

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

***SALİNİVİBRİO SHARMENSİS* TUTTURULMUŞ AMBERLİT XAD-
4 KULLANARAK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE Cd(II) VE
Ni(II) İYONLARININ FAAS İLE TAYİNİ**

Serap EŞER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR
ŞUBAT 2012

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Serap EŞER tarafından yapılan “ *Salinivibrio sharmensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Cd(II) ile Ni(II) İyonlarının FAAS ile Tayini ” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Candan HAMAMCI

Üye : Prof. Dr. Kemal GÜVEN

Üye : Doç. Dr. Sait ERDOĞAN (Danışman)

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 08 /02/ 2012

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2012

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, deneysel konularda bana gerekli koşulları sağlayan Sayın Hocam Doç.Dr. Sait ERDOĞAN'a teşekkür ediyorum.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana yardımlarını esirgemeyen Analitik Kimya Araştırma Lab.da bulunan tüm çalışanlarına teşekkür ediyorum.

Bakteri temini ve hazırlanmasındaki yardımlarından dolayı Sayın Prof.Dr. Kemal Güven ve Yrd.Doç.Dr. Reyhan Gül Güven'e teşekkür ediyorum.

Ayrıca çalışmalarım esnasında bana gereken kolaylığı sağlayan D.Ü. Fen Fakültesi Dekanlığı'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VI
TABLO LİSTESİ.....	VII
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII
1.BÖLÜM	
GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
2.BÖLÜM	
ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	5
2.1.Ağır Metaller.....	5
2.1.1 Kadmiyumun Genel Özellikleri ve Toksik Etkisi.....	5
2.1.2. Nikelin Genel Özellikleri ve Toksik Etkisi.....	6
2.2. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	7
2.2.1.Ekstraksiyon ile Zenginleştirme.....	8
2.2.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme.....	10
2.2.3.Elektrolitik Zenginleştirme.....	11
2.2.4. İyon Değişirme.....	11
2.2.5. Uçurma ile Zenginleştirme.....	11
2.2.6. Adsorpsiyon ile Zenginleştirme.....	12
2.2.7. Kolon Kromatografisi ile Eser Element Zenginleştirme Teknikleri.....	12
2.2.7.1. Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	13
2.2.7.2. İmmobilize (Kimyasal bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	13
2.2.7.3. İmprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	13
2.2.7.4. İmpregnated (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	14
2.2.7.4.1. Biyosorbsiyon.....	14
2.2.7.4.2. Biyosorbentler.....	15
2.2.7.4.2.1 Biyosorbsiyon işlemlerinde kullanılan mikroorganizmal.....	15
2.2.7.4.2.1.1. Bakteri.....	16
2.2.7.4.3. Biyosorbsiyon ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	17
2.3. Amberlite XAD Reçinelerinin Özellikle.....	19

2.3.1. XAD-4 Reçinesi.....	20
3.BÖLÜM	
ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	22
3.1 Atomik Absorbsiyon Spektrometresi.....	22
3.1.1. Işık Kaynakları.....	22
3.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları.....	23
3.1.1.2.Çok Elementli Lambalar.....	23
3.1.1.3.Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	23
3.1.1.4.Buhar Boşalım Lambaları.....	24
3.1.2. Atomlaştırıcılar.....	24
3.1.2.1.Aevli Atomlaştırıcılar.....	24
3.1.2.2. Aevlsiz Atomlaştırıcılar.....	25
3.2. Monokromatör.....	26
3.3.Dedektör.....	26
3.4.Engellemeler.....	27
3.4.1.Kimyasal Engellemeler.....	27
3.4.2.Fiziksel Engellemeler.....	27
3.4.3.Spektral Engellemeler.....	27
3.4.4.Zemin Engellemeler.....	28
3.5.AAS'nin Analitik Performansı ile ilgili Terimler.....	29
3.5.1.Duyarlık.....	29
3.5.2.Doğruluk.....	29
3.5.3.Kesinlik.....	30
3.5.4.Gözlenebilme Sınırı(LOD).....	30
3.5.5.Tayin Sınırı(LOQ).....	30
3.6. Analitik Uygulamalar ve AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini.....	31
4.BÖLÜM	
DENEYSEL BÖLÜM.....	33
4.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	33
4.1.1.Aevli Atomik Absorbsiyon spektrometresi(FAAS).....	33
4.1.2. Perstatik pompa.....	33
4.1.3. pH metre.....	33
4.1.4. Analitik Terazı.....	33
4.1.5. Mikropipet.....	34
4.1.6. Saf su cihazı.....	34
4.1.7. Etüv.....	34
4.1.8. Magnetik Karıştırıcı.....	34

4.1.9. Buzdolabı.....	34
4.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı.....	34
4.2.1. Tampon Çözeltiler.....	34
4.2.2. Elüent Çözeltiler.....	34
4.2.3. Ara Stok Çözeltisi.....	35
4.3. Model Çözelti ve Kolonun Hazırlanması.....	35
4.3.1. Mikroorganizma.....	36
4.3.2. Mikroorganizmanın Hazırlanışı.....	36
4.3.3. <i>Salinivibrio sharmensis</i> tutturulmuş Amberlit XAD-4 Hazırlanması.....	36
4.4. Geri Kazanma için Yapılan Çalışmalar ve Sonuçları.....	37
4.4.1. pH Etkisi.....	37
4.4.2. Adsorban Miktarının Etkisi.....	38
4.4.3. Elüent Cinsi,Değişimi ve Hacminin Etkisi.....	38
4.4.3. 1. Örnek Akış Hızının Etkisi.....	39
4.4.3.2. Elüent Akış Hızının Etkisi.....	40
4.4.3.3. Örnek Hacminin Etkisi.....	40
4.4.4. Yabancı İyonların Etkisi.....	41
4.4.5. Önderiştirme Faktörü.....	42
4.4.6. Adsorbanın Toplam Tutma Kapasitesi.....	43
4.5. Yöntemin Örneklere Uygulanması.....	43
4.5.1.Dicle Nehir suyunda Kadmiyum ve Nikel Tayini.....	43
4.5.2 Tütün örneğinde Kadmiyum ve Nikel Tayini.....	44
4.5.3. Çay örneğinde Kadmiyum ve Nikel Tayini.....	44
4.5.4.Trafiğin yoğun olduğu bölgeden alınan Otomobil Egzos Partikül örneğinde Kadmiyum ve Nikel Tayini.....	44
4.6.1. Gerçek Örneklere Uygulanması.....	45
4.6.2. Standart Referans Madde Analizi.....	45
5.BÖLÜM	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	47
KAYNAKLAR.....	51

**SALİNİVİBRİO SHARMENSİS TUTTURULMUŞ AMBERLİT XAD-4 KULLANARAK
KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE Cd(II) VE Ni(II) İYONLARININ FAAS İLE
TAYİNİ**

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2011

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Sait ERDOĞAN

ÖZET

Bu çalışma ağır metal belirlenmesinde yeni bir biyosorbent olarak *Salinivibrio sharmensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 kullanımı amaçlanıyor. İşlem *Salinivibrio sharmensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 kullanılarak kolon dolgu maddesi hazırlanmış ve hazırlanan bu kolon dolgu maddesi ile matriks ortamında bulunan Cd(II) ve Ni (II) iyonlarının ayrılması ve önderiştirmesi gerçekleştirilmiş ve alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi ile tayin edilmiştir. Model çözelti ortamında geliştirilen yöntem için pH, kolondaki akış hızı, eluent türü, derişimi ve hacmi, biyosorpsiyon kapasitesi, örnek çözelti hacmi, yabancı iyonların kolonda tutunmaya ve eluasyon işlemine etkisi gibi parametreler incelenmiş ve optimum koşullar tespit edilmiştir.

Cd(II) ve Ni(II) için optimum tutma pH değerleri sırasıyla 5-5,5 ve 6-6,5 dir. Bu iyonlar 1 mol L⁻¹ HCl elüsyonu ile geri alımı yapıldı (geri kazanım % 96-100). Optimum şartlarda Cd(II) ve Ni(II) 'in geri kazanma değerleri ≥ 95 idi. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi Cd(II) ve Ni(II) için sırasıyla 1360 mg g⁻¹ ve 2175 mg g⁻¹ olarak bulundu. Gözlenebilme sınırları Cd(II) veNi(II) için 0.42 ve 0.54 µL⁻¹ olarak bulundu. Bazı elektrolitlerin tolerans limitleri de çalışıldı. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, üç sertifikalı referans maddede NRCC-SLRS 4 Riverine Water(µg L⁻¹, GBWO7604 Poplar Leaves (µg/g), DOLT-3(mg/kg) analitlerin tayini ve analit eklemeli su örneklerin analizi ile kontrol edildi. Sonuçlar sertifikalı değerler ile iyi bir uyum gösterdi.

Geliştirilen yöntem, Dicle nehir suyu, trafiğin yoğun olduğu yerlerden alınan toz partiküller ve tütün gibi gerçek numunelerde Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının tayini için uygulandı .

Anahtar Kelimeler: *Salinivibrio sharmensis*, Amberite XAD-4, Kadmiyum(II), Nikel(II), FAAS.

ABSTRACT

The present work proposes the use of *Salinivibrio Sharmensis* immobilized on Amberlite XAD-4 as new biosorbent in trace metal determination. The procedure is based on the biosorption of Cd and Ni ions on a column of Amberlite XAD-4 resin loaded with dried, dead bacterial components prior to their determination by flame AAS. For the method developed in model solution medium, the effect of analytical parameters such as pH, amount of adsorbent, eluent type and volume, flow rate of solution and matrix interference effect on the retention of the metal ions was investigated.

The optimum pH values of quantitative sorption for Cd(II) and Ni(II) were found to be 5-5.5 and 6-6.5, respectively. These metal ions can be desorbed with 1 M HCl (recovery 96-100). The sorption capacity of the resin was $0.0121 \text{ mol g}^{-1}$ and 0.037 mol g^{-1} for Cd(II) and Ni(II). The detection limits for cadmium(II) and nickel(II) are 0.42 and $0.54 \mu\text{L}^{-1}$, respectively. The tolerance limit of some electrolytes were also studied. This procedure was applied to Cd⁺² and Ni⁺² determination in aqueous solutions, including river water and solid systems. In order to evaluate the accuracy of the proposed procedure, the certified materials, NRCC-SLRS4 Riverine water, GBW07604 poplar leaves and DOLT-3 were analyzed.

Keywords: *Salinivibrio Sharmensis*, Amberite XAD-4, Cd(II), Ni(II), FAAS.

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1 Çeşitli Amberlite XAD Reçinelerinin Spesifik Özellikleri.....	20
Tablo 3.1 Amberlite XAD 4 Reçinesinin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	21
Tablo 4.1. Atomik çalışma koşulları.....	33
Tablo 4.2 Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının Geri kazanımına elüent cinsi ve derişiminin etkisi.....	39
Tablo 4.3 Girişim yapabilecek bazı iyonların Kadmiyum ve Nikelin geri kazanma verimine etkisi.....	42
Tablo 4.4 Önderiştirme Faktörleri.....	42
Tablo 4.5. Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının tutma kapasite değerleri.....	43
Tablo 4.6 Gerçek numunelerde analit iyonlarının konsantrasyonu.....	45
Tablo 4.7 Standart Referans Maddeler.....	45

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Katı Faz Ekstraksiyonunun Genel İşlem Basamakları.....	13
Şekil :2.2 Analitik amaçlar için biyosorbent olarak kullanılan mikroorganizmaların dağılımı.....	16
Şekil 2.3 Amberlite XAD-4 'in kimyasal yapısı.....	21
Şekil 3.1. AAS 'nin bloka şeması.....	22
Şekil 4.1 Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanılmasına pH'ın etkisi.....	37
Şekil 4.2 Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi.....	38
Şekil 4.3 Optimum pH'da Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının % Geri kazanımına örnek akış hızının etkisi.....	40
Şekil 4.4 Optimum pH'da Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımına Örnek hacminin etkisi.....	41

1.BÖLÜM

Giriş ve Çalışmanın Amacı

İnsanlık, var olduğundan beri doğa ile sürekli etkileşim içinde olmuştur. Bu etkileşim sürecinde insanlar doğayı tükenmez bir kaynak zinciri olarak algılamış, hiçbir önlem almadan yapılan ve işletilen endüstri işletmeleri tüm dünyaya yayılmıştır. Endüstriyel gelişmeye paralel olarak, yeni tarım alanlarının açılması, üretimdeki hızlı artış ve artan nüfus yoğunluğu doğayı olumsuz etkilemiş, bu sorunlar zamanla insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmıştır. İnsan aktiviteleri sonucu meydana gelen aşırı miktarda organik ve inorganik bileşikler her yıl çevreye bırakılmakta, kullanılan katalizörler, kimyasal gübreler, bitki ve hayvan ilaçları ve hormonlar ile çevre kirliliği, yaşam kaynaklarının daha fazla kirlenmesine neden olmuş ve sonuçta ekosistemin bozulması ciddi bir hal almıştır. Ağır metallerin nehir, göl ve sulu ortamlarda birikmesi hem akuatik yaşamı olumsuz yönde etkilemekte hem de besin zinciri içerisinde insan sağlığını etkiler. Bu nedenle, su örneklerinde bulunan ağır metallerin nicel analizi çok önemlidir. (Godiewska ve ark. 2005).

