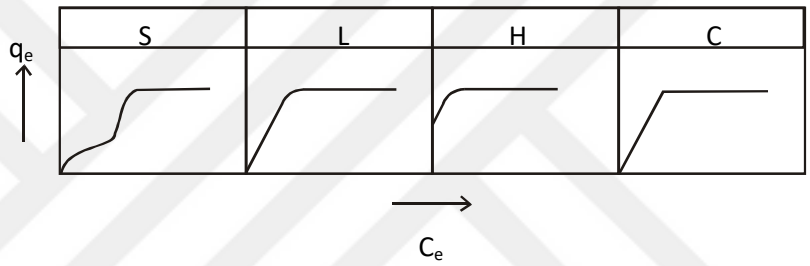
Katı yüzeyler yalnızca gazları değil, aynı zamanda çözeltide çözünmüş halde bulunan maddeleri hatta kimi zaman çözücüyü bile adsorbe edebilirler (Smth 1970). Katıların gazları adsorplaması olayında yalnızca katı ve gaz arasındaki etkileşimler söz konusudur. Bunun aksine, çözeltiden adsorpsiyonda durumlar daha karışıktır. Adsorplayıcı yüzeyi boş kalamaz ve bu durumda ya çözücü ya da çözünmüş madde ile kaplanır (Güzel 1991).

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunda etkili olan temel faktörler; polarite, molekül ve yapı kütlesidir. Polar moleküller suda genellikle çok iyi bir biçimde çözünürler. Çözünürlüğü yüksek olan bu tür moleküllerin adsorpsiyonu oldukça zordur. Bu durum adsorpsiyon yeteneğini düşürür. Molekül kütlesi yüksek olan bileşikler genellikle daha az çözünürler ve bunun neticesinde kolayca adsorplanırlar. Benzer bir şekilde, büyük moleküller için, yüzeyin çekim kuvveti de daha büyük olur ve bu moleküller daha rahat adsorplanırlar. Fakat bu varsayım, adsorplanacak olan molekülün

hacminin, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu durumlarda söz konusudur.

Çözeltiden adsorpsiyonu etkileyen faktörler; sıcaklık, pH, adsorplayıcının yüzey alanı, adsorplananın çözünürlüğü, adsorplananın derişimi, çalkalama hızı ve çalkalama şekli, adsorplayıcı yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar, adsorplananın parçacık boyutu, adsorplananın kimyasal yapısı, katı-sıvı oranı, denge temas süresi, tuzluluk ve adsorplayıcı miktarıdır.

Giles, çözücü ile çözünmüş madde yarışmasından kaynaklanan, çözeltiden adsorpsiyon izotermlerini Şekil 1.4' teki gibi kategorize etmiştir.



Şekil 1. 4. Giles'in izoterm türleri

S-TİPİ: Absis eksenine doğru dışbükey olan bir izoterm türüdür. Bu tür izotermlerde çözücü de kuvvetle adsorplanır. Adsorplanmış tabakalar arasında güçlü moleküller arası etkileşimin olduğu ve adsorplayıcının monofonksiyonel olduğu durumlarda ortaya çıkar.

L-TİPİ: Çözücü tarafından güçlü bir rekabetin olmadığı durumlarda meydana gelen izoterm türüdür. Langmiur tipi izoterm de denir. Absis eksenine doğru içbükeydir.

H-TİPİ: Özellikle kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği durumlarda ortaya çıkar. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki güçlü bir ilgiden dolayı oluşur. Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir noktadır.

C-TİPİ: Bu tip izotermler orijinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Böyle bir adsorpsiyon olayında adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz içindeki dağılımı

sabittir. Çözelti derişimi ve adsorplanan madde arasında sabit bir oran bulunur (Hsueh ve ark. 2005).

Çözeltiden adsorpsiyonda, çözücünün hiç adsorplanmadığı durumlarda, adsorpsiyon gerçekleştikten sonra ölçülen, derişimdeki azalma miktarı çözünenin adsorplanan miktarını verir. Buna da pozitif adsorpsiyon adı verilir. Sadece çözücünün adsorplandığı durumlarda ise adsorpsiyon sonunda çözünenin derişiminde artış gözlenir. Bu şekilde oluşan adsorpsiyonlara ise negatif adsorpsiyon denmektedir (Sarıkaya 1993).

Çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle; temizlik işleri, kirlilik kontrolü, boyamada, minerallerin flotasyonu, iyon değişimi gibi birçok alanda yarar sağlanır (Gıles ve ark. 1974).

1.2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen temel etmenler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Vieira ve Volesky 2000):

1.2.3.1. Sıcaklık

Adsorpsiyon olayı genelde ısı vererek meydana gelen bir tepkime türüdür. Bu yüzden sıcaklık düştükçe adsorpsiyon miktarı artmaktadır. Tepkime sonuda meydana gelen ısı, fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma ısısı ya da kristalizasyon ısısı düzeyindedir. Kimyasal adsorpsiyonda ise açığa çıkan bu ısı, kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde kabul edilir.

1.2.3.2. Ortamın pH Değeri

Çözelti ortamının pH'sı adsorpsiyonu en çok etkileyen, en önemli etmenlerdendir. Hidroksil ve hidronyum iyonlarının kuvvetle adsorbe olmaları nedeniyle diğer iyonların adsorplanması da çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Bundan başka bazik ve asidik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyon olayını etkilemektedir. Adsorpsiyon olayında her bir iyon farklı pH'larda farklı adsorplanma kapasitesine sahiptir.

Katyonik metal iyonları spesifik pH'larda daha çok adsorplanırken, anyonik iyonların adsorpsiyonu genellikle düşük pH'larda daha verimlidir. Bu değerde, yaklaşık % 100 iyon giderimi söz konusudur.

1.2.3.3. Adsorbanın Partikül Boyutu

Adsorbanın parçacık boyutunun küçültülmesiyle adsorplama kapasitesi ters orantılıdır. Parçacık boyutu küçüldükçe adsorpsiyon yapabilecek yüzey alanı genişler. Bu durumda parçacık boyutu küçüldükçe adsorplama kapasitesi de artmaktadır (Moris 2006).

1.2.3.4. Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorpisyon olayı, yüzeyde meydana geldiği için, adsorpsiyonun oranı da spesifik yüzey alanı ile orantılı olarak değişir. Adsorplayıcı partiküllerin boyutunun ufak, yüzey alanının ise geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyon kapasitesini arttırır. Bir adsorbanın yüzey alanını belirlemek pek kolay değildir. Bu nedenle adsorbanın birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı esas alınır. Adsorbanın yüzey alanı arttıkça genellikle adsorplanacak maddenin miktarı da artmaktadır.

1.2.3.5. Çözünen Maddenin Türü ve Özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlük kapasitsi, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir etmendir. Genellikle çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ve sıvı fazdaki çözünürlük kapasitesi arasında ters bir oran bulunmaktadır. Buna "Lendelius" kuralı denir. Bu kurala göre çözünenin çözünürlüğü arttıkça çözücü ile çözünen arasındaki bağ da güçlenir. Böylece adsorpsiyon derecesi düşer.

Herhangi bir organik bileşiğin zincir kısmı uzadıkça sudaki çözünürlüğü de genellikle azalmaktadır. Çünkü karbon sayısı arttıkça, bileşik de hidrokarbonla daha çok benzerlik gösterir. Buda çözünenin türü ile adsorpsiyon arasındaki bağlantıyı etkileyen ikinci önemli faktördür (Traube Kuralı). Zincir uzunlığu arttıkça yani hidrokarbona benzerlik arttıkça çözünenin hidrofob karakteri de artar. Tercihen hidrofob maddelerin adsorpsiyonu daha fazladır. Çünkü çözücü içinde dağılması daha azdır. Yani çözücü madde tarafında sevilmez ve aralarında çok az etkileşim olur.

İyonlaşma kuvveti arttıkça, adsorpsiyon azalmaktadır. Yüklü türlerde adsorpsiyon çok az iken, nötral türlerde adsorpsiyon oldukça fazladır.

Adsorpsiyon olayı, adsorbentler ve çözeltilerin birbirini nasıl etkilediklerini, adsorbentlerin çözümsel optimizasyonunun önemini gösterir. Deneysel ve teorik denklemler ve izoterm bilgisinin karşılıklı ilişkilerinin anlaşılması pratik çalışmalarda kolaylık sağlar.

1.2.3.6. Adsorblananın Başlangıç Derişimi

Adsorpsiyon hızı ve miktarı çözünenin derişimi ile orantılı bir biçimde değişir.

1.2.3.7. Denge Temas Süresi

Adsorban maddenin adsorplama işini en verimli yaptığı zaman dilimi denge temas süresini belirler (Moris 2006).

1.2.4. Adsorplayıcıların Genel Özellikleri

Gaz veya sıvıyı adsorplayabilen katı maddeye, adsorplayıcı madde ya da adsorban denir. Adsorplayıcılar doğal olarak var olabilir ya da yapay olarak sentezlenebilir. Önemli bazı doğal adsorplayıcılar; küller, killler ve zeolitler olarak sıralanabilir. Önemli sentetik adsorplayıcılara örnek olarak; silikajeller, aktif alümina, aktif karbon, manyetik özellikte nano materyaller gösterilebilir. Nerdeyse tüm katıların, sıvı ve gazları adsorplama yeteneğini vardır. Fakat özellikle adsorplayıcı olarak kullanılanlar, sıradan katılara oranla daha fazla adsorplama kapasitesine sahiptir (Pattersen ve Murray 1970). Bu da hem daha ucuz hem de daha kolay elde edilebilen adsorplayıcı malzemelerin keşf edilmesi gereğini ortaya çıkarmıştır. Bu yüzden adsorplayıcı olarak genellikle doğada bolca bulunan doğal materyaller, maliyeti düşük sentetik ya da atık ürünler tercih edilmektedir (Özcan A.S. ve Özcan A. 2004).

Bir Adsorplayıcıda Bulunması Gereken Temel Nitelikler:

- Toksik olmamalı,
- Çevreye zarar vermemeli,
- Düşük maliyetli ve kolayca temin edilebilmeli,

- Adsorplanacak moleküllerle etkileşebilecek fonksiyonel gruplar içermemeli,
- Adsorbentin birim kütle başına geniş bir yüzey alanına sahip olması gerekir,
- Adsorbent su içinde çözünmemeli ve dağılmamalı,
- Geri kazanımı kolay olmalı,
- Kullanımı bilimsel olarakta onaylanmış olmalı

İki tür adsorplayıcı vardır:

Doğal Adsorplayıcılar:

- Kolay temin edilirler,
- Her hangi bir ön işleme ihtiyaç duymazlar, üretilmeleri kolay adsorplayıcılardır,
- Maliyetleri düşüktür bunda dolayı daha fazla tercih edilirler,
- Atık üretimi çok azdır bu yüzden çevreye pek zarar vermezler,
- Her tür maddeye uygulanamaması doğal adsorplayıcılar için bir dezavantajdır.

Yapay Adsorplayıcılar:

- Sentetik yani fabrikasyon malzemelerdir,
- Üretilmesi güç materyallerdir,
- Oldukça maliyetlidir,
- Toksik etki gösterebilirler,
- Sağlık açısından uygun olmayabilirler,
- Amaca uygun üretilebilmeleri yapay adsorplayıcıların en önemli ve en büyük avantajıdır,
- Son dönemlerde en çok tercih edilen ve rağbet gören sentetik adsorbentler; manyetik özelliğe sahip nano malzemeler, aktif karbon ve silikajellerdir (Özkan 2010).

1.2.4.1. Bazı Adsorplayıcılar

Aktif Karbon

Adsorplayıcı olarak en fazla tercih edilen aktif karbon, uzun karbon zincirli başlangıç maddelerinden elde edilen, adsorplama gücü ve kapasitesi yüksek olan materyallere denir (Güzel 1991).

Ticari anlamda aktif karbon; odun, kömür, linyit, kemik, mangal kömürü, pirinç ve fındık kabukları, hindistan cevizi kabuğu gibi maddelerin farklı birçok işlemden geçirilerek karbonize edilmesi ile elde edilir.

Adsorbentler; mikro-, mezo-, makro- boyutta gözenek yapısına sahip olabilirler. Gözenek boyutu 2 nm'nin altında olan yapılara mikrogözenekli, 2-50 nm aralığındakilere mezogözenekli, 50 nm'nin üstünde olanlara ise makrogözenekli malzemeler denmektedir. Aktif karbonlar mikrogözenekli bir adsorplayıcı olarak bilinmektedir. Ama aslında üç tür gözenek boyutuna da sahiptir. Bu yüzden genel adsorplayıcılar olarakta bilinmektedirler (Güzel 1991).

Silikajeller

Silikajeller, silikanın granüler halidir. Yapay olarak sodyum silikattan sentezlenmektedir. Silikajeller, endüstride çoğu kurutma işleminde adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır (kimyaevi 2010). Günlük yaşamda ise gıda maddelerinin, bitkisel ürünlerin, deriden yapılmış materyallerin ve bozulması kolay diğer birçok malzemenin nemini çekerek bozulmalarını önleyen, sodyum silikat maddesidir. Mikroskop altında incelendiğinde mikro boyutta gözeneklere ve kılcal bir ağ sistemine sahip olduğu görülür.

Silikajeller zehirli değildir. Ayrıca kimyasal açıdan büyük enerjiler açığa çıkaran tepkimelere katılmazlar. Düşük maliyetli olduğu ve atıkları çevreye zarar vermediği için hem çevre dostudur hem de adsorpsiyon ve kurutma ünitelerinde kullanılır. Boncuklu yapısı sayesinde hem aşınmaya hem de güçlü mekanik dirençlere karşı dayanıklıdır (desikimya 2010).

Moleküler Elekler (Zeolitler)

Zeolitler alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıdaki alüminyum silikat yapıdaki formlarıdır. Zeolit kristallerin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da Al_2O_3 dörtyüzlüsüdür (Dyer 1988).

Zeolitler, sodyum, potasyum, kalsiyum ve baryum, alümino silikatlarından oluşan mineral grubu tanımlayan bir kimya terimidir. Gözenekleri bal peteğine benzeyen sulu alumino-silika mineralleri, mikro gözenekli materyallerdir. Özellikle volkanik kayaçlarda rastlanan zeolitler; içine gazların, suyun ve artı iyonların sızabildiği açık kafes şeklindeki mineral yapılardır (Gottardı ve Gallı 1985).

Zeolitlerin su tutma kapasiteleri oldukça yüksektir, bu özellikleri sayesinde tarım ve diğer sulama alanlarında sudan en iyi şekilde yararlanmaya yardımcı olur. Adsorblama yetenekleri farklıdır. Böylece katalitik amaçla da kullanılabilirler. Bazı radyoaktif maddeleri adsorplayabilirler. Isıl işlemlere dayanıklıdırlar, yüksek sıcaklık gerketiren işlemlerde kullanılabilirler (Kocakusak ve ark. 2001).

Killer

Yapısında Pb_2O_5, Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, MnO, TiO_2, MgO, Na_2O, K_2O, CaO gibi bileşikleri barındıran maddelere kil denir. Killer, farklı kimyasal reaksiyonlara girebilen, toprak, kum, kaya gibi ticari değeri düşük malzemelerdir. Killer adsorplama yeteneğine sahiptirler.

Küller

Küller; yüksek oranda karbon içen, birim hacimde geniş bir yüzey alanına sahip atık malzemelerdir. Yapısında kalsiyum (Ca), alüminyum (Al), silisyum (Si), demir (Fe), magnezyum (Mg) gibi elementler bulunur. Bu sayede küller, çoğu organik ve inorganik kirleticiyi uzaklaştırma yeteneğine sahiptirler. Bu yüzden de küller etkili bir adsorbent kaynağıdır.

Nano Partiküller

Son dönemlerde en çok sentezlenen ve birçok çalışmada kendine yer bulan çoğu manyetik özelliğe sahip nano partiküller, katı faz destek maddesi (adsorbent) olarakta farklı çalışmalarda kullanılmaktadır. Sentezlendiği metalin nitelikleri sayesinde gerek manyetik özelliği gerekse gözenekli yapısı ve yüksek tutucu kapasitesi onu bu alanda gözde bir materyal haline getirmiştir. Yüksek tutucu özelliğine sahip nano partiküller demir (Fe), nikel (Ni), altın (Au), kobalt (Co) gibi birçok elementtin oksitli bileşikleri halinde sentezlenerek amaca uygun olarak kullanılmaktadırlar.

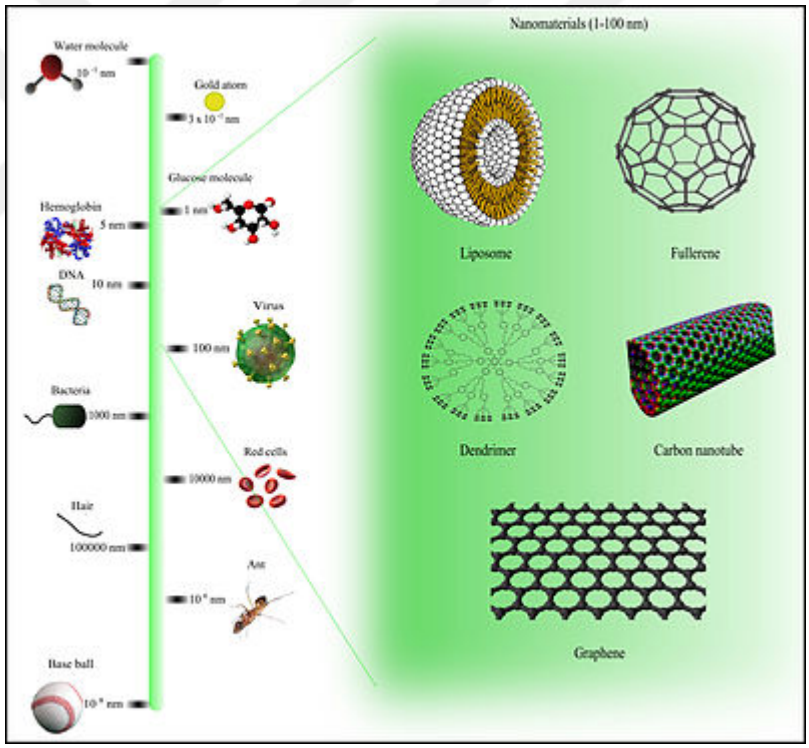
1.3. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, bir maddenin atomik, moleküler ya da supramoleküler düzeyde kontrolüdür. Son zamanlarda moleküler nanoteknoloji olarak da anılan nanoteknolojinin bilinen ilk ve en yaygın tanımı, makro ölçekteki ürünlerin üretimi için, atomların ve moleküllerin belli bir amaçla kontrolünü belirtmektedir. Daha sonra nanoteknoloji için en kapsamlı tanım National Nanotechnology Initiative aracılığıyla ortaya atılmıştır. National Nanotechnology Initiative göre; nanoteknoliji, en az bir boyutunun büyüklüğü 1 ila 100 nanometre arasında değişen maddelerin kontrol edilebilmesi şeklinde tanımlamıştır. Bu tanıma göre; kuantum mekaniğinin tesiri bu kuantum-alan ölçeğinde önem kazanmaktadır. Bu nedenle nanoteknolojinin tanımı belli bir teknolojik gayeden ziyade belirtilen büyüklük sınırının altında meydana gelen maddelerin özelliklerini inceleyen, bütün teknoloji ve araştırma türlerini içinde barındıran bir inceleme alanına dönüşmüştür. Bu nedenle "nanoteknolojiler" ve "nanoölçek teknolojiler" gibi çoklu ifadelerin ortak özelliği kapsamlı bir dizi araştırma ve uygulamaları ifade etmesidir. Potansiyel uygulamaların (ticari, endüstriyel ve askeri) çeşitlilik göstermesi nedeniyle ülkeler nanoteknolojik araştırmaları için milyar dolar değerinde yatırımlar yapmaktadır. National Nanotechnology Initiative yani ABD bu alanda 3,7 milyar dolarlık bir yatırım gerçekleştirdi. Avrupa Birliği 1,2 milyar dolar, Japonya ise 750 milyon dolarlık yatırım yaptı.

Nanoteknoloji; atomik olmayan aygıt fiziğinin uzantıları, temelleri moleküler montaj olan yaklaşımlar, nanoölçek boyutunda yeni malzemeler geliştirmek, atomik çaptaki maddenin doğrudan kontrolü gibi birçok farklı alanda etkinlik göstermektedir.

Nanoteknoloji; biyomalzeme, elektronik, ilaç ve enerji üretiminde etkin olduğu kadar daha pek çok malzeme ve madde de tasarlayabilir. Ayrıca, nanoteknoloji de henüz ortaya çıkmış çoğu teknolojik gelişmenin yol açtığı problemlerin birçoğuna sebep olabilir. Çeşitli kıyamet günü senaryoları şüpheleri, toksiklik, nanomateryallerin çevresel etkileri ve bunların küresel ekonomiye olası etkisi gibi kaygılar örnek verilebilir.

Nanoteknolojiyi tanımlayan ilk ifadeler, ünlü fizikçi Richard Feynman tarafınca atomların doğrudan kontrolü vasıtasıyla, bir sentezin meydan gelmesi olasılığından sözettiği ‘’There's Plenty of Room at the Bottom’’ başlıklı konuşmasında ortaya atılmıştır. Çok bilinmemekle beraber “nanoteknoloji” terimini ilk defa 1974 yılında Norio Taniguchi kullanmıştır.



Şekil 1. 5. Nanomalzeme boyutlarının karşılaştırılması

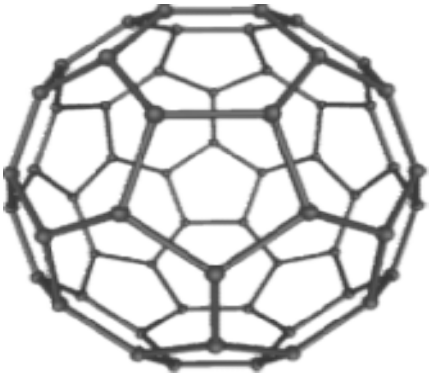
Feynman’ın tanımlamalarından etkilenen K. Eric Drexler, “nanoteknoloji” ifadesini farklı bir şekilde 1986 yılında, ‘’Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology’’ adlı kitabında kullanmıştır. Bu kitapında, hem kendi hem de diğer belirlenmiş karmaşık maddelerin atomik denetim ile bir kopyasını oluşturabilecek nano-

ölçek çevirici görüşünü ortaya atmıştır. Ayrıca 1986 yılında nanoteknolojik kavramlar ve sonuçları ile ilgili toplumsal bir bilinç oluşturmak amacıyla ‘’The Foresight Institute’’ (Öngörü Enstitüsü) ‘nün temelini atmıştır.

Benzer biçimde, 1980'li yıllarda nanoteknolojinin bir bilim dalı olarak doğması, teorik ve kuramsal işlemlerin birlikte yürütülmesiyle meydana gelmiştir. Birlikte yürütülen bu işler, hem nanoteknolojiye hem de maddenin atomik denetimine daha fazla dikkat çekerek, yüksek olasılıklı deneysel çalışmalar için kavramsal bir çerçeve oluşturmuş ve bunu yaygın hale getirmiştir.

Örnek olarak; 1981 yılında taramalı tünelleme mikroskobunun keşfi atom ve bağların önceden bilinenden daha farklı bir biçimde görüntülenmesini sağlamıştır. 1989 yılında da atomların kontrol edilmesinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Bu mikroskobu IBM Zurich Research Laboratory’da geliştiren Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer adlı bilim insanları 1986 yılında Fizik alanında Nobel Ödülü kazanmıştır. Ayrıca Binnig, Quate ve Gerber aynı sene içinde bu kez de analog atomsal kuvvet mikroskobunu icat etmişlerdir.

1985 yılında Kimya alanında Nobel Ödülünü alan Harry Kroto, Richard Smalley ve Robert Curl hep beraber ‘’fulerinler’’i keşfetmiştir. C60 ilk bulunduğunda nanoteknoloji olarak ifade edilmemiştir. Daha sonraları bu tabir, nano-ölçek elektroniği ve araçları için muhtemel aplikasyonlar öneren grafen tüpleri (karbon nanotüpleri veya Bucky tüpleri) ile ilgili çalışmalarda kullanılmıştır. Buckyball olarak da bilinen Buckminster fullerene C60, fullerenler olarak bilinen karbon yapılarının temsili bir üyesidir. Fullerene ailesinin üyeleri, nanoteknoloji şemsiyesi altında yer alan önemli bir araştırma konusudur.



Şekil 1. 6. Buckyball olarak da bilinen Buckminster fullerene C60

Nano-ölçek teknolojilerinde meydana gelen gelişmeler doğrultusunda üretilen ürünlerde de ticarileşme yolunda adımlar atıldı. Bu ürünler, daha çok nanomateryallerin dökme uygulamalarıyla sınırlı kaldı ve maddenin atomik denetimini kapsamıyordu. Örnek olarak; gümüş nanoparçacıkların, anti-bakteriyel madde olarak ve nanoparçacık bazlı şeffaf güneş koruyucu krem amaçlı kullanımı, karbon nanotüplerin tekstil ürünlerinde leke tutmayan malzeme olarak kullanımı gösterilebilir. Bu amaçla da ‘’Gümüş Nano’’ platformu kurulmuştur. Tüm ülkeler, ABD’ de nanoteknolojinin büyüklük temelli tanımlamasını formülize eden ve nano-ölçek çalışmaları için sermaye oluşturan National Nanotechnology Initiative aracılığıyla başlayan, nanoteknolojik araştırmaları beslemeye ve fon oluşturmaya başladılar. 2000 lerin ortalarında güncel bilimsel gelişmelere olan ilgi artmaya başladı.

1.3.1. Nanoteknolojinin Temel Kavramları

Nanoteknolojinin başka bir tanımı da, işlevsel ve kullanışlı sistemlerin moleküler ölçekte mühendisliği şeklindedir. Tam anlamıyla nanoteknoloji, tam ve yüksek performanslı malzemeler üretmek amacıyla geliştirilen araçları ve yöntemleri kullanarak maddeleri aşağıdan yukarıya oluşturmadaki potansiyel gücü tanımlar.

Metrenin milyarda birine veya 10^{-9} katına bir nanometre (nm) denir. Örnek olarak; karbon-karbon bağ uzunluğu veya bir moleküldeki atomlar arası mesafe 0.12–0.15 nm aralığında değişmekte, bir DNA çift sarmalı yaklaşık 2 nm çapındadır. Benzer şekilde; en küçük hücresel yaşam formlarından, Mikoplazma familyasına ait bakteriler, takriben 200 nm uzunluğa sahiptir. Yaygın görüşe göre ve ABD’deki National

Nanotechnology Initiative tarafınca yapılan tanım ile nanoteknoloji 1'den 100'e kadar olan değer aralığı olarak belirlenmiştir. En alt sınır, atomların boyutu referans alınarak tespit edilmektedir. Örneğin hidrojen, neredeyse bir nm çapın çeyreği kadar olan en küçük atomlara sahiptir. Bu nedenle nanoteknoloji, aygıtları atom veya moleküler boyutta tasarlanmalıdır. Üst limit ise tahminen daha büyük yapılarda gözlemlenemeyen olayların netleşmeye başladığı ve nano aygıtlarda uygulanabilen ölçüttür. Bu güncel veriler nanoteknolojiyi, makroskobik aygıtlara eşdeğer kılarken sadece minimize edilmiş versiyonları mevcut olan aygıtlardan da farklı kılar. Bu tür aygıtlar daha büyük boyutlardadırlar ve mikroteknolojinin tanımına dahildirler.

Bu ölçütü daha anlaşılabilir kılmak için, bir nanometrenin bir metreye oranını, bir bilyenin ebatlarının dünyanınkine oranına benzetebiliriz. Başka bir ifadeyle; bir nanometre, yaklaşık olarak, bir kişinin tıraş makinesini yüzüne yaklaştırdığı süre içinde uzamış olan sakal miktarıdır.

Nanoteknolojide iki tür yaklaşım benimsenmiştir. Bunlar "Aşağıdan yukarı" ve "Yukarıdan aşağı" yaklaşımdır. Aşağıdan yukarı yaklaşımında; kitler ve materyaller, moleküler tanım kriterleri doğrultusunda kendilerini kimyasal olarak bir araya getiren moleküler bileşenlerden oluşturulurlar. "Yukarıdan aşağı" yaklaşımında ise, nano-nesneler atomik-düzey denetimi yapılamayan daha büyük yapılardan oluşturulurlar.