Metal iyonlarının canlı organizmalarda oldukça önemli görevleri vardır. Fakat metaller belli optimal seviyelerini aştıkları zaman hücrelere toksik etki yaparlar. Bu sebeple metallerin canlı organizmada istenilen seviyede bulunması istenir. Canlı bünyesine girdiği zaman ona zararlı olan metallere toksik metaller denir. Toksiklik metalden metale ,canlıdan canlıya değiştiği gibi konsantrasyona bağlı olarakta değişir. Toksik metaller canlı bünyesine havadan sudan ve özellikle alınan besinlerden girer (Erdogan ve ark. 2007). Toksik metaller zamanımızda en zararlı çevre kirleticiler arasında yer alır. Eser elementler veya metaller çevre kirlenmesi bakımından, bol bulunan elementlerden çok daha tehlikelidir. Canlılar eser denen bu elementlerle jeolojik devirler boyunca çok az veya hiç temasa gelmedikleri için, bunlarla uyum sağlama mekanizmalarını geliştirememişlerdir. Başka bir deyişle, canlılar bu metallere hep yabancı kalmışlardır. Halbuki, eser olmayan veya bol bulunan metallerle jeolojik devirler boyunca haşır neşir olmuşlar ve onlara uyum sağlamışlardır(Erdogan ve ark. 2010). Hatta bunlardan bazılarına (demir, çinko, mangan, magnezyum, sodyum,

potasyum gibi) bünyelerinde çok önemli rol verilmiştir.

Eser metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ((Singh ve ark. 2006, Sun ve ark. 2009, Tufekci ve ark. 2009). ile zenginleştirilmesi çalışmalarında, kolon dolgu maddesi olarak bir çok doğal ve yapay madde kullanılmaktadır. Bunlar arasında zeolitler, killer, Amberlite XAD reçineleri, silikajel, C-18, naftalin vb. sayılabilir (Curtius ve ark. 2005).

Adsorpsiyon ile zenginleştirme çalışmalarında analitin organik, anorganik ve Mikroorganizmaların kompleks yapıcı maddelerle oluşturduğu kompleksin adsorpsiyonu gerçekleŐtirilmektedir. Katı faz üzerinde tutunan kompleks uygun bir elüsyon ozeltisi ile elüe edilir. Elüsyon ozeltisinin metal içeriği atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif eslemeliplazmalı atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eslemeli plazmalı kütle spektroskopisi (ICP-MS), vb enstrümental yöntemlerle tayin edilmektedir (Türker ve ark. 2005, Batı ve ark. 2010).

Mikroorganizmaların biyosorbent olarak kullanılması son yıllarda geliştirilen ve mit verici sonuçların elde edildiği bir yöntemdir. Mikroorganizmaların metaller için biyosorbent materyal olarak kullanılması geri kazanımının yüksek olması, ekonomik avantajları, basitliği ve çevreye zararlı olmaması nedeniyle diğer n deriŐtirme metodlarına karşı yararlı bir alternatif olmuştur (Martinez ve ark. 2011, Baytak ve ark. 2005).

oznmŐ metallerin mikrobiyal biyokütlenin kimyasal aktivitesine bağlı olarak mikroorganizmalar tarafından adsorplanması ve/veya kompleks oluŐturmasına dayanan bu yeni yöntem biyosorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Her ne kadar birbirlerinin yerine kullanılsalar da; biyoakümülasyon, metallerin canlı mikrobiyal hücreler tarafından aktif olarak tutulması veya hücre içinde biriktirilmesi olayı; biyosorpsiyon ise, aktif olmayan ya da l hücrelerle pasif olarak genellikle hücre yüzeyinde gerçekleŐen metal tutumudur (Martinez 2011). XAD-4 ile yapılan ön çalışmalar sonucunda Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının tek başına XAD-4 reçinesinde yeteri kadar tutunmadığı bulunmuştur. *Salinivibrio Sharmensis*(Lama 2011). bakterisi tutturulmuş reçinesi adsorban olarak kullanıldığında kolonda metal iyonları yeteri miktarlarda tutunduğu tespit edilmiştir.

Bu alıŐmada, Amberlite XAD-4 reçinesine, *Salinivibrio sharmensis* bakterisi karıŐtırarak doyurma(İmpregnated) işlemi yapıldı. Elde edilen biyosorbent kolon dolgu

maddesi olarak kullanılarak, sulu çözeltilerde eser düzeyde bulunan Cd ve Ni 'in optimum şartlarda seçimli olarak ayrılıp geri alınmıştır. Kolonda tutulan metaller 1 M HCl çözeltisi ile elüe edilerek alevli absorpsiyon spektroskopisi(FAAS) ile tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntemin optimizasyonu için pH etkisi, reçine miktarı, elüent cinsi ve derişimi, örnek ve elüent hacmi, örnek ve elüent akış hızının ve ortam bileşenlerinin geri kazanmaya etkisi incelendi. Geliştirilen yöntem optimum şartlarda nehir suyu ve toz örneklerine ve yöntemin doğruluğunu test etmek için sertifikalı referans maddeye uygulandı.

2.BÖLÜM

ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

2.1.Ağır Metaller

Son zamanlarda insan faaliyetlerinin büyük ölçüde artması, canlıyı, yapısının yabancı olduğu toksik metallerle karşı karşıya getirmiş ve bunların toksik etkileri canlı yapısında kendisini göstermeye başlamıştır.

Eser element terimi genellikle katılarda % 0.01'in altındaki derişimlerde, çözeltilerde ppm(mg/L) ve ppb(μ /L) düzeyinde bulunan elementler için kullanılır. Katılarda μ /g, ppm; ng/g,ppb olarak verilir(Lemos ve ark. 2008).

2.1.1 Kadmiyumun (Cd) Genel Özellikleri ve Toksik Etkisi

Gümüş beyazlığında, elektrik, seramik, pil ve akü sanayisinde kullanılan yumuşakça, kanserojen, toksik bir ağır metal elementidir. Kadmiyum doğada, kadmiyum klorür ($CdCl_2$), kadmiyum bromür($CdBr_2$), kadmiyum iyodür(CdI_2), kadmiyum nitrat ($Cd(NO_3)_2$), kadmiyum sülfat ($Cd(SO_4)_2$), kadmiyum oksit(CdO), kadmiyum sülfid $Cd(SO_3)_2$, kadmiyum karbonat $Cd(CO_3)_2$, kadmiyum florür CdF_2 bileşikleri halinde bulunabilir(Erdogan ve ark. 2010).

Tüm kadmiyum bileşikleri tehlikeli ve zararlıdır. Örneğin eritildiğinde buharlaşan kadmiyum, atmosfere karışır ve bunu yüksek konsantrasyonlardaki hali, insan ölümlerine neden olan, böbrek ve kemik iliği ile ilgili hastalıklara ve amfizeme yol açar. Örneğin kadmiyumdan etkilenen bir kişide aşağıda belirtilen semptomlar görülür:

- 1- Ağızda metalik bir tat hissi ve baş ağrısı,
- 2- Zayıflık, bacak ağrıları, Aşırı plumöner ödeme bağlı olarak nefessiz kalarak ölüm,
- 3- Solunum yoluyla Cd alınmasını takiben daha ileri bir zamanda ortaya çıkan böbrek ve karaciğer problemleri,
- 4- Kadmiyumun toz, duman, tuz,.....v.s. yollarla alınması, yani bir anlamda kronik kadmiyum zehirlenmeleri sonucunda, geri dönüşümü olmayan böbrek kanalı hastalıkları meydana gelir.
- 5- Sakat doğumlar, sperm sayısında azalma, böbrek

hasarları, çocuk ve genç yaşta ölümler, yüksek kan şekeri, anemi ve iskelet yapısında bozukluklara neden olur.

- 6- Enerjisi bitmiş pillerin, çöpe atılmaları durumunda hava, su ve toprak kaynaklarını kirleterek insanların sağlığı üzerinde olumsuz etkiler. Kadmiyumlu sızıntı suyunun, içme suyu ve toprağı kirleterek gıda zinciri ve su yoluyla insan vücuduna girdiğı böylece kadmiyumun, akciğer hastalıklarına, prostat kanserine, kansızlığa, doku ve böbrek üstü bezlerin tahribine neden olur.

Yapılan araştırmalarda Kadmiyumun, vücuttaki yarılanma ömrünün 10 ile 25 yıl arasında değiştiğı, içme suyu veya gıda zinciriyle alınan kadmiyumun yüzde 2 'sinin vücutta birikirken, solunum yoluyla gelen kadmiyumun ise yüzde 10-50'sinin vücutta tutulduğı tespit edilmiştir(Lemos ve ark. 2006, Meng ve ark.2006, Santelli ve ark. 2000).

2.1.2. Nikelin (Ni) Genel Özellikleri ve Toksik Etkisi

Nikel gümüş-beyaz bir metaldir. Oldukça sert olup, periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer alır. Nikelin havaya karşı gösterdiği oksitlenme direnci sayesinde; bozuk para üretiminde, kimyasal araç ve gereçlerin üretiminde, pil üretiminde, cama yeşil renk vermek amacıyla ve birçok alaşımın üretiminde kullanılır. Nikel, bir alaşım metalidir. Bu nedenle alaşım kullanım alanı geniştir. Alaşımlar bakır, krom, alüminyum, kurşun, kobalt, gümüş ve altın ile yapılan alaşımlardır.

Yapılan bilimsel araştırmalarda nikel proses işletmelerinde, nikel bileşimlerinin tozuna maruz kalanlarda ciddi rahatsızlıklar tespit edilmiştir. Nikel, atmosfere nikel madeninin çıkarılması,zenginleştirilmesi veya kullanılması sırasında bu işleri yapan endüstriler tarafından salınmaktadır. Bu endüstriler tarafından nikel bazen toz şeklinde havaya ve toprağa, bazen de atık su, yerüstü ve yer altı sularına karışmaktadır. Çevreye giren nikelin çoğu toprağa bağlanır. Asitli şartlarda,nikel kolaylıkla yer altı sularına karışır (Costa ve ark. 1999, Türker ve ark. 2006).

İnsanların nikel maruz kaldığında kronik bronşit, akciğer yetersizliği, akciğer kanseri, burun ve sinüs kanserleri gibi ciddi zararları olduğu tespit edilmiştir. Laboratuvar hayvanlarına ağız yolu ile nikel verilerek birçok deney yapılmıştır. Bu deneylerden nikelin testislere zarar verebileceği,sperm sayısının azaldığı ve anormalliklerinin çoğaldığı öne sürülebilir (Xiao ve ark. 2009, Curtius ve ark. 2005,

Lima ve ark. 2006, Naidu ve ark. 2004, Macit ve ark. 2011).

2.2. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Metallerin eser düzeydeki derişimlerinin doğrudan tayinleri çok zordur ve hatta çok pahalı analitik cihazlar olan ICP-AES veya ETAAS ile bile çoğu zaman mümkün olmamaktadır. Bu elementlerin konsantrasyonlarının doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması, numunenin fiziksel halinin analiz yöntemine uygun olmayışı ve ortamda bulunan diğer bileşenlerin bozucu etkileri doğru ve kesin tayinleri yapılamamaktadır. Bu sebeple, belirtilen zorlukların giderilmesi ve mevcut analiz yöntemlerinin kullanım alanlarının genişletilmesi için analiz öncesi işlemler ve alet tekniklerinin geliştirilmesi konusunda pek çok çalışma yapılmaktadır.

Analiz öncesi ön işlemler, numunenin çözülmesi bileşenlerin ayrılması, eser elementlerin deriştirilmesi ve uygun ortamda alınmasıdır. Ön işlemler sırasında eser elementlerin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması ‘zenginleştirme yöntemleri’ olarak adlandırılır. Eser düzeydeki elementlerin zenginleştirilmesi ekstraksiyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon, elektrolitik biriktirme, birlikte çöktürme ve uçurma ile zenginleştirme yöntemleri kullanılır. ekstraksiyon yöntemi kullanılarak eser düzeydeki Cd ve Ni zenginleştirilmesi konusunda pek çok çalışma yapılmıştır (Turkekul ve ark. 2006, Soylak ve ark. 2008).

Eser element analizlerinde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleri ile tayin yönteminde sağlanan gelişmeler şöyledir;

- 1- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- 2- Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar.
- 3- Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
- 4- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen matriks içine alındığından, standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır.
- 5- Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
- 6- Seçimlilik artar.

Kompleks bir numunede bulunan elementin doğrudan tayini çoğunlukla zordur

çünkü bir analitik metodun duyarlılığı veya seçiciliği yetersizdir. Çalışılan metalin derişimi ile karşılaştırıldığında matriks iyonlarının aşırısı ölçüm sırasında karışıklığa yol açar. Buda yanlış sonuçları ve kötü tespit edilme sınırını doğurur. Bu nedenle çoğu durumda analitik matrikseten ayırarak seçiciliği artırmak ve analiti ön deriştirerek tespit edilme sınırını geliştirmek mümkündür (Tuzen ve ark. 2006, Erdogan 2007).

2.2.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Bir maddenin farklı fazlardaki çözünürlük farklarına dayanılarak yapılan ayırma işlemine ekstraksiyon denir. Maddelerin iki sıvı içindeki dağılım oranlarının farklı oluşundan yararlanılarak bir karışımın çözeltisinden istenilen madde ayrılabilir.

Homojen bir katı veya sıvı karışımda bulunan bileşenlerden birinin bu karışımdan uygun bir çözücü aracılığı ile çıkarılması esasına dayanır. Genellikle fazlardan biri sulu diğeri organik fazdır. En önemli avantajı istenmeyen matrisin (örneğin deniz suyundaki başlıca tuzlar) genel olarak ekstrakte edilmemesi ve dolayısı ile tayin elementinden ayrılarak girişim (interferans) yapmasının önlenmesidir. Ekstraksiyon yöntemi basit, ucuz, zaman ve malzeme harcanması azdır. Ayrıca genelde organik çözücü alev verildiğinde duyarlılığı artırır ve zemin girişimini giderir. Analitik hassasiyet sulu çözeltiye göre 2-3 kat artar. Ekstraksiyon hızlıdır, yüksek önderiştirme faktörü ve bir çok element aynı anda ekstrakte edilebilir (Elçi ve ark. 2001).

Ekstraksiyon yöntemleri, başka ayırma yöntemleri ile ayrılamayan maddelerin ayrılmasına başarıyla uygulanır. Ekstraksiyon işleminde amaç sulu fazda az çözünen, organik fazda çok çözünen kararlı bir kompleks oluşturmaktır. Ekstraksiyon işleminde kullanılan organik çözücülerin en önemli özellikleri su ile reaksiyon verme yeteneklerinin düşük ve karşılıklı çözünürlüklerinin az olması ve alev tekniği kullanılıyorsa yanma için uygun olmalıdır.

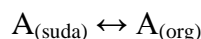
Bu yöntemin dezavantajları birçok kimyasal maddeden ve bazı mekanik aktarmalar, kap değiştirmeler sırasında tekrarlanamayan kirlenme ve kayıplar meydana gelmesi, işlemde kullanılan organik çözücülerin toksik özellikte olması, çözücülerin kolayca buharlaşmasından dolayı ekstrakte edilen metal konsantrasyonunun zamanla değişmesidir. Bu sebeple işlem çabuk ve dikkat gerekmektedir. Grafit fırın tekniğinde organik sıvının kolay ve tekrarlanabilir şekilde enjeksiyonu zordur.

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında dağılımını ifade etmek

için iki terim kullanılır: Dağılma katsayısı ve dağılma oranı. Bu iki terimin arasındaki farkın net bir şekilde bilinmesi gerekir(Fundamentals of Analytical Chemistry Douglas A.S).

2.2.1.1. Dağılma Katsayısı

Dağılma katsayısı, çözünen bir türün birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını ifade eden bir denge sabitidir. Örneğin organik bir çözünenin (A) sulu bir çözeltisi, organik bir çözücü ile çalkalandığında aşağıdaki eşitlikte gösterilen bir denge kurulur:

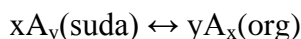


Burada (suda) ve (org) sulu ve organik fazı gösterir. İdeal olarak iki fazdaki A türünün oranı sabit olup A'nın toplam miktarından bağımsızdır. Yani herhangi bir sıcaklıkta şu ifade yazılabilir

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{suda}}$$

Burada, denge sabiti K_d dağılma katsayısı adını alır. Köşeli parantez içindeki terimler, gerçek iki çözeltideki A türünün aktivitesidir, çoğu kez ciddi bir hataya sebep olmadığı için molar konsantrasyonlar da kullanılabilir. K_d , çoğunlukla A'nın iki çözeltideki çözünürlüklerinin oranına yaklaşık olarak eşittir.

Çözünen tür iki çözücüde farklı şekle bulunuyorsa, denge şu şekilde olur:



ve dağılma katsayısı şöyledir:

$$K_d = \frac{[A_x]_{org}^y}{[A_y]_{suda}^x}$$

2.1.1.2. Dağılma Oranı

Bir analitin dağılma oranı D, analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik konsantrasyonunun oranı olarak tanımlanır. Eşitlik (2.5)'de belirtildiği gibi basit

bir sistem için,dağılma oranı dağılma katsayısıyla aynıdır. Ancak, daha karmaşık sistemler için bu iki kavram birbirinden oldukça farklı olabilir. Bu yüzden bu iki terim arasındaki fark oldukça iyi bilinmelidir. Burada C_{org} ve C_{suda} HA'nın iki fazdaki molar konsantrasyonlarıdır.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{suda}}$$

Dağılma Katsayısı, türün molar konsantrasyonlarının bir oranıdır. Dağılma oranı ise, analitik molar konsantrasyonların bir oranıdır.

Ekstraksiyon işleminde seçimlilik, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanarak sağlanır.

2.2.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Elementlerin ayrılmasında çöktürme metodlarının kullanımı sulu çözeltilerdeki bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Çöktürme metodları çoğunlukla eser elementlerintek başına ayrılmasında kolektör denile taşıyıcılar kullanılır. Birlikte çöktürmenin mekanizması deneysel şartlara ve eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Buna göre birlikte çökme, hapsolme, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon şeklinde üç tür mekanizma gösterir.

Karışık kristal oluşumunda çöktürme işlemi ne kadar yavaş yapılırsa, birlikte çökme o kadar fazla olur eğer kristal oluşumu hızlı yapılırsa kristal hızla büyürken çökelek yüzeyinde bulunan yabancı iyonlar ve çözücü molekülleri mekanik olarak hapsolür. Yavaş çökmede hapsolme ihtimali çok daha azdır.

Adsorpsiyonun çok veya az olması oluşan çökeleğin yüzeyinin durumuna bağlıdır. Bu çökelek oluştuğunda yüzey anizotropik yük dağılımına sahiptir. Bu yüzden herhangi bir kristal, çözeltideki it yüklü iyonlarla etkileşir ve bu iyonlarla birlikte çökme sağlanır.

Numune çözeltilisine, oluşan çökeleğin santrifüjlenip veya süzülerek kolayca ayrılabilceği miktarda çökelek oluşmasını sağlamak için yeterli miktarda taşıyıcı ilave edilmelidir. Aynı zamanda taşıyıcı miktarının girişim yapan iyonların adsorpsiyonunu

önlemek için mümkün olduğu kadar az olması gerekmektedir. Genelde 50-200 mL'lik numune çözeltisi için 2-5 mg taşıyıcı kullanılır. Ana bileşenden eser bileşenden ayırmak için çöktürme işleminin kullanılması yaygın değildir. Çünkü ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu da madde kaybına neden olur.

2.2.3. Elektrolitik Zenginleştirme

Eser miktardaki ağır metallerin çeşitli çözeltilerden ayrılmasında elektroliz yöntemi kullanılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri (Anodik sıyırma voltametri gibi) de yaygın olarak kullanılır. Bu elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır.

2.2.4. İyon Değiştirme

İyon değiştirme tekniğinde eser elementlerin büyük hacimli çözeltileri küçük bir kolondan geçirilerek seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutunan bu eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile alınır. Bu son hacim buharlaştırma ile daha da azaltılabilir. İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenarasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır.

İyon değiştiriciler genel olarak toz halinde, gözenekli, çözünür olmayan polimerik bileşiklerdir. Sağlam bağlı organik fonksiyonel grup içerirler. Bu fonksiyonel gruplara bağlı iyonlar çözeltideki iyonlarla yer değiştirirler.

2.2.5. Uçurma ile Zenginleştirme

Tayin edilecek element uçucu olmadığı takdirde buharlaştırılması mümkündür. Genel olarak tayin edilmek istenen elementler veya matriksler seçimli olarak buharlaştırılır. Buharlaştırma ile ayırmada matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Eser element analizinde örnek buharlaştırılır, matriks elementlerde hava kabarcıkları yardımıyla, ısıtma ve kimyasal reaksiyonlarla çözeltide kalır. Buharlaşan bileşikler de analiz için uygun bir çözeltide absorplanır.

Bu yöntemin bazı dezavantajları kullanımını sınırlar. Bunlar; bazı elementlerin

bileşikleri halinde zenginleştirme sırasında buharlaşıp kaybolması, işlemin yavaş olması, tayin yapılan kabın dibinde geniş yüzeyli tortular oluşmasıdır.

2.2.6. Adsorpsiyon ile Zenginleştirme

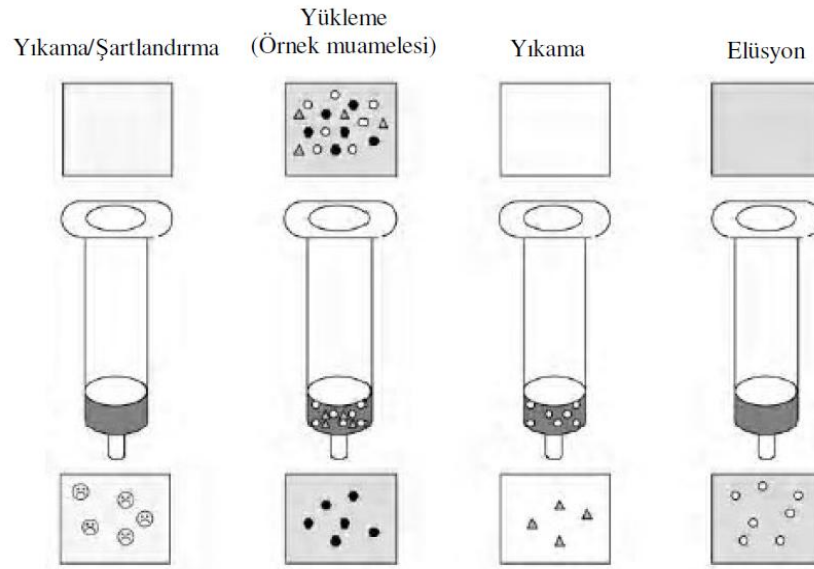
Bir katının yada sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz sıvı yada herhangi bir çözültiden çözüne ait moleküle veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artışı durumuna pozitif adsorpsiyon, azalışı durumuna da negatif adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Katılar, metaller ve plastikler az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler.adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar, kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömürler, silikajeller ve özel polimerlerdir (**Santos 2005**). Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişir.

2.2.7. Kolon Kromatografisi ile Eser Element Zenginleştirme Teknikleri

Kromatografi, bilimin tüm dallarında uygulaması bulunan güçlü bir ayırma yöntemidir. Kromatografik yöntemler iki şekilde sınıflandırılabilir. Birincisinde, hareketli ve durgun fazların fiziksel olarak nasıl temas ettirildikleri esas alınır. Kolon kromatografide, durgun faz ince bir kolonda tutulur ve hareketli faz basınç altında bu durgun faz arasından geçmeye zorlanır.

Kolon kromatografisi ile eser elementlerin zenginleştirilmesi uzun süredir kullanılan yöntemlerdendir. Yöntemin temeli kısaca su şekildedir; bir kolona yerleştirilmiş ve pH gibi ortam şartları ayarlanmış katı faz üzerinden belli akış hızında geçirilen örnekte bulunan analit ve matriks bileşenleri, analitin kolonda tutunup matriks iyonu ya da moleküllerinin tutunmaması ile birbirinden ayrılmış olur. Kolonda kalabilecek matriks bileşenleri, kolonun yıkanmasıyla uzaklaştırılır. Analit ise belli hacimde elüent çözültisi (genellikle seyreltik asitlerin sulu veya organik çözücülü çözültileri) kullanılarak bir kaba elüe edilir. Elüat (elüe edilmiş analit çözültisi) hacmi örnek hacminden az ise bu durumda zenginleştirme de yapılmış olur. Bu işlemler kısaca şekil 2.1 'de gösterildiği gibi yapılır (Tufekci ve ark. 2009)



Şekil 2.1 Katı Faz Ekstraksiyonunun Genel İşlem Basamakları

Uygulama teknikleri açısından katı faz ekstraksiyonu dört ana grupta toplanabilir.

2.2.7.1. Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Bu yöntemde reçine herhangi bir modifikasyona tabi tutulmadan reçine üzerindeki fonksiyonel gruplar ya da adsorban özelliği kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Kullanılan katı adsorban doğal olabileceği gibi yapay da olabilir.

2.2.7.2. İmmobilize (Kimyasal bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

İmmobilizasyon prosesi, katı adsorbanın yüzeyine şelat yapıcı grupların kimyasal işlemle bağlanması temeline dayanır. Şelat yapıcı reaktif ile reaksiyona hazır hale getirilmiş katı adsorban reaksiyona sokulur. Böylece adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında kimyasal bir bağ oluşarak yeni bir şelatlayıcı yüzey elde edilmiş olur. Elde edilen adsorban kullanım ömrü açısından oldukça avantajlıdır.

2.2.7.3. İmprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Bu yöntemde ise polimerizasyona uğrayacak monomerler herhangi bir ağır metalle şelat kompleksi oluşturduktan sonra polimerleşerek katı adsorbani oluşturur. Bu adsorban uygun bir elüentle işleme sokularak üzerindeki ağır metal elüe edilir. Böylece

adsorban üzerinde o ağır metale ait boşluklar oluşturularak katı fazın belirli bir ağır metal için spesifik olması sağlanır. Diğer reçinelere göre matrix etkisi daha az görülür

2.2.7.4. İmpregnated (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Yöntem, katı adsorbanın şelat yapıcı bir reaktif çözeltisinin içinde bir süre çalkalanması veya çözeltinin kolona doldurulmuş adsorban üzerinden geçirilmesi sonucu adsorban yüzeyinin selatlayıcı hale getirilmesiyle uygulama alanı bulur. Adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında adsorpsiyona dayalı fiziksel bir kuvvet mevcuttur. Yöntem pratik olmakla birlikte kullanım ömrü sınırlıdır.