Fizik biliminin alt ana dallarından olan nanomekanik, nanoiyonik, nanoelektronik ve nanofotonik gibi dalları, nanoteknolojinin temel bilimsel kurulumunu sağlamak amacıyla on yıllık peryotlarla ortaya çıkmış ve gelişme göstermiştir.

1.3.2. Daha Büyükten Daha Küçüğe: Materyaller Bakış Açısı

Bir sistem küçüldükçe içinde meydana gelen bazı olaylar daha çok netlik kazanır. Daha fazla netleşmeye başlayan bu olaylar hem kuantumun mekanik etkilerini hem de istatistiksel mekanik etkileri içinde barındırır. Bu etkilerden biri olan ''kuantum boyut etkisi'' de denen katı bir maddenin elektronik niteliklerinin, parçacık boyutundaki güçlü azalmalarla değiştirilmesi örnek gösterilebilir.

Bu etkiler makro ölçeklerden mikro ölçeklere inmekle gözlenmez. Ayrıca nanometre aralığına (genellikle 100 nanometre ya da daha az olan aralık) ulaşıldığında,

kuantum etkileri daha çok netleşmeye başlar. Bu duruma ‘’kuantum alanı’’ adı verilir. Bunun yanı sıra, makroskobik sistemlere kıyasla çoğu fiziksel (mekanik, elektriksel, optik, vb.) özellik farklılık gösterir. Örneğin yüzey alanındaki artış, aynı zamanda materyallerin de mekanik, termal ve katalitik özelliklerini değiştiren yani oranını arttıran bir durumdur.

Nano boyutlara indirilen malzemeler, eşsiz uygulamalara olanak sağlarken, makro ölçeklerde gösterdiği özelliklerden nispeten farklı özellikler gösterebilirler. Örneğin; opak yapıdaki materyaller şeffaf hale gelebilir (bakır), kararlı yapılar yanıcı olabilir (alüminyum), çözünemeyen maddeler çözünebilir (altın). Normal ölçeklerde kimyasal olarak inert özellik gösteren altın gibi bir madde, nano-ölçekteyken potansiyel bir kimyasal katalizör gibi davranabilir. Nanoteknolojiye gösterilen alakanın birçoğunun nedeni maddenin nano-ölçekte gösterdiği kuantum ve yüzey olaylarıdır.

1.3.3. Basitten Karmaşığa: Moleküler Bakış Açısı

Modern kimya, küçük molekülleri, neredeyse her şekle girmeye müsait bir yapıya getirmiştir. Geliştirilen bu teknikler sayesinde tıbbi malzemeler, ticari polimerler gibi daha pek çok yararlı kimyasal üretilebilmektedir.

Bu yaklaşımlar, aşağıdan yukarı yaklaşımıyla kendilerini doğal olarak yararlı biçimlere dönüştürmek amacıyla moleküler öz toplanma ya da supramoleküler kimyayı kullanırlar. Özellikle moleküler tanıma kavramı çok mühimdir. Çünkü moleküller, kovalent olmayan moleküller arası güçlerden dolayı belli bir konfigürasyonu veya düzeni tercih etsin diye yeni moleküller tasarlanmaktadır. Watson-Crick temel eşleşmesi kuralları, tek bir tabakayı hedef alan bir enzimin netliği, proteinin kendine ait belirli bir katlanma şeklinin olması gibi bazı durumlar bunun doğrudan bir sonucudur.

Bu şekilde yukarıdan aşağı yaklaşımlar, hem paralel bir şekilde kitler üretebilme yetisine sahip olmalı hem de diğer yöntemlerden daha az maliyetli olmalıdır. Fakat elde edilmek istenilen aygıtın boyutları küçüldükçe ve tasarımındaki karmaşıklık arttıkça yapılacak işlemlerin mahvolma potansiyelide artar. Aynı zamanda birçok faydalı yapı, kompleks ve termodinamiksel olarak imkansız gibi görünen atom düzenlemelerini zorunlu kılar. Buna rağmen Watson-Crick baz eşleşmesi ile enzim-tabaka etkileşimleri

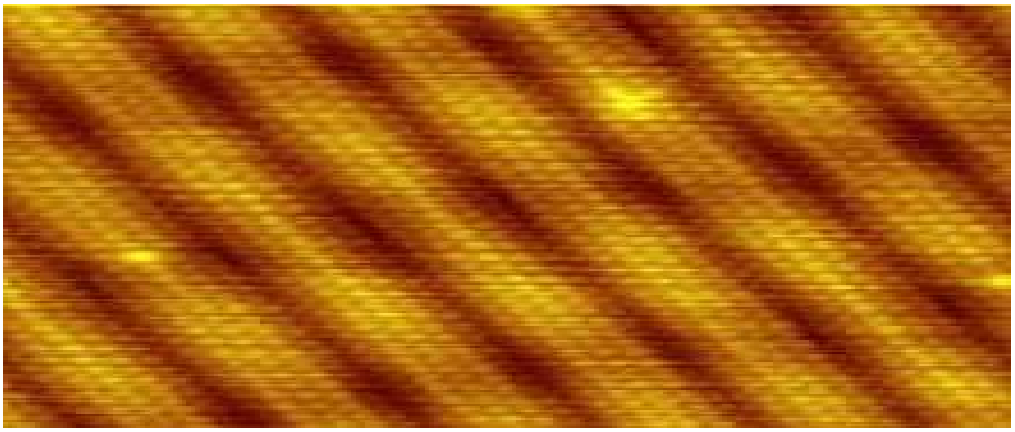
biyolojide moleküler tanıma temelli, öz birleşmenin örneklerindendir. Bu durumun nanoteknoloji de oluşturduğu engel, bu prensiplerin doğal yapılara ek olarak yeni yapılar tasarlamak için de kullanılabilip kullanılamayacağı durumudur.

1.3.4. Moleküler Nanoteknoloji: Uzun Vadeli Görüş

Moleküler nanoteknoloji (moleküler üretim), moleküler boyutta tasarlanmış ve aktif nanosistemleri (nano-ölçek makinelerini) tanımlamaktadır. Moleküler nanoteknoloji, özellikle mekanosentez prensiplerini kullanarak istenilen yapıyı ve kiti, atom üretebilen bir makine olan moleküler çeviriciyle ilişkilendirir.

‘’Nanoteknoloji” tabiri Erik Drexler (daha önce Norio Taniguchi tarafından kullanıldığını bilmiyordu) tarafından bağımsız olarak dile kazandırıldığında ve yaygınlaştırıldığında, moleküler makine sistemlerine dayalı ve gelecekte olabilecek bir üretim teknolojisi manasına gelmekteydi. Önerme ise şu şekildeydi: Geleneksel makine bileşenlerinin, moleküler ölçekteki biyolojik analojilerin moleküler makineleri örneklemesi mümkündür. Biyolojideki sayısız örnek sayesinde, gelişmiş ve davranışsal olarak optimize edilmiş birçok biyolojik makine üretilebildiği bilinmektedir.

Cihazları atomik ölçekte bir araya toplamak genellikle çok zor bir işlemdir. Çünkü benzer boyut ve dirençteki diğer atomların üzerine yeni atomlar yerleştirmek gerekir. Cornell Üniversitesi’nde 1999 yılında Ho ve Lee tarafından konumsal birleşmenin mümkün olabileceğini gösteren bir deney yapılmıştır. Tek karbon monoksit molekülünü (CO) düz gümüş kristal üzerindeki tek demir atomuna (Fe) doğru hareket ettirmek için bir taramalı tünelleme mikroskobu kullanmışlardır ve voltaj uygulayarak CO’yu Fe’ye kimyasal olarak bağlamışlardır. Örneğin taramalı tünelleme mikroskobu kullanılarak görselleştirilen temiz bir altın yüzey üzerinde yeniden yapılanmanın görüntüsünde yüzeyi oluşturan atomların konumları tek tek görülebilir.

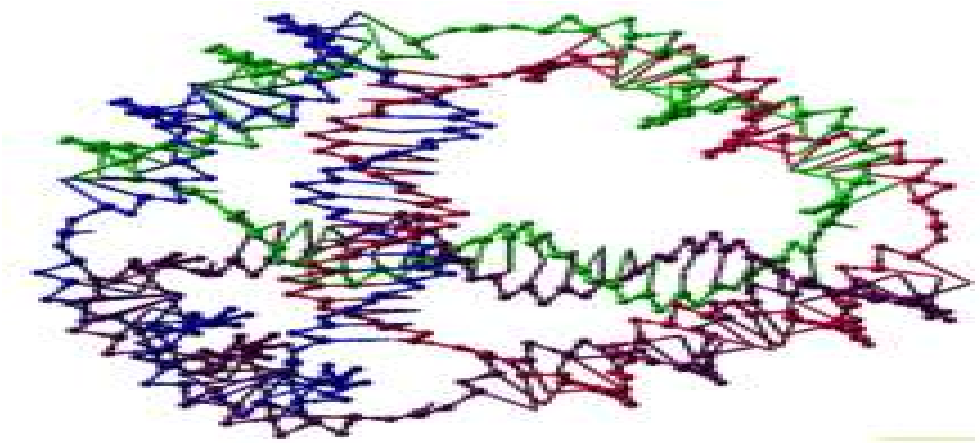


Şekil 1. 7. Taramalı tünelleme mikroskobu kullanılarak görselleştirilen temiz bir altın yüzeyi

1.3.5. Aşağıdan Yukarı Yaklaşımları

Bu yaklaşımlarda, daha küçük bileşenleri daha kompleks birleşenlere dönüştürmenin yöntemleri aranır. Bu doğrultuda;

- DNA nanoteknolojisi, DNA'dan ve diğer nükleik asitlerden iyi tanımlanmış yapılar oluşturmak için Watson-Crick baz (temel) eşleştirmesinin spesifikliğini kullanır. Şekil 1.8.'de gösterilen DNA tetrahedron (Goodman 2005), DNA nanoteknolojisi alanında yapılmış tipte yapay olarak tasarlanmış bir nanoyapıdır. Tetrahedronun her bir kenarı 20 baz çiftli bir DNA çift sarmalıdır ve her köşe üç kollu bir bağlantıdır.



Şekil 1. 8. DNA nanoteknolojisi alanında yapay olarak tasarlanmış bir nanoyapı

- Geleneksel kimyasal sentez (anorganik ve organik sentez) alanından ileri gelen yaklaşımlar, iyi tanımlanmış ve belli bir şekli olan moleküller, dizayn etmeyi hedefler.

- Daha kapsamlı bir ifadeyle, moleküler öz-birleşim, tek moleküllü bileşenlerin otomatik olarak kendilerini bazı yararlı şekillere dönüştürmelerini sağlamak amacıyla supra moleküler kimya ve özellikle moleküler tanıma kavramlarından yararlanır.

1.3.6. Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımlar

Bu yaklaşımlarda amaç, daha büyük aygıtların minyatürü olan daha küçük aygıtlar meydana getirmektir.

- Mikroişlemciler üretmek amacıyla geleneksel katı hal silikon tekniklerinden türeyen birçok teknoloji, şu anda 100 nm' den daha küçük tasarımlar yapma yeteneğine sahiptir. Bu yaratıcılık, nanoteknoloji tanımının da altında incelenmektedir. Bu tanıma, piyasadaki devasa manyeto direnç temelli hard diskler, atomik tabaka çökeltme teknikleri örnek olarak gösterilebilir.
- Katı hal yöntemleri, mikro elektromekanik sistemler (MEMS), ilgili nano elektromekanik sistemler veya NEMS (nano elektromekanik sistemler) olarak bilinen aygıtların yapımında kullanılabilir.
- Atomik kuvvet mikroskobunun uçları, bir direnç meydana getirmek amacıyla nano-ölçekte "yazma başlığı" olarak kullanılabilir. Bu işlemi ardından, yukarıdan aşağı yönteminde maddeyi yok etmek amacıyla bir aşındırma basamağı izler.

1.3.7. Fonksiyonel Yaklaşımlar

Bu yaklaşımlarda, nasıl birleştiklerinin bir önemi olmaksızın, istenilen işlevsellikte bileşenler meydana getirmeye çalışılır.

Moleküler ölçek elektroniği faydalı elektronik özelliklere sahip moleküller geliştirmeyi amaçlar. O halde bu tür moleküller, nano elektronik aygıt veya kitlerde tek moleküllü bileşenler olarak kullanılabilirler.

1.3.8. Biyo Benzeşimsel Yaklaşımlar

- Biyonik ya da biyo benzeşim (taklit/mimikri); doğadaki biyolojik metotları ya da sistemleri, modern teknolojiyle harmanlayıp mühendislik sistemlerinin tasarımına ve çalışmalarına uygulamayı amaçlar. Geliştirilmekte olan bu metot ve sistemlere ‘’biyo ineralizm’’ örnek verilebilir.
- Biyo nano teknoloji; virüslerin ve lipid bileşimlerin kullanımını içermektedir. Aynı zamanda nano teknoloji uygulamaları için, biyo moleküllerin kullanımıdır. Örneğin, nano selülozlar potansiyel birer yığın-ölçek uygulamalardır.

1.3.9. Teorik Yaklaşımlar

Bu yaklaşım, nano teknolojinin hangi buluşları vaya icatları meydana getirebileceğini kestirmeye çalışır. Ayrıca yapılacak incelemelerin ilerleyebileceği bir süreç için öngörüde bulunur. Yaklaşımın bu alt alanları; bu tür buluşların nasıl yapılacağıyla ilgili detaylarından ziyade, nano teknolojinin yol açacağı toplumsal sonuçlara önem vererek, nano teknolojinin genel görünüşüne odaklanır.

- Moleküler nano teknoloji; verimli bir biçimde, denetlenebilir belirleyici yöntemlerle tek moleküllerin kontrol altında tutulmasını öneren bir yaklaşımdır. Bu da diğer alt alanlara nazaran daha teoriktir ve tavsiye ettiği yöntemlerin birçoğu güncel kapasitelerinin üstündedir.

- Nano robotik alan; nano-ölçekte çalışan, bazı işlevleri kendine yetebilen makinelere dikkat çeker. Fakat bu tür robotik aygıtların bazı dezavantajları nedeniyle pratikteki kullanımı pek de kolay değildir. Bütün bu çalışmaların yanı sıra; gelecekteki ticari uygulamalara yönelik yeni nano aygıtların üretimiyle ilgili patentler sayesinde, materyaller ve yöntemlerde çığır açıcı ilerlemeler kaydedilmiştir.

- Üretici nanosistemler; diğer nanosistemlerin hassas parçalarını üreten, karmaşık nanosistemler olan “nanosistem sistemleri”dir. Maddenin ayrık (atomik) doğası ve üstel gelişme ihtimali sebebiyle, bu aşama yeni bir sanayi devriminin temeli olarak gösterilmektedir.

1.3.10. Nanomateryaller

Nanomateryaller alanı, nano ölçekteki boyutlarından dolayı benzersiz özelliklere sahip aygıtlar üzerinde çalışmaktadır. Ayrıca bu malzemeleri geliştiren ve tasarlayan alt alanları da içermektedir.

- Arayüz ile kolloid bilimi, nanoteknolojide faydalı olabilecek karbon nanotüpleri, diğer fulerinleri, çeşitli nanoparçacıkları, nanorodları ve daha pek çok materyali meydana getirmiştir.
- Nano-ölçekteki materyaller, yığın uygulamalar için de kullanılabilir. Nanoteknolojinin en aktüel ticari uygulamaları bu alandadır.
- Nanopiller gibi nano-ölçek materyaller de geleneksel silikon güneş pilleri gibi, düşük maliyetle çalışan güneş pillerinde kullanılabilirler.
- Ekran teknolojisi; güneş pilleri, aydınlatma, biyolojik görüntüleme gibi materyallerin gelecek nesillerinde kullanılacak olan yarı iletken nanoparçacıkları da içine alan uygulamaların gelişmesini sağlar.

1.3.11. Araç ve Teknikler

Atomik kuvvet mikroskobu ile taramalı tünelleme mikroskobu, nano teknolojinin gelişmesini başlatan tarama sondalarının ilk sürümleridir. Farklı taramalı sondalı mikroskop çeşitleri de mevcuttur. 1961 yılında Marvin Minsky tarafından geliştirilen taramalı eş odaklı mikroskop ile Calvin Quate ve arkadaşları tarafından 1970'lerde geliştirilen taramalı akustik mikroskop ile benzerlik göstermesine rağmen, taramalı sondalı mikroskoplar, kavramsal olarak daha iyi çözünürlüğe sahiptir. Çünkü bu mikroskoplar, ses ve ışığın dalga boyları tarafından sınırlanmamaktadır.

Litografi, yığın maddenin büyüklüğünün nano-ölçek boyutta küçültüldüğü bir yukarıdan aşağı üretim anlayışıdır. Bu alanda; X-ray litografisi, elektron demeti litografisi, optik litografi, daldırma kalem nanolitografisi ve nanodamga litografisi gibi farklı türlerde nanolitografi teknikleri geliştirilmiştir.

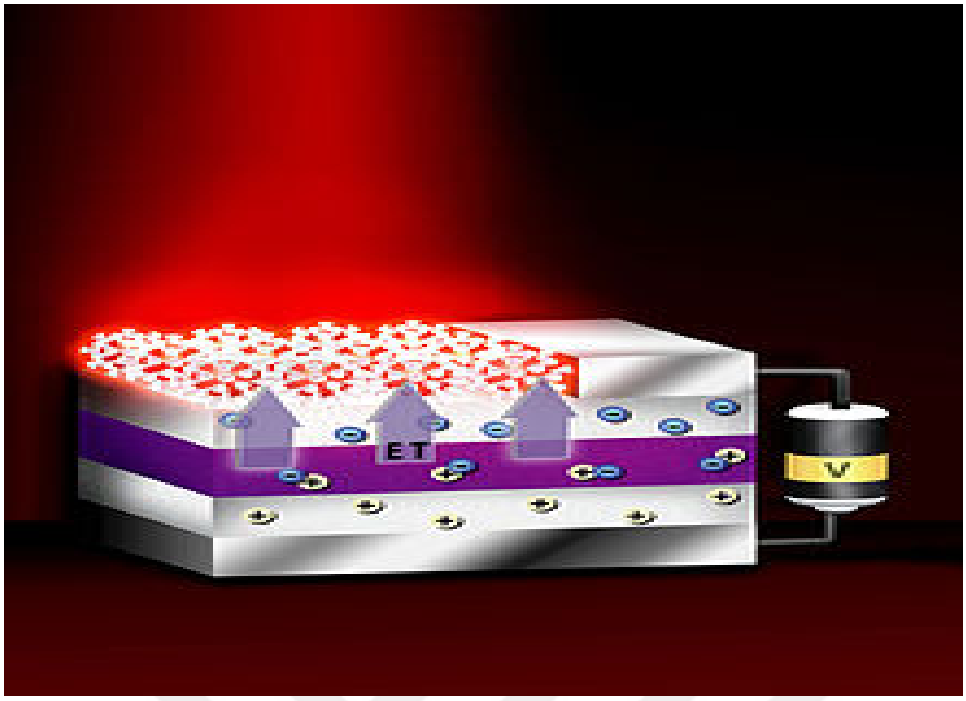
Yukarıdan aşağı yaklaşımı, imal edilmiş malzemelerin üretim aşamalarında olduğu gibi, nanokitlerin de aşama aşama ve parça parça imal edilmesinin gerekliliğini savunur. Taramalı sondalı mikroskop, nanomalzemelerin üretimi ve tanımı için önemli

bir yöntemdir. Atomik kuvvet mikroskobu ile taramalı tünelleme mikroskobu, yüzeyleri incelemek ve atomları hareket ettirmek amacıyla kullanılabilir. Bu mikroskoplar için farklı uçlar tasarlanarak, kendi kendine kurulan yapıları yönlendirmek ve yüzeylerde yeni yapılar oluşturmak için kullanılabilirler. Örneğin; özellik odaklı taramalı yaklaşım kullanılarak, taramalı sondalı mikroskop yöntemi ile atom veya moleküller hareket ettirilebilir. Mevcut koşullarda bu yöntem, toplu üretim için hem çok pahalı hem de zaman alıcıdır. Fakat laboratuvar çalışmaları için son derece uygundur.

Aşağıdan yukarı teknikler, yukarıdan aşağı tekniklerin aksine daha büyük yapıları, aşama aşama meydana getirir. Bu teknikler; öz toplanma, kimyasal sentez ve konumsal toplanmayı içermektedir. Çift kutuplaşma interferometri, kendinden monteli ince filmlerin tanımlanması için uygun bir araçtır. Aşağıdan yukarı yaklaşımın başka bir çeşidi de moleküler ışın epitaksisidir. Moleküler ışın epitaksisi, bilim insanlarının, atomların atomik olarak duyarlı tabakalarından vazgeçip karmaşık yapılar oluşturmalarının önünü açmıştır.

1.3.12. Uygulamalar

Project on Emerging Nanotechnology (Yeni Gelişen Nanoteknoloji üzerine Proje)' nin 21 Ağustos 2008 yılındaki verilerine göre, 800'den fazla nanoteknolojik malzeme halka açık durumdadır. Haftada 3-4 defa bu ürünlerin yeni versiyonları piyasaya çıkmaktadır. Birçok uygulama, "birinci nesil" pasif nanomateryallerin kullanımını sınırlamaktadır. Bu pasif nanomateryallerden bazıları; güneş kremi, kozmetik, yüzey kaplama ve bazı yiyecek ürünlerindeki titanyum oksittir.



Şekil 1. 9. Enerjiyi nano ince kuantum kuyu katmanlarından üstlerindeki nanokristallere aktararak nanokristallerin görünür ışık yaymasına neden olan cihaz

Daha gelişmiş uygulamalarda, tenis topunun dayanıklılığının arttırlması, golf topunun daha düz bir biçimde uçması, bowling topunun uzun süreler dayanması ve daha sert yüzeye sahip olmasını sağlayan gelişmelerdir. Pantolon ve çorapların daha dayanıklı olması, yazın insanları daha serin tutmaları için de nanoteknolojik uygulamalardan yararlanılmaktadır. Yara bantlarında, yaraları daha hızlı iyileştirmek amacıyla gümüş parçacıklar kullanılır. Arabalar da nanomalzemelerle üretilmektedir. Bu sayede gelecekte daha az metale ve yakıta ihtiyaç duyulabilir. Video oyun konsolları ve kişisel bilgisayarlar da nano teknolojinin yardımıyla daha çok hafızaya sahip, maliyeti düşük, hızlı hale gelebilir. Nanoteknolojik gelişmeler sayesinde, mevcut tıbbi uygulamalar evde ya da pratisyen hekim ofislerinde daha ucuza ve daha kolay bir şekilde kullanılabilir. Nano-ölçekte bileşenlerin, gerçek anlamda kontrolünü ve düzenlenmesini zorunlu kılan daha gelişmiş ve ileri araştırmalara da ihtiyaç duyulmaktadır.

1.3.13. Sonuçları

İlgili alan, nanotoksikoloji araştırmalarının tahminlerine göre, nanomateryallerin kullanımı, endüstriyel-ölçekte üretimi insan sağlığı ve çevre üzerinde etkilidir. Bu sebeplerden ötürü kimi gruplar, nanoteknolojinin devlet tarafından düzenlenmesi gerktiğini savunurlar. Diğer kesim ise; aşırı düzenlemelerin, ihtiyaç duyulan yeniliklerin önünü keseceğini ve bilimsel araştırmaların sekteye uğrayacağını savunmaktadır. National Institute for Occupational Safety and Health (Ulusal İş Güvenliği ve Sağlık Kuruluşu) gibi bazı kamu sağlık araştırma kuruluşları, nanoparçacıklara maruz kalmaktan kaynaklanan muhtemel sağlık sorunları ile ilgili araştırmalar yapmaktadırlar.

Bazı nanoparçacıklar istenmeyen sonuçlar doğurabilir. Konu ile ilgilenen araştırmacılar, çoraplarda ayak kokusunu azaltmak amacıyla kullanılan bakteriyostatik gümüş parçacıkların, çoraplar yıkandığında çözelti ortamına (suya) geçtiğini keşfetmişlerdir. Böyle bir durumda bu parçacıklar atık sulara karışıp orada kalmakta ve bu da doğal ekosistemi, tarlaları ve atık arıtma işleminin önemli bir öğesi olan bakterileri olumsuz yönde etkilemektedir.

ABD'nin Kaliforniya eyaletindeki Berkeley şehri, nanoteknolojinin işleyişini düzenleyen tek şehirdir. Cambridge, Massachussets de 2008 yılında benzer bir yasal düzenleme yapmayı düşünse de sonunda vazgeçmiştir. Nanoteknoloji, gerek uygulamaları gerekse araştırmalarının garantisi ile ilgili tartışmaya açık bir konudur. Devletlerin, nanoteknolojiyle ilgili düzenlemeleri olmazsa, özel sigortaların olası zararları karşılayabilmesi için sorumlulukların, tamamen devlet eliyle sağlanması gerekmektedir.

1.3.14. Çevre ve Sağlık İle İlgili Endişeler

Nanofiberler; uçak kanadında, tenis raketinde ve daha birçok farklı alanda kullanılmaktadırlar. Havada uçuşan nanoparçacıkları ve nanofiberleri solumak suretiyle içine çekmek, fibröz gibi daha pek çok akciğer rahatsızlıklarına yol açabilmektedir. Deney fareleri üzerinde yapılan araştırmalarda; nanoparçacıklar solunduğunda bu parçacıkların beyne ve akciğere yerleştiği tespit edilmiştir. Bunun da stres tepkisi ile iltihaplanma gibi biyo-işaretlerde önemli bir artışa neden olduğu bulunmuştur. Bundan

başka nanoparçacıkların tüysüz farelerde, oksidatif stres yoluyla cilt yaşlanmasını tetiklediği görülmüştür

Son dönemlerde, Nature Nanotechnology'de yayınlanan bir çalışmaya göre, karbon nanotüplerin bazı formlarının solunursa asbest kadar zararlı olabileceği idda edilmiştir. İskoçya Edinburgh Institute of Occupational Medicine (Meslek Hekimliği Enstitüsü)'nde çalışan ve karbon nanotüpler hakkındaki makaleye katkıda bulunan Anthony Seaton'a göre "Bunların bazıları mezotelyoma yol açabilir. Bu nedenle bu tür materyaller çok dikkatli bir şekilde işlenmelidir'' şekline yorumlanmıştır. Paull ve Lyons, 2008 yılında devletlerin, konuyla ilgili belirli bir düzenleme yapmaması durumunda, yiyecek türü gıda ürünlerinde nanoparçacıkların kullanılmaması için çağrıda bulunmuşlardır.

1.3.15. Düzenlemeler

Nanoteknolojinin insan sağlığı üzerine zararları ve güvenlik riskleriyle ilgili tartışmaların başlamasıyla beraber, nanoteknolojiyle alakalı daha sıkı düzenlemeleri gerekmektedir. Nanoteknolojiyle ilgili düzenlemelerden kimin sorumlu olduğu ile ilgili çok büyük tartışmalar söz konusudur. Son zamanlarda bazı düzenleme kurumları, bir kısım nanoteknolojik ürünleri ve süreçlerini kapsayan nanoteknolojik düzenlemeleri de var olan düzenlemelerin üzerine eklemişlerdir. Ancak bu düzenlemelerde de bariz bir biçimde boşluklar mevcuttur. 2008 yılında David, yasal düzenlemelerdeki mevcut eksiklikleri gidermek için uygulanması gereken bir takım aşamalar ve düzenleyici bir yol haritası önermiştir.

Nanoparçacıkların ve nanotüplerin piyasaya sürülmesi neticesinde olası riskleri kontrol altına alan ve değerlendiren bir düzenleyici birimin olmaması ile ilgili endişe duyan yetkililer; deli dana hastalığı, talidomit, genetiği değiştirilmiş yiyecek, nükleer enerji, üreme teknolojileri, biyoteknoloji ve asbest ile paralel düzenlemeler yapmaktadır. Woodrow Wilson Center'ın Project on Emerging Nanotechnologies (Yeni Gelişen Nanoteknoloji üzerine Proje) 'in baş bilim danışmanı Dr. Andrew Maynard, insan sağlığı ve güvenli araştırmalar için ayrılan fonların yeterli olmadığı kanaatine varmıştır. Netice olarak, nanoteknolojiyle bağlantılı, insan sağlığı ile ilgili güvenlik riskleri hakkında kısıtlı bilgiler mevcuttur. Buna paralel olarak bazı akademik

çalışmalar, ihtiyatlılık ilkesinin daha sıkı uygulanması için çağrıda bulunmuşlardır. Bu ilke; gecikmiş pazarlama onayını, geliştirilmiş etiketleme ve bazı nanoteknoloji formlarıyla ilişkili ek güvenlik verilerinin gerekli olduğunu belirtmektedir.

The Center for Nanotechnology in Society (Toplum Nanoteknoloji Merkezi), bireylerin nanoteknolojiye farklı tepkiler verdiklerini ortaya çıkarmıştır. Tepkilerin uygulamaya bağlı olduğunu, nanoteknolojinin sağlıktan çok enerji için kullanıldığında tepkilerin pozitif yönde olduğunu belirtmiştir. Bu durum nanoteknoloji ile ilgili düzenlemelerin, kullanım alanına göre halktan farklı tepkiler aldığını göstermektedir.

1.4. Nanopartiküller Hakkında Genel Bilgi

Nanopartiküller, onlarca atom ya da molekülün oluşturduğu gruplardır. Bu gruplar farklı ebatlarda ve şekilde olabilmektedirler. Metalik nanopartiküller, çapları 1 ila 100 nm aralığında değişen yapılardır. Nanopartiküller, yığın oluşturmalarını önleyen koruyucu bir tabaka ile çevrelenmiştirler. Bu koruyucu tabaka, yapıya elektrostatik bir özellik kazandırırken sterik stabilizasyonu da sağlamaktadır.

Nanopartikül kullanımının avantajları;

- Kararlı bir yapıya sahiptirler
- Yüzey alanları oldukça geniştir
- Boyutları farklılık gösterir
- Amaca göre modifiye edilebilirler/modifikasyona dayanıklıdırlar
- Taşınmaları hem çok kolay hem de çok rahattır

Manyetik partiküllerin, nano boyuttan mikron boyutuna kadar sentezleri mümkündür ve kullanım alanları da oldukça geniştir. Uygulama alanının geniş olması sebebiyle, çoğu araştırmacı büyük bir ilgi göstermektedir. Nanoparçacıklar, kritik değerin altındaki (10-20 nm) uygulamalarda elverişli bir hale gelirler. Bloklama sıcaklığının (Tc) üstünde ise süperparamanyetik özellik gösterirler. Manyetik nanopartiküller manyetik alan uygulandığında buna cevap vererek, istenilen şekilde hareket ettirilebilirler. Bu durum birçok uygulamada avantaj sağlamaktadır.

Farklı formlarda manyetik nanopartiküllerin oluşturulması mümkündür. Bunların bazıları aşağıdaki gibidir:

· Demir oksitli yapılar; Fe_3O_4 (magnetit) ve γ-Fe_2O_3 (maghemit)
· Toz formda metaller; Fe ve Co,
· Spinel yapıdaki ferrimagnetler; $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ ve $CoFe_2O_4$
· Alaşımları; $CoPt_3$ ve FePt

1.4.1. Manyetik Nanopartikül Sentezleme Yöntemleri

Birçok yöntemle nanopartikül sentezlemek mümkündür. Bu yönetemlerden bazıları aşağıdaki gibidir:

- Ortak çöktürme
- Mikroemilsiyon
- Hidrotermal sentez
- Termal parçalanma

1.4.1.1. Ortak Çöktürme Yöntemi

Fe^{2+} ile Fe^{3+} iyonları bazik ortamda, uygun şartlarda ve miktarlarda karıştırıldığında çökme işlemi gerçekleşir. Bu yöntemde sentezlenen nanopartiküllerin ebatları; Fe^{2+} ile Fe^{3+} oranı, pH, çalkalama şekli ve hızı, sıcaklık, süre, kullanılan bazın çeşidi, iyonik şiddet ve sentezin yapıldığı ortamın niceliğinden etkilenmektedir. Bu yöntem, oda koşullarında ya da daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir.

1.4.1.2. Mikroemülsiyon Yöntemi

Bu yöntem, nanoparçacıkların formasyonunda nanoreaktör görevi yapmaktadır. Misel oluşumunu sağlayarak iki sıvı fazın kararlılığını artırır. Su/yağ mikro emülsiyonundaki damlacıklar, sürfaktan tarafından çevrelenerek sıvının içine dağılması sağlanır. Nanoparçacıklar misellerin içinde büyütülüp bir çözücü sayesinde (aseton, etil alkol vb. organik çözücüler) çöktürülmesi sağlanır. Oluşan misellerin boyutları, sürfaktan ile suyun molar birleşim oranına bağlı olarak farklılık gösterirler.

1.4.1.3. Hidrotermal Sentez Yöntemi

Bu yöntemde $FeCl_3$, etilen glikol, sodyum asetat ve polietilen glikol iyi bir biçimde karıştırılarak basınçlı kaplara eklenir. Tepkime 200 ºC sıcaklıkta 8 ila 72 saat arasında meydana gelir. Bu yöntem sonunda 200 ile 800 nm arasında değişen monodispers nanopartiküller sentezlenebilir. Bu metotta kullanılan etilen glikol yüksek kaynama noktasına sahip solvent, polietilen glikol ise sürfaktan olarak rol alır. Sodyum asetat ise nanoparçacıkları çepeçevre sararak yüklü hale getirir. Bu da nanoparçacığa elektrostatik bir itme sağlayarak nanoparçacıkların bir araya gelmelerini engeller.

1.4.1.4. Termal Parçalanma Yöntemi

Organik temelli bir tekniktir. Demir-oleat kompleksleri oleik asit eşliğinde, yüksek kaynama noktasına sahip organik solventlerde karıştırılmak suretiyle ısıtılır. Demir-oleat kompleksi termal yolla parçalanırken, bu esnada açığa çıkan demir, ortamda bulunan oksijenden dolayı manyetite dönüşür. Fakat ortamda bulunan sürfaktan sebebiyle fazla büyümez aynen kalır. Bu teknikle elde edilen nanokristaller harika yapıda birer monodisperstirler. Kloroform ve hekzan gibi organik çözücülerde mükemmel bir biçimde dağılırlar. Meydana gelen nanopartiküllerin boyutu, ortamın sıcaklığına ve kaynama süresine bağlı olarak 5 ile 22 nm arasında farklılık gösterir.

1.4.2. Manyetik Nanopartiküllerin Uygulama Alanları

- Biyoteknolojide
- İlaç sektöründe
- Manyetik kayıt cihazlarında
- Biyoteknolojide nanopartiküller; manyetik ayırma işlemlerinde kullanılmaktadırlar. Manyetik ayırma işlemi protein veya başka biyomolekülleri tutması amacıyla kullanılan basit, kolay ve hızlı bir yöntemdir. Bu yöntemde süperparamanyetik parçacıklar kullanılmaktadır. Bu parçacıklar, dışardan manyetik bir alan uygulandığı zaman mıknatıslanabilme ve bu manyetik alan kalktığında da yine dağılabilme özelliğine sahiptir.
- İlaç sektöründe ise manyetik nanoparçacıkar, ilaç taşıyıcı olarak görev yaparlar. Tedavi amacıyla uygulanacak olan ilaç, nanoparçacıklara tutturularak vücuda

enjekte edilir. İlaç tutturulmuş manyetik nano parçacıklar, dışarıdan bir manyetik alan uygulanarak gerekli bölgeye taşınırlar. Nanoparçacıklar, tedavi tamamlanıncaya kadar burada bekletilir. Tedavi bitince de bölge parçacıklardan arındırılır.

- Bir diğer enteresan uygulama alanı da hyperthermia tedavisinde kullanılmasıdır. Hyperthermia tedavi yöntemi, kemoterapiye ve radyoterapiye alternatif bir tedavi yöntemi olarak görülmektedir. Bu yöntemde, manyetik nanoparçacıkların, farklı manyetik alanlara maruz kaldığında manyetik histerisis kayıplarıyla ısınmasından yararlanılır. Tümörlü hücreler ısıya karşı fazla duyarlı oldukları için 41°C de bozunmaya uğrarlar.

1.4.3. Demiroksitli Manyetik Nanopartiküller

Son dönemlerin en çok gelişme gösteren alanı nanoteknoloji de, nanopartikül sentezlenmesi, karakterizasyonu, fonksiyonel hale getirilmesi ve farklı daha birçok alanda uygulamalarının mevcut olmasıdır (Moghimi 2001; Curtis 2001; Panyam 2003). Nano ölçekte demir oksit partiküller, 40 yıldan fazla bir süredir in vitro tanı araştırmalarında aktif olarak kullanılmaktadırlar (Gupta 2005). Demiroksit nanopartiküller, araştırmalarda en fazla tercih edilen manyetik nano partiküller arasındadır. Maghemit (γ-Fe_2O_3) ve manyetit (Fe_3O_4) başta olmak üzere daha pek çok demir oksit partikülü araştırmalarda kullanılmaktadır. Nano ölçekteki bu manyetik partiküllerin hem kimyasal hem de fiziksel niteliklerinin tam olarak anlaşılabilmesi amacıyla pek çok çalışma yapılmıştır (Babes 1999). Manyetik partiküller, kuantum etkilere ve geniş bir yüzey alanına sahip olduğu için nano ölçekteki formda manyetik özellikleri değişmekle beraber süperparamanyetik karakter kazanmaktadır. Bunun sebebi de her bir manyetik partikülün, aynı zamanda kendi kendine de bir manyetik birim oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Goya 2003).

1.4.4.Manyetit

Manyetit (Fe_3O_4), milattan önce 1500'lerde keşfedilmiş ilk manyetik bileşendir. O günden bu zamana kadar geçen sürede, manyetik özelliğe sahip daha pek çok madde keşf edilmiş olmasına rağmen, halen hakkında en fazla çalışma yapılan madde olma özelliğine sahiptir. Manyetit bileşiği, ters bir omurga üstünde oluşmuş kübik bir

yapıdadır. Bu yapıyı meydana getiren oksijenler, merkez yöne bakacak biçimde sıralanmıştır. Fe katyonları ise kimi bölgelerde 4, kimi bölgelerde 6 oksijen atomuyla sarılmıştır (Schwertmann 1996). Oda koşullarında elektronlar, Fe^{2+} ile Fe^{3+} iyonları arasında geçiş yapmaktadır. Bütün bu özelliklerinden ötürü manyetit, yarı metalik maddeler sınıfına girmektedir.

Manyetit yapısı; poliyol (Sun 2002) ve çöktürme metodu (Wu 2007), sono kimyasal sentez (Enomoto 1996), mikro emülsiyon yöntemi (Chhabra 1996) gibi daha pek çok farklı teknikle üretilebilir. Fe^{2+} ve Fe^{3+} tuzlarının ikili çöktürmesi yöntemiyle manyetit sentezleme işlemi en fazla tercih edilen yöntemlerdendir. Bunun da sebebi kolayca uygulanabilen, yüksek verimi olan bir teknik olmasındandır (Tartaj 2005).

Sentezi yapılan nanopartiküllerin şekli, boyutu ve içeriği; sentezde kullanılan tuzun türüne (klorür, sülfat, nitrat, perklorür gibi), Fe^{2+} / Fe^{3+} oranına, ortam pH' sına ve iyonik güce bağlı olarak farklılıklar gösterebilir.

Aşağıda da formülüze edildiği gibi, ikili çöktürme metodunda tepkime, Fe^{+2} ve Fe^{+3} tuzlarından oluşan sulu çözeltiye 1:2 molar oranında baz eklenmesi süretiyle meydana gelir (Maiti 2007). Çöktürme metoduyla manyetit sentez reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$$

1.4.5. Manyetizma

1.4.5.1. Ferromanyetizma

Bazı maddeler, daha kolay mıknatıslanabilmektedir. Bu özelliğe ferromanyetizma denir. Demir, kobalt, nikel gibi elementler ferromanyetik özellik gösterirler. Bu elementler kullanılarak, ferromanyetik özellikte farklı alaşımlar elde edilebilir. Ferromanyetik maddelerin manyetik geçirgenlikleri 1′in oldukça üstündedir. Bu yüzden çok zayıf manyetik alanda dahi manyetik doygunluğa gelirler.

Ferromanyetik maddelerde histerezis olayı meydana gelebilir. Bir tür gecikmiş tepki anlamındaki histerezis, ferromanyetik materyallerde görülen bir özelliktir. Ferromanyetik materyallere dışardan bir manyetik alan uygulandığında, atomik

dipollerinde bazı değişiklikler olabilir. Bunun sonucunda, manyetik alan ortadan kaldırılsa bile materyal manyetik özellik göstermeye devam eder. Curie noktası da denen belli bir sıcaklıkta, ferromanyetik özellik paramanyetik özelliğe dönüşebilir.

1.4.5.2. Paramanyetizma

Bazı atomlar, değerlik elektron tabakası tam dolu olmadığı için, ortaklanmamış elektronlara sahiptirler. Bu özelliğinden dolayı bu atomlar sıfırdan farklı olarak net bir momente sahiptirler. Bu özellikteki maddeler, manyetik bir alana bırakıldığında, atomlarına manyetik momentleri, alan doğrultusunda yönelmeye zorlayacak şekilde bir kuvvetle etki eder. Termik hareketlerle, bu türdeki yöneltici kuvvetlere direnç gösterirler. Buna rağmen manyetik alanın etkisiyle, manyetik momentleri kısmi yönelmeler gösteren bu tür maddelere paramagnetik maddeler adı verilir. Paramagnetik maddelerin, net manyetik momentleri sıfıra eşitir. Dış manyetik alana bırakıldıktan sonra manyetik alan ortadan kalktığında kalıcı manyetizasyon göstermezler.

1.4.5.3. Süperparamanyetizma

Bir malzeme 1-10 nm arası boyutlarda çok küçük kristalin yapılardan meydana geliyorsa “süperparamanyetizma” oluşmaktadır. Süperparamanyetizmanın oluştuğu nokta Dp şeklinde ifade edilir. Bu noktanın altında kalıcı mıknatıslanma sıfıra eşdeğerdir. Termal enerji, manyetizasyonun yönünü değiştirmeye yeterlidir. Manyetizasyonun yönünde meydana getirilen böyle değişimler mıknatıslanma özelliğini ortalama değerlerden sıfıra düşürebilmektedir. Bu yüzden manyetik alan ortadan kaldırıldığında süperparamanyetik partiküller, manyetik özelliklerini kaybederler ve başlangıçtaki pozisyonlarına geri dönerler. Süperparamanyetizmada, daimi manyetiklik (Mr) ve koersivite (Ms) değerleri sıfırdır (Sakallıoğlu 2013).

1.5. Ekstraksiyon

Nitel ve nicel analiz, bir tür örnek hazırlama yöntemidir. Bu yöntemlerin ekstraksiyon aşaması, birçok analitik işlemin en önemli basamağıdır. F. Soxhlet tarafından 1879 senesinde geliştirilen ve 1980’li yılların ortalarına kadar, oldukça popüler olan Soxhlet ekstraksiyonu, günümüzde de halen birçok temel araştıma laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Son dönemlerde daha gelişmiş ekstraksiyon

yöntemlerine olan ilgi, hızla artmaktadır. Bu ilginin artmasın sebebi; otomasyona uygun olması, ekstraksiyon süresinin kısalması, organik çözücü kullanımının azalması, analitik laboratuvarlarında meydana gelen kirliliğin önlenmesi ve örnek hazırlama maliyetindeki düşüştür [(Wan ve Wong 1996), (Eskilsson ve Bjorklund 2000)].

Ekstraksiyon, bir çözelti veya süspansiyon içindeki organik maddeyi çözen ama çözelti ya da süspansiyondaki solventle karışmayan, başka bir organik solvent yardımıyla yapılan ayırma işlemidir.

Asidik, bazik ya da nötral yapıdaki organik bileşiklerin, ayırılmasında veya saflaştırılmasında kimyasal aktif ekstraksiyon metodu tercih edilir. Bu yönteme göre, asidik bir madde uygun bir baz ile bazik bir madde de uygun bir asit ile etkileştirilir ve bu şekilde elde edilen tuzun su fazına alınması sağlanır. Her ekstraksiyon işleminin sonunda, nötral yapıdaki bileşik organik faza geçerken, sulu faz ise ayırma hunisinin alt bölümünde kalır.

1.5.1. Ekstraksiyon Türleri

1.5.1.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminde ayırma hunisi kullanılır. Bu metot sıvıların yoğunluk farkına dayanır. Sıvı-sıvı karışım, ayırma hunisine bırakıldığında yoğunluğu daha az olan sıvı üst fazda toplanırken, yoğunluğu daha fazla olan sıvı ise alt fazda birikir. Üstte bulunan faz muslukla aynı hizaya gelinceye kadar altaki faz huniden iyice akıtılır. Daha sonra üstte kalan faz hununin üst kısmından boşaltılır. Eğer bu faz da musluktan akıtılarak alınırsa, alttaki faza ait çok az da olsa kalmış olan diğer madde üst faza karışıp safsızlık oluşturabilmektedir.

1.5.1.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu

Katı-sıvı ekstraksiyonu genellikle doğal veya biyolojik örneklerde ayırma işlemlerinde uygulanır.

Bu yöntemde, katıyı içeren maddelerin tamamı ya da bir kısmı uygun bir solvenle ekstrakte edilir. Maddenin katı faz içindeki diffüzyonu çok yavaş bir işlem olduğundan dolyı, ekstraksiyon işlemini hızlandırmak amacıyla katı örnek çok küçük

parçacıklar haline getirilip, sonrasında ekstraksiyon işlemi uygulanmalıdır. Bu durumda maddenin çözgenle temas yüzeyi artmış olur.

Katı-sıvı ekstraksiyon yönteminde, klasik ayırma hunisi yerine Soxhlet Ekstraktörü adı verilen bir alet kullanılır.

1.5.1.3. Soxhlet Ekstraksiyon Aleti

Soxhlet ekstraksiyon aleti sayesinde, hassas ve değerli bitkilerden hem yüksek oranda hem de basit ve ucuz bir şekilde essansiyal yağ elde etmek mümkündür.

Soxhlet ekstraksiyon cihazı ile ayırma yapabilmek için öncelikle katı olan madde kurutulup, toz haline getirilir. Daha sonra toz haline getirilmiş olan bu katı madde, selülozdan yapılmış ekstraksiyon kartuşuna ilave edilir. Ardından kartuş da ekstraksiyon kolunun içine oturtulur. Cam balon bölmesine solvent olarak kullanılacak madde konur. Bir ısıtıcı vasıtasıyla bu maddenin buharlaştırılması sağlanır. Buhar haline gelen solvent ekstraksiyon kolonunu dolanarak geri soğutucuya gelir. Geri soğutucuda yoğunlaşan solvent tekrar ekstraksiyon koluna gelerek kartuş içerisinde bulunan maddeyi çözer ve cam balona geri döner. Bu işlem sürekli bir şekilde tekrarlanarak ekstraksiyon işlemi tamamlanmış olur. Bu işlemin bazı öğeleri şunlardır:

Menstrum: Ekstraksiyon işleminde kullanılan çözücü
Mark: Ekstraksiyon sonunda ortamda kalan drog kalıntısı
Ekstraktiv (alınan): Menstrumda(çözücü) çözünmüş madde
Öz, Özüt, Hülasa, Ekstre: İşlem sonunda elde edilen ürün

Biyoloji, çevre, gıda ve ecza alanındaki ürünlerin analizinde, yüksek hassasiyette analitik cihazlar mevcut olmasına rağmen, bu analitik cihazlar matriks ortamında madde tayininde genellikle başarısızdırlar. Bu nedenle matriks ortamından analitleri geri alma (ayırma) ve deriştirme (zenginleştirme) gibi yöntemlerden yüksek verim elde etmek için bir ön işleme ihtiyaç vardır. (Yazdi ve Amiri 2010). Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri; çoğunlukla katı bir yüzeyde adsorpsiyon, damıtma ya da ekstraksiyon gibi işlemler yapılarak gerçekleştirilir (Demirci ve Özcimder 2008).

Ekstraksiyon yöntemi genellikle sıvı-sıvı, katı-sıvı ya da katı faz ekstraksiyonu şeklinde uygulanmaktadır. Uygulanan bu işlemler; zaman alıcıdır, karmaşık birkaç

ekstraksiyon basamağından oluşur, fazlaca numune ve çözücü gerektirirler. Bu tür dezavantajlar son yıllarda ilgiyi mikroekstraksiyon yöntemlerine kaydırmıştır. Çünkü mikroekstraksiyon yönteminde, hem daha az organik çözücü kullanılır hem de zenginleştirme daha verimlidir. Bunun yanı sıra otomasyona imkân sağlar ve karmaşık ekstraksiyon adımlarını basitleştirir.

1.6. Mikroekstraksiyon

Mikroekstraksiyon işlemi karmaşık numunelere uygulanır. Böylece örnek, ayırma ve zenginleştirme işlemleri için, analize uygun hale getirtilir. Gelenekselleşmiş örnek hazırlama yöntemleri (sıvı-sıvı, sıvı-katı ya da katı faz ekstraksiyon gibi) maliyetli olmaların yanında zaman alıcı ve karmaşıktırlar. Klasik yöntemlerde, bazı kimyasal maddelerin ve organik solventlerin fazlaca kullanılması, çevre (hava, su, toprak v.b) kirliliğine, laboratuvar personeli için sağlık sorunlarına, ekstra atık arıtma ve işletme maliyetlerine neden olmaktadır. Bu yüzden iyi bir örnek hazırlama tekniği; hızlı, uygulanması basit, düşük maliyetli ve analitik cihazlarla uyumlu olmalıdır. Durum böyle olunca, organik solvent kullanımını minimumda tutan, örnek hazırlama basamağını basitleştiren ve hızlandıran yöntemlere ilgi de artmıştır (Dadfarnia ve Shabani 2010). Son zamanlarda bu yöntemlerden biri olan mikroekstraksiyona olan ilgi de gün geçtikçe artmaktadır.

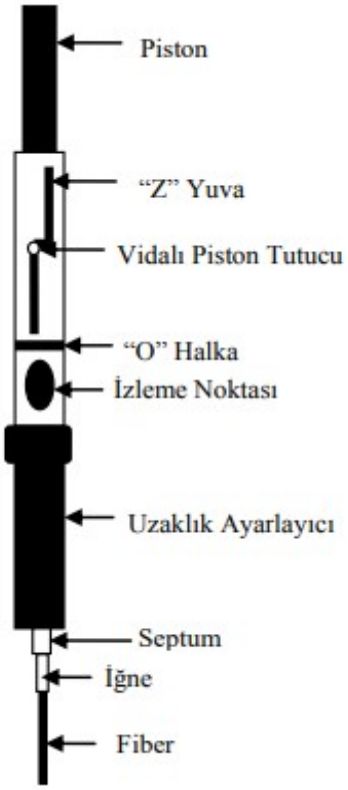
Mikroekstraksiyon teknikleri; alışılmış sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyonlarda kullanılmakta olan toksik etkili ve yüksek maliyetli ekstraksiyon sıvıların kullanımını mikrolitre düzeyine düşürmektedir. Yöntem öncesinde buharlaştırma ve saflaştırma gibi ön işlemlere ihtiyaç duyulmaması ayrıca yüksek zenginleştirme kapasitesi tercih edilen bir durumdur. Miroekstraksiyon yöntemlerinde, ekstrasyonun ve zenginleştirmenin yanında ayırma işlemi de yapılabilmektedir. Ekstraksiyon işlemi sonunda, elde edilen örneğin doğrudan gaz kromatografisinde (GC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde (HPLC) kullanılabilmesi ve otomasyonunun kolayca yapılabilmesi gibi avantajları sayesinde son dönemlerde, geleneksel sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı faz ekstraksiyon tekniklerinin yerine tercih edilmektedirler.

1.6.1. Mikroekstraksiyon Türleri

1.6.1.1. Katı Faz Mikroekstraksiyonu (SPME)

Katı faz mikroekstraksiyon (Solid Phase Microextraction, SPME) metodu, ilk kez 1990 senesinde Arthur ve Pawliszyn tarafından geliştirilmiştir (Arthur ve Pawliszyn 1990). Bu yöntemde, hava veya su matriksinde bulunan maddeler, ergitilmiş silika üstündeki polimer kaplı fibere ekstrakte edilir. Bu yöntem; çok basit, hızlı, hassas sonuçlar veren ve organik solventlere bağlı olmayan bir örnek hazırlama metodudur (Frazey ve ark. 1998).

Şekil 1.11.'de katı faz mikroekstraksiyonuna ait bir görsel bulunmaktadır. Üzeri polimer yapıdaki adsorplayıcıyla örtülmüş olan ergitilmiş silika, SPME şırınganın içine oturtulur. SPME şırıngası analizi yapılacak olan örnek çözeltisine yerleştirilir. Daha sonra şırınganın pistonu, aşağıya bastırılarak, fiber yapı şırınganın iğneli ucundan çıkartılır. Ekstraksiyon işleminin sonunda fiber yapı yeniden geri alınır. SPME enjektörün desorpsiyonu için fiber yapı, gaz kromatografisinin enjeksiyon bölmesine ya da yüksek performanslı sıvı kromatorafi cihazında ara faza yerleştirilip, iğneden geri çıkartılarak desorpsiyon işlemi de tamamlanmış olur. Katı faz mikroekstraksiyonda fiber yapıya adsorplanan maddelerin desorpsiyonu için, organik bir solvent yardımıyla (metanol, asetonitril gibi) ya da gaz kromatografisinin enjeksiyon kısmında yapılan termal desorpsiyon ile maddelerin desopsiyonu gerçekleştirilir (Fuster, Aulakh ve Dong 2005).



Şekil 1. 100. Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) enjektörü

SPME yöntemini, tepe boşluklu ve doğrudan daldırma ekstraksiyonu olmak üzere iki biçimde de tatbik etmek mümkündür. Tepe boşluklu ekstraksiyonda; katı, sıvı ya da gaz fazında bulunan örneğin, buhar fazında fiber yapıyla etkileşmesi esasına dayanır. Doğrudan daldırma ekstraksiyonunda ise fiber yapı, maddeyi içeren sıvı fazdaki örneğin içine direkt daldırılır ve böylelikle işlem tamamlanır [(Olariu ve ark. 2010), (Dietz ve ark. 2006), (Kataoka ve ark. 2000), (Mester ve Sturgeon 2005)].

Katı faz mikroekstraksiyon yöntemi, klasik örnek hazırlama yöntemlerine kıyasla birçok avantaja sahiptir. Ekstraksiyon işlemi için, çözücü kullanılmayan, hızlı, kolay ve hassas bir metotdur. Ayrıca bu yöntemde analitler, hem matriks ortamından ekstrakte edilir hem de zenginleştirilmiş olur. Analitlerin adsorpsiyonu da desorpsiyonu da oldukça basittir. Etkili sonuçlar verir. Analitlerin yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazı ile ayırımı ve tayin işemleri mümkündür (Dietz ve ark. 2006, Malik ve ark. 2006, Kumar ve ark. 2008). Katı faz mikroekstraksiyon yönteminde kullanılan

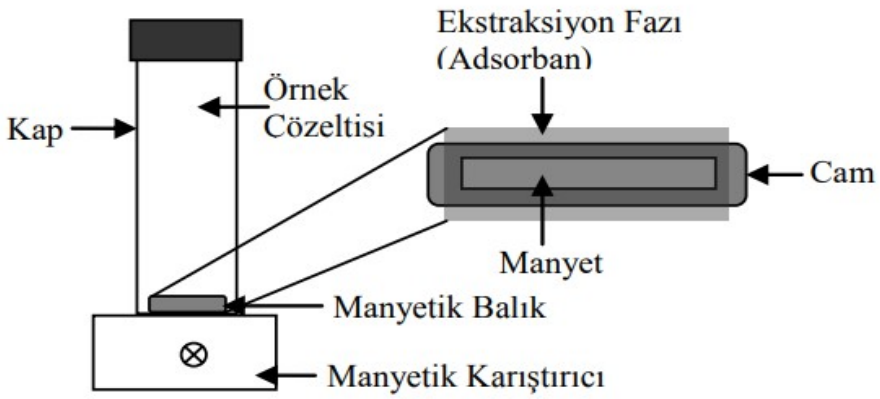
fiber yapılar fazlaca kullanılmalarına rağmen bazı olumsuz tarafları da mevcuttur. Bu dezavantajlardan bazıları şöyle sıralanabilir;

- Termal desorpsiyonda (GC) daha düşük sıcaklıklarda çalışılma zorunluluğu (genellikle 240–280˚C),
- Fiber yapıların organik solventle temastaki kararsızlığı, şişmesi, kırılması (bu durum HPLC ile kullanımı sınırlamaktadır),
- Bir materyalle yüzeyi modifiye edilmiş fiber yapının kaplamasının sıyrılması, şırınga iğne ucunun eğilmesi veya kırılması ve bunun da oldukça maliyetli olması (Kumar ve ark. 2008),
- Fiber yapının sınırlı sayıda kullanım zorunluğu (Psillakis ve Kalogerakis 2001),
- Polarite derecesi düşük ticari sabit faz çeşitlerinin az olması,
- Tekrarlanma (repetition) sayısının kısıtlı ve seçiciliğinin düşük olması v.b (Dietz ve ark. 2006).