2.2.7.4.1. Biyosorbsiyon

Biyosorbsiyon genellikle ağır metallerin sulu çözeltiden bir biyokütleyle pasif bağlanmaları yoluyla uzaklaştırılmasını anlatan bir terimdir. Biyosorbsiyon katı faz ekstraksiyon metodları için ilgi çekici bir araç olmuştur. Bakteri, maya, alg ve mantar biyosorbsiyon işlemlerinde adsorbent olarak immobilize edilen ve kullanılan mikroorganizmalardır. Biyosorbsiyon için mikroorganizmaların yüzeyindeki değişik fonksiyonel gruplar (karboksil, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi) sorumludur. Bu amaçla katı faz ekstraksiyon'lar sistemlerinde kullanmak üzere çeşitli biyomoleküller katı destekler üzerine immobilize edilmiştir. Bunlar arasında en çok kullanılanları aminoasit ve peptitlerdir. Bu biyomoleküller -N, -S ve O içeren gruplara sahip olduğundan değişik element türlerini seçici bir şekilde tutar. Katı destekler üzerine immobilizasyon yaklaşımında kolon doldurma olanağı sunar ve bu koşullar altında belirli bir analit varlığında amino asitler spesifik bir bağlanma yeteneği kazanırlar. Katı desteklerin spesifik yüzey alanlarının yüksek olması immobilize moleküllerin sayısını artırdığından metal tutma oranını artırır ve tekrar kullanılabilmesini sağlar (Martinez ve ark. 2011, Akman ve ark. 2011).

Son yıllarda mikroorganizmalar, ağır metallerin ayrılmasında, zenginleştirme ve türleme çalışmalarında ve bunların toksikliğinin tespitinde kullanılmaktadır. Biyosorbsiyonda canlı ve ölü mikroorganizmalar kullanılabilir. Biyosorbsiyonun mekanizması mikroorganizmaya ve metalin türüne bağlıdır. En önemli mekanizma ise hücre duvarındaki kimyasal fonksiyonel gruplar ile metallerin tutulmasıdır. Diğer

biyolojik mekanizma ise metilasyon, demetilasyon ve indirgemedir. Bu amaçla katı faz ekstraksiyon sistemlerinde kullanılmak üzere çeşitli biyomoleküller katı destekler üzerine immobilize edilmiştir. Bunlar arasında en çok kullanılanları aminoasit ve peptitlerdir.

Biyosorbsiyonun mekanizması oldukça karmaşık ve henüz tam olarak anlaşılammıştır. Organizmanın canlı veya ölü olmasına, organizma türüne ve metal türüne bağlıdır. Mikroorganizmaların metalleri tutma mekanizması şekil 2.1 'te verilmiştir.

2.2.7.4.2. Biyosorbentler

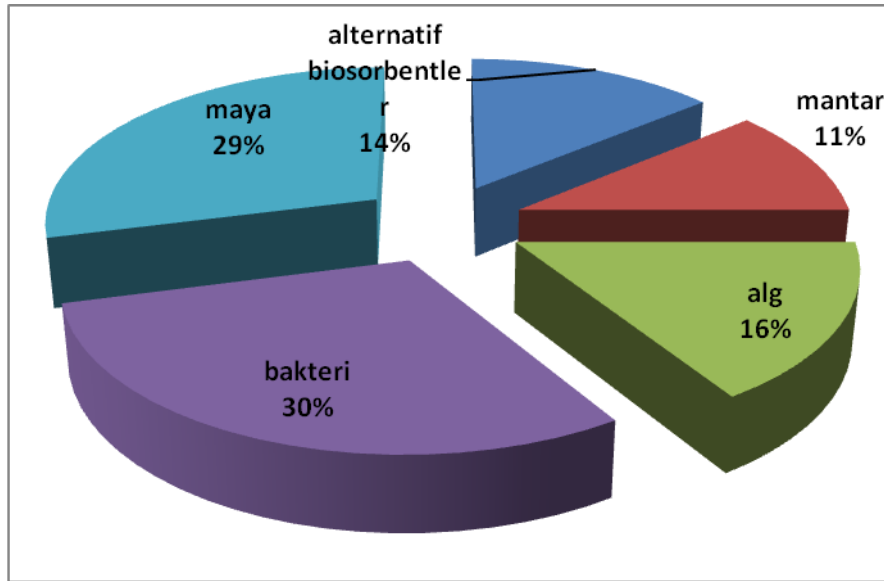
Biyosorbentler geleneksel metodlara alternatif olarak kullanılmaktadır. Biyosorbent terimi canlı bitki ve mikroorganizma gibi canlıları kapsadığı gibi ölü biyokütleleri de (lif,bataklık kömürü, mikroorganizma vs.) içine alır.

Mikrobiyal hücreler (canlı ya da ölü) ve onun ürünleri, metalin hem çözünen hem de katı hali için etkin bir biyoakümülatördür. Yüksek metal bağlayan yeni biyokütle çeşitlerinin keşfedilmesi, metal biyosorpsiyonunda düşük maliyet ve yüksek verimliliğe sahip biyosorbent ürünlerinin potansiyel olarak tanıtılmasına olanak sağlamıştır.

Metal biyosorbsiyounda kullanılan organizmaların yüzey alanı büyük ve negatif yüklü olmalıdır.Biyolojik moleküllerle yapılan ileri metal biyosorpsiyon çalışmalarında tutuklanmış hücre tekniklerinin (alg, maya, bakteri ve mantar immobilizasyonu) metal bağlama ve metal uzaklaştırılmasında serbest moleküllere kıyasla daha etkin oldukları gözlenmiştir.Bu mikroorganizmalar ucuz polimerik desteklere tutuklanarak metal biyosorbsiyonunda kullanılabilirlerdir.

2.2.7.4.2.1 Biyosorbsiyon işlemlerinde kullanılan mikroorganizmalar

Biyosorbsiyon işlemlerinde değişik mikroorganizmalar kullanılmıştır. Şekil..... çalışılan periyotta en çok kullanılan adsorbentlerin şeklini göstermektedir. Maya özellikle *Saccharomyces cerevisiae*, bu grubun temsilli mikroorganizmasıdır. Mayaları, bakteriler ve alg'ler takip etmektedir. Deniz yosunu ve mantar gibi mikroorganizmalarda çalışılmıştır ama yaygın değildir(Shi ve ark. 2006, Martinez ve ark. 2011)



Şekil :2.2 Analitik amaçlar için biyosorbent olarak kullanılan mikroorganizmaların dağılımı.

2.2.7.4.2.1.1. Bakteri

Bakterilerin karmaşık bir membranları vardır. Bu membran en iyi ekstraksiyon koşullarını taklit ederek seçici bir ekstraktant olarak davranır. Ev sahibi(host) hücrenin hücre duvarı yapısal olarak değişik proteinlere sahiptir ve gram negatif bakterilerden gram pozitif bakterilere doğru gidildikçe önemli değişiklikler gösterir.

Biyosorpsiyonda canlı ve ölü bakteriler kullanılabilir. Biyosorpsiyonun mekanizması mikroorganizmaya ve metalin türüne bağlıdır. En önemli mekanizma ise hücre duvarında bulunan kimyasal fonksiyonel gruplar(karboksil, hidroksil, amino, sülfat ve fosfat gibi) ile metallerin tutulmasıdır. Canlı ve cansız bakteri hücrelerinin türlendirme amacıyla katı faz ekstraksiyonun birçok çalışmada kullanılmıştır. Canlı bakteri kullanılmasının bazı avantajları vardır.

- 1- Ekstraktant miktarı minimuma iner
- 2- Analit türleri ile hücre duvarı proteinleri arasındaki spesifik etkileşimler yoluyla seçicilik kontrol edilir.
- 3- Atık oluşmaz
- 4- Genellikle ucuz bir işlemdir.

Ancak canlı bakteriler her işlemden sadece bir kez kullanılabilirler. Bakteri hücrelerini

kullanılırken çok özen gösterilmelidir. Ayırma işleminin tüm basamaklarında sterilizasyon gereklidir. Alternatif olarak ölü bakteri hücreleri kullanılarak yapılan ayırma işlemlerinde immobilize hücrelerin kolon dolgu maddesi olarak kullanıldığı sürekli akış sistemleri kullanılabilir. Bu işlemde değerlendirmesi gereken değişkenler hücre kültürü ile yapılan optimizasyon çalışmalarında oldukça farklıdır (sıcaklık, biyokütle miktarı, kültür zamanı vb.). Immobilize bakteri hücrelerini kullanırken temas süresi (çözeltilerin akış hızı) ve çözeltinin pH'na özellikle önem gösterilmelidir. Katı destekler üzerine immobilize (tutunan) edilen bakteri hücrelerini kullanmamızın açık bir avantajı bu hücrelerin tekrar kullanılabilmesidir. Diğer avantaj geniş yüzey alan oluşturmaktır. Bir çok çalışmada katı destekler üzerine immobilize edilmiş bakteri hücreleri kullanılmıştır. Kullanılan sistemlerin çoğu metal ayırması ve bazı organometalik bileşikler ayırmak amacıyla kullanılmıştır. Analiz edilen numuneler çoğunlukla çevre numunesidir. Ancak gıda ve biyolojik numunelerde değişik amaçlarla kullanılmıştır (Gök ve ark. 2008 , Martinez ve ark. 2011, Lale ve ark 2000, Soylak ve ark. 2006).

2.2.7.4.3. Biyosorbsiyon ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Türker ve arkadaşları (2006) Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd sepiyolit içeren bir sütun üzerinde E-coli immobilize edip alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin için yöntem geliştirmişlerdir. Optimum pH değerleri, adsorban, elüsyon, akış hızı ve miktarı çalışılan elementler için elde edilmiştir. Immobilize E-coli adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 0.148, 0.064, 0.098 ve 0.088 mmol/g olarak tespit edilmiştir. Bu metod eser elementlerin tespiti için önerilen bir yöntemdir.

Türker ve arkadaşları (2005) amberlit XAD-4 reçinesini önderiştirme için destek maddesi olarak kullanmışlardır. pH, adsorban, eluent tipi, eluent hacmi, metal iyonlarının tutunması, matrix girişim etkisi gibi parametreleri çalışmışlardır. Mn ve Co için adsorban yikleme kapasitesi sırasıyla 22 ve 29 mmol/g olarak tespit edilmiştir. Saptama sınırı Fe, Co, Mn ve Cr için sırasıyla 3.6, 3.0, 2.8, ve 3.6 olarak tespit edilmiştir. Tüm örnekler için % 10 bağıl hata tespit edilmiştir.

Dtlyw ve arkadaşları tarafından Pang Da Hai isimli çin bitkisi yardımıya Pb ve Cd için desorpsiyon ve emilim özellikleri çalışılmıştır. 0.1 mol/L HNO₃ ile yıkanmıştır. Adsorpsiyon metal konsantrasyonu, substrat konsantrasyonu ve müdahale iyonlarının varlığına bağlıdır. Adsorpsiyon kapasiteleri Pb ve Cd için sırasıyla 27.1 ve 17.5 mg/g olarak bulunmuştur. AAS spektroskopisi ile Pb ve Cd için tayin işlemi yapılmıştır.

Xbzhu ve arkadaşları atık sullardaki ağır metallerin tespiti için biyosorpsiyon yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntem için *Cladophora Fascicularis* bakterisi kullanılmış olup adsorpsiyon özellikleri zaman fonksiyonu, Pb konsantrasyonu, sıcaklık ve varolan iyonlar gözönünde bulundurulmuştur. Ph 5 ve 298 K olduğu durumda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 198.5 olarak gerçekleşmiştir. Çalışmalar sonucu IR ile tayin edilmiştir.

Han ve arkadaşları atık sullardaki bakır ve kurşun tayini için biyosorpsiyon yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntemde bira mayası kullanılmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm modeli uygulandı. Langmuir parametrelerine göre bira mayası üzerine bakır ve kurşun iyonlarının maksimum sorpsiyon kapasiteler 293 K da sırasıyla 0.0228 ve 0.0277 mmol/g olarak tespit edilmiştir. izoterm Çalışmalarda kurşunun bağlama kapasitesinin bakırdan fazla olduğu tespit edilmiştir.

Soylak ve arkadaşları biyosorpsiyona dayalı katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile kurşun, çinko, demir, nikel ve kobalt iyonlarının immobilize *Aspergillus fumigatus* bakterisi ile HP-2MG ile incelemişlerdir. A. Fumigatus miktarları dahil olmak üzere eluent çözümleri, eluent tipi, analitik koşullar, akış oranları incelenmiştir. Test limitleri nikel 0.30 mg/L, kurşun 0.59 mg/L, çinko 0.53 mg/L, demir 0.41 mg/L, bakır 0.32 mg/L ve kobalt için 0.72 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Erdoğan ve arkadaşları eser metal tespiti için *Bacillus subtilis* ile tuturulmuş amberlite XAD-4 reçinesi kullanmışlardır. İşlem *Bacillus subtilis* tuturulmuş Amberlit XAD-4 kullanılarak kolon dolgu maddesi hazırlanmış ve hazırlanan bu kolon dolgu maddesi ile matriks ortamında bulunan Cd(II) ve Cd (II) iyonlarının ayrılması ve önderiştirmesi (biyosorpsiyonu) gerçekleştirilmiş ve alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile tayin edilmiştir

Soylak ve arkadaşları biyosorpsiyon yöntemi ile çevre örneklerinden alüminyum tayini yapmıştır. Alüminyuma eşlik eden iyonların etkileride

incelenmiştir.tayin için İçme suyu, pirinç unu ve köpekbalığı kasından yararlanılmıştır. Alüminyum konsantrasyonu ppb seviyesinde tespit edilmiştir.