Fakat bütün bu olumsuzluklara karşın katı faz mikroekstraksiyon teknolojisi hem hızla gelişmekte hem de biyoanalitik, çevre ve gıda gibi pek çok alanda da aktif olarak kullanılmaktadır (Malik ve ark. 2006).

1.6.1.2. Manyetik Karıştırma Çubuğu ile Mikroekstraksiyon (SBSE)

Manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon (Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE) metodu, Baltusen ve arkadaşları tarafından 1999 senesinde alternatif bir mikroekstraksiyon yöntemi olarak takdim edilmiştir. Bu teknikte, camın üstüne 50–300 µL (0,5–1,0 mm kalınlık) poli dimetil siloksan (PDMS) ile kaplanmış manyetik karıştırıcı, ekstraksiyon ortamına konularak işlem yapılır [(Baltussen ve ark. 1999), (MacNamaraa ve ark. 2009)]. Bu manyetik çubuk takribi 1,5 cm uzunluğundadır ve 0,5 cm çapındadır. Manyetik karıştırma çubuğuyla ekstraksiyon işleminde maddeler, örneği karıştırmak amacıyla kullanılan manyetik çubuğun kaplı olduğu poli dimetil siloksan tarafından tutulur.



Şekil 1. 11. Manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon düzeneği

Kullanılan bu manyetik çubuktan maddeler iki türlü geri alınabilir. Birincisi, manyetik çubuktaki maddeler termal desorpsiyon aletinde buharlaştırıldıktan sonra gaz kromatografisiyle tayin edilir. İkincisi maddeler, manyetik çubuk metanol (MeOH), asetonitril (ACN) benzeri çözücülere daldırılarak karıştırma ya da sonik çalkalamayla geri kazanılır sonra HPLC, GC gibi cihazlarla analiz edilir (Baltussen ve ark. 2002, Kawaguchi ve ark. 2006).

SBSE tekniği de çevre, gıda ve biyolojik örneklerde bulunan uçucu ve yarı uçucu maddelerin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Olariu ve ark. 2010). Sulu örneklerde PAH analizlerinde (Zuin ve ark. 2005, Barco-Bonilla ve ark. 2011), sebze ve meyvelerdeki pestisit kalıntılarının belirlenmesinde (Kende ve ark. 2006), magnetik çubuk poli dimetil siloksan ile kaplanmış olduğundan genellikle sulu ortamlarda apolar ya da yarı polar bileşiklerin analizinde kullanılır. Yöntemin olumsuz tarafı ise, manyetik çubuğun direkt olarak GC enjeksiyon bölmesinde desorbe edilemeyişi bunun için de özel olarak tasarlanmış termal desorpsiyon cihazına ihtiyaç duyulması ve tam otomasyona müsait olmamasıdır (Dietz ve ark. 2006).

1.6.1.3. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (LPME)

Sıvı faz mikroekstraksiyon (Liquid Phase Microextraction, LPME) ile geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon arasındaki en önemli fark, ekstraksiyon sıvısının mikrolitre mertebelerinde olmasıdır. Böylelikle zenginleştirme işleminde hem solvent

israfı olmaz hem de buharlaştırma işlemine ihtiyaç duyulmaz. LPME metodu 4 farklı şekilde uygulanabilir. Bunlar aşağıdaki gibidir;

- Asılı (Tek) Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)
- Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME)
- Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)
- Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF–LPME)

Asılı (Tek) Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)

Asılı damla mikroekstraksiyon (single drop microextraction, SDME) tekniğinde, gaz ya da sıvı fazdaki örnek içinde karışmadan duran ekstraksiyon çözgen damlası (1–10 µL), şırınganın ucunda asılı bir şekilde kalır. Belli bir süre tekrarlanan ekstraksiyon işleminin sonunda maddeler sulu örnekten, pasif difüzyonla asılı damlanın içine geçer ve akabinde GC, HPLC ile analizi yapılır (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2008).

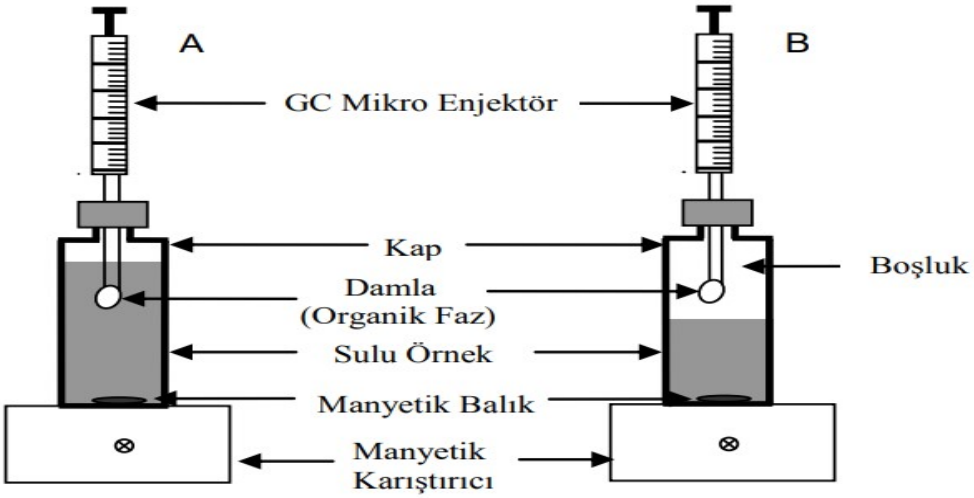
Metodun olumsuz tarafı damlanın yüzey alanı dar olduğu için damlanın şırınganın ucunda kararsız kalması ve ekstraksiyon kinetiğini yavaşlatmasıdır (Dadfarnia ve Shabani 2010).

Asılı damla mikroekstraksiyon tekniği farklı şekillerde uygulanabilir bunlar: Doğrudan Daldırma-Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (DI–SDME), Tepede-Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (HS–SDME), Üçlü Faz-Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (TP–SDME) ve Sürekli-Akış Mikroekstraksiyonudur (CFME).

Doğrudan daldırma-asılı damla mikroekstraksiyonu (DI–SDME) yönteminde, karıştırılan sulu numune içindeki ekstraksiyon çözgen damlası, mikro enjektör iğnesinin ucunda asılı durur. Numune içindeki maddelerde damlaya geçer. Çözücü damlası şırıngaya geri çekilerek GC ya da HPLC'ye analiz için enjeksiyonu yapılır. Buna statik SDME adı verilir (Jeannot ve Cantwell 1997, Dadfarnia ve Shabani 2010, Sarafraz-Yazdi ve Amiri 2010). Dinamik SDME'de şırıngaya ekstraksiyon çözücüsü yerine örnek çözelti çekilir (He ve Lee 1997, Dadfarnia ve Shabani 2010).

Statik SDME, dinamik SDME kıyaslandığında; statik SDME yinelenebilirlik (reproducibility) avantajına sahip olmasına rağmen hem zaman alıcıdır hem de

zenginleştirme faktörü çok azdır. Dinamik SDME ise daha kısa sürede tamamlanır ve zenginleştirme faktörü yüksektir. Fakat bu yöntem manuel olduğu için hem yinelenebilirlik hem de tekrarlanabilirlik açısından dezavantajlıdır (Hou ve Lee 2002, Myung ve ark. 2003).



Şekil 1. 12. A:doğrudan daldırma, B:Tepe boşluklu SDME düzeneği

Tepede-asılı damla mikroekstraksiyon (HS–SDME) tekniğinde, mikro enjektörün ucundaki asılı damla, örnek çözeltiden bağımsız bir şekilde tepedeki boşluğa getirtilir. Bu amaçla örnek çözelti ısıtılır ve analizi yapılacak olan maddelerin buharlaştırılıp, damla formuna gelmesi sağlanır. Ekstraksiyon sonunda damla enjektöre geri çekilir ve GC ya da HPLC'ye enjeksiyonu sağlanır (Dadfarnia ve Shabani 2010, Theis ve ark. 2001).

DI–SDME yöntemiyle çevresel, biyolojik ve gıda örneklerinde bulunan apolar ve yarı polar bileşiklerin analizi yapılabilirken, HS–SDME tekniğinde uçucu ve yarı uçucu bileşiklerin ve türevlemeye uygun uçucu bileşiklerin analizi yapılabilmektedir (Sarafraz-Yazdi ve Amiri 2010, Dadfarnia ve Shabani 2010, Xiao ve ark. 2006, Xiao ve ark. 2008).

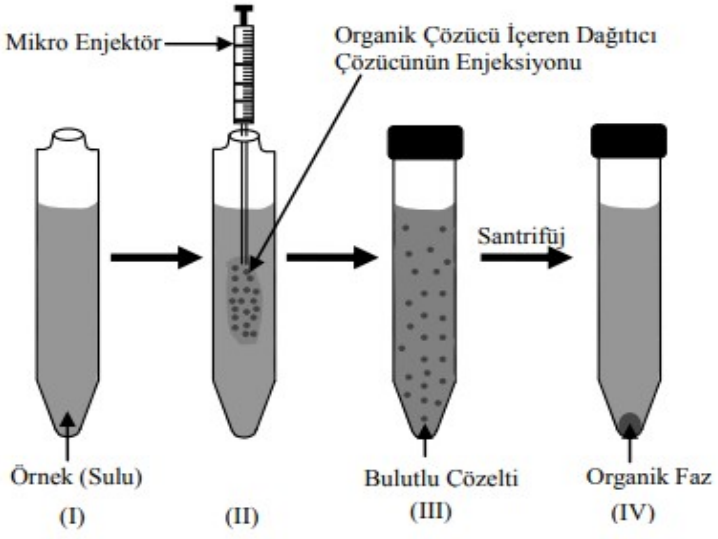
Üçlü faz-asılı damla mikroekstraksiyon (Triple phase-suspended drop microextraction, TP–SDME) metodu 1999 senesinde Ma ile Cantwell tarafından bulunmuştur. Bu teknikte pH'ın ayarlanabildiği üç faz türü vardır. Bunlar; verici faz, organik çözücü faz ve alıcı fazdır (Ma ve Cantwell 1999). TP–SDME metodunda sulu örnek çözelti üzerindeki teflon halka içine organik sıvı membran kapatılır. Mikro enjektör vasıtasıyla alıcı sulu fazın mikro damlası, organik sıvı membranın içinde askıda tutulur. Sulu damla ile organik membran yapılar, hızlı çalkalama yapmaya uygundur. Sulu örnek fazda pH ayarlaması veya kompleksleştirici reaktifin ortama ilave edilmesiyle maddeler organik faza geçer. Daha sonra şartları uygun hale getirilmiş alıcı faza geri ekstraksiyonu sağlanır. Sulu faza aktarılan ekstrakt CE, HPLC ya da atomik absorpsiyon spektroskopisinde (AAS) analiz edilmeye uygun haldedir. Metot uygulanırken, her ekstraksiyondan sonra numune kabının yıkanması zorunluluğu ve kap içindeki teflon halkanın yerinin belirlenmesi gerekliliği metodun olumsuzluklarındandır (Dadfarnia ve Shabani 2010).

Sürekli akış mikroekstraksiyonu (Continuous-flow microextraction, CFME) tekniği 2000 senesinde Liu ve Lee tarafından bulunmuştur (Liu ve Lee 2000). Bu teknikte organik damla bir enjektör yardımıyla mekanizmaya örnek taşıyan polietereterketon (PEEK) ya da politetrafloroetilen (Teflon, PTFE) yapıdaki bağlantı borusunun ucuna bırakılır. Örnek çözelti, pompa vasıtasıyla aralıksız bir şekilde damlanın üstüne gönderilip sonra sistemden dışarı atılır. Atılan örnek sisteme geri gönderilerek örnek hacmi daha da azaltılır (Xia ve ark. 2004, Xia ve ark. 2005). CFME yöntemi statik SDME yöntemine oranla daha yüksek zenginleştirme faktörü sağlar. Çünkü organik çözücü tam bir damla halindedir ve yeni örnek çözeltiyle sürekli temas halindedir. Ayrıca yüksek zenginleştirme faktörü sağladığından küçük hacimli örneklerle de çalışmak mümkündür (Dadfarnia ve Shabani 2010, Sarafraz-Yazdi ve Amiri 2010).

Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME)

Rezaee ile arkadaşları tarafından birkaç mililitre dağıtıcı solvent ve mikro hacimlerde ekstraksiyon çözücüsünün yeterli olduğu yeni ve farklı bir mikroekstraksiyon çeşidi olan dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (dispersing liquid-liquid microextraction, DLLME) tekniği geliştirilmiştir (Rezaee ve ark. 2006). Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) tekniği, homojen sıvı-sıvı ekstraksiyon (HLLE)

ile bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) tekniğine benzeyen üçlü bir çözücü sistemi esasına dayanmaktadır (Pena-Pereira ve ark. 2009). Şekil 1.14.' te de görüldüğü gibi metod; ekstrakte edilecek maddeleri içeren sulu örneğin (I) içine, dağıtıcı ve ekstraksiyon çözelti karışımının hızlıca enjekte edilmesi esasına (II) dayanmaktadır. Ekstraksiyon çözücüsünün hacmi, toplam çözelti hacminin % 1–3'ünü oluşturmaktadır. Bu şekilde örnek çözeltisine enjeksiyon yapıldığında, örnek içindeki ekstraksiyon çözücüsü küçük bir damla haline gelir (III). Bundan sonra çözeltide bulutlanma olur. DLLME'de ekstraksiyon karışımının % 97–99'unu sulu çözelti içindeki ekstraksiyon çözücüsü oluşturur. Uygun damlacıkların oluşmasında dağıtıcı çözücü önemli bir rol üstlenir. Ekstraksiyon çözücü ve sulu örnek arasında geniş bir yüzey alanı oluştuğu için işlem çok hızlı bir şekilde dengeye gelir. Böylelikle ekstraksiyon işlemi süreye bağlı olmadan tamamlanır. Hidrofob maddeler ise sulu çözelti içinde dağılan ekstraksiyon çözeltisi içinde zenginleşir. Bu heterojen karışım sanrifüjlendiği zaman konik tüpün alt tarafında minik damlalar birikir (IV). Altta toplanan ekstraksiyon çözücü, bir mikro enjektör yardımıyla alınıp, uygun bir enstrümantal yöntemle analizi yapılır (Dadfarnia ve Shabani 2010, Sarafraz-Yazdi ve Amiri 2010).



Şekil 1.13. Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) düzeneği

Bu tekniğin seçiciliği çok az olduğundan dolayı karmaşık örneklerden ekstraksiyonda pek kullanılmaz. Ayrıca yöntemin üç farklı solvent gerektirmesi, sudan yoğun ekstraksiyon çözücüsü kullanma zorunluluğu, solvent seçimindeki sınırlılık ve işlem sonunda santrifüjün gerekmesi yöntemin dezavantajlarındandır (Dadfarnia ve Shabani 2010, Sarafraz-Yazdi ve Amiri 2010).

Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)

Lu ile arkadaşları doğrudan askıda damla mikroekstraksiyon (DSDME) adını verdikleri yeni bir mikroekstraksiyon tekniği geliştirmişlerdir (Lu ve ark. 2006). Bunun nedeni statik mikro damla temelli sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminin olumsuzluklarıdır. Yerçekiminin etkileri, kayma kuvveti ve girdap nedeniyle mikro damla kopabilmektedir. Ayrıca karıştırma hızı düşük olduğundan, ekstraksiyonun verimi ve zenginleştirme faktörü de düşüktür. Mikro damla hacmi küçük olduğundan, büyük enjeksiyon hacmi gerektiren enstrümental cihazlarda analiz yapılamaz (Sarafraz-Yazdi ve Amiri 2010).

Bu yeni metotta, manyetik bir karıştırıcı sulu örneğin içinde bulunduğu kabın alt kısmına yerleştirilir ve küçük girdaplı bir çalkalama oluşturulur. Eğer su ile karışmayan organik damla, sulu örneğin üzerine bırakılırsa, damla girdabın yakınına ya da merkezine yerleşir. Kütle transferi oluşurken, damla sulu fazın üstünde kendi çevresinde döner. Bu teknik, diğer LPME sistemlerine kıyasla işlemsel parametrelerin seçimi, organik solvent miktarı ve karıştırma hızı gibi parametrelerde daha çok avantaj sağlamaktadır. Bu metot da büyük hacimlerde organik çözücü kullanımı mümkün olduğundan GC ve HPLC cihazlarında doğrudan kullanılabilir.

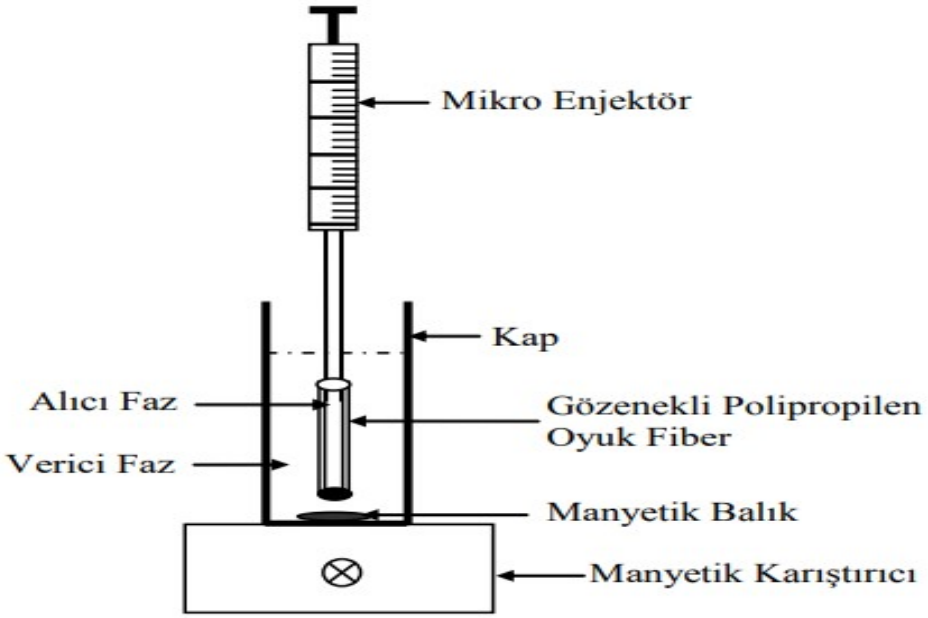
Leong ve Huang SFODME'da başka bir kullanım şekli geliştirmişlerdir. Örnek içinde dağıtıcı ve ekstraksiyon çözücü karışımının enjeksiyonu sayesinde bir damla yerine küçük damlacıklar meydana getirmişlerdir. Bu kullanım şekli sayesinde örnek ve ekstraksiyon çözücü arasında daha çok etkileşim olur. Bu da ekstraksiyon süresini kısaltır ve hızlı kütle transferi sağlar (Leong ve Huang 2008). Bu teknik çok avantajlı olmasının yanında pek çok LPME tekniği gibi, biyolojik ve karmaşık örnekten analit ekstraktesi için bir ön temizleme işlemi gerekmektedir. Bu yöntem düşük maliyetli, kısa süreli, basit, doğruluk ve kesinliği yüksek, organik çözücü tüketiminin az olması

nedeniyle çok fazla tercih edilmektedir. Fakat çözücü seçiminde sınırlamaları olması, ekstraksiyon çözücüsünün dondurulması zorunluluğu yöntemin olumsuz taraflarıdır (Dadfarnia ve Shabani 2010).

Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF–LPME)

Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu (hollow fiber liquid phaze microextraction, HF–LPME) tekniği 1999 senesinde Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen tarafından geliştirilmiştir (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 1999). Bu teknikte; gözenekli polipropilen oyuk (hollow) fiberin çeperlerine emdirilmiş organik solvent yardımı ile sulu çözelti içindeki ekstrakte edilecek madde, fiberin içindeki alıcı faza ekstrakte edilir.

Şekil 1.15'te gösterilen çalışma düzeneğinde oyuk fiber, ya çubuk biçimindeki bir ucu kapalı diğer ucu mikro enjektöre takılı ya da her iki ucu da mikro enjektörle bağlantılı "U" biçiminde kurulur (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 1999, De Jager ve Andrews 2001). Fiberin gözenekleri düşük polariteli (toluen, oktanol, dihegzileter vb.) organik solvent içine daldırılarak kapiler etki oluşturulur. Gözeneklere yerleşen organik solvent fiber duvarda ince bir film tabakası oluşturur. Bu şekilde fiber içindeki alıcı faz ile verici fazın karışması önlenmiş olur. Fiber yapı, alıcı faz çekilmiş mikro enjektörün uc kısmına takılır. Daha sonra alıcı faz, mikro enjektör yardımıyla fiber yapının içine doğru boşaltılır ve ekstrakte edilecek maddelerin analizi için sulu örnek çözeltisine batırılır. Ekstrakte edilecek maddeler fiberin içine dolmuş olan alıcı faza ekstrakte olur. Sonrasın da alıcı fazdaki maddeler direkt olarak HPLC, GC gibi cihazlarda analiz edilebilir.



Şekil 1.14. Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HF-LPME) düzeneği

Alıcı faz organik solventle doldurulursa ikili faz sistem, eğer asidik ya da bazik bir solvent ile doldurulursa üçlü faz sistemi adı verilir.

Üçlü faz sistem, genel olarak HPLC ile uyumlu çalışır. Bu sistemde alıcı fazın hacmi 2–30 µL aralığında değişirken, verici fazın hacmi ise 50 µL - 1 L gibi geniş bir aralıkta değişim gösterir (Psillakis ve Kalogerakis 2003, Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2008, Sarafraz-Yazdi ve Amiri 2010). Üçlü faz sisteminde, analitlerin transferi, sulu örnekten fiberin gözeneklerinde bulunan organik sıvıya oradan da fiberin içindeki sulu alıcı faza doğrudur. Üçlü faz sistemi, iyonlaşabilir asidik ya da bazik bileşikler ile sınırlıdır (Rasmussen ve Pedersen-Bjergaard 2004, Sarafraz-Yazdi ve Amiri 2010). HF–LPME; basit, hızlı, maliyeti düşük, seçiciliği ve zenginleştirme faktörü yüksek bir metotdur. Fiber yapı, alıcı fazın örnek çözelti ile irtibatını kestiği için yüksek çalkalama hızında ekstraksiyon çözücü kaybı oldukça azdır (Lu ve ark. 2006, Sarafraz-Yazdi ve Amiri 2010).

1.6.2. Ekstraksiyon Yöntemlerinin Değerlendirilmesi

Mikroekstraksiyon yöntemleri geleneksel ya da alışılmış ekstraksiyon (sıvı-sıvı, sıvı-katı, katı faz) metotlarıyla kıyaslandığında; zehir etkisi olan, maliyeti yüksek ekstraksiyon solventlerin kullanımını minimuma indirmeleri, ekstrkasiyon sonunda alınan örneğin direkt olarak analitik cihazlarda analiz edilebilmeleri, hem zaman hem de maliyet açısından ekonomik olmaları, daha hassas, doğru ve hızlı sonuçlar elde etmeleri, fazla ekstraksiyon işlemi gerktirmemeleri, otomasyon kolaylığı sağlamaları gibi birçok olumlu özellik sunmaktadırlar. Bütün bu olumlu özelliklerin yanında, yukarıda da her bir yöntem için ayrı ayrı belirtildiği gibi uygulama aşamasında bazı zorluklarda mevcuttur.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Divandari ve arkadaşları çalışmamızla benzer demir oksit manyetik nano partikül sentezlemiş, çalışmamızdan farklı olarak manyetik nanopartikülleri oleik asit ile değil sitrik asit ile kaplayarak yüzeyi modifiye etmişlerdir. Benzer şekilde modifiye edilmiş nano partiküllerin yüzey analizlerini yapmışlardır (Divandari ve ark. 2018).

Sarıbuğa S. yüksek lisans tez çalışmasında, atık sularda ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla manyetik nanopartiküller sentezlemiştir. Bu manyetik nano partiküllerin işlevini artırmak için hümik asit gibi farklı materyallerle kaplamıştır. Ağır metallerin uzaklaştırılması işlemine pH, sıcaklık, süre, zaman ve nanopartikül miktarı gibi parametreleri değiştirerek optimizasyon yapmıştır. Çalışmanın analizleri ve tanecik karakterizasyonu için UV spektrometresi, moleküler floresans spektrometresi, IR, SEM ve XRD gibi cihazlardan yararlanmıştır. Metallerin uzaklaştırılması deneyleri ise bizim çalışmamızla benzer şekilde atomik absorbsiyon spektrometresinde gerçekleştirilmiştir (Sarıbuğa 2014).

Tássio Baêta Zille Gontijoa ve Daniel Majuste atıktan çıkarılan konektör pimlerinin seçici asitle süzülmesi yoluyla altının geri kazanımını değerlendirmiş ve altın için optimum pH 'yı çalışmamızla benzer değerde asidik bölgede saptamışlar. Benzer şekilde altın için geri kazanım yüksek değerlerde bulunmuştur (Gontijoa ve Majuste 2020).

Song Q. ve arkadaşları atık LCD ekranların neden olduğu indiyumun (III) elektrodepozisyonunda optimum pH 'yı calışmamızla benzer değerde asidik bölgede pH' yı 3 olarak saptamışlar (Song ve ark. 2021).

Dhiman S. ve Gupta B. atılan LCD ekrandan indiyumun çıkarılmasına ve indiyumun geri dönüştürülmesine ilişkin çalışmalarında asidik bölgede yüksek verimde sonuçlar elde etmişlerdir (Dhiman S. ve Gupta B 2020).

Díez E. ve arkadaşlarının ortak yaptığı bir çalışmada sulu çözeltilerden etkili indiyum çıkarılması için adsorbent olarak aktif karbon kullanmış ve asidik bölgede indiyumun %82'si HNO_3 ile kurtarılabilmiştir (Díez E. ve ark. 2020).

Gürdal B. Yüksek lisans tez çalışmasında altının geri kazanımını ve optimizasyonunu çalışmış pH değeri 3 olduğunda %99,32 ve %99,74 oranında verimler elde etmişir (Gürdal B. 2008).

Korkmaz D. ve arkadaşları Cd türlerinin ön derişimi için bir kuvars tuzağı tasarlayarak, Cd türlerinin üretimi için soğuk buhar tekniği geliştirmişlerdir. Yakalama ortamı, bir kuvars T-tüpünün giriş kolunun dışarıdan ısıtılmasıyla oluşturulmuştur. Çalışma, 3,0 dakikalık bir toplama süresi, yani 6,0 mL numune hacmi için, Yaklaşı 1,8 pg/mL seviyelerine inilmiştir. Bu çalışmada Cd için girişim çalışmaları yapılmıştır. (Korkmaz D. 2005)

Kasa N.A. ve arkadaşları kadmiyumun tayininden önce yarıklı kuvars tüp, alevli atomik absorbsiyon spektrofotometresi (SQT-FAAS) sistemi kullanarak ön konsantrasyonun sağlanması için solvent bazlı manyetik nano akışkan sıvı faz mikro ekstraksiyon yöntemini geliştirmişlerdir. Bu, manyetik metal oksit nanopartiküllerden (MNP'ler) ve derin ötektik bir çözücüden oluşur. Düşük limitlere ulaşmak için pH, karıştırma çeşidi, vorteks süresi, eluent derişimi ve çalkalama süresi enstrümental ölçümlerden önce optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında geliştirilen yöntemin tespit limiti (LOD) ile tayin limiti (LOQ) değerleri 0,25 ng/mL ve 0,84 ng/mL şeklinde hesaplandı. 1,0 ile 30 ng/mL arasında doğrusal bir kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Yöntemi LOD karşılaştırmasına dayalı geleneksel FAAS sistemine kıyasla algılama gücünde 330 kat iyileştirme elde edilmiştir (Kasa. N. A. 2020).

Maltepe E. ve arkadaşları yarıklı kuvars tüp alevli atomik absorbsiyon spektrofotometresi (SQT-FAAS) sistemi kullanarak kitosan bazlı manyetik katı faz ekstraksiyonu uygulayarak eser seviyelerde talyum tayini için umut verici bir yöntem geliştirmiştir. Kitosan bazlı manyetik hidrojeller (CMH) sentezlendi ve katı faz sorbentleri olarak kullanıldı. Ekstraksiyon yöntemi için gerekli olan hidrojel miktarı adsorpsiyon süresi ve eluent hacmi gibi değişken parametreler optimize edilmiş ve optimize koşullar altında tespit limitleri ve kantifikasyon değerleri sırasıyla 12 ve 39 ng/mL olarak kayıt edilmiştir. Önerilen yöntemin doğruluğunu test etmek için gerçek örnek uygulamalar yapılmıştır. Bu amaçla geliştirilen ekstraksiyon / ön deriştirme yöntemi (kitosan manyetik hidrojel bazlı ligandsız manyetik katı faz ekstraksiyonu, CMH-LMSPH) kullanılarak göl suyu ve atık su örneklerinde iki farklı talyum ilave

edilmiş konsantrasyonunda geri kazanım çalışmaları gerçekleştirmiştir. Elde edilen yüzde 87.2-113.2'lik geri kazanım değerleri, yöntemin yüksek doğruluk ve kesinlik ile uygulanabilirliğini doğruladı (Maltepe E. 2020).

Aksoy B. yüksek lisans tez çalışmasında sıvı–sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemini çalışmıştır. Bu çalışmasında, farklı su örneklerinde (doğal su, atık su, musluk suyu gibi) bulunan bakır, kurşun, altın ve palladyum metallerinin zenginleştirilmesi işlemi geliştirilmiştir. Bu amaçla ekstraksiyon çözücüsü olarak, 1-hekzilpiridinyum hekzafluorofosfat iyonik sıvısı kullanılmış ve dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon tekniği uygulanmıştır. İyonik sıvının çözünebildiği asetonitril, dispersif solvent olarak kullanılmıştır. Ektraksiyon işlemi sonrasında metal analizleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle yapılmıştır. Pb (II), Cu (II), Pd (II) ve Au (II)'nin ekstraksiyon verimi ile ilgili örnek çözeltinin pH'ı, ligand olarak kullanılan ditizonin miktarı, iyonik sıvı miktarı gibi bazı analitik parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Optimum koşullardan bazıları şöyledir; örnek hacmi 8 mL, ditizon 0,25 mg, iyonik sıvı 70 mg olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşullardan kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Deriştirme faktörünün 16 olarak tespit edildiği teknik farklı su numunelerine uygulanmış su örneklerinde bulunan kurşun, bakır, altın ve palladyum tayini yapılmıştır. Yöntemin doğruluğu endüstriyel atık su standart referans maddeyle (SPS-WW2 BATCH 114) test edilmiştir. DLLME- AAS yöntemi ile Au (II) için gözlenebilme sınırı 3,21 µg/L, olarak bulunmuştur (3s, N=16). Bu çalışmanın verileri doğrultusunda altın için geliştirmiş olduğumuz katı faz mikroekstarksiyon yönteminden de oldukça hassas gözlenme sınırı elde edilmiştir (Aksoy B. 2017).

Boğa K. Yüksek lisans çalışmasında demir oksit nanopartiküller sentezlemiş ve bunların etkinliğini artırmak için yüzeyini kitosan ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan gluteraldehit ile kaplamıştır. Adsorplayıcı olarak kullanılan bu yüzeyi modifiye edilmiş nanopartiküller Reaktif Black 5 ve Metanil Sarısı boyarmaddelerini adsorplamada kullanılmıştır. Bir seri optimizasyon basamağının ugulandığı işlemlerde analizler UV-Vis spektrofotometre ile yapılmıştır. Nanopartikül karakterizasyonu için FITR (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopisi), DLS (Dinamik Işık Saçılımı) ve VSM (Titreşimli Örnek Manyetometrisi) ile yapılmıştır. Bu çalışmanın sonunda çevre dostu olarak

hazırlanan yüzey modifiye edilmiş nanopartiküller boyar madde kaynaklı kirlilikleri gidermede aktif ve verimli bir biçimde kullanılmasının çevre kirliliğinin azalmasına katkı sağlayadığı görülmüştür (Boğa K. 2017).

Tanrıverdi N. Yüksek lisans araştırmasında kurşun tayini için daha hassas ve verimli sonuçlar elde etmek için çalışmamızla benzer şekilde FAAS analizlerini hem normal şekilde hemde SQT aparatını kullanarak gerçekleştirmiştir. İki analizde kurşun tayinini farklı sonuçlarla tespit etmiştir. Çalışmalardan da SQT kullanımının yüzde yüze yakın daha verimli sonuçlar verdiğini tespit etmiştir (Tanrıverdi N.2012).

3. MATERYAL VE METOT

3.1.Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

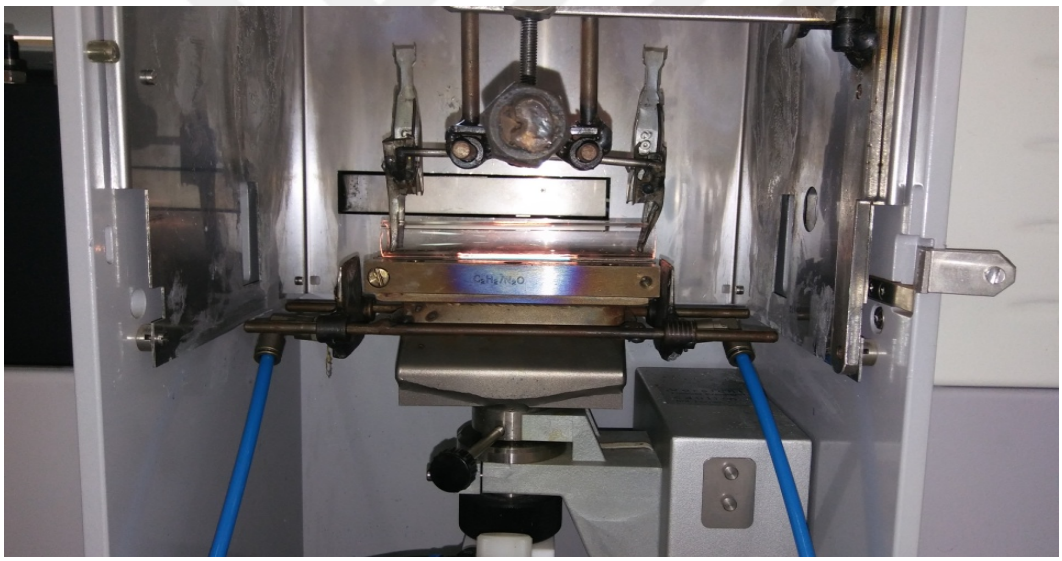
Deneysel çalışmalarda, Merck firmasından temin edilen indiyum ve altın standartları, Norateks firmasından temin edilen 1-14 pH aralığında tamponlar ile Amonyum demir (II) sülfat hekza hidrat ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$) (CAS Number: 7783-85-9), Demir (III) klorür hekza hidrat ($FeCl_3.6H_2O$), (CAS Number: 10025-77-1), Oleik asit (CAS Number: 112-80-1), Nitrik asit (HNO_3) çözeltisi (CAS Number: 7697-37-2), Amonyak (NH_3) çözeltisi (CAS Number: 7664-41-7), Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi (CAS Number: 7647-01-0), Apple Leaves (Certified Reference Material) National Institute of Standart &Technology (Kod: 1515) kimyasal maddeleri kullanılmış olup bütün deney boyunca saf su ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.2. Çalışmada Kullanılan Aletler

- Saf su aleti (MILLIPORE)
- pH metre (METTLER TOLEDO)
- Analitik Tartım Cihazı (PİONEER)
- Elektronik Isıtıcı (heidolph)
- Sulu Isıtıcı (HAPA-Reinigunsgerat)
- Vorteks (ISOLAB)
- Sonik Çalkalayıcı (biosan-ES-20)
- Bionik Çalkalayıcı (IKA-WERKE)
- Rotatör (biosan RS-24)
- Mıknatıs (neodyum 10*10)
- Tartım Kabı (ISOLAB-diamond/5mL)
- Termometre (ISOLAB)
- Mikro Pipet (eppendorf)
- SQT (Yarıklı Kuars Tüp)
- Çalkalamalı Sıcak Su Banyosu (Memmert WB 22)
- AAS (Shimadzu –AA- 7000)
- Element Analiz Cihazı (Carlo Erba CA 1108)
- SEM (Coxem CX-200)

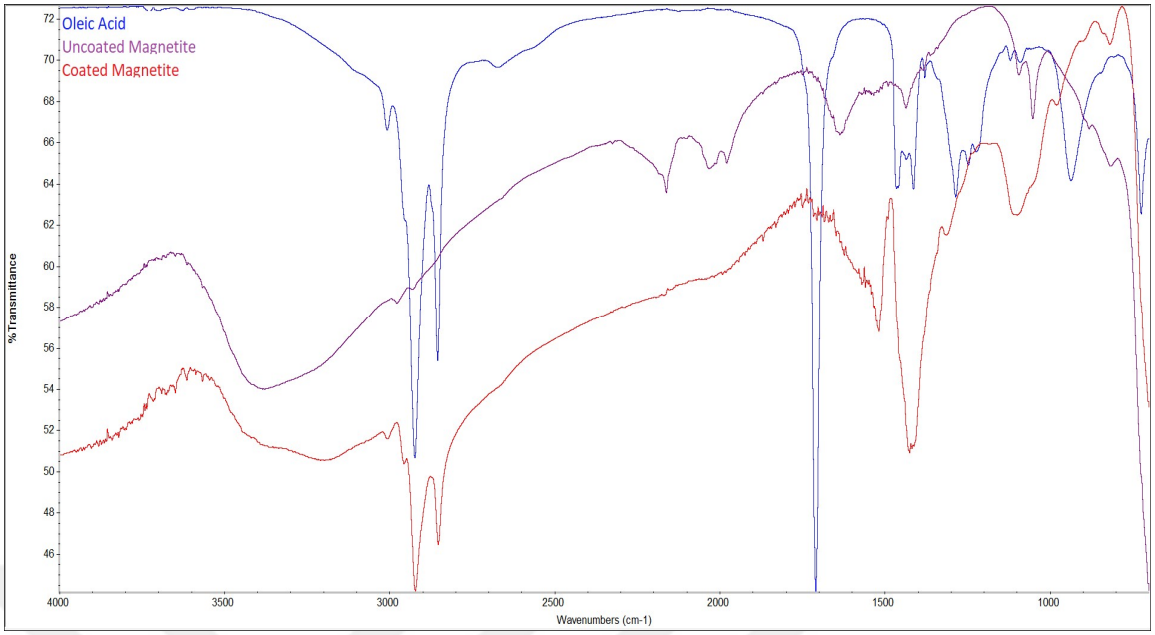
- FTIR (Perkin Elmer Mattson 1000)
- Mikrodalga Fırın (Berghof MWS-3) (Berghof, USA)

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Flame Atomic Absorption Spectrometer, FAAS): Çalışmamızda, In ve Au tayinleri Shimadzu Model –AA- 7000 atomik absorpsiyon spektrometresi cihazında yapılmıştır. Alev ortamı hava/asetilen gaz karışımıdır. Bütün analiz tayin işlemlerinde alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin sisleştiricisine bağlı mikroenjeksiyon sistemi tercih edilmiştir. Bu sistem, son fazdaki örneklerden bir mikropipet aracılığıyla 100 µL alınıp sisteme enjekte edilmesi prensibiyle çalışır. Analiz sonuçları pik yüksekliği modunda absorbans değerleri okunup grafik haline getirilmiştir.



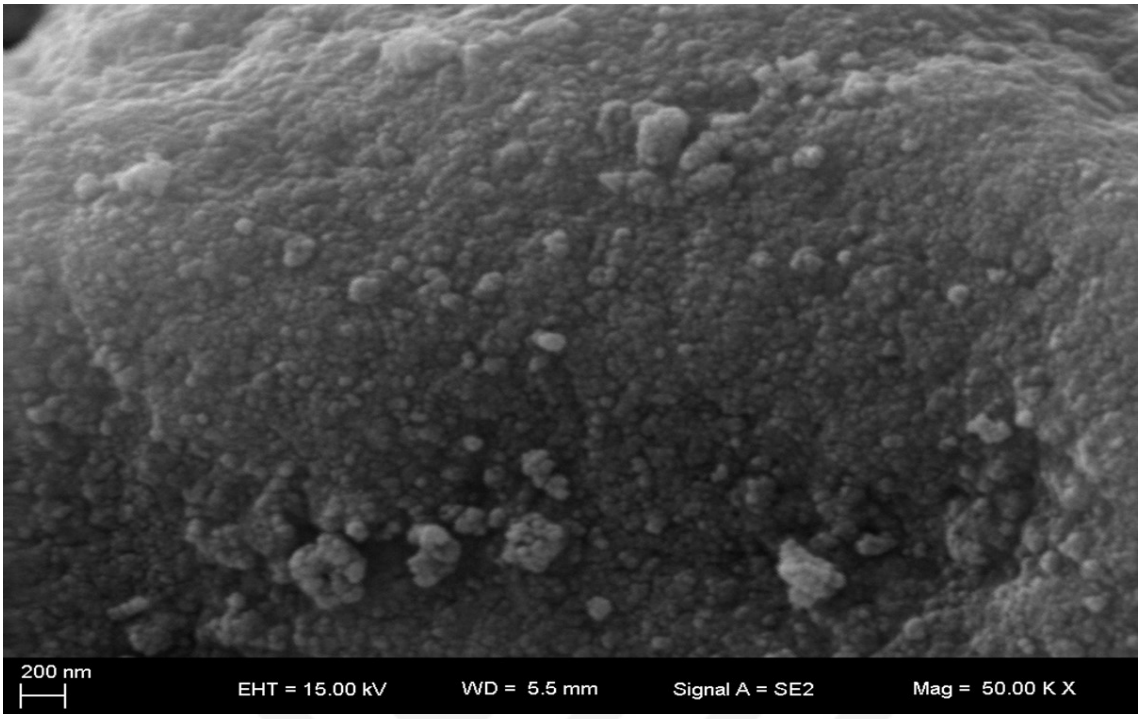
Şekil 3.1. FAAS (Alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi) cihazı ve SQT (Yarıklı Quars Tüp)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR): Çalışmamızda yapı aydınlatma amacıyla Perkin Elmer Mattson 1000 model FTIR cihazı kullanılmıştır. Moleküllerin yapısındaki bağların tanımlanması amacıyla başvurulan bu yöntemde oleik asit kaplı ve kaplanmamış MNP'lerin spektrumları ile ilgili görsel aşağıdaki gibidir.



Şekil 3. 2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile oleik asit kaplı ve kaplanmamış MNP'lerin spektrumları

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM): Taramalı elektron mikroskobu cihazı, odaklanmış bir elektron demetinin numunenin yüzeyini tarayarak görüntü elde etmesi prensibi ile çalışan bir tür elektron mikroskobu modelidir. Elektronların, numune içindeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyinde bulunan topografi ve kompozisyonlarla ilgili bilgiler içeren farklı sinyaller üretmesi esasına dayanan bir sistemdir. Coxem CX-200 marka SEM cihazı yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.



Şekil 3.3.SEM(Taramalı Elektron Mikroskobu) ile elde edilen oleik asit kaplı MNP'lerin yüzey görünümü

Mikrodalga Çözünürleştirilmesi: Geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanması aşamasında örneklerinin parçalanmasında kullanılmıştır.

Çizelge 3. 1. Mikrodalga yakma sisteminin ceviz ve kurutulmuş elma numuneleri için sıcaklık programı

Aşamalar	1	2	3	4	soğuma
T(^{0}C)	120	160	180	200	25
T (dk)[a]	5	3	3	5	5
Süre (dk)[b]	5	3	3	5	5

[a]İstenilen sıcaklıkta bekleme süresi
[b]İki ardışık sıcaklık arasındaki süre

Analitik Terazi: Hassas veriler elde etmek amacıyla, çalışmamız süresince ihtiyaç duyulan tüm deneysel tartımlarlarda PİONEER marka ± 0.0001 g duyarlıkta hassas terazi kullanılmıştır.

pH metre: Çalışmamız boyunca hazırlanan bütün çözeltilerin pH verileri METTLER TOLEDO marka pH metre cihazı ile elde edilmiştir.

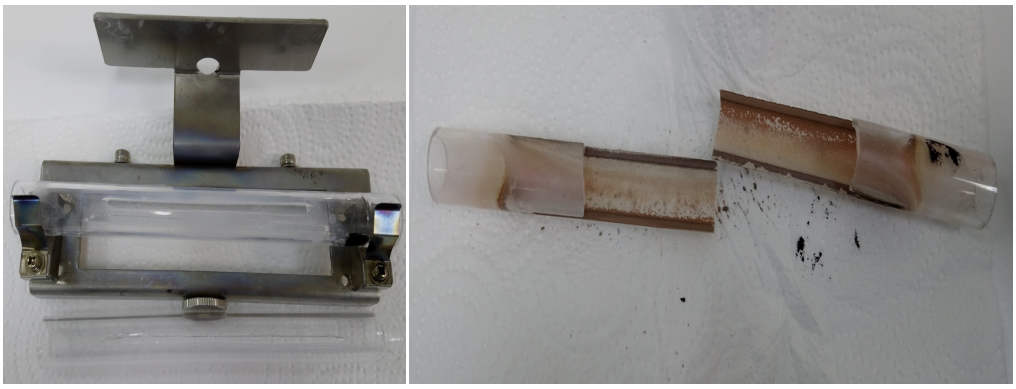
Saf Su Cihazı: Çalışmamız boyunca kullanılan bütün çözeltilerin hazırlanması ve seyreltilmesi işlemleri için MILLIPORE marka saf su cihazından temin edilen bidistile su kullanılmıştır.

Mikropipet: Deneysel çalışmamız boyunca hem çözelti hazırlama hem de aktarım ve geri alma işlemleri için eppendorf marka 100-1000 µL arası kolay ayarlanabilen mikropipetler kullanılmıştır.

Çalkalayıcılar: Homojen bir karışım ve çözelti elde etmek için analit iyonların, kullanılan reaktifler ve solvent ile örnek çözeltinin belli bir süre etkileşim halinde olmasına ihtiyaç vardır. Bu etkileşimi sağlamak için, çözeltinin çalkalanması ve iyice karışması gerekir. Bunun için ISOLAB marka küçük vorteks, biosan-ES-20 sonik çalkalayıcı, IKA-WERKE bionik çalkalayıcı ve biosan RS-24 marka rotatör kullanılmıştır.

Yarıklı Quars Tüp (Slotted Quartz Tube, SQT): Atomik absorbsiyon cihazı analizlerinde daha hassas ve verimli sonuçlar elde etmek için Shimadzu Model –AA-7000 atomik absorpsiyon spektrometresi için tasarlanmış özel kesim yarıklı quars tüp kullanıldı. Şekil 3.4.'te SQT için yapılmış özel aparat ve kullanım sonrasındaki hali görülmektedir.

A) B)



Şekil 3. 4. A) SQT aparatın kullanım prensibi B) Kullanım sonrası SQT

3.3. Deney Hazırlanması

3.3.1. Manyetik Nano Partiküllerin (MNP) Hazırlanması

Stokiometrik olarak hesaplanmış $FeCl_3.6H_2O$ ve $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$ belirlenen miktarlarda bir balona alınır. Sonrasında 300 mL saf suda çözülür. Daha sonra 30 dakika 80^oC'de ısıtılmaya bırakılır. 30 mL NH_3 ve 3 mL oleik asit aynı anda eklenerek balonun üzerine azot gazı tutulup 2 saat boyunca ısıtılmaya devam edilir. 2 saatin sonunda ortamda siyah tanecikler, yani nanopartiküller oluşmaya başlar.

Bu aşamanın ardından bir mıknatıs yardımı ile partiküller süzülür. 5 kez saf su ve etanol ile yıkanır. 70 ^oC'de vakum altında kurumaya bırakılır. Şekil 3.5.' te yeni sentezlenmiş ve kurutulmuş MNP örnekleri görülmektedir. Elde edilen MNP'ler havanda dövülerek toz haline getirilir. Böylece manyetik nano partiküller deneysel çalışma için kullanıma hazır hale gelmiş olur. Oleik asit ile kaplanmış ve kaplanmamış MNP'nin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) analiz sonuçları Şekil 4.1'de verilmektedir.

A) B)



Şekil 3. 5. A) Yeni sentezlenmiş MNP örneği B) Etüvde kurutulmuş MNP örneği

3.3.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Deneylerde indiyum ve altın standartlarından 1000 mg/L'lik stok indiyum ve altın çözeltileri hazırlandı. Daha sonra hazırlanan stok çözeltiler seyreltilerek farklı derişimlerde değeri 100, 150, 200, 250, 300,350, 400, 500, 600, 700, 800 ve 900 mg/L olan çözeltiler hazırlanarak deneysel çalışmalarda kullanıldı. Seyreltme işlemleri bidistile su ile yapıldı. pH ayarlamalarında 1 ila 14 aralığındaki tampon çözeltiler kullanıldı. Hazırlanan çözeltilerin pH metre ile ölçümleri yapıldı.

3.4. In(III) ve Au(III) İçin Mikro Ekstraksiyon Deneyleri

3.4.1. pH Deneyleri

Daha önce hazırlanmış olan stok indiyum ve altın çözeltilerinin pH ayarlaması 1-14 aralığındaki tampon çözeltiler ile sağlandı. pH ayarlaması yapılan 30 mL'lik çözeltiler, 0,1 g. MNP tartılmış falkon tüplere ilave edilerek el yardımıyla 15 saniye kadar çalkalandı. Daha sonra bir mıknatıs yardımıyla MNP'li kısım tüp içinde tutulup, üst sıvı dökülür. Bundan sonra MNP'li kısım üzerine 0,5 mL derişik HNO_3 ilave edilip yine bir mıknatıs vasıtasıyla bu kez üst sıvı tutulup MNP'li kısım atılır. Bu sıvı çözeltilerin analizi FAAS ile ölçüldü. Optimum pH için sonuçlar Şekil 4.2 ve 4.8' de verilmiştir.

3.4.2. İlave Edilen Tampon Miktarı Deneyleri

Altın ve indiyum için optimum pH değerleri belirlendikten bu pH değerinde ne kadar tampon ilave edilmesi gerektiğini belirlemek için 100 mg olarak tartılan MNP miktarları ayrı ayrı falkon tüplere bırakıldı. 500 µg/L, 30'ar mL'ik indiyum ve altın çözeltilerinden falkon tüplere ayrı ayrı ilave edildikten sonra 0.5;1;1.5;2;2.5;3 mL optimum pH tamponundan ilave edilerek 15 saniye elle çalkalandı. Çalkalama sonrasında bir mıknatıs yardımıyla MNP'li kısım tüp içinde tutulup, üst sıvı döküldü. Bundan sonra MNP'li kısım üzerine 0,5 mL derişik HNO_3 ilave edilip yine bir mıknatıs vasıtasıyla bu kez üst sıvı tutulup MNP'li kısım atıldı. Bu sıvı çözeltilerin metal analizleri FAAS de yapıldı. Optimum sonuçlar Şekil 4.3 ve 4.9' da verilmiştir.

3.4.3. MNP Miktarı Deneyleri

25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 mg olarak tartılan MNP miktarları ayrı ayrı falkon tüplere bırakıldı. 500 µg/L, 30'ar mL'ik indiyum ve altın çözeltilerinden falkon tüplere ayrı ayrı ilave edilerek 15 saniye elle çalkalandı. Çalkalama sonrasında bir mıknatıs yardımıyla MNP'li kısım tüp içinde tutulup, üst sıvı döküldü. Bundan sonra MNP'li kısım üzerine 0,5 mL derişik HNO_3 ilave edilip yine bir mıknatıs vasıtasıyla bu kez üst sıvı tutulup MNP'li kısım atıldı. Bu sıvı çözeltilerin FAAS de metal analizleri yapıldı. Analiz sonuçları Şekil 4.4 ve 4.10'da verilmiştir.

3.4.4. Çalkalama Şekli Deneyleri

Sabit karıştırma veya çalkalama, analiz süresini kısaltmakta ve verilerin doğruluk payını artırmaktadır. Çalkalama işlemi genellikle manyetik balık ile sağlanmıştır. Örnek numunenin karıştırılması işlemi titreşim veya ses dalgalarıyla da mümkündür. Çalışmamızda farklı çalkalayıcılar kullanılmıştır. Çalkalama işlemi sırasında karıştırma hızı (150 rpm) bütün örneklerde sabit tutulmuştur.

Altın ve indiyum için optimum pH, tampon miktarı ve MNP miktarı belirlendikten sonra bu basamaklar sabit tutularak uygun çalkalama şekli için elle, mekanik sheker, sonikatör, rotatör ve vorteks gibi çalkalayıcılar kullanıldı. Önceki basamaklar sabit tutularak bu çalkalayıcılarda 60 saniye sürsince çalkalama işlemi

yapıldı. Numuneler yine aynı ayırma prosedürü uygulanarak analize hazır hale getirildi. Metal analizleri FAAS de yapıldı. Analiz sonuçları Şekil 4.5 ve 4.11' de verilmiştir.

3.4.5. Çalkalama Süresi Deneyleri

Süre çalışmalarında indiyum ve altın için farklı zaman aralıkları tayin edildi. Bütün optimizasyon basamakları sabit tutularak MNP'lerin üstüne her bir metal çözeltisinden aynı oranda ayrı ayrı ilave edilip, daha önce belirlenen optimum çalkalayıcı ile 15, 30, 45, 60, 90, 120 saniyelik zaman dilimlerinde çalışıldı. Bir mıknatıs ile gerekli ayırma işlemleri yapıldıktan sonra metal analizleri FAAS de yapıldı. Optimum değerler Şekil 4.6. ve 4.12' de verilmiştir.

3.4.6. Sıcaklık ve Temas Süresi Deneyleri

Örnek numunenin sıcaklığı daha doğru sonuçlar elde etmek için önemli bir optimizayon basamağıdır. Isının uygulanması metalin adsorbent yüzeyinden uzaklaştırılmasında daha hassas sonuçlar verir. Bu da ekstraksiyon süresini etkiler. Bu yüzden daha önceki basamakta belirlenen optimum MNP gramı bulunan falkon tüplere her bir metal çözeltisinden ayrı ayrı olmak üzere 30 mL'lik çözeltilerin eklenmesinin ardından çalkalamalı sıcak su banyosunun ısı ayarı yapılarak 30 ºC, 40 ºC, 50 ºC ve 60 ºC de 4' er saat çalkalama işlemi yapıldı. MNP'nin metal tutma yeteneğine ilişkin sıcaklığın etkisinin araştırıldığı bu basamakta çalkalamanın ardından yapılan mikro ekstraksiyon işleminden sonra süzüntüler FAAS' de analiz edildi.

3.4.7. Eluent Miktarı Deneyleri

Altın ve indiyum için diğer optimizasyon basamak değerleri belirlendikten bu değerler sabit tutularak ne kadar eluent ilave edilmesi gerektiğini belirlemek için ekstraksiyonun işleminin sonunda ilave edilen eluent (HNO_3) miktarı 0.2;0.3;0.4;0.5;0.6;0.7;0.8;0.9;1 mL eluent ilave edilerek mikro ekstraksiyon işlemi bir mıknatıs yardımıyla tamamlandıktan sonra metal analizleri FAAS' de yapıldı.

3.4.8. Analizi Bozan Etkiler

Bu çalışmalardan sonra, sıvı faz mikro ekstraksiyon ile Au(III) iyonlarının MNP ile uzaklaştırılmasına ilişkin analiz sonucunu etkileyen etmenlerle ilgili deneyler

yapıldı. Alevli atomik absorbsiyon (FAAS) ile tayinlerde ortamda bulunabilecek makro metaller (alkali ve toprak alkali metaller) ve mikro metallerin (geçiş metalleri) analiz sonucuna etkileri incelendi. Sonuçlar, Şekil 4.16. ile Şekil 4.17. ve Çizelge 4.3.' te verilmiştir. Aynı zamanda incelemesi yapılan tüm elementler için kantitatif geri kazanım verilerle değerlendirilmiştir.