Erdoğan ve arkadaşları kadmiyum ve nikel iyonlarının prekonsantrasyonları için *Geobacillus thermoleovorans* ile tuturulmuş amberlite XAD-4 reçinesi kullanmışlardır.prekonsantrasyon tayini için FAAS kullanmışlardır. Elüsyon işlemi 1 M HCl ve 1M HNO₃ ile gerçekleştirildi. Cd %97 Ni % 100 oranında geri alınmıştır.

Türker ve arkadaşları katı faz ekstraksiyon yöntemi ile immobilize *penicillium digitatum* bakterisi kullanarak Cu ve Pb iyonlarının biyosorpsiyon işlemi yapılmıştır. Analititler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Analitik algılama sınırları sırayla Cu, Zn ve Pb için 1.8, 1.3 ve 5.8 ng/MI olarak tespit edilmiştir.

2.3. Amberlite XAD Türü Reçineler

Farklı monomerler kullanılarak elde edilen Amberlite XAD kopolimerleri geniş yüzey alanlarına, sert ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, çapraz bağlı yapılardır. Organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları ve gösterdikleri farklı polarite özellikleri ile son yıllarda ayırma ve zenginleştirme amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır.

Organik esaslı sentetik Amberlite reçinelerini, elde edilişleri ve kullanılışları bakımından iyon değiştirici ve adsorban olmak üzere iki grupta toplamak mümkündür. Her iki yapıdaki Amberlite reçineleri değiştirme/ayırma amaçlı kullanılmaktadır. Adsorban özellikte olanların daha yaygın olduğu literatürden anlaşılmaktadır. Herhangi bir adsorbanın verimi, genel olarak spesifik iç yüzey alanlarına olduğu kadar, spesifik gözenek hacmine ve gözenek büyüklüğü dağılımına da bağlıdır. Bu özellikleri gösteren Amberlite XAD kopolimerlerinden XAD-1, 2, 3, 4, 16 ve 1180 polistiren divinilbenzen reçinesi olup, apolar özelliktedir (Baliza ve ark. 2005).

Metal şelatların adsorban üzerinde tutunmaları iki ayrı teknikte sağlanabilmektedir. Bu tekniklerden biri immobilizasyon tekniğidir. Bu teknikte, öncelikle şelat yapıcı, reçine ile reaksiyona girdirilerek kimyasal bağ ile reçine üzerinde tutunması sağlanır. Daha sonra metal çözeltileriyle işleme tabi tutularak, metal şelatlarının reçine üzerinde oluşması sağlanır.Uygun elüsyon vasıtaları kullanılarak

reçine üzerinde tutulan metal şelatları elüe edilir. İmmobilizasyon tekniğinde elüsyon ile şelat yapıcı ligandların da kolondan ayrılması sebebiyle kolonun çok sayıda deney için kullanımı mümkün olmaktadır. Diğer teknikte ise Amberlite XAD reçineleri dolgu maddesi olarak kolona yerleştirilir ve kolondan önceden oluşturulmuş metal şelatlarını içeren çözeltiler geçirilir. Amberlite XAD reçineleri metal şelatlarının adsorplanması şeklinde yaygın olarak kullanılabilceği gibi, çeşitli elementlerin değişik ortamlarda halojeno kompleksleri şeklinde de tutma özelliğine sahiptir. Bu çalışmada XAD-4 reçinesi kullanılmıştır.

Bazı Amberlite XAD reçinelerinin özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Hazer ve ark. 2003, Yılmaz ve ark. 2006).

Tablo 2.1 Çeşitli Amberlite XAD Reçinelerinin Spesifik Özellikleri.

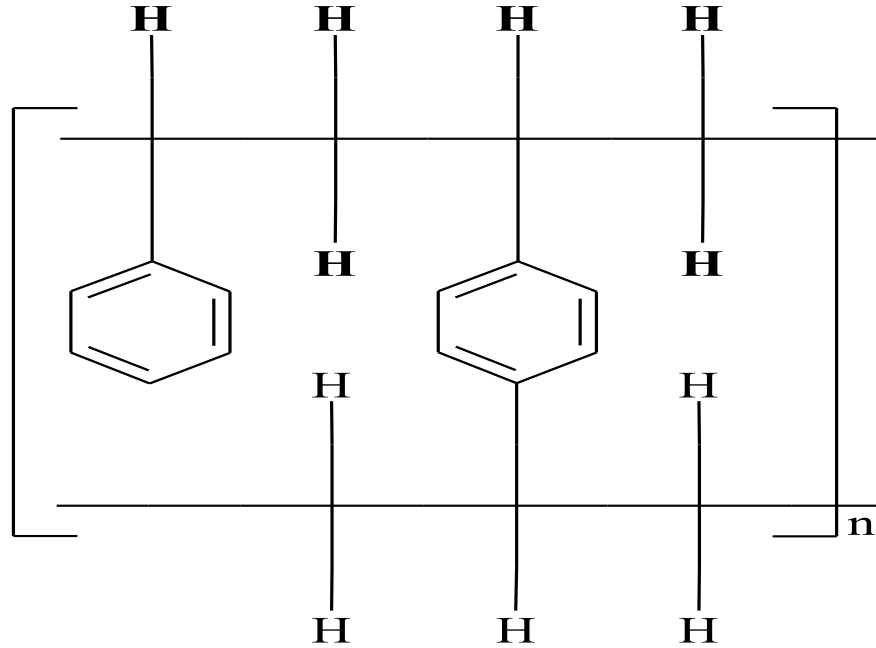
Amberlite	Kimyasal Yapısı	Yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (Å)	Ortalama Çapı (µ)	Ugulamaları
XAD 4	Polistren DVB	750	100	640	Çözücü ve düşük molekül ağırlıklı türlerin ayrılmasında
XAD 16	Polistren DVB	800	150	700	Küçük moleküllerin ve anti biyotiklerin geri kazanımında
XAD 1180	Polistren DVB	500	400	530	Bitki ekstraktlarında ve büyük molekül ağırlıklı ürünlerin geri kazanımında
XAD 1600	Polistren DVB	800	150	400	Antibiyotik geri kazanımında.
XAD 7HP	Alifatik ester	500	450	560	Bitki ekstraktlarında, enzim saflaştırmada
XAD 761	Fenolik yapı	200	600	700	Bitki ekstraktlarında, enzim saflaştırmada

2.3.1. XAD-4 Reçinesi

Absorplayıcı reçine (polisitiren divinil benzen) amberlite XAD-4 (yüzey alanı 750 m²g⁻¹, gözenek çapı 4 nm ve gözenek boyutu 20-60 mesh) Sigma firmasından tedarik edildi. Bu XAD-4 reçinesi organik ve inorganik safsızlıklar içermekteydi. Safsızlıkları uzaklaştırmak için reçine 4 molar HCl ile etkileştirildi. Daha sonra reçinenin ph’ı nötral olana kadar saf suyla yıkandı, ikinci olarak reçine bir etanol-su (1:1) çözeltisi ile ve son olarak yine saf suyla yıkandı. Reçine bir polietilen şişe içinde

saklandı.

Amberlite XAD-4 reçinesi mükemmel fiziksel, kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir.



Şekil 2.3 Amberlite XAD-4 'in kimyasal yapısı.

Tablo 3.1 Amberlite XAD 4 Reçinesinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Yapısı	Çapraz bağlı aromatik polimer
Fiziksel formu	Yarı saydam beyaz tanecikler
Yüzey alanı	$\geq 750 \text{ m}^2/\text{g}$
Nem tutma kapasitesi	% 54-60
Partikül büyüklüğü	0.49-0.69 mm
İnce tanecik içeriği	<0.350 mm: 5.0 % max.
Kaba tanecik içeriği	> 1.18 mm: 5.0 % max.
Gözeneklik	$\geq 0.50\text{ml/ml}$

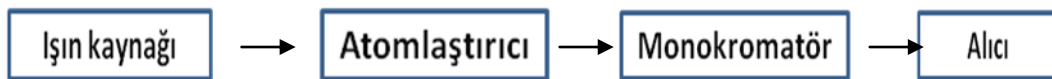
3.BÖLÜM

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ,elektromanyetik ışınının gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonun ölçülmesine dayanır. İlke olarak diğer absorpsiyon spektrometrelerine benzeyen atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yayan ışık kaynağı , örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür. Işını absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi ve daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir.

3.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Şekil 3.1 'de atomik absorpsiyon spektrometresinin blok şeması görülmektedir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı , absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı) , monokromatör ve alıcıdan oluşur.



Şekil 3.1. AAS 'nin bloka şeması

3.1.1 Işık Kaynakları

AAS de ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalgaboyundaki ışınları yaymaktır. Dar çizgiler hem absorpsiyonda hem de emisyonunda tercih edilir. Çünkü dar çizgiler spektrumların örtüşmesinden kaynaklanan girişimi azaltır. Elementler çok dar dalga boyu aralığında ($\sim 0,002$ nm) absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir kaynak kullanılmalıdır. Hidrojen ve tungsten lambası gibi sürekli ışın kaynağı kullanılmasıyla ölçülen absorbans çok küçük olur. Çünkü sürekli ışık kaynakları belli bir aralıkta her dalga

boyunda ışın yayarlar. Ve bu ışınların çok azı dar absorpsiyon hatlı atom tarafından absorplanabilir.

3.1.1.1.Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçimde lambalardır. Bunlardan kullanılan katot ,oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementlerinden yapılmıştır.Anot ise ,tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir.

Anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal iyonlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalgaboyundaki ışımayı yayarlar. Oyuk katot lambaları ,atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanım alanı bulan ışık kaynaklarıdır. İncelenen her element için o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir.

3.1.1.2. Çok Elementli Lambalar

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir.

3.1.1.3.Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları olarak adlandırılan lambalar As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalgaboylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektrotlar lambanın dış çeperlerine yerleştirilmişlerdir. 1-2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuartz tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz elementinin 1-2 mg 'ı yerleştirilir ve kuartz tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasına 200 Watt'lık bir güç ile uyarma sağlanır.

3.1.1.4.Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları incelenen elementin içeren bir buharda elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar.

3.1.2. Atomlaştırıcılar

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi , örnekteki iyonlardan ve moleküllerden , analiz yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan , düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar alevli atomlaştırıcılar ve alevsiz atomlaştırıcılar olarak adlandırılır.

3.1.2.1.Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar , alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken inorganik bileşikler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazlarıyla tepkimeye girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri, ısısız ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturulduğu iki tür yakıcı kullanılır. Ön –karıştırmasız tür yakıcılarda, örnek çözeltisi , yanıcı ve yakıcı gazlar , birbiriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar. Ön karıştırmalı yakıcılarda ise , örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır. Bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler oluşturan elementler için asetilen-hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir.

3.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemlerde geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi, elektrometeryal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan grafit fırınlardır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat alev oranla birçok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırıcılar, çok küçük örnek hacimleri (5-50 µL) gerektirirler; bunların kullanımı ile alev püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla da çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlardan duyarlılık alev oranla çok daha fazladır.

Grafit fırın adı verilen bir tür grafit tüp, 10 cm uzunluğunda ve iç duvarları tantal filmi ile kaplıdır. İlk kez L'vov tarafından önerilen ve bu nedenle L'vov grafit fırını adı verilen bu düzenekte, örnek çözeltisinin fırına yerleştirilmesinden sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır. Tüm düzeneğin, argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde en çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı türü, bulucusunun adından dolayı Massmann grafit fırını olarak adlandırılır. Bu atomlaştırıcı, uçlarına uygulanan düşük gerilimde (10V) yüksek akımla ısıtılır ve bu tür ısıtma atomlaştırıcısının istenilen sıcaklığa getirilmesini ve çalışılan elementin atomlaşması için gerekli sıcaklığın ayarlanabilmesini sağlar. Massmann tipi grafit fırınlarda da, sistemin içinden ve dışından sürekli azot veya argon gazı geçirilerek oksijenin etkisi engelenir. Elektrotermal atomlaştırıcılara örnek çözeltisi, küçük bir delikten enjekte edilir ve uygulanan ısıtma programları ile örneğin atomlaşmasını sağlar.

Bu ısıtma programında, kurutma basamağı adı verilen birinci basamakta, çözücü buharlaştırılır. Bunun için fırın 30 sn süreyle çözücünün kaynama noktasının biraz üstündeki bir sıcaklıkta tutulur. Sulu çözeltiler için bu sıcaklık genellikle 110 C0 olarak seçilir. Kütleme basamağı denilen ikinci basamakta ise, çözeltide bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddeler buharlaştırılır. Üçüncü basamakta, yani atomlaşma basamağında fırın, ilgilenilen elementin gaz halinde atomlarının elde edildiği sıcaklığa ısıtılır. Analizi yapılacak elemente göre fırın bu basamakta, 5 sn süreyle 2000-3000 C0 arasında bir sıcaklıkta tutulur. Örnekteki elementin absorpladığı ışık bu basamakta ölçülür. Sinyaller genellikle bir yazıcı kullanılarak alınır ve değerlendirme için pik

yüksekliği veya pik alanları ölçülür. Son basamak olan temizleme basamağında sıcaklık, maksimum değerine çıkarılarak grafit fırın içindeki tüm artıkların uzaklaşması sağlanır.

Işık yolundaki atom derişimini arttırmak için, atomlaşma basamağında fırının ısıtma hızı olabildiğince yüksek olmalıdır. Grafit fırın atomlaştırıcılarda zemin absorpsiyonu ve örnek çözeltilisinin bulunduğu ortamın etkisinden gelen engellemeler atomik absorpsiyon spektroskopisinde çok karşılaşılan sorunlardır. Bunun en önemli nedeni, atomlaşmanın başladığı anda fırın sıcaklığının sabit bir değere ulaşmamış olması ve fırının orta noktası ile uçları arasındaki sıcaklık farklarıdır. Bu sorunun önüne geçebilmesi için , analiz elementinin sabit sıcaklıkta atomlaştırılması önerilmiştir. Platformun ısınması , grafit fırının duvarlarından yayılan ışımaya ile gerçekleştiğinden, platform sıcaklığı , grafit fırının duvar sıcaklığına oranla daha yavaş bir şekilde artar ve analiz elementinin atomlaşması , fırının hemen hemen sabit kaldığı bir sıcaklığa kadar geciktirilmiş olur. Atomlaşmanın başladığı sıcaklıkta analiz elementinin atomlaşmasına etki eden ortam etkileri böylece ortadan kaldırılmış olur.

3.2. Monokromatör

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü , doğrudan monokromatörün ayırma gücüne bağlı olduğu halde , atomik absorpsiyon spektroskopisinde bu okadar önemli değildir. Daha önce de belirtildiği gibi , atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için , o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunu sonucu olarak monokromatörün görevi , oyuk katot lambasının yaydığı , incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktadır. Çok basit bir monokromatör , emisyon spektrumu en karmaşık elementler için bile bu ayırmayı sağlayabilir.

3.3.Dedektör

Herhangi bir fiziksel değişimi elektrik enerjisine çevirebilen aletlere dedektör denir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde dedektör olarak başlıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot , ardı ardına daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir.

3.4.Engellemeler

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde diğer analitik yöntemlerde olduğu gibi ,analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre birçok engelleme ile karşılaşılır. Bu engellemeler, kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin engellemeleri olarak sınıflandırmak mümkündür.

3.4.1.Kimyasal Engellemeler

Atomlaştırıcılarda oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Özellikle alevli atomlaştırıcılarda, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması atom derişimini azalmasına dolayısıyla absorbans değerinin gerekenden daha küçük elde edilmesine neden olur. Kararlı oksitler atomlaştırıcı sıcaklığında bozunmayan bileşiklerdir. Alüminyum ve demir düşük sıcaklıktaki alavlerde kararlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 türü oksitler oluştururlar. Ayrıca bor , titan tungsten ,uranyum, vanadyum ve zirkonyum da bu tür oksitler oluştururlar.Oksit oluşumu alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önlenir. Örneğin , hava-asetilen alevi yerine N_2O -asetilen alevi kullanılarak ortamdaki oksijen derişimi azaltılabilir. Kimyasal engellemeleri gidermenin bir başka yoluda spektroskopik tampon maddeler kullanmaktır.

3.4.2. Fiziksel Engellemeler

Atomlaştırıcıdaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sounucu oluşur. İyonların spektral hatları , atomların spektral hatları ile aynı dalgaboylarında olmadığından iyonlaşma , ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle, atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi , birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir

3.4.3. Spektral Engelemeller

Absorpsiyon hücresindeki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalgaboyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Analizi yapılan element ile aynı dalgaboyunda ışık absorplayan türlerin varlığı, analizde pozitif hatalara yol açar çünkü dedektöre ulaşması gerekenden daha az ulaşır ve absorbans değeri büyür. Elementlerin dar absorbans hatları çok ender olarak birbiriyle çıkar.

Spektral engellemelere yol açabilecek çakışmalar ,Tb ve Mg için 285.2 nm , Cr ve Os için 290 nm , ve Ge ve C için 422.7 nm deki hatlardır. Bunun önüne geçmenin en kolay yolu, analizi yapılacak elementin öteki element ile çakışmayan bir hattını kullanmaktır. Öte yandan , absorpsiyon hücresindeki türlerin yaydığı ışığa, analiz için seçilen ile aynı dalgalı boyunda ise, bu kez de negatif hatalar ortaya çıkar. Çünkü dedektöre , ulaşması gerekenden daha fazla ışığa ulaşır ve absorpsiyon değeri küçüktür. Bunun önüne geçmek için dedektör, oyuk katot lambasından örneğe gelen ışığın önüne yerleştirilen ışık bölücünün frekansına ayarlanır ve böylece bu frekans dışındaki ışıkları algılamaz.

3.4.4. Zemin Engellemeleri

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorpsiyon analizinde çok ciddi sorunlara yol açar. Bu tür engellemeler, zemin engellemesi olarak adlandırılır. Zemin adsorpsiyonu adı da verilen zemin engellemesi, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışığının tanecikler tarafından saçılması Rayleigh yasasına uyar ve saçılma şiddeti kullanılan dalgalı boyunun dördüncü kuvveti ile ters orantılıdır. Absorpsiyon hücresinde bulunan molekül yada radikallerin ışığı absorpsiyon, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir. Atomlaşma sıcaklığı küçük bir elementin alevli atomlaştırıcıda analizi sırasında alevde oluşan oksit, hidroksit, siyanür türü kararlı bileşikler, elementin atomlaşma sıcaklığında bile bozunmayarak oyuk katot lambasının yaydığı ışığı absorpsiyon ederler.

Zemin engellemesinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar, çift-hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi, zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemi. Çift-hat yöntemi, absorpsiyonun iki farklı dalgalı boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analizi yapılan elementin ışığı absorpsiyon karakteristlik dalgalı boyunda yapılır. Elde edilen absorpsiyon, analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyon değeri ile zemin engellemesine neden olan diğer türlerin absorpsiyonlarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise, analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyon yapamayacağı fakat birinci dalgalı boyuna çok yakın bir dalgalı boyunda yapılır. Bu dalgalı boyu bir asal gaz veya başka bir elementin oyuk katot

lambasından elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalgaboyunda ölçülen absorban , sadece zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorbanstır. İki ölçüm arasındaki fark örneğe ait gerçek absorban değerini verir.

3.5. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

3.5.1. Duyarlık

Okunan absorban değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır.AAs için duyarlılık 1/Eğim olarak alınır ve genelde 0,0044 Absorbans veren derişim duyarlılık olarak tanımlanır.

3.5.2. Doğruluk

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere olan yakınlığını ifade eder.doğruluğun ölçüsü,hatanın büyüklüğüdür.Doğruluk bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer.Kesinlik ise,aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar.Kesinlik ,sadece ölçmeleri tekrarlayarak tayin edilir.Diğer taraftan,bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinemediğinden,doğruluk tam olarak tayin edilemez.Doğru değer yerine,doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır.Doğruluk,mutlak hata veya bağıl hata terimleri ile ifade edilir.

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E=X_i - X_t$ eşitliği ile verilir.Buradaki X_t , sözkonusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

Bağıl hata(E_r): genellikle,mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde bağıl hata aşağıdaki ifade ile verilir.

$$E_r = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \times 100$$

3.5.3. Kesinlik

Kesinlik, ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların birbirine yakınlığını gösterir. Genellikle standart sapma ile verilir. Yapılan analizlerde sonuçlar birbirine ne kadar yakınsa ölçümlerin kesinliği o kadar yüksektir.

3.5.4. Gözlenebilme Sınırı (LOD)

Zemin gürültüsünden farklı olarak tespit edilen fakat miktarı belirlenemeyen en küçük analit derişimidir. Bir analit yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Alete ve metoda da bağlıdır.

3.5.5. Tayin Sınırı (LOQ)

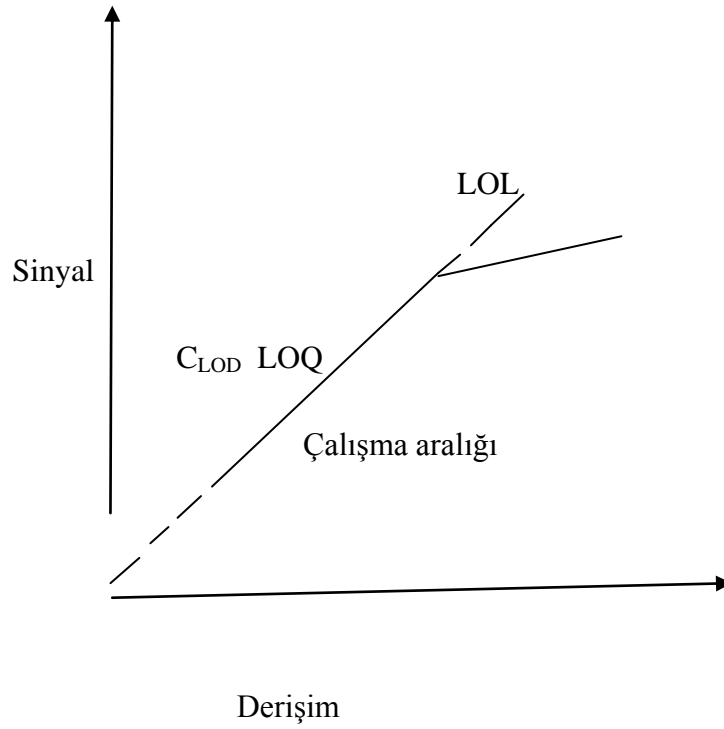
Uygun doğruluk ve kesinlikle miktarı saptanabilen en küçük derişimdir. Normal olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılamaz.

S: Sinyal (Absorbans veya emisyon şiddeti)

$S_{LOD} = X_b + 3\sigma_b$ (%95 olasılıkla gözlenebilir sinyal)

X_b = Boş çözeltinin (tanık yada kör) ortalama değeri

σ_b = Boş çözeltinin (tanık) standart sapması



$$S = mC + n \quad (C = \text{derişim}, m = \text{eğim})$$

Buradan,

$$S_{LOD} = mC_{LOD} + n$$

$$C_{LOD} = (S_{LOD} - n) / m$$

$$C_{LOD} = (X_b + 3\sigma_b - n) / m \quad (\text{Buradan } n = X_b)$$

Dolayısıyla;

$$C_{LOD} = 3\sigma_b / m$$

$$C_{LOQ} = 3C_{LO}$$

3.6. Analitik Uygulamalar ve AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini

Atomik absorpsiyon ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonun da olduğu gibi, Lambert-Beer yasasına dayanır, yani ortama gelen ışımaya şiddetinin I_0 , ortamdan çıkan ışımaya şiddetine I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans A , ilgilenen elementin derişimiyle doğru orantılıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, özellikle eser miktardaki metallerin nicel analizleri için çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile tayib edilebilen elementler, analizleri için seçilmesi gereken dalgaboyu değerleri ile birlikte verilmiştir. Beer lambert yasasına göre ölçülen absorbans, absorbans hücresindeki atom derişimiyle doğru orantılıdır. Analizi yapılacak element için, bilinen derişimde çözeltiler kullanılarak kalibrasyon doğrusu veya standart ekleme doğrusu oluşturulur ve örnek çözeltilisindeki derişim saptanır.

Başta arsenik olmak üzere periyodik tablonun 4A,5A,6A gruplarında bulunan elementlerin oluşturduğu uçucu hidrürlerin yararlanılarak bu elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile analizleri yapılabilir. Analizi yapılacak elementin ,AsH₃ ,BiH₃ SbH₃, H₂Se ,SnH₄ gibi gaz halinde hidrürünü oluşturarak örnek çözeltilisinden ayırmak birçok engellemeyi önlediği için bu yöntem yukarıda söz edilen elementlerin analizinde çok kullanılır. Hidrür oluşturma yöntemi olarak bilinen bu yöntemde hidrür oluşturabilmek için , çinko metali ile hidroklorik asit arasındaki tepkimede ürün olarak elde edilen hidrojen, analizi yapılacak element ile tepkimeye sokulur.

Daha duyarlı sonuçların alındığı bir başka yöntemde ise, asitlendirilmiş örnek çözeltilisine sodyumborhidrür çözeltilisi eklenerek hidrürün oluşumu sağlanır. Oluşan hidrür, kuartztan yapılmış absorpsiyon hücresine gönderilir. Absorpsiyon hücresi 850-1000 C⁰ arası bir sıcaklığa ısıtılarak hidrürün ayrışması ve analizi yapılan elementin gaz halindeki atomlarının elde edilmesi sağlanır.

Derişimi daha düşük elementler için grafit fırın kullanılır. Deniz suyu gibi aşırı tuz içeren örneklerde , oluşacak engellemelerin önüne geçmek için özel yöntemler geliştirilmiştir. NaCl bileşiğinin etkisinin giderilebilmesi için ortama NH₄N₃ eklenir ve kütleme basamağının sıcaklığı 500 °C civarında tutulur. Eklenen NH₄N₃ ve NH₄Cl bileşiklerini oluşturur ve NaCl bileşiğinin atomlaşmaya etkisi engellenir. Böyle örneklerde , zemin engellemelerinin düzeltilmesi için uygulanan yöntemlere başvurmak gerekir. Su örneklerinde Hg analizi için soğuk buhar yöntemi As,Bi,Sn ve Se analizleri için ise hidrür oluşturma yöntemi uygulanmaktadır.