3.4.9. Gerçek Numuneler ve SRM Uygulamaları

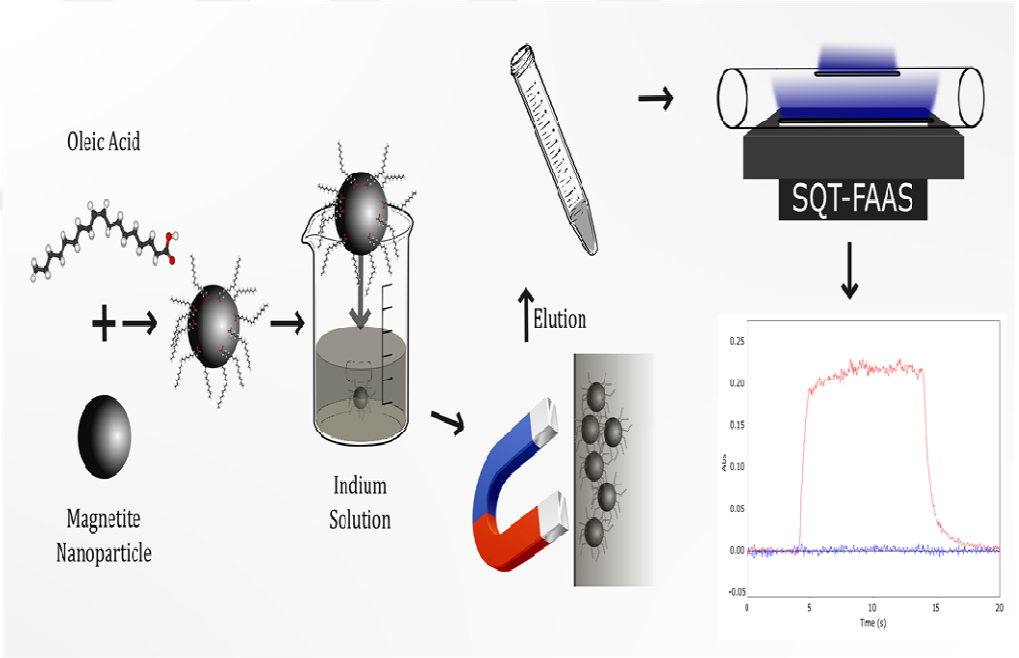
Geliştirdiğimiz metodun doğruluğunu test etmek amacıyla indiyum için musluk suyu, altın için ise hem SRM madde hem de kurutulmuş elma ve ceviz içi örneklerinde geri kazanılabilirlik test edildi. Yöntemde her bir örnek 3 paralel şeklinde uygulandı. Son hacimde elde edilen analit derişimleri FAAS' de ölçüldü. Elde edilen değerler incelendiğinde ekleme ve geri kazanma çalışmaları örneklerde bulunan indiyum ve altın miktarının geliştirilen yöntem ile kantitatif olarak analiz edilebileceği gösterilmiştir. İndiyum için sertifikalı referans madde bulunmadığı için yöntemin doğruluğu SRM ile yapılmadı.

3.4.10. Gözlenebilme Sınırı (Limit of Dedection, LOD) ve Tayin Sınırı (Limit of Quantitation, LOQ) Deneyleri

Gözlenebilme sınırı (LOD) tayini için 20 paralel kör örnek numuneye geliştirilmiş olan mikroekstraksiyon yöntemi uygulandı. Kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi ile (3s/b) tayin sınırı değerleri bulundu. İndiyum ve altın için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) aynı prosedürle yarıklı quars tüp (SQT) içinde tekrarlandı. OAMNP-SPME-FAAS yönteminin analitik verileri Çizelde 4.2. ve Çizelge 4.6. 'da özetlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada İndiyum ve Altın standart çözeltileri kullanılarak bu sentetik ağır metal çözeltilerinin mikro ektraksiyonunda oleik asit ile modifikasyona tabi tutulmuş manyetik nano partiküller (MNP) kullanılmıştır. MNP'nin metal iyonu tutulumuna pH, tampon miktarı, çalkalama şekli, zaman, sıcaklık, eluent miktarı ve MNP madde miktarı gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Bu parametrelerin yanı sıra alevli atomik absorbsiyon (FAAS) cihazında yarıklı quars tüp (SQT) kullanılarak daha hassas ölçümler yapılmıştır. Altın analizine interfer etkiler incelenmiş olup, geliştirilen bu metot gerçek numunelere de uygulanmıştır. Sonuçlar grafiklerle gösterilmiştir. Çalışmamızda geliştirilen bu yeni yöntemin kısa özeti Şekil 4.1.'de görsel olarak verilmiştir.

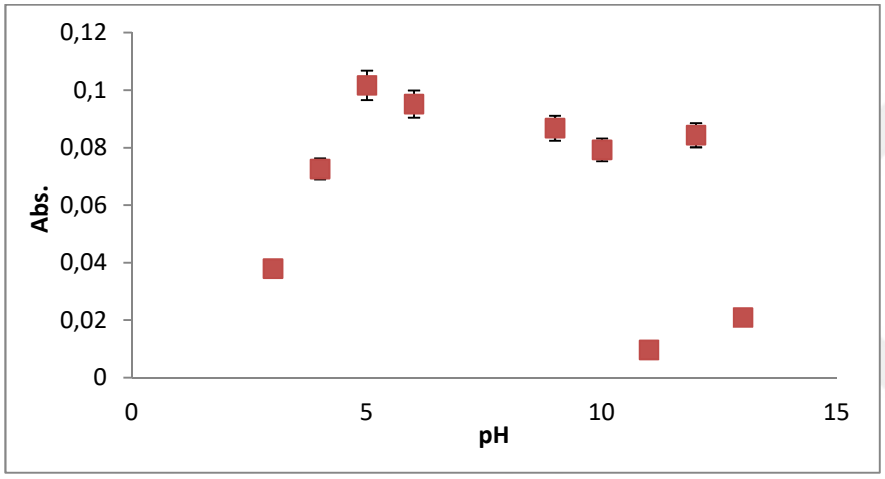


Şekil 4. 1. MNP (Manyetik Nano Partikül) lerin oleik asit ile kaplanması ve mikroekstraksiyonu

4.1. In (III) İçin Deneysel Çalışmalar

4.1.1. In (III) İçin Mikro Ekstraksiyona pH Etkisi

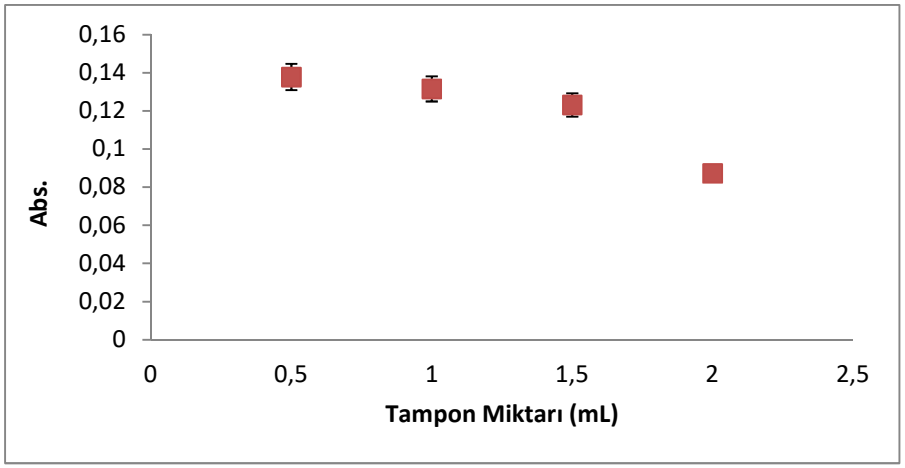
Hazırlanan indiyumun çözeltisinin oda sıcaklığındaki pH sı 6,98'dir. Deneylerdeki pH değişimiyle mikroekstraksiyonun değişimine bakıldığında indiyum için adsorpsiyon veriminin asidik bölgelere kaydığı açıkça görülmektedir. Yaptığımız pH çalışmalarında indiyum için pH= 5'te en iyi tutunmanın gözlendiği Şekil 4.2.'de görülmektedir.



Şekil 4. 2. In(III) metalinin farklı pH'larda MNP yüzeyinde tutulumu (N=4)

4.1.2. In (III) İçin Mikro Ekstraksiyona Tampon Miktarının Etkisi

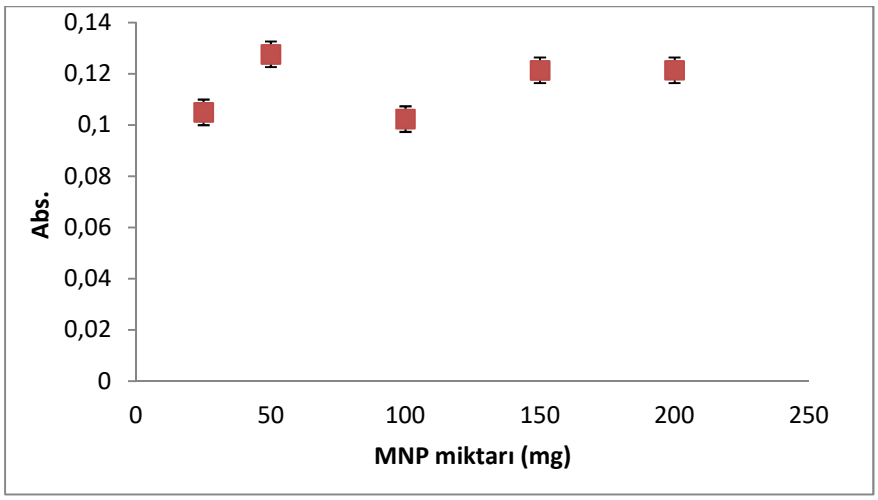
Deneylerdeki tampon miktarı değişiminin mikro ekstraksiyona etkisi indiyum için incelendiğinde tampon miktarı artarken adsorpsiyon düşüş göstermektedir. Yaptığımız tampon miktarı çalışmalarında indiyum için optimum tampon miktarı 0,5 mL olarak gözlenmiştir. Analiz sonuçları Şekil 4.3.'te verilmiştir.



Şekil 4. 3. MNP'nin farklı tampon miktarlardaki In(III) tutulumu (N=4)

4.1.3. In(III) İçin Manyetik Nano Partikül Miktarının Mikro Ekstraksiyona Etkisi

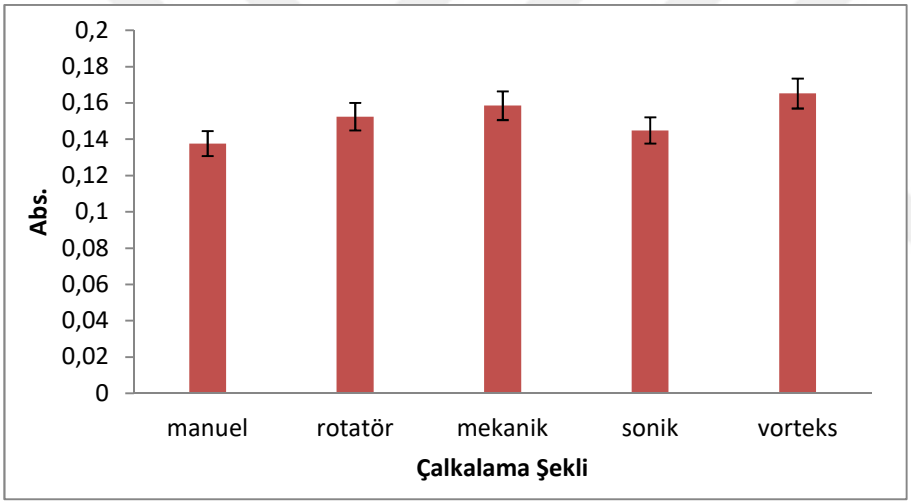
Çalışmamızın bu kısmında adsorban miktarına karşı In(III) iyonlarının oda koşullarında ve optimum pH'da tutulumu araştırılmıştır. Şekil 4.4.'te de görüleceği üzere MNP 'nin miktarını artırdığımızda adsorpsiyon miktarıda artmakta ve bir maximum değere ulaşmaktadır. Bundan sonra adsorpsiyonun düştüğü ve sonrasında sabit kaldığı görülmektedir. Bu max değerden sonra MNP miktarının artışı adsorpsiyona etki etmemektedir. Grafikten de de görüleceği üzere In(III) için 0,05 g MNP miktarı deneysel çalışmaların diğer basamakları için optimum değer olarak belirlenmiştir.



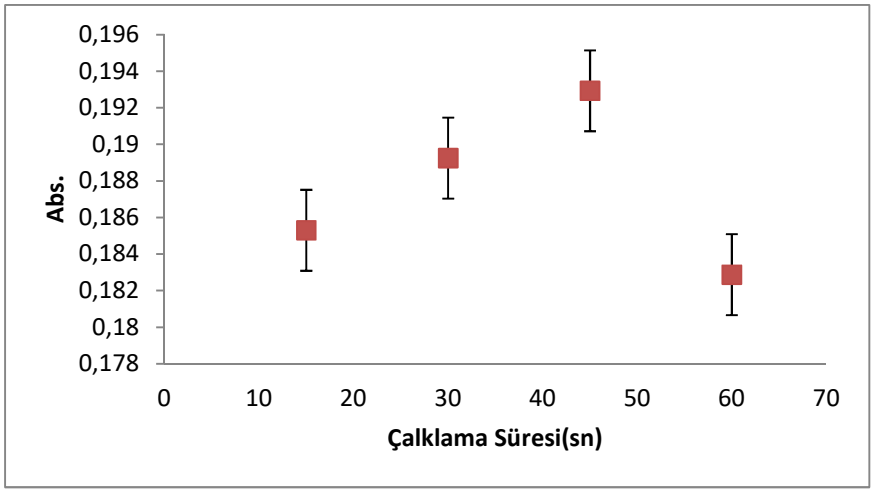
Şekil 4. 4. Farklı MNP miktarlarına karşı In(III) metalinin tutulumu(N=4)

4.1.4. In(III) İçin Çalkalama Şekli ve Çalkalama Süresinin Mikro Ekstraksiyona Etkisi

Ekstraksiyon işleminin daha kısa sürmesi ve deneysel çalışmanın doğruluğunu arttırmak için beş farklı çalkalayıcı ve her çalkalayıcıda farklı sürelerde In(III) iyonlarının MNP ile adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da görüleceği üzere farklı çalkalayıcılarda ve farklı sürelerde In(III) iyonlarının tutunması görülmektedir. Yapılan çalışmalardan, zamanla adsorpsiyonun arttığı, sonra bir max değerine ulaştığı görülmüştür. Kullanılan çalkalayıcının çeşidi ve adsorplanan iyonun dengeye gelme süresine etkisi farklılık göstermektedir.



Şekil 4. 5. MNP'nin farklı çalkalayıcılaerdaki In(III) tutulumu (N=4)

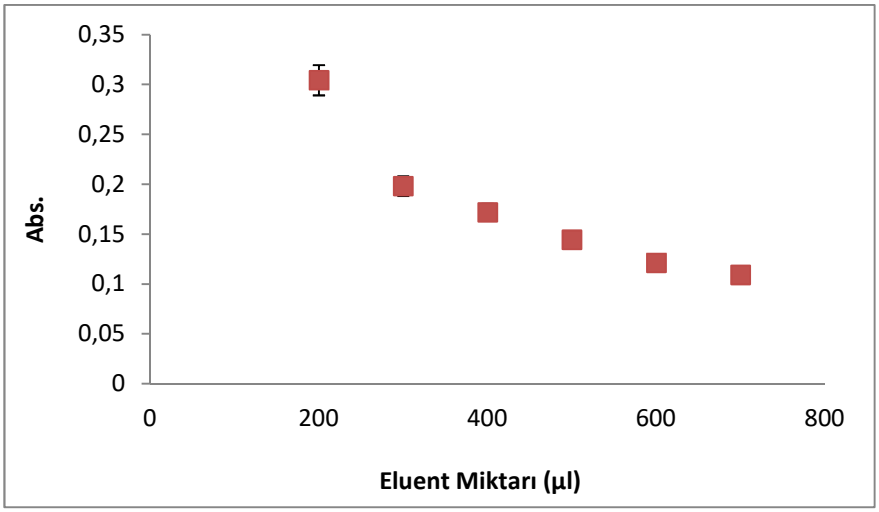


Şekil 4. 6. In(III) tutulumuna çalkalama süresinin etkisi (N=4)

Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da görüldüğü gibi In(III) için en iyi karıştırmanın vortekste yapıldığı ve bunun süresininde 45 saniye olduğu anlaşılmaktadır.

4.1.5. In (III) İçin Mikro Ekstraksiyona Eluent Miktarının Etkisi

In(III) zenginleştirme işlemlerinde kullanılan eluent miktarı Şekil 4.7. 'de görüldügü gibi max bir değerle başlayıp daha sonra eluent miktarının artmasıyla tutulumun yani adsorpsiyonun düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni adsorban (MNP) tarafından tutulmuş analitlerin uygun çözücü ile geri alınırken eluent miktarı arttıkça ortamın seyreltik olmasıdır.



Şekil 4. 7. In(III) tutulumuna eluent miktarının etkisi (N=4)

Şekil 4.7.'den de anlaşıldığına göre In(III) için eluent miktarı 200 µl olarak tespit edilmiştir.

4.1.6. In (III) İçin Analizin Doğruluğu ve Gerçek Numunelere Uygulanması

Yöntemin ve cihazın doğruluğu şu şekilde yapıldı. MNP ile indiyumun mikro ekstraksiyon işleminin gerçek numunelere uygunluğunu incelemek üzere şehir şebeke suyu (musluk suyu) Yıldız Teknik Üniversitesindeki araştırma laboratuarından temin edilmiştir. Deneysel bütün aşamaların 50 örneğe uygulandığı bu basamakta elde edilen sonuçlar < LOD (6,020 µg/L) olduğu için musluk suyunda indiyuma rastlanmadı. Bu durumda suda insan sağlığına etki edecek bir oranda indiyuma rastlanmadığı gözlendi. İndiyum ile ilgili SRM bulunmadığından standart ilave etme yöntemiyle çalışmamızın doğruluğunu belirledik. Bunun yanında her 5 okumada bir standart tekrar okunarak çalışmamızın ve cihazın doğruluğu kanıtlandı.

In(III) çalışmamızdaki parametreler Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Buna göre pH=5,0 (0,5 mL) tamponlu ortamda 50 mg MNP alındıktan sonra vortekste (45 saniye) süresince çalkaladıktan sonra SQT-FAAS'de analizi yapıldığında iyi sonuçların elde edildiği Çizelge 4.1.'de görülmektedir.

Çizelge 4. 1. In(III) için oleik asit kaplı MNP ile mikroekstraksiyonuna ilişkin bazı parametreler

Parametreler	**Değerler**
pH ve tampon miktarı	pH 5,0 (0,5 mL)
MNP miktarı	50,0 mg
Çalkalama şekli ve süresi	Vortex (45 saniye)
Eluent miktarı	200 µL (HNO_3)
FAAS numune akış hızı	7,6 mL/dk
FAAS asetilen akış hızı	45,0 L/h
SQT yükseklik	1,0 mm
In için dalga boyu	303,9 nm
FAAS akım	6 mA
FAAS slit aralığı	0,7 nm

In(III) doğada bulunmamaktadır. Göktaşlarından yeryüzüne geldiği düşünülmektedir. Bu yüzden çok düşük miktardaki analizleri önemlidir. Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi normal FAAS analizlerinde LOD değeri 265,1 µg/L iken geliştirmiş olduğumuz yöntemde bu değer 6,020 µg/L'ye düşmektedir. Burdan da görüldüğü gibi yaklaşık 45 katlık bir iyileşme sağlanmıştır.

Çizelge 4. 2. In(III) için oleik asit kaplı MNP ile mikroekstraksiyonuna bazı ilişkin değerler

	LOD, µg/L	**LOQ, µg/L**	**R^2**
FAAS	265,1	883,8	0,9998
SQT-FAAS	111,1	372,0	0,9996
OAMNP-SPME-FAAS	13,08	43,63	0,9995
OAMNP-SPME-SQT FAAS	6,020	20,06	0,9997

4.2. Au (III) İçin Deneysel Çalışmalar

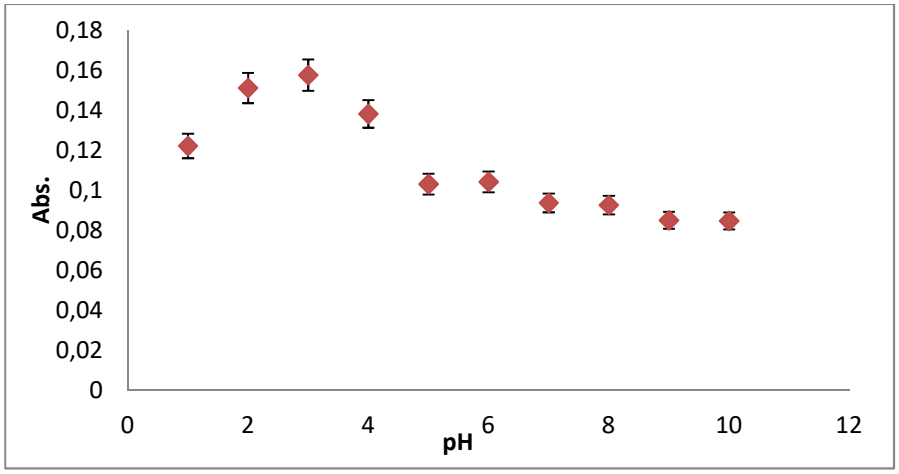
4.2.1. Au (III) İçin Mikro Ekstraksiyona pH Etkisi

Çalışmalardaki pH değişimi ile mikro ekstraksiyonun değişimi incelendiğinde adsorpsiyon veriminin asidik bölgelerde daha çok arttığı görülmektedir (Şekil 4.8.). Hazırlanan altın çözeltisinin oda sıcaklığındaki pH'sı 6,75'tir.

Güçlü asidik pH'da hidrojen ve metal iyonları arasında bir yarış durumu söz konusudur. Diğer bölgelerde ise adsorpsiyon, metal iyonları açısından daha az olur. pH'nın düşük olduğu bölgelerde sulu çözeltiden metal adsorplama kapasitesi zayıflamaktadır. Bunun neticesinde düşük pH'larda metal iyonu ile tutucu arasında bir elektrostatik itme kuvveti meydana gelir. Bu durum metalin tutunmasını önler.

Bazik bölgelere bakıldığında ise; burada da hidroksil iyonları ile metal iyonlarının yarışı söz konusu olmaktadır. Bölgelerdeki tutulum, metal iyonları açısından düşük kalır. Güçlü bazik bölgelerde ise sulu çözeltilerden metal adsorplama kapasitesi düşmektedir. Bunun nedeni güçlü bazik bölgelerde metal iyonu ile kompleks arasında meydana gelen elektrostatik itme kuvvetinin metal adsorpsiyonunu önlemesidir.

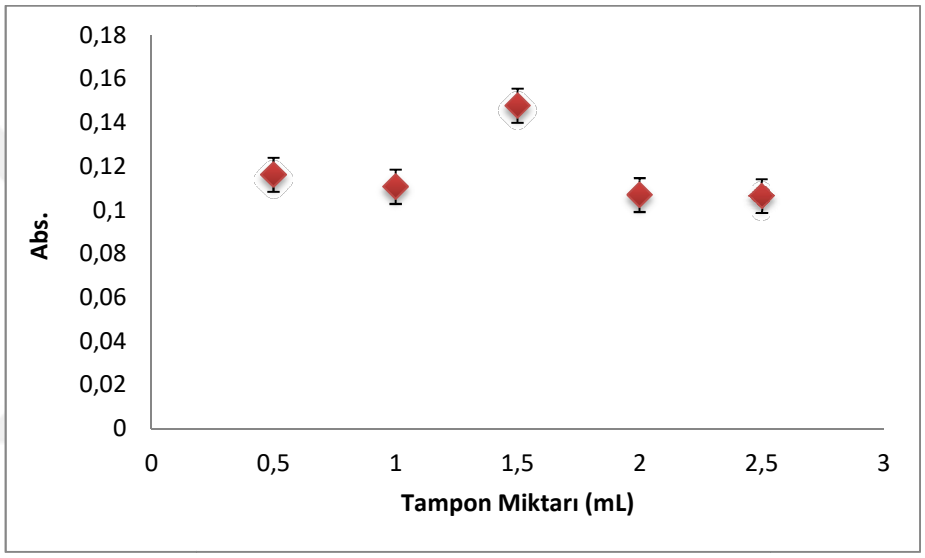
Şekil 4.8.'de de görüldüğü gibi Au(III) en fazla pH=3'te tutunum sergilemektedir.



Şekil 4. 8. Au(III) metalinin faklı pH'larda MNP yüzeyinde tutulumu (N=4)

4.2.2. Au (III) İçin Mikro Ekstraksiyona Tampon Miktarının Etkisi

Deneylerdeki tampon miktarı değişimiyle mikro ekstraksiyonun değişimine bakıldığında tampon miktarı arttığında, buna paralel olarak adsorpsiyon da artmakta ve bir maximum değere ulaştıktan sonra düşüş gösterip sabit kalmaktadır. Optimum pH'da tampon miktarı artırıldıkça hidrojen ve metal iyonları arasında bir yarış söz konusu olmakta ve farklı bölgelerdeki adsorpsiyon, metal iyonları bakımından zayıf kalmaktadır. Yaptığımız tampon miktarı çalışmalarında altın için optimum tampon miktarı 1,5 mL olarak gözlenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.9.'da görülmektedir.

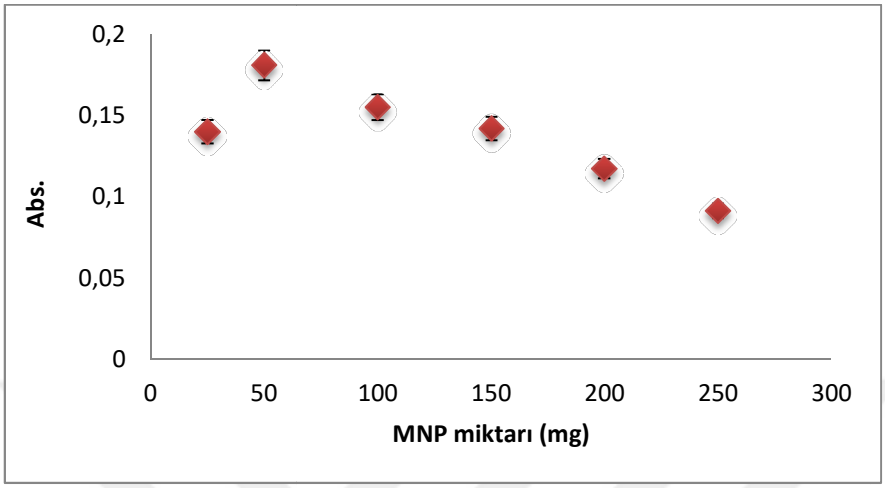


Şekil 4. 9. MNP'nin farklı tampon miktarlardaki Au(III) tutulumu (N=4)

4.2.3. Au(III) İçin Mikro Ekstraksiyona Manyetik Nano Partikül Miktarının Etkisi

Şekil 4.10.'da da görüldüğü gibi adsorban (manyetik nano partikül) miktarına karşı Au(III) iyonlarının oda şartlarında ve optimum pH'da adsorplanma miktarı gösterilmektedir. MNP miktarı arttırıldığında adsorpsiyon düşüş göstermektedir. MNP (manyetik nano partikül) miktarının arttırılması adsorpsiyonu negatif yönde etkilemektedir. Yani adsorplayıcı (MNP) miktarı artırıldığı zaman daha geniş bir yüzey alanı meydana gelecek ve bu da yüzeyde bulunan dengelenmemiş kuvvetleri dengelenmek üzere üst üste bindirme yapmasına yol açacaktır. Bu nedenle yüzey alanı

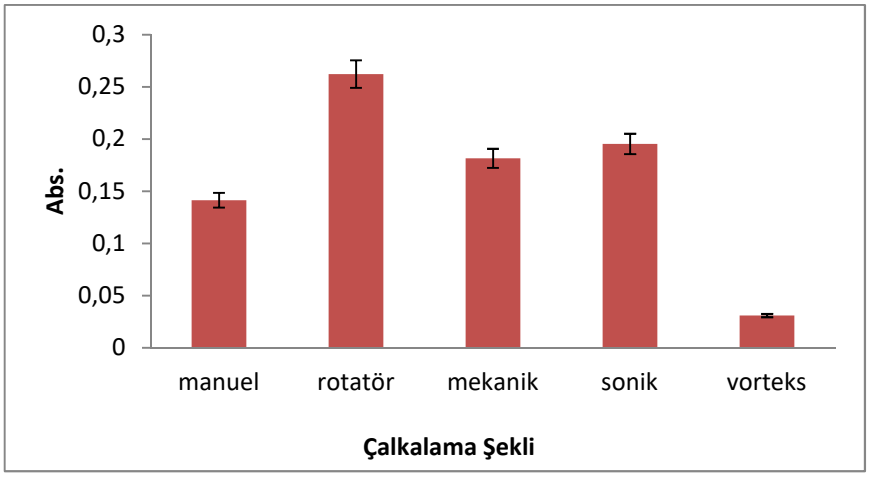
küçüldüğünden adsorpsiyon da azalmaktadır. Şekil 4.10.'da da görüldüğü gibi Au(III) için 50 mg MNP miktarı mikro extraksiyon çalışmamızda optimum değer olarak tespit edilmiştir.