4.BÖLÜM

DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Bu çalışmada eser miktardaki Ni ve Cd iyonları için ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirildi. XAD-4 dolgulu kolonda yapılan zenginleştirmeden sonra bu metallerin tayini FAAS ile gerçekleştirildi.

4.1.1.Alevli Atomik Absorbsiyon spektrometresi(FAAS)

Bu çalışmada Ni ve Cd metallerinin tayini Unicam model 929 AAS marka atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava-asetilen kullanıldı. Tayinler kalibrasyon yöntemi ile gerçekleştirildi. Ölçümler tabloda gösterilen çalışma parametreleri ile yapılmıştır.

Tablo 4.1.Atomik çalışma koşulları

	Metal İyon	
	Kadmiyum	Nikel
HC lamp current (Ma)	3.0	25.0
Slit width (nm)	0.5	0.5
Wavelength (nm)	228.8	232.0

4.1.2. Perstatik pompa

Katı faz ekstraksiyonu için Watson Marlow Sci 323 marka peristatik pompa kullanılmıştır.

4.1.3. pH metre

DeneySEL çalışmalarda çözeltilerin pH ayarlanmasında Metler Toledo MPC227 model dijital pH metre kullanıldı.

4.1.4. Analitik Terazı

Kullanılacak kimyasaların tartımları 0.0001 g duyarlılıktaki analitik terazide alınmıştır.

4.1.5. Mikropipet

Çözelti hazırlama ve seyreltme işlemlerinde Ependof marka 5000 µL, 1000 µL, 500 µL, 100 µL arasında ayarlanabilen mikropipetler kullanıldı.

4.1.6. Saf su cihazı

Deneysel çalışmalarda kullanılan çözelti hazırlanmasında deiyonize su kullanıldı.

4.1.7. Etüv

Cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 200 °C kadar ısıtılabilen Nuve model etüv kullanıldı.

4.1.8. Magnetik Karıştırıcı

Salinivibrio sharmensis bakterisi tutturulmuş Amberlite XAD-4 reçinesinin homojenliğini sağlamak için magnetik karıştırıcı kullanıldı.

4.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı:

Çalışmalarda kullanılan tüm çözücü ve kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Metal çalışma çözeltileri konsantrasyonu 1 ppm (µg/L) olup buda günlük olarak 1000 ppm lik stok çözeltilerden hazırlanmıştır. Elüent olarak kullanılan HCl ve HNO₃ çözeltileri laboratuarda bulunan konsantre HCl ve HNO₃ asitten hazırlanmıştır. Laboratuvar cam malzemeleri %5 lik HNO₃ asit çözeltisinde bırakılıp daha sonra saf su ile iyice yıkanıp etüvde kurutuldu.

4.2.1. Tampon Çözeltiler

pH ayarlamaları için tampon çözeltiler kullanıldı. pH 2 için Na₂SO₄-NaHSO₄, pH 4-6 için CH₃COOH- CH₃COONH₄, pH 8-10 için NH₃-NH₄Cl uygun miktar maddeleri içeren çözeltiler saf suda hazırlandı.

4.2.2. Elüent Çözeltiler:

0.5 M HCl çözeltisi: 19.8 mL derisik HCl (d: 1.19 g/ml, % 65'lik) alınıp, saf su ile 500 ml'ye tamamlandı.

1 M HCl çözeltisi: 39.7 mL derisik HCl (d: 1.19 g/ml, % 65'lik) alınıp, saf su

ile 500 ml'ye tamamlandı.

2 M HCl çözeltisi: 79.4 mL derisik HCl (d: 1.19 g/mL, % 65'lik) alınıp, saf su ile 500 mL'ye tamamlandı.

0.5 M HNO₃ Çözeltisi: 17.4 mL derisik HNO₃ (d: 1.40 g/mL, % 65'lik) alınıp, saf su ile 250 ml'ye tamamlandı

1 M HNO₃ Çözeltisi: 34.8 mL derisik HNO₃ (d: 1.40 g/mL, % 65'lik) alınıp, saf su ile 250 ml'ye tamamlandı.

2 M HNO₃ Çözeltisi: 69.4 mL derisik HNO₃ (d: 1.40 g/mL, % 65'lik) alınıp, saf su ile 250 mL'ye tamamlandı.

4.2.3. Ara Stok Çözeltisi

Tayini yapılacak elementin nitrat tuzundan stok çözeltileri hazırlandı. 1000 ppm lik 100 ml Cd çözeltisi için 0.275 g Cd (NO₃)₂ · 4H₂O analitik terazi ile alınıp %1 lik HNO₃ çözeltisi ile 100 ml' ye tamamlandı.

Tayini yapılacak elementin nitrat tuzundan stok çözeltileri hazırlandı. 1000 ppm lik 100 ml Ni çözeltisi için 0.423 g (CH₃COO)₂ Ni · 4H₂O analitik terazi ile alınıp %1 lik HNO₃ çözeltisi ile 100 ml' ye tamamlandı.

4.3. Model Çözelti ve Kolonun Hazırlanması

Biyosorpsiyon prosedürü model çözeltiler üzerinde test edildi. Bu amaçla 5-50 µg Cd ,2,5-25 µg Ni içeren 100 mL metal çözeltileri seçilen pH da deneysel olarak belirlenen akış hızlarıyla kolondan geçirildi. Bu çözelti tamamen geçtikten sonra kolon iki kere 10 mL' lik saf su ile yıkandı. Metal iyonlarının reçine kolonundan sıyırılması bir molar HCl ile gerçekleştirildi.. sıyırma çözeltisi gerektiğinde seyreltildi ve FAAS ile tayin edildi.

250 mg *Salinivibrio sharmensis* tuturulmuş XAD-4 5 mL saf su ile ıslatıldı.bu karışım 1.0 cmx10cm lik polietilen kolona aktarıldı. Kolon kullanılmadan önce temizlenmek amacıyla 1 M HCl çözeltisi ve çift distille su ile yıkandı. Sonra kolondan tampon çözelti geçirilerek ön şartlandırıldı. Tüm deneyler boyunca 1 mL dakika⁻¹ akış hızı kullanıldı. kolondan çıkan sıvı fraksiyonlar halinde toplantı ve AAS kullanılarak analiz edildi.

4.3.1. Mikroorganizma

2011 yılında Mısır da bir tuz gölünde izole edilen ve tanımlanan *Salinivibrio sharmensis* bakterisi haloalkalifilik (hem tuzu hem bazik ortamı seven) gram negatif bakteri olup optimum olarak 35°C 'de ve % 10 lük NaCl ortamında ve pH : 9 'da optimum bir şekilde üremektedir.

Bu cinsin üyeleri tuzlu etlerde ve yüksek tuzlu ortamlarda dağılım göstermektedir. Son çalışmalar bu halofilik türlerin endüstriyel amaçlı kullanılan biyomoleküller için iyi kaynak teşkil etmektedir. Özellikle deterjan endüstrisinde bunların proteaz enzimleri önem arz etmektedir.

Bu çalışmada yeni izole edilen ve tanımlanan bu bakterinin XAD-4 'e tuturulmuş halinin metal tutma kapasiteleri araştırılmıştır.

4.3.2. Mikroorganizmanın Hazırlanışı

4.3.3. *Salinivibrio Sharmensis* tuturulmuş Amberlit XAD-4 Hazırlanması.

Salinivibrio sharmensis 500 ml lik erlenlerde 100 ml sterilize edilmiş NB ortamında ekilerek hazırlandı. 10 ml'lik taze kültürler 37 °C de 24 saat çalkalıyıcıda karıştırıldı. (200 rpm) Biyokütleyi izole etmek için kültürler 20 dakika santrifüj edildi. Daha sonra bakteri peleti asit (10 ml 0.1 M HCl) ve saf su ile yıkandı. Yıkanan bu bakteriler tekrar santrifüjlendi ve oluşan biyokütle lyofilize edilerek kuru bakteri tozu elde edildi.

Bakterilerin Amberlite XAD-4 reçinesi üzerine tuturulması aşağıdaki şekilde yapıldı. 150 mg kuru ve ölü bakteri tozu 1g Amberlit XAD-4 ile karıştırıldı. Bu karışım 2 mL çift distile su ile ıslatıldı ve tamamen karıştırıldı. Bakteri tarafından alınan reçine miktarı etüvde 105 °C ye kadar 1 saat ısıtılarak elde edilen kuru karışımın ağırlığının önceki ağırlığından farkı alınarak ölçüldü. *Salinivibrio sharmensis* ile Amberlite XAD-4 arasındaki teması maksimize etmek için ıslatma ve kurutma basamakları 2 kez tekrarlandı ve böylece tutulma verimi artırıldı. Elde edilen ürün daha sonra öğütülerek orijinal büyüklüğe(20- 60 mesh) getirildi ve absorbent olarak kullanıldı.

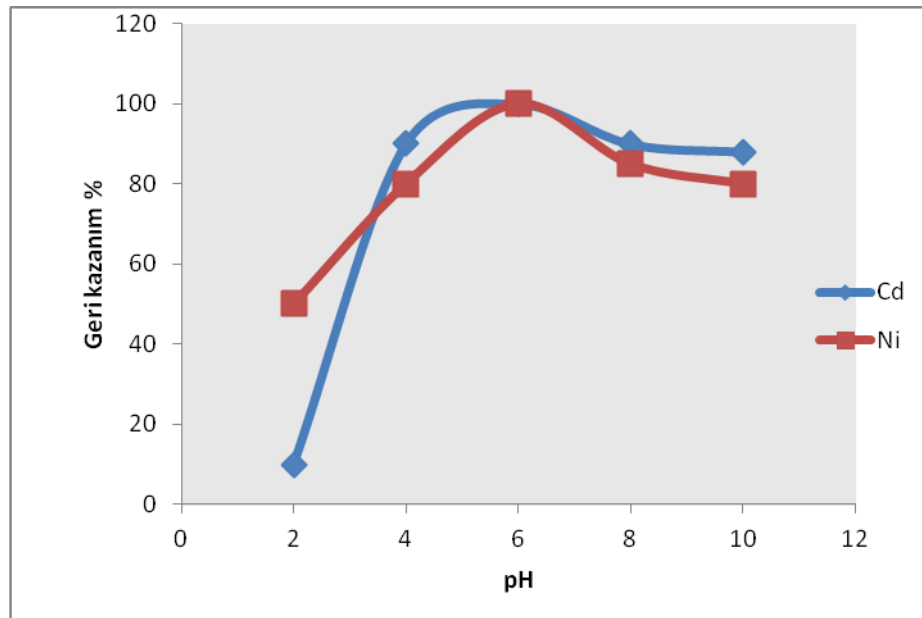
4.4. Geri Kazanma için Yapılan Çalışmalar ve Sonuçları

4.4.1. pH Etkisi

Mini kolondaki metal iyonlarının tutunması biyokütlenin fonksiyonel grupları ile metal iyonları arasındaki iyonik etkileşime dayanır. Bundan dolayı metal çözeltisinin pH 'ı bu sistemde çalışmak için önemli bir parametredir.

Ağır metallerin tutunma verimine pH'ın etkisinin incelenmesi amacıyla, içerisinde 50 µg Cd(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren 50 mL'lik (1ppm) model çözeltiler, Tampon çözelti ile istenilen pH'lara ayarlandıktan sonra 0.25 g *Salinivibrio Sharmensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 içeren kolondan yaklaşık 1 mL/dak. Akış hızı ile geçirildi. Model çözeltiler kolondan geçirildikten sonra 5 mL 1 M HCl ile elüe edildi. Her bir pH'da üç paralel örnek ve iki paralel kör çalışması yapıldı. Yüzde geri kazanma değerleri üç paralel çalışmanın sonucunun ortalaması olarak hesaplandı. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Cd(II) için pH= 5-5.5, Ni(II) için 6-6.5 olduğu ve çalışılan metallerin bu pH aralıklarında nicel olarak zenginleştirilebilecekleri görülmektedir.

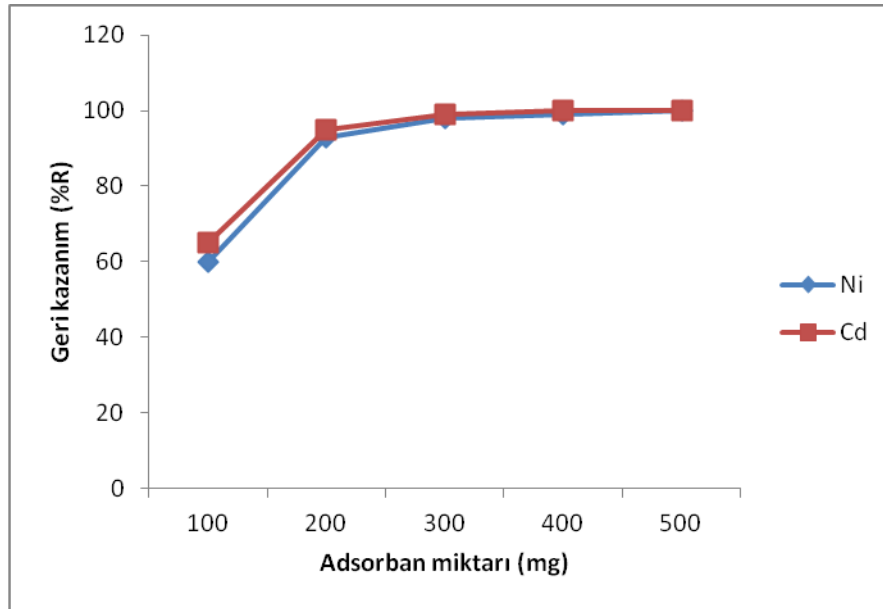


Şekil 4.1 Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanılmasına pH'ın etkisi.