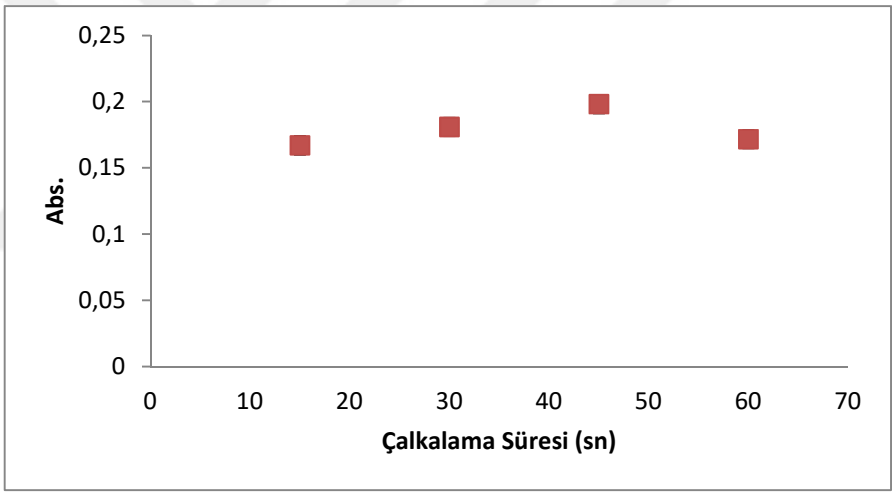
Şekil 4. 10. Farklı MNP miktarlarına karşı Au(III) metalinin tutulumu (N=4)

4.2.4. Au(III) İçin Çalkalama Şekli ve Çalkalama Süresinin Mikro Ekstraksiyona Etkisi

Beş farklı çalkalayıcı ve her çalkalayıcıda farklı sürelerde Au(III) iyonlarının MNP ile tutulumuna ilişkin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de görüldüğü üzere farklı çalkalayıcılarda ve farklı sürelerde Au(III) iyonlarının tutunması görülmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda, adsorpsiyonun zaman içinde arttığı ve bir zaman sonra max değere ulaşıp bu max değerden sonra da adsorpsiyonun düştüğü tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan çalkalayıcıların çalkalama özellikleri adsorblanacak iyonun adsorpsiyonunun dengeye ulaşma süresine etkisi fazladır. Her iki grafikten de görüleceği üzere Au(III) tutulumu, en iyi 45 saniye ile rotatörde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4. 11. MNP'nin farklı çalkalayıcılardaki Au(III) tutulumu (N=4)

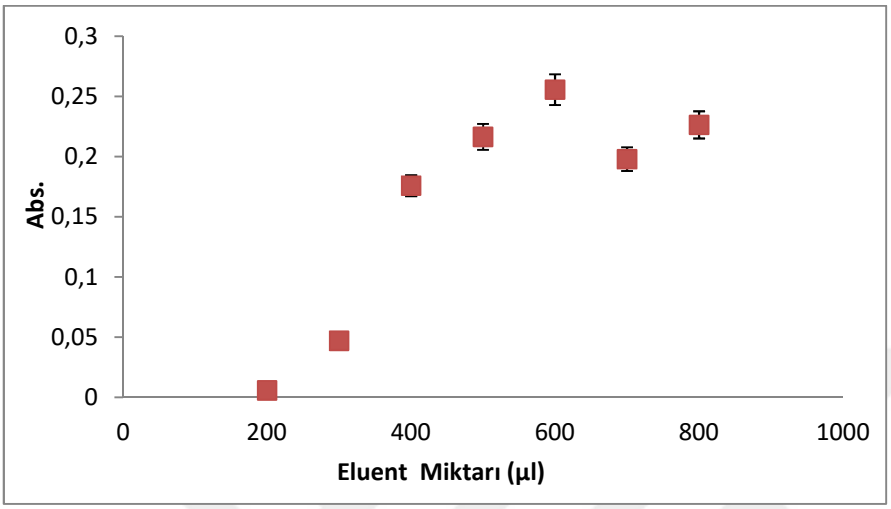


Şekil 4. 12. Au(III) tutulumuna çalkalama süresinin etkisi (N=4)

4.2.5. Au (III) İçin Mikro Ekstraksiyona Eluent Miktarının Etkisi

Önderiştirme işlemlerinde adsorblayıcının adsorpladığı analitlerin uygun bir solvent tarafından geri kazanılması gerekmektedir. Her bir solventin adsorblayıcı ve analit iyon üzerindeki etkisi farklılık göstermektedir. En iyi ve en verimli geri kazanım için inorganik asitler (HNO_3, HCl v.b) farklı derişimlerde, hacimlerde ve karışım oranlarında kullanılabilmektedir. Analitik değerlendirmeler için kabul edilebilir geri kazanım değerini ($\geq$ %95) sağlayan en uygun solvent HNO_3 için gözlenmiş ve eluent

olarak kullanılmıştır. HNO_3'ün eluent olarak kullanıldığı bu aşamada en iyi adsorplama 600 µL olarak bulunmuştur. Bu çalışma ile ilgili veriler Şekil 4.13.'te verilmiştir.

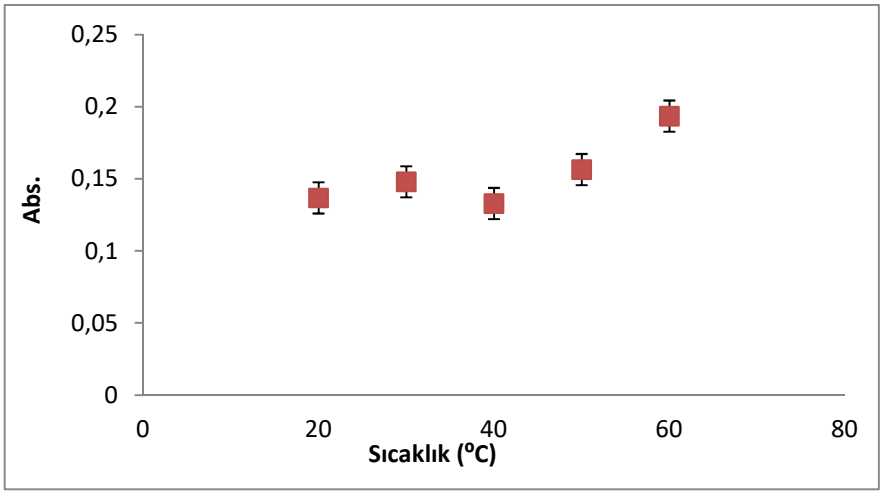


Şekil 4. 13. Au(III) tutulumuna eluent miktarının etkisi (N=4)

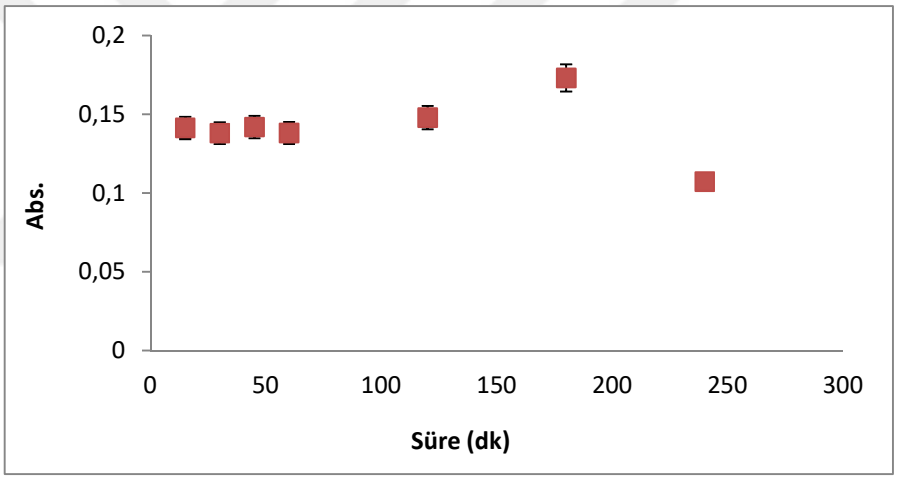
4.2.6. Au (III) İçin Mikro Ekstraksiyona Sıcaklık ve Temas Süresinin Etkisi

Au(III) iyonlarının MNP ile tutulumu üzerine dört farklı sıcaklık çalışılmış ve optimum sıcaklıkta farklı sürelerin de etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.14. ve Şekil 4.15.'te görüldüğü üzere farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde Au(III) iyonlarının tutunması görülmektedir. Au(III) adsorpsiyonu, sıcaklık arttıkça artma göstermektedir. Buradan da Au(III)'un adsorpsiyonunun endotermik özellik gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu yüzden çalışmamız için 60 ^{0}C sıcaklıkta devam edildi.

Yapılan deneysel çalışmalarda, tutulumun zamanla belli bir oranda arttığı, sonra bir max değere ulaştığı görülmüştür. Deneysel çalışma boyunca kullanılan adsorplayıcının özellikleri, adsorplanan iyonun adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresine etkisi oldukça fazladır. Şekil 4.15. de görüleceği üzere altın için 60 ^{0}C'de sıcaklık denge temas süresi 180 dakika olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. 14. Au(III) tutulumuna sıcaklığın etkisi (N=4)

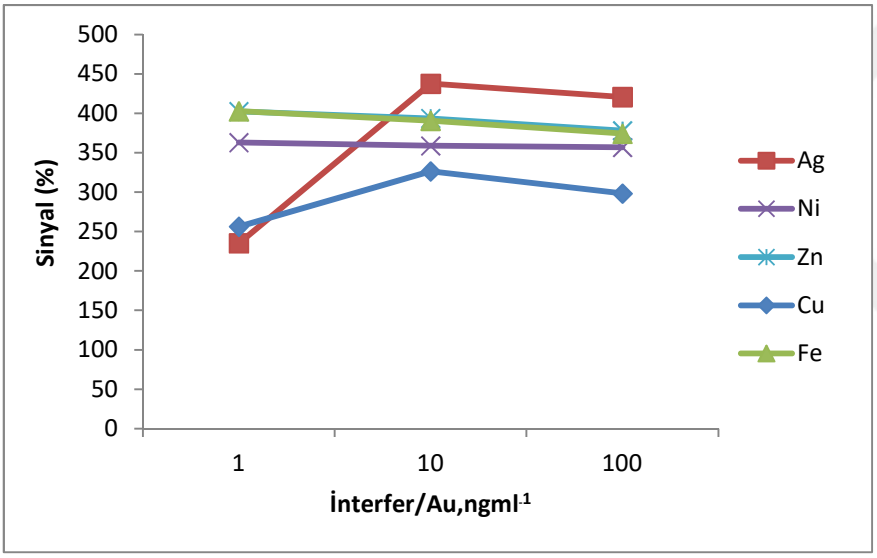


Şekil 4. 15. Au(III) tutulumuna sıcaklık temas süresinin etkisi (N=4)

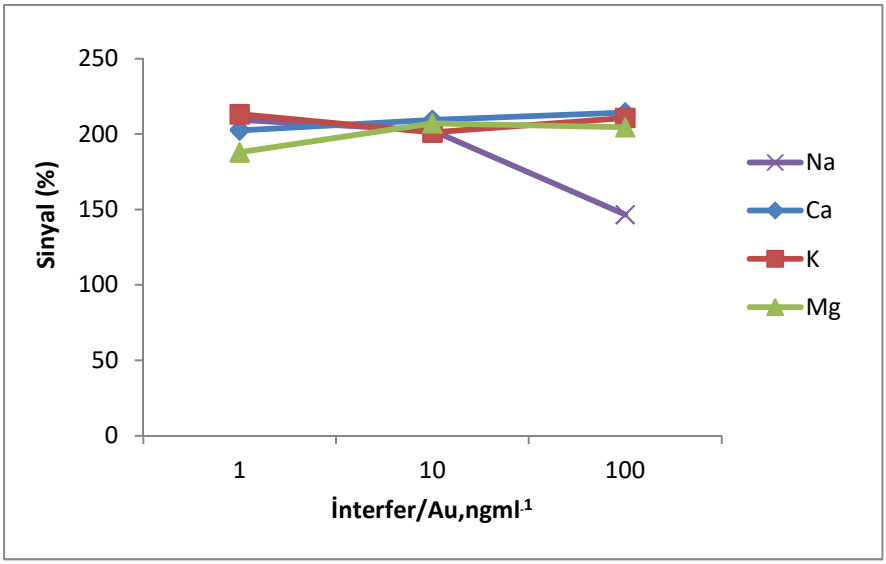
4.2.7. Au (III) İçin Mikro Ekstraksiyona Girişim Etkileri

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile yapılan analizlerde numune ortamında bulunabilecek alkali metal, toprak alkali metal, geçiş metalleri gibi iyonların geliştirilen mikroekstraksiyon tekniğiyle ön deriştirme işlemi yapılan analitlerin geri kazanım değerlerine etkileri de araştırıldı. Girişim çalışmasında sinyal izlenmiştir. Sabit oranda Au(III) numunesi alınarak önce alınan oranda, sonra Au(III) oranına oranının 10 katı ve 100 katı alınarak iyice karıştırılarak aynı şartlarda analizleri yapıldı. Alınan sonuçlar Şekil 4.16. ve Şekil 4.17.' de verilmiştir.

Bu çalışmalardan sonra, sıvı faz mikro ekstraksiyon ile Au(III) iyonlarının MNP ile adsorpsiyonuna ilişkin interfer etkiler çalışıldı. Bu çalışma için daha önce tespit edilen optimizasyon basamakları boyunca, Bakır (Cu), Gümüş (Ag), Demir (Fe), Nikel (Ni), Çinko (Zn) gibi geçiş metallerin yanı sıra Sodyum (Na), Potasyum (K), Kalsiyum (Ca), Magnezyum (Mg) gibi toprak grubu metallerin de altın üzerine inerfer etkileri incelendi. Bu farklı metallerin farklı derişimlerinde ve belirli hacimdeki altın çözeltisi bütün optimizasyon basamakları uygulanarak FAAS' de metal analizleri yapıldı ve her bir metal için girişim etki grafikleri çizildi.



Şekil 4. 16. Au(III) tutulumuna ilişkin bazı mikro elementlerin girişim etkileri



Şekil 4. 17. Au(III) tutulumuna ilişkin bazı makro elementlerin girişim etkileri

Çizelge 4. 3. Bazı elementlerin Au(III) üzerine girişim etkisine ilişkin değerler

İyon	**Eklendiği Madde**	**Tolere Edilebilir Derişimler (ng/L)**	**Tolere Edilebilir Derişimler (ng/L)**	**Tolere Edilebilir Derişimler (ng/L)**
		1/1	**1/10**	**1/100**
Na^+	$NaNO_3$	209	202	146
K^+	KCl	213	201	210
Mg^{2+}	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	187	207	204
Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	202	209	214
Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	402	393	377
Ag^+	$AgNO_3$	235	437	420
Ni^{2+}	$NiCl_2.6H_2O$	362	358	356
Cu^{+2}	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	256	326	298
Fe^{3+}	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	402	390	374

Şekil 4.16. ve Şekil 4.17.' de görüldüğü gibi Au(III) içeren örneklerde Ag, Zn ve Fe olduğunda FAAS'nin absorbans değerlerinde büyük bir artış vardır. Yani ortamda Au(III) miktarı az olmasına rağmen absorbans değerinin yüksek olması interfer etki sebebiyle gerçek değerinden yüksek bir değer olarak okunur. Bu da analizlerde hatalara neden olur. Bununla birlikte Na, K, Mg, Ca gibi doğada fazla bulunan alkali ve toprak alkali metallerde interfer özelliği göstermektedir. Au(III) analizinde hataya sebep olmamak için bu metaller ortamdan uzaklaştırılmalıdır.

4.2.8. Au (III) İçin Gerçek Numunelere ve Standart Referans Madde (SRM) Uygulama

Yapılan analizlerin ne kadar doğru ve güvenilir olduğunun anlaşılması için National Institute of Standarts & Technology (NIST) şirketinden alınan Standart Reference Material (SRM) 1515 Apple Leaves ile validasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunun için, elma yaprağı SRM'i etüvde 2 saat boyunca 80 ^{0}C' de kurutuldu. Daha sonra yaklaşık 0,5 g alınan numune basınca dayanıklı PTFE kaplarına aktarıldı. Ardından 4 mL seyreltilmiş karışım (HCl /HNO_3 3:1) her numuneye eklendi. Çalışma üç ayrı örnek üzerine yapıldı. Hazırlanan örnekler Shımadzu AA 7000 marka FAAS cihazı ile analiz edildi. Çizelge 4.4. 'te analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4. 4. SRM numunesinin FAAS cihazı ile belirlenen metal değeri ve sertifika değerinin verileri

Element	Sertifika Değeri (mg/kg)	Elde Edilen Değer (mg/kg)	Geri Kazanım (%)
Au*	0,001	0,001 ± 0,000	100

*Sertifikalandırılmamış değer

Çizelge 4.4 'te görüldüğü gibi yöntemimizin geçerliliği SRM ile sağlanmıştır. MNP ile altının mikro ekstraksiyon verilerinin gerçek numunelere uygunluğunu incelemek üzere Diyarbakır'daki marketlerden dört farklı markada kapalı kutu ceviz içi ve dört farklı semt pazarından açık satılan ceviz içi temin edilmiştir. Yine aynı şekilde

kapalı pakette kurutulmuş dört faklı markada elma ile dört farklı semt pazarından açık olarak kurutulmuş elma temin edildi. Bu aşamada ceviz içi ve kuru elma örneklerinin parçalanmasında mikrodalga fırın kullanılmıştır. 0,2 g kurutulmuş örnekler tartıldı. Basınca dayanıklı PTFE (politetrafloroetilen, teflon) kaplarına aktarıldı, ardından 4 mL seyreltilmiş karışım (HCl /HNO_3 3:1) her numuneye eklendi. Örneker eşit aralıklarla yerleştirildi. Mikrodalga fırın sıcaklık programı Çizelge 3.1.'de listelenmiştir. Au(III) ölçümleri FAAS de analiz yapıldı. Elma ve ceviz numunelerine uygulanan bu yeni yöntemde bu numunelerdeki eser düzeyde altın varlığı tespit edilmiştir. Çalışma ile ilgili veriler Çizelge 4.5. 'te gösterilmektedir.

Çizelge 4. 5. MNP ile mikroekstraksiyon sonrası ceviz(C) ve elma(E) örneklerinde Au(III) düzeyi

Örnek	Bulunan (ng/Kg)	LOD (ng/Kg)
C1 (kapalı paket)	33,02 ± 1,05	0,1140
C2 (kapalı paket)	33,04 ± 0,92	
C3 (kapalı paket)	30,0 ± 0,83	
C4 (kapalı paket)	29,76 ± 2,09	
C5 (semt pazarı)	32,57 ± 1,24	
C6 (semt pazarı)	31,08 ± 1,73	
C7 (semt pazarı)	30,38 ± 0,71	
C8 (semt pazarı)	31,86 ± 1,44	
Ortalama değer:	**31,59 ± 1,25**	
E1 (kapalı paket)	1,75 ± 0,26	
E2 (kapalı paket)	1,86 ± 0,14	
E3 (kapalı paket)	1,83 ± 0,19	
E4 (kapalı paket)	1,68 ± 0,12	
E5 (semt pazarı)	1,71 ± 0,32	
E6 (semt pazarı)	1,8 ± 0,09	
E7 (semt pazarı)	1,63 ± 0,05	
E8 (semt pazarı)	1,81 ± 0,18	
Ortalama değer:	**1,73 ± 0,17**	

4.7. Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı Deneyleri

Katı faz destek maddesi (tutucu, adsorplayıcı, adsorbent vb.) olarak hazırlanan manyetik nano partikülden (MNP) 0,5'er gram tartılarak ayrı bir şekilde 50 mL olan falkon tüplere konuldu. 1000 mg/L derişiminde hazırlanmış olan stok indiyum ve altın çözeltileri 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600, 700, 800 ve 900 µg/L derişim değerlerinde ayarlandı. Her bir derişim değerinden 30 mL alınarak sırasıyla 0,5 g ağırlığında MNP konulmuş tüplere çözeltiler ayrı ayrı eklendi ve tüpler bütün optimizasyon basamakları sırasıyla uygulanarak bir mıknatıs yardımıyla ekstrakte edildi. Farklı tüplere alınan süzüntülerin metal analizleri FAAS' de yapıldı.

Katı faz mikro ekstraksiyondan MNP ile metal tutulumuna optimizasyon basamaklarının etkisi incelendikten sonra gözlenebilme sınırı (Limit of Dedection, LOD) ve tayin sınırı (Limit of Quantitation, LOQ) çalışmaları yapıldı. Bu işlem farklı derişimlerde yapıldı. Elde edilen veriler;

$$\boldsymbol{LOD = \frac{3xSD(standart\ sapma)}{m(eğim)}} \qquad \textit{Denklem 1.}$$

$$\boldsymbol{LOQ = \frac{10xSD(standart\ sapma)}{m(eğim)}} \qquad \textit{Denklem 2.}$$

denklemlerinde değerlendirilerek, absorbans–derişim grafikleri çizildi. Bu grafiklerin eğimlerinden yararlanılarak LOD ve LOQ belirlendi. Sonuçlar Çizelge 4.5. ve Çizelge 4.6.'da verildi.

Aynı yöntem bu kez atomik absorbsiyon cihazına yarıklı quars tüp aparatı takılarak uygulandı. Bu kez elde edilen sonuçların daha hassas olduğu gözlendi.

Au(III) için oleik asit kaplı demir oksit manyetik nanopartiküller kullanılarak katı faz mikro ekstrasiyonuna ilişkin çalışmamızın kısa özeti Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4. 6. Au(III) için oleik asit kaplı MNP ile mikroekstraksiyonuna ilişkin bazı parametreler

Parametreler	**Değerler**
pH ve tampon miktarı	pH 3,0 (1,5 mL)
MNP miktarı	50,0 mg
Çalkalama şekli ve süresi	Rotatör (45 saniye)
Eluent türü ve miktarı	600 µL (HNO_3)
Sıcaklık ve temas süresi	60 ^{0}C (180 dk)
FAAS numune akış hızı	7,6 mL/dk
FAAS asetilen akış hızı	45,0 L/h
SQT yükseklik	1,0 mm
Au için dalga boyu	242,8 nm
FAAS akım	6 mA
FAAS slit aralığı	0,5 nm

Yukarıdaki tabloya göre Au(III)'ün OAMNP-SPME-FAAS analizine göre, pH=3,0 tampon miktarı 1,5 mL MNP miktarının 50,0 mg çalkalayıcı olarak rotatör ve sürenin 45 saniye eluent olarak HNO_3 ve miktarıda 600 µL sıcaklık 60 ^{0}C'de ve 180 dakika olduğu tespit edildi. Analiz için FAAS'de de uygun şartlar hazırlandı.

Bizim çalışmamızda ise Au dalga boyu 248,8 SQT yüksekliği 1,00 mm asetilen akış hızı 45,0 L/h akım şiddeti 6 mA ve slit aralığıda 0,5 nm olması gerktiği çalışmalarımız sonucu anlaşılmıştır.

Bu çalışmada Au(III) için LOD değerinin düşürülerek çok az miktarda Au(III)'ün doğru analiz yapılması için şartlar geliştirildi. Sonuçlar Çizelge 4.7.'de verildi.

Çizelge 4. 7. Au(III) için oleik asit kaplı MNP ile mikroekstraksiyonuna ilişkin bazı değerler

	LOD, ng/L	**LOQ, ng/L**	**R^2**
FAAS	0,82 (mg/L)	2,75 (mg/L)	0,9937
SQT-FAAS	0,20 (mg/L)	0,66(mg/L)	0,9964
OAMNP-SPME-FAAS	0,96(ng/L)	3,19(ng/L)	0,9993
OAMNP-SPME-SQT-FAAS	0,11(ng/L)	0,38(ng/L)	0,9995

Çizelge 4.7.'den de görüldüğü gibi Au(III) için FAAS'nin LOD değeri 0,8249 mg/L iken bizim geliştirdiğimiz yöntemde (OAMNP-SPME-SQT-FAAS) 0,1140 ng/L olarak bulunmuştur. Bu da LOD'un 138 kat iyileştiği Çizelge 4.7.'den de görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) metal tayinlerinde oldukça sık kullanılan bir cihazdır. Son dönemlerde FAAS analizlerinin hassasiyetini ve duyarlılığını artırmak amacıyla farklı atom tuzakları geliştirilmiştir. FAAS tekniğinin gözlenebilme sınırı genellikle mg/L seviyesinde iken atom tuzakları kullanıldığında ng/mL düzeyinde sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada atom tuzaklarından biri olan yarıklı kuvars tüp (SQT), kullanılmıştır. Yüzeyi oleik asit ile modifiye edilmiş manyetik nano partikülerin katı faz destek maddesi olarak kullanıldığı katı faz mikroekstraksiyon yöntemi zaten oldukça iyi sonuçlar verirken bu tekniğin SQT ile de desteklenmesiyle beraber çok daha duyarlı ve hassas sonuçlar elde edilmiştir. Yani bu yöntem de indiyum ve altının FAAS ile tayininde SQT kullanılarak duyarlı bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilmiş olan yöntemin analitik performansının belirlenebilmesi için LOD ve LOQ çalışmaları da hem SQT' li hem de SQT' siz yapılarak çalışma aralıkları tespit edildi.

Çalışmamızda önce FAAS'de indiyum ve altın için hiçbir işlem yapmadan LOD ve LOQ değerleri tespit edildi. Au(III) için LOD 0,82 mg/L LOQ değeri 2,75 mg/L olduğu tespit edildi. İndiyum için ise 265,1 µg/L ve LOQ değeri de 883,8 µg/L olarak tespit edildi. Bu verileri daha düşük değerlere indirmek için önce magnetik nanopartiküller sentezlendi. Bunun için çalışmamızda, Demir (III) klorür hekza hidrat ($FeCl_3.6H_2O$) ve amonyum demir (II) sülfat hekza hidrat ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$) karışımından hazırlanmış ve yüzeyi oleik asit ile modifiye edilerek öğütülmüş manyetik nano partiküllerin (MNP) çözünürlüğü incelenmiş ve bunun da çok düşük bir oranda olduğu görülmüştür. Bu da katı faz mikro ekstraksiyon çalışmalarında adsorban için çok önemli bir parametredir.

Nanopartiküller sentezlendikten sonra, deney parametrelerine geçildi. pH deneylerinde en iyi pH ortamının In(III) için pH=5, Au(III)'nun ise pH=3'te oldukça iyi tutunmanın olduğu tespit edildi.

Çalışmamızda İstanbul çeşme sularını analiz ettiğimizde içme sularında indiyum metaline rastlanmadı. Burda suda indiyumun<265,1 µg/L den daha az olduğunu tespit ettik.

Hızla gelişmekte olan sanayi ve endüstri alanlarında nanopartikül kullanımının arttığı ve nanoteknolojide önemli bir malzeme haline geldiği görülmektedir. Biz çalışmamızda değerli ve az bulunan iki element olan indiyum ve altının analizi için daha düşük oranlarda basit ve kolay bir yöntem olan FAAS de yöntem geliştirmeyi amaçladık.

Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminde katı faz destek maddesi olarak kullanılan MNP nin adsorpsiyon verimini, seçiciliğini ve tutma kapasitesini artırmak için yüzeyi oleik asit ile kaplandı. Çalışmada yüzeyi modifiye edilmemiş MNP nin adsorplama gücünün oleik asit ile kaplanmış halinden daha düşük olduğu görüldü. Bu farkın yaklaşık % 98 cıvarında olduğu tespit edildi.

pH deneyleri için In(III)'un pH = 5'te, Au(III)'nun ise pH = 3'te oldukça iyi tutunma yaptıkları tespit edilmiştir.

Tampon miktarının belirlendiği basamakta In(III)'un pH=5'te 0,5 mL, Au(III)'nun ise pH = 3'te 1,5 mL tampon miktarında oldukça iyi tutunma yaptıkları belirlenmiştir.

Manyetik nano partikül (MNP) miktarını bulmak için yapılan çalışmalarda hem In(III) için hem de Au(III) için 0,05 g'ın yeterli olduğu belirlenmiştir.

Çalkalama şekli ve süresi optimizasyonunda In(III) için çalkalama şekli vorteks denge temas süresi 45 saniye, Au(III) için denge temas süresi 60 saniye ile rotatör olarak belirlenmiştir.

Eluent miktarının belirlendiği basamakta In(III) için 0,2 mL ve Au(III) için 0,6 mL eluent optimize edilmiştir.

Yapılan sıcaklık çalışmalarında 60 ^{0}C'de Au(III) için maksimum adsorpsiyon tespit edilmiş, bu sıcaklıkta denge temas süresi ise 180 dakika olarak belirlenmiştir.

Altın analizinde bazı makro ve mikro elementlerin analizler üzerine etkisi incelendi. Na elementinin absorbans üzerine etkileri yaklaşık iki kat iken 1/100 oranında ise yaklaşık bir buçuk kattır. Bu da Na miktarı arttıkça interfer özelliğinin azaldığını gösterir. K, Ca ve Mg elementlerinin de absorbans değerleri üzerine etkisi yaklaşık iki kattır ve bu elementlerin miktarı arttıkça interfer etkileri pek fazla değişmemektedir. Fe

ve Zn elementlerinin absorbans üzerine yaklaşık dört kat etkileri olmasına rağmen miktarları arttıkça altın üzerine interfer etkiside azalmaktadır. Ni elementinin interfer etkisi üç kat olup miktarındaki artış interfer etkisini pek etkilememektedir. Ag elementi 1/1 oranında iken absorbans üzerine iki kat etki ederken 1/10 ve 1/100 oranlarında dört kat etki göstermektedir. Bununla birlikte Cu oranı 1/1 iken ikibuçuk kat, 1/10 ve 1/100 oranlarında daha fazla interfer etki göstermektedir. Altın analizlerinin doğru yapılması için yukarıdaki elementlerin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Geliştirilen bu yeni metot altın için ceviz içi ve kurutulmuş elma numunelerine uygulandığında ceviz içinde yaklaşık 32 ppb, elma için ise 1,73 ppb olduğu tespit edildi. Altın elementinin kanseri önlemede önemli bir metal olduğu bilinmektedir. Dünya sağlık örgütüne (WHO) göre günde 0,2 g altın alınabilir. Geliştirmiş olduğumuz bu yeni metot gerçek örneklere yani ceviz ve kurutulmuş elmaya uygulandığında elde edilen veriler ışığında günde ortalama 3 ceviz veya 2 elma tüketmek sağlık açısından vücudun ihtiyaç duyduğu miktarı karşılamaktadır.

Altının, insan sağlığı üzerine yararları göz önünde bulundurulduğunda tüketilmesi son derece yararlı besinler arasında gösterilebilir. İndiyum için musluk suyuna uygulanan bu yöntem gerçek numuneler üzerinde de uygulanmış ve iyi sonuçlar elde edilmiştir.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

6. KAYNAKLAR

Aksoy, B. 2017. İyonik sıvı temelli dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile bakır, kurşun, altın, palldyum deriştirilmesi. Yüksek lisans tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli. 69.

Akşam, 03 Mayıs 2018, Erişim tarihi: 01 Haziran 2018.

Aresta, A., Bianchi, D., Calvano, C.D., Zambonin, C.G. 2010. Solid phase microextraction liquid chromatography (SPME-LC) determination of chloramphenicol in urine and environmental water samples. ***Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis***, 53, 440–444,

Arsav, S. 2009. Şelat yapıcı polimer kullanarak katı faz ekstraksiyonu ile krom türlemesi ve FAAS ile tayini. Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.57.

Arthur, C.L., Pawliszyn, J. 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. ***Analytical Chemistry***, 62: 2145–2148.

Asmussen, K.E., Pedersen-Bjergaard, S. 2004. Developments in hollow fibre based, liquidphase microextraction. ***Trends Analytical Chemistry***, 23, 1, 1–10.

Atanassova, D., Stefanova, V., Russeva, E. 1998. Co-precipitative preconcentration 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.

Aulakh, J.S., Malik, A.K., Mahajan, R.K. 2005. Solid phase microextraction high pressure liquid chromatographic determination of Nabam, Thiram and Azamethiphos in water samples with UV detection: preliminary data. ***Talanta***, 66, 266–270,

Aydın F. 2008. Birlikte çöktürme ve katı faz özütlemesi ile bazı ağır metal iyonlarının zenginleştirilmeleri. Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.212.

Bajpaı, I., Shrıvastava, R., Bajpaı, A, K. 2004. Colloids and Surfaces, 236, 81-90.

Baltussen, E., Cramers, C.A., Sandra, P.J.F. 2002. Sorptive sample preparation — a review. ***Anal. Bioana. Chem***., 373, 3–22.

Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C. 1999. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles. ***J. Microcolumn***, Sep., 11, 737–747.

Barco-Bonilla, N., Romero-González, R., Plaza-Bolaños, P., Fernández-Moreno, J.S., Frenich, A.G., Vidal, J.L.M. 2011. Comprehensive analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater using stir bar sorptive extraction and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. ***Anal. Chim. Acta***, 693, 62-71,

Bernardın, F.E. 1976. Chemical Engineering Deskbook Issue, Oct. 18, 77.

Boğa, K. 2017. Manyetik nano –biosorbent ile tekli ve ikili reaktif boyar maddelerin karşılaştırmalı adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.87.

Boussahel, R., Bouland, S., Moussaoui, K.M., Baudu, M., Montiel, A. 2002. Determination of chlorinated pesticides in water by SPME/GC. ***Water Res***., 36, 1909-1911.

Brunader, S. 1942. The Adsorption of Gases and Vapors., Vol. 1,Oxford University Press, London.

Cao, J., Liang, P., Liu, R. 2008. Determination of trace lead in water samples by continuous flow microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry. ***Journal of Hazardous Materials***, 152, 910–914.

Chamsaz, M., Arbad-Zavar, M.H., Nazari, S. 2003. Determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry using headspace liquid phase microextraction after in situ hydride generation. ***J. Anal. At. Spectrom***., 18, 1279–1282.

Dadfarnia, S., Salmanzadeh, A.M., Haji Shabani, A.M. 2008. A novel separation/preconcentration system based on solidification of floating organic drop microextraction for determination of lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry. ***Anal. Chim. Acta***, 633, 163–167,

Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H. 2010. Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals—A review. ***Anal. Chim. Acta***., 658, 107–119.

David, F., Sandra, P. 2007. Stir bar sorptive extraction for trace analysis. ***J. Chromatogr***. A, 1152, 54–69.

De Jager, L.S., Andrews, A.R.J. 2001. Preliminary studies of a fast screening method for cocaine and cocaine metabolites in urine using hollow fibre membrane solvent microextraction (HFMSME). ***Analyst***, 126, 1298–1303.

Demirci, A., Özcimder, M. 2008. "Kimyada Ayırma Yöntemleri", Kuban Matbaacılık Yayıncılık, Ankara.

Deveci, T. 2012. Gaziantep'te atık sulardan etkilenen toprak ve bitkilerde eser element (Cu, Co, Mn ve Zn) ve Fe konsantrasyonlarının ICP-MS ile tayini. Yüksek lisans tezi, 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis. 60.

Dhiman S., Gupta B. 2020. Cyphos IL 104 assisted extraction of indium and recycling of indium, tin and zinc from discarded LCD screen. ***Separation and Purification Technology***, 237,116407.

Dietz, C., Sanz, J., C´amara C. 2006. Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related techniques. ***J. Chromatogr***, A, 1103, 183–192.

Díez E., Gomez J.M., Rodríguez A., Bernab I., Saez P., Galan J. 2020. A new mesoporous activated carbon as potential adsorbent for effective indium removal from aqueous solutions. ***Microporous and Mesoporous Materials***, 295, 109984.

Dieza, J., Dominguez, C., Guillen Rafael Veasa, D.A., Barroso, C.G. 2004. Optimization of stir bar sorptive extraction for the analysis of volatile phenols in wines. ***J. Chromatogr***., A, 1025, 263–267.

Divandari, H., Hemmati-Sarapardeh, A., Schaffie M., Ranjbar, M. 2019. Integrating synthesized citric acid-coated magnetite nanoparticles with magnetic fields for enhanced oil recovery: Experimental study and mechanistic understanding. ***Journal of Petroleum Science and Engineering***, M, 425-436.

Dong, C.Z., Zeng, Z.R., Yang, M. 2005. Determination of organochlorine pesticides and their derivations in water after HS-SPME using polymethylphenylvinylsiloxane coated fiber by GG-ECD. ***Water Res***., 39, 4204–4210.

Dyer, A. 1988. An Introduction To Zeolite Molecular Sieves. John Willey Gottardı, G. and Gallı, E. 1985. Natural Zeolites Mineral and Rock. ***Springer Verlag***, Berlin, 409.

Eğilmez, Mahfi. "Altın Standardı". Ekonomi Sözlüğü. 6 Mayıs 2015 tarihinde kaynağından arşivlendi. Erişim tarihi: 1 Nisan 2015.

Ercan, Ö. 2008. Bakır(II) iyonunun katı faz ekstraksiyonu -AAS kombinasyonu ile tayini. Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesin Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri. 81.

Eskilsson, C.S., Bjorklund, E. 2000. Analytical-scale microwave-assisted extraction. ***Journal of Chromatography***, A, 902(1), 227.

Fang, H., Liu, M., Zeng, Z. 2006. Solid-phase microextraction coupled with capillary electrophoresis to determine ephedrine derivatives in water and urine using a sol–gel derived butyl methacrylate/silicone fiber. ***Talanta***, 68, 979–986.

Filho, A.M., dos Santos, F.N., Pereira, P.A.P. 2010. Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC–MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples. ***Microchemical Journal***, 96, 139- 145.

Fraıssard, J. and Conner, C.W. 1997. Physical adsorption: experiment, theory and applications. ***Kluwer Academic Publishhers***, 430-459.

Frazey, P.A., Barkley, R.M., Sievers, R.E. 1998. Solid-phase microextraction with temperature programmed desorption for the analysis of iodination disinfection byproducts. ***Analytical Chemistry***, 70, 638–644.

Fuster S., Beltran J., Lopez F.J., Hernandez F. 2005. Application of solid phase microextraction for the determination of soil fumigants in water and soil samples. ***J. Sep. Sci***., 28, 98–103.

Gaurava, Malika,A.K., Raib, P.K. 2009. Development of a new SPME–HPLC–UV method for the analysis of nitro explosives on reverse phase amide column and application to analysis of aqueous samples. ***Journal of Hazardous Materials***, 172, 1652–1658.

Gıles, C. H., Smıth, D., Hutson, A. 1974. A. general treatment and lassification of the solute adsorption ısotherm, Vol. 47, ***Academic Press***, Scotland.

Gontijo, T., Majuste, D. 2020. Selective acid leaching of connector pins removed from waste central processing units with focus on gold recovery. ***Hydrometallurgy*** 196, 105432.

Goodman, R.P. 2005. Rapid chiral assembly of rigid DNA building blocks for molecular nanofabrication. Science. 310 (5754).ss. 1661-1665. Bibcode:2005Sci. 310. 1661 G. doi:10.1126/science.1120367. ISSN 0036-8075. PMID 16339440.

Gues, C. H., Mac Eqan, T.H., Nakhwa, S. M., Smıth, D. 1960. ***I. Chem. Soc***., 3973.

Gürdal, B. 2008. Cila ramatlarından altın geri kazanımı ve optimizasyonu. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.201.

Güzel, F. 1991. Doktoratezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.143.

Hazer, O. 2003. Çevre örneklerinde bazı eser ağır metallerin AAS ile tayini. Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 68.

He, Y., Lee, H.K. 1997. Liquid phase microextraction in a single drop of organic solvent by using a conventional microsyringe. ***Analytical Chemistry***, 69, 4634–4640.

He, Y., Lee, H.K. 2006. Continuous flow microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the analysis of pesticides in natural waters. ***J. Chromatogr***., A, 1122, 7–12.

Ho, Y.S., Chıang, T. H., Hsueh, Y. M. 2005. ***Process Biochemistry***, 40,119 – 124.

Hou, L., Lee, H.K. 2002. Application of static and dynamic liquid-phase microextraction in the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. ***J. Chromatogr***., A, 976, 377–385.

http://academy.anadolu.edu.tr/xdisplayx.asp?kod=0&acc=skocak Erisim tarihi: 20.04.2010

http://ozkan.balikesir.edu.tr/adsorpsiyon.htm Erisim tarihi: 20.04.2010

http://www.kimyaevi.org Erisim tarihi: 15.04.2010

Jeannot, M.A., Cantwell, F.F. 1997. Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle. ***Analytical Chemistry***, 69, 235–239.

Junting, L., Peng, C., Suzuki, O. 1998. Solid-phase microextraction (SPME) of drugs and poisons from biological samples. ***Forensic Science International***, 97, 2-3, 93-100.

Kataoka, H., Lord, H. L., Pawliszyn, J. 2000. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. ***J. Chromatogr***., A, 880, 35-62.

Kawaguchi, M., Ito, R., Saito, K., Nakazawa, H. 2006. Novel stir bar sorptive extraction methods for environmental and biomedical analysis. J***. Pharm. and Biomedical Analysis***, 40, 500–508.

Kende, A., Csizmazia, Z., Rikker, T., Angyal, V., Torkos, K. 2006. Combination of stir bar sorptive extraction–retention time locked gas chromatography–mass spectrometry and automated mass spectral deconvolution for pesticide identification in fruits and vegetables. ***Microchemical Journal***, 84, 63-69.

Khalili Zanjani, M.R., Yamini, Y., Shariati, S., Jonsson, J.A. 2007. A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop. ***Anal. Chim. Acta***, 585, 286–293.

Khani, R., Shemirani, F., Majidi, B. 2011. Combination of dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples. ***Desalination***, 266, 238-243.

Kıplıng, I. I. 1965. Adsorption from solutions of Non – Electdytes. ***Academic Press***, N. Y., London.

King, A.J., Readman, J.W., Zhou, J.L. 2004. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry. ***Anal. Chim. Acta***, 523, 259-267.

Kocakusak, S., Savasçı, Ö.T., Ayok, T. 2001. Doğal Zeolitler ve Uygulama Alanları. M.A.M. Raporu, No: KM362, Kocaeli.

Kozani, R.R., Assadi, Y., Shemirani, F., Hosseini, M.R.M., Jamali, M.R. 2007. Part-pertrillion determination of chlorobenzenes in water using dispersive liquid-liquid microextraction combined gas chromatography-electron capture detection. ***Talanta***, 72, 387–393.

Kumar, A., Gaurav, Malik, A.K., Tewary, D.K., Singh,. B. 2008. A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications. ***Anal. Chim. Acta***, 610, 1–14.

Leong, M.I., Huang, S.D. 2008. Dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic drop combined with gas chromatography with electroncapture or mass spectrometry detection. ***J. Chromatogr***., A, 1211, 8–12.

Li, Y., Zhang, T., Liang, P. 2005. Application of continuous-flow liquid-phase microextraction to the analysis of volatile halohydrocarbons in water. ***Anal. Chim. Acta***, 536, 245–249.

Liu, W.P., Lee, H.K. 2000. Continuous-flow microextraction exceeding 1000-fold concentration of dilute analytes. ***Analytical Chemistry***, 72, 4462–4467.

Liu, Y., Hashi, Y., Lin, J.M. 2007. Continuous-flow microextraction and gas chromatographic–mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in water. ***Anal. Chim. Acta***, 585, 294–299.

Lu, Y., Lin, Q., Luo, G., Dai, Y. 2006. Directly suspended droplet microextraction. ***Anal. Chim. Acta***, 566, 259–264.

Ma, M.H., Cantwell, F.F. 1999. Solvent microextraction with simultaneous back-extraction for sample cleanup and preconcentration: Preconcentration into a single microdrop. ***Analytical Chemistry***, 71, 388–393.

MacNamaraa, K., Leardi, R., McGuigana, F. 2009. Comprehensive investigation and optimisation of the main experimental variables in stir-bar sorptive extraction (SBSE)- thermal desorption-capillary gas chromatography (TD-CGC). ***Anal. Chim. Acta***, 636, 190–197.

Malik, A. K., Kaur, V., Verma, N. 2006. A review on solid phase microextraction—High performance liquid chromatography as a novel tool for the analysis of toxic metal ions. ***Talanta***, 68, 842–849.

Mester, Z., Sturgeon, R. 2005. Trace element speciation using solid phase microextraction. ***Spectrochim***, Acta Part B, 60, 1243–1269.

Mizuke, A. 1986. Preconcentration techniques in inorganic trace analysis, Fresenius Z ***Analytical Chemistry***, 324 672–677. 39.

Moder, M., Schrader, S., Winkler, M., Popp, P. 2000. Solid-phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry of biologically active substances in water samples. ***J. Chromatogr. A***, 873, 95–106.

Morgan I., Fınk C. E. 1989. Activated carbon production. ***Chem. Ind. Eng***. 2, 219.

Myung, S.W., Yoon, S.H., Kim, M. 2003. Analysis of benzene ethylamine derivatives in urine using the programmable dynamic liquid-phase microextraction (LPME) device. ***Analyst***, 28, 1443–1446.

Najafi, N.M., Tavakoli, H., Alizadeh, R., Seidi, S. 2010. Speciation and determination of ultra trace amounts of inorganic tellurium in environmental water samples by dispersive liquid–liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. ***Anal. Chim. Acta***, 670, 18-23.

Nakamura, S., Daishima, S. 2005. Simultaneous determination of 22 volatile organic compounds, methyl-tert-butyl ether, 1, 4-dioxane, 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace solid phase microextraction-gas chromatography–mass spectrometry. ***Anal. Chim. Acta***, 548, 79-85.

National Geographic: "The Real Price of Gold" by Brook Larmer". 15 Haziran 2017 tarihinde kaynağından arşivlendi. Erişim tarihi: 19 Nisan 2010.

Nıgam, P., Armour, G., Banat, I.M., Sıngh, D., Marchant, R. 2000. ***Bioresource Technology***, 72, 219-26.

Nilsson, T., Ferrari, R., Facchetti, S. 1997. Inter-laboratory studies for the validation of solidphase microextraction for the quantitative analysis of volatile organic compounds in aqueous samples. **Analytica Chimica Acta**, 356, 113-123.

Noll, K.E., Gounarıs, V. Hou, W.S. 1992. Adsorption technology for air and water pollution control, lewis publishers, Inc., USA.

NORIT, 1983. Activated carbon main grades of norit activated carbon and their applications. Amersfoort, The Netherlands.

Olariu, R-I., Vione, D., Grinberg, N., Arsene, C. 2010. Sample preparation for trace analysis by chromatographic methods. ***Journal of Liquid Chromatography*** & Related Technologies, 33, 1174–1207.

Özcan, A.S., Özcan, A. 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. ***Journal of Colloid*** and Interface Science, 276, 39–46.

Pattersen S., Murray H. 1970. Clays, Industrial Minerals and Rocks, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering 185-200.

Pawliszyn, J. 1995. New directions in sample preparation for analysis of organic compounds. ***Trends Anal. Chem***., 14, 113-122.

Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E. 1999. Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis. ***Analytical Chemistry***, 71, 2650–2656.

Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E. 2008. Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid-liquid extraction. ***J. Chromatogr***. A, 1184, 132–142.

Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E. 2008. Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid–liquid extraction. ***J. Chromatogr***., A, 1184, 132–142.

Pena, M.T., Casais, M.C., Mejuto, M.C., Cela, R. 2009. Development of an ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. ***J. Chromatogr. A***, 1216, 6356-6364.

Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bendicho, C. 2009. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. ***Spectrochim. Acta***, Part B, 64, 1–15.

Perinead, F., Molınıer, J., Gaset, A. 1983. ***Water Research***, 117, 559

Picó, Y., Fernández, M., Ruiz, M.J., Font, G. 2007. Current trends in solid-phase based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment. ***J. Biochem. Biophys. Methods***, 70, 117–131.

Prietoa, A., Basauria, O., Rodilb, R., Usobiagaa, A., Fernándeza, L.A., Etxebarriaa, N., Zuloaga, O. 2010. Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. ***J. Chromatogr***. A, 1217, 2642–2666.

Psillakis, E., Kalogerakis, N. 2001. Solid-phase microextraction versus single-drop microextraction for the analysis of nitroaromatic explosives in water samples. ***J. Chromatogr.*** A, 938, 113–120.

Psillakis, E., Kalogerakis, N. 2003. Developments in liquid-phase microextraction ***Trends Anal. Chem***., 22,10, 565–574.

Psillakis, E., Kalogerakis, N. 2003. Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water. ***J. Chromatogr***. A, 999, 145-153.

Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseinia, M.R.M., Aghaee, E., Ahmadi, F., Berijani, S. 2006. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. ***J. Chromatogr***. A, 1116, 1–9.

Rodriguez, R., Manes, J., Pico, Y. 2003. Off-line solid phase microextraction and capillary electrophoresis mass spectrometry to determine acidic pesticides in fruits. ***Analytical Chemistry***, 75, 452–459.

Sakallıoğlu, H. 2013. Manyetik nanopartiküller üzerine desteklenmiş schiff bazı türevi metal komplekslerinin sentezleri ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana. 87.

Sarafraz-Yazdi, A., Amiri, A. 2010. Liquid-phase microextraction. ***Trends Anal. Chem***, 29, 1, 1–14.

Sarıbuğa, S. 2014. Manyetik nanopartiküllerin analitik incelenmesi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 96.

Sarıkaya, Y. 1993. Fizikokimya, 1. baskı Gazi Büro Kitapevi, Ankara.

Seyfi, M. 2014. Çevresel ortamlardaki eser kromun zenginleştirme şartlarının belirlenmesi. Yüksek lisans tezi, Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir. 70.

Shen, G., Lee, H.K. 2002. Hollow fiber-protected liquid-phase microextraction of triazine herbicides. ***Analytical Chemistry***, 74, 648–654.

Simões, N.G., Cardoso, V.V., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Almeida, C.M.M. 2007. Experimental and statistical validation of SPME-GC–MS analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water. ***Chemosphere***, 68, 501-510.

Smıth, J. M. 1970. Chemical Engineering Kinetics, Znd Ed., Mc Gragy – Hill Camp., N. Y., London.

Song Q., Liu Y., Zhang L., Xu Z. 2021. Facile Indium recovery from waste liquid crystal displays: chloride-facilitated Indium electroreduction and stepwise Cu/MoO_2 and Indium electrodeposition. **Journal of Hazardous Materials** Available online 12 March 2021, 125599.

Şahinbaş, D. 2011. Katı faz ekstraksiyonu ile bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi. Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.84.

Tanrıverdi, N. 2012. Atom tuzaklı atomik absorbsiyon spektrometresi ile kurşun tayini. Yüksek lisans tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.91.

Tez, Z., Yurdakoç, K., Uzun, T. 1998 Fizikokimya Laboratuar Kılavuzu, Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Yayınları:12.

Theis, A.L., Waldack, A.J., Hansen, S.M., Jeannot, M.A. 2001. Headspace solvent microextraction. ***Analytical Chemistry***, 73, 5651–5654.

Topalak, Z. 2012. Katı faz ekstraksiyonu ile metal önderiştirilmesi. Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.91.

Türkiye ve Dünyada Altın (PDF). mta.gov.tr 19 Şubat 2018 tarihinde kaynağından (PDF) arşivlendi. Erişim tarihi: 1 Ocak 2019.

Vıeıra, H. S. F., Volesky, B. 2000. ***Internatl. Microbiol***., 3, 17 – 24.

Wan, H.B., Wong, M.K. 1996. Minimization of solvent consumption in pesticide residue analysis. ***Journal of Chromatography***, A, 754(1-2), 43.

Webber Moris Ahluwalıa, S.S., Goyal, D. 2006. ***Bioresource Technol***.

Wireless nanocrystals efficiently radiate visible light. 14 Kasım 2012 tarihinde kaynağından arşivlendi. Erişim tarihi: 12 Haziran 2014.

World Gold Council, 21 Kasım 2010 tarihinde kaynağından arşivlendi. Erişim tarihi: 4 Temmuz 2008.

www.desikimya.com Erisim tarihi: 15.04.2010.

Xia, L., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Li, L., Chen, R. 2005. 8-Hydroxyquinoline-chloroform single drop microextraction and electrothermal vaporization ICP-MS for the fractionation of aluminium in natural waters and drinks. ***J. Anal. At***. Spect., 20, 441–446.

Xia, L., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Liang, Y. 2004. Single-drop microextraction combined with low-temperature electrothermal vaporization ICPMS for the determination of trace Be, Co, Pd, and Cd in biological samples. ***Analytical Chemistry***, 76, 2910–2915.

Xiao, Q., Hu, B., He, M. 2008. Speciation of butyltin compounds in environmental and biological samples using headspace single drop microextraction coupled with gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. ***J.Chromatogr***. A, 1211, 135-141.

Xiao, Q., Hu, B., Yu, C., Xia, L., Jiang, Z. 2006. Optimization of a single-drop microextraction procedure for the determination of organophosphorus pesticides in water and fruit juice with gas chromatography-flame photometric detection. ***Talanta***, 69, 848- 855.

Xiao,Q., Yu,C., Xing, J., Hu, B. 2006. Comparison of headspace and direct single-drop microextraction and headspace solid-phase microextraction for the measurement of volatile sulfur compounds in beer and beverage by gas chromatography with flame photometric detection. ***J. Chromatogr***. A, 1125, 133-137

Xu, L., Basheer, C., Lee, H.K. 2007. Developments in single-drop microextraction. ***J. Chromatogr***., A, 1152, 184–192.

Yer 'altından' 185 bin ton çıkarıldı. timeturk.com. 1 Ocak 2019 tarihinde kaynağından arşivlendi. Erişim tarihi: 1 Ocak 2019.

Yıldız, Ö. 2011. Katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirildikten sonra bazı eser elementlerin tayini. Yüksek lisans tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.67.

Zhao, E., Zhao, W., Han, L., Jiang, S., Zhou, Z. 2007. Application of dispersive liquid–liquid microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in watermelon and cucumber. ***J. Chromatogr***. A, 1175, 137-140.

Zuin,V.G., Montero, L., Bauer, C., Popp, P. 2005. Stir bar sorptive extraction and highperformance liquid chromatography–fluorescence detection for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Mate teas. ***J. Chromatogr***. A, 1091, 2-10.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Birgül ÇELİK

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Bilgileri:

Derece:	**Eğitim Birimi:**	**Yıl**
Lisans	Dicle Üniversitesi Fen Fak. Kimya Bölümü	2009-2014
Lisans	Hakkari Üniv. Eğitim Fak. İ.Ö.Din Kül. ve Ahlak Bil. Öğr.	2014-2017
Yüksek Lis.	Dicle Üniversitesi Fen Fak. Kimya Bölümü	2014-2016
Doktora	Dicle Üniversitesi Fen Fak. Kimya Bölümü	2016-2021

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	BİRGÜL ÇELİK
ÖĞRENCİ NO	15803503
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2020-2021
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	KİMYA
PROGRAM	Doktora
TEZ KONUSU	Yüzey Modifikasyonlu Demir Oksit Manyetik Nanopartiküller Kullanılarak Çevre Örneklerinde Bulunan Eser Elementlerin Yüksek Doğruluk ve Duyarlılıkta Tayinleri
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	142
BENZERLİK ORANI	%15
RAPORLAMA TARİHİ	06/08/ 2021

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 142 sayfalık kısmına ilişkin, 06/08/2021 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 15 'tir.

Uygulanan filtrelemeler:

☒Kabul/Onay sayfaları hariç,
☒Kaynakça hariç
☒Alıntılar ~~hariç~~/dâhil
☐Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

(**Öğrencinin Adı Soyadı**)
Birgül ÇELİK

(İMZA/TARİH)
06/ 08 / 2021

Prof.Dr. Fırat AYDIN **Tez Danışmanı** (İMZA/TARİH)	Prof.Dr. Sait ERDOĞAN **Anabilim Dalı Başkanı** (İMZA/TARİH)