4.4.2. Adsorban Miktarının Etkisi:

Alıkonma ve geri kazanma üzerine adsorbant (bakteri yüklü Amberlite XAD-4) miktarının etkisi Cd ve Ni için incelendi. (Grafik) adsorbant miktarı 50 ile 500 mg arasında değişmektedir. Her iki metal için 250 ile 500 mg arasındaki adsorbant miktarlarının alıkonma ve tutunma miktarları %100 yakın olarak bulundu. Bu nedenle Cd ve Ni için sonraki deneylerde adsorbant miktarı 250 mg olarak kullanıldı.

Gerçek örnekler ile çalışıldığında adsorban üzerinde yabancı maddeler de tutunabilmektedir. Bu da adsorbanın çalışılan iyona karşı adsorpsiyon kapasitesini düşürebilmektedir. Bu nedenle gerçek numune zenginleştirme işlemlerinde 500 mg adsorban miktarı tercih edilmiştir.



Şekil 4.2 Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi.

4.4.3. Elüent Cinsi,Değişimi ve Hacminin Etkisi:

Önderiştirme tekniğini etkileyen diğer bir önemli faktör metal iyonlarının bakteri yüzeyinde ayrılmasında kullanılan elüventin türü ve derişimidir. Biyokütlenin parçalanmasını önlemek için kullanılan asidin derişimi olabildiğince az olmalıdır. HNO₃ ve HCl elüent olarak test edildi. Optimizasyon çalışmaları minimum derişim ile maksimum geri kazanma elde edilmek amacıyla gerçekleştirildi. Kolona yüklenen bakteriyel biyokütlenin üzerinde bulunan metal iyonlarının uzaklaştırılması için değişik hacimlerde nitrik asit ve hidroklorik asidin etkisi incelendi. 5mL 1M HCl çözeltisinin

uygun olduğu bulundu. (geri kazanma verimi %98 den fazla)

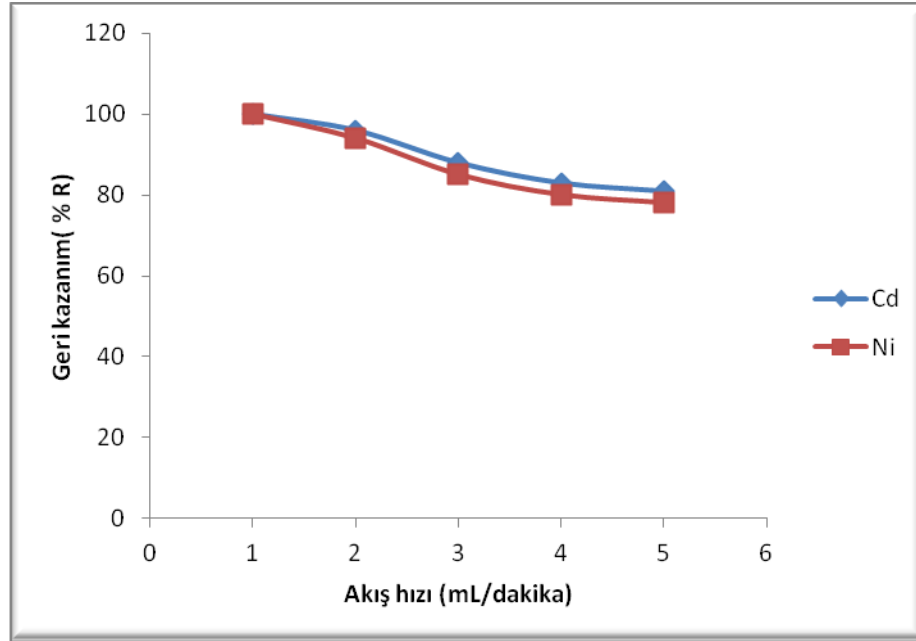
Elüsyon küçük hacimli olması zenginleştirme katsayısını artırdığından, yüksek zenginleştirme katsayısı elde edebilmek için 5 mL'lik 1 M HCl çözeltisi daha uygundur.

Element	Geri Alma Çözeltilisinin türü	Geri Alma Çözeltilisinin hacmi, mL	Geri Alma Çözeltilisinin derişimi mol/L	Geri Alma Çözeltilisinin verimi (%)
Cd (II)	HCl	3	1	80
		5	1	98
		10	1	99
	HNO ₃	3	1	75
		5	1	90
		10	1	94
Ni(II)	HCl	3	1	84
		5	1	99
		10	1	99
	HNO ₃	3	1	80
		5	1	85
		10	1	90

Tablo 4.2 Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının Geri kazanımına elüent cinsi ve derişiminin etkisi (n=3).

4.4.4. Akış Hızının Etkisi

Bakteri tutulmuş Amberlite XAD-4 üzerine metal iyonu alıkonulma derecesi farklı akış hızlarındaki metal iyonu çözeltileri ile çalışıldı. Her bir metal iyonu için 50 µg metal içeren çözelti (50 mL) optimum pH değerine ayarlandı. Daha sonra bu çözeltiler bakteri yüklenmiş kolondan 1-5 mL dak⁻¹ arasındaki akış hızlarıyla geçirildi. Her iki metal içinde optimum akış hızı 1 mL dak⁻¹ olarak bulundu. Analiz süresinin çok uzamaması için 1 mL dak⁻¹ den daha yavaş akış hızları çalışılmadı. Akış hızı 4mL dak⁻¹ olduğunda adsorpsiyon hızı azalmaktadır. Mini kolondan Cd ve Ni ayrılmasında 1 M HCl çözeltisinin etkiside çalışıldı. 1 mL dak⁻¹ lik akış hızının metal iyonlarının matriksten sıyrılması için en etkili olduğu bulundu.



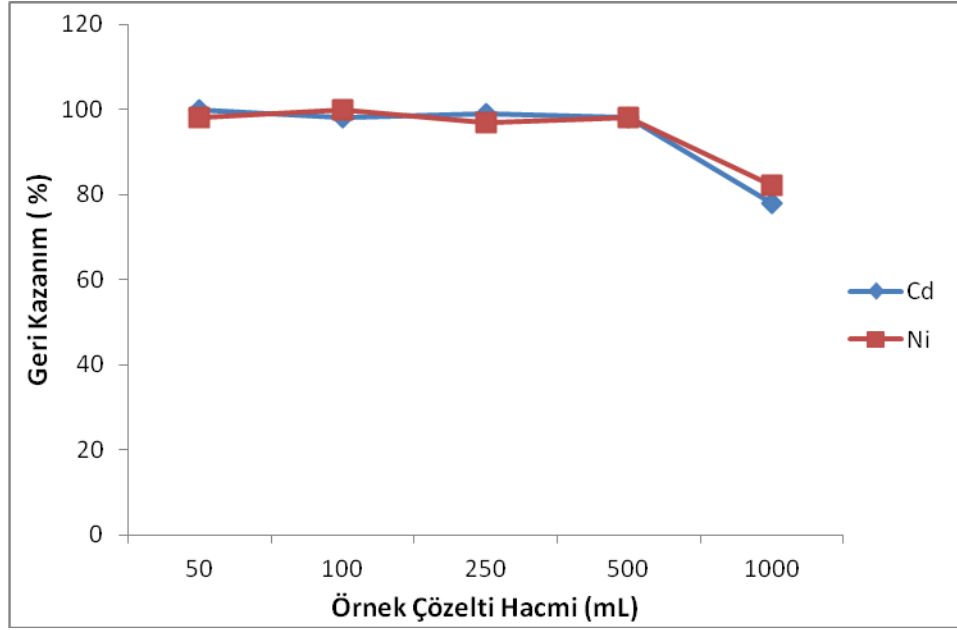
Şekil 4.3 Optimum pH’da Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının % Geri kazanımına örnek akış hızının etkisi.

4.4.3.2. Elüent Akış Hızının Etkisi

Kolondan 1ml/dk hızında geçirilen örnek çözeltiler, 5 mL 1 M HCl ile değişik akış hızlarında elüe edilerek eluatlar analiz edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.4 ‘da verilmiştir. Optimum elüent akış hızı 1 mL/dk seçilmiştir.

4.4.3.3. Örnek Hacminin Etkisi:

Gerçek numuneler örneğin su, biyolojik sıvılar vb. çok düşük derişimlerde metal iyonu içerirler. Bu nedenle bu eser derişimleri tayin edebilmek için uygulanabilecek çözelti hacmini bilmek önemlidir. Yüksek önderiştirme faktörü elde etmek için Cd ve Ni ekstraksiyonu üzerine örnek hacminin etkisi 0.20, 0.10, 0.04, 0.02 ve 0.01 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Cd ve Ni içeren 50, 100, 250, 500 ve 1000 ml hacimdeki çözeltiler optimum koşullarda kolondan geçirildi. 500 ml örnek çözeltisine kadar metallerin yüksek verimle (%97 den fazla) geri kazanılabileceği bulundu. Daha yüksek hacimlerde analit geri kazanımı azalmaktadır. Bu çalışmada elüsyon hacmi 5 mL olduğundan analitlerin önderiştirme faktörleri 100 idi. Bu sonuçlara göre kullandığımız metod ile Cd ve Ni de 0.04 $\mu\text{g mL}^{-1}$ derişime kadar tayin edilebilmektedir.



Şekil 4.4 Optimum pH’da Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımına Örnek hacminin etkisi

4.4.4. Yabancı İyonların Etkisi:

Atomik adsorpsiyon spektroskopisinde temel bir problem yabancı iyonların etkisidir. Bu çalışmada NaCl ,KBr, NaNO₃, Ca(II) ve Mg(II) gibi bazı yabancı iyonların etkisi incelendi. Bu katyonların törelans limitleri tabloda verilmiştir. Verilen törelans limiti \pm %5 lik hataya sebep olan elektrolit iyon derişimi olarak tanımlanmıştır. Bu sonuçlar gösteriyor ki suda normal derişim seviyelerinde bulunan iyonlar kullanılan deneysel koşullarda interfer etki göstermemektedir. Bu demektir ki önerdiğimiz önderişirme metodu bu iyonları içeren doğal numunelerine uygulanabilir.

Element	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım	
		Cd(II)	Ni(II)
Na ⁺	-	98,3	99,2
	100	96,9	98,4
	500	96,4	97,3
K ⁺	-	98,9	98,2
	100	97,7	98,1
	500	96,6	97,2
Mg ⁺²	-	98,1	99
	50	97,2	98,5
	100	95,2	96,1
Ca ⁺²	-	98,7	99,1
	50	96,7	96,8
	100	95,4	96,2
Cl ⁻	-	99,5	98,7
	100	97,8	96,8
	500	96,8	96,4
NO ₃ ⁻	-	99,2	98,8
	100	97,8	98
	500	96,1	95,7

Tablo 4.3 Girişim yapabilecek bazı iyonların Kadmiyum ve Nikelin geri kazanma verimine etkisi (Cd=50 µg L⁻¹, Ni=100 µg L⁻¹).

4.4.5. Önderiştirme Faktörü

10-20 µg L⁻¹ derişimdeki çözeltilerden Cd ve Ni geri kazanımı %99-%100 verimle gerçekleştirildi. Her iki metal içinde 250 mL lik numune hacmindeki önderiştirme faktörü 100 olarak bulundu. Bulunan sonuçlar tabloda gösterilmiştir.

Tablo 4.4 Önderiştirme Faktörleri

Metal İyon	Hacim	Konsantrasyon	Geri Alma Hacmi	Kazanım(%)	Önderiştirme Faktörü
Cd(II)	500	25ppb	5	99	100
Ni(II)	500	25ppb	5	98	100

4.4.6. Adsorbanın Toplam Tutma Kapasitesi

Metal iyonlarının toplam tutma kapasitesi aşağıdaki prosedürle belirlendi. İlk olarak bakteri yüklü 0.25 g amberlit XAD-4 kolona dolduruldu. Sonra uygun bir metal iyonu çözeltisi optimum pH'ında 2.0 ml dak⁻¹ lik bir akış hızıyla kolondan geçirildi. Bakteri yüklenmiş Amberlite XAD-4 doygunluğa ulaşınca kadar çözeltideki metal iyonu derişimi AAS ile tayin edildi. Her bir metal iyonunun reçine üzerinden tutunma kapasitesi uygun grafikten hesaplanarak bulundu. Cd ve Ni için tutunma kapasiteleri sırasıyla 0.0121 ve 0.037 mol g⁻¹ olarak bulundu ve sonuçlar çizelgede gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının tutma kapasite değerleri

Metal iyonu	Tutunma Kapasitesi	
	mg g ⁻¹	mol g ⁻¹
Cd(II)	1360	1.21 x 10 ⁻²
Ni(II)	2175	3.70 x 10 ⁻²

4.5. Yöntemin Örneklere Uygulanması:

Bu çalışmada geliştirilen ayırma-zenginleştirme metodu, Dicle Nehir suyu,tütün,çay,toprak gibi örneklere uygulandı.

4.5.1.Dicle Nehir suyunda Kadmiyum ve Nikel Tayini

Nehir suyu numuneleri için kullanılan polietilen şişeler (2L) önce deterjan ile sonra sırasıyla çifte distile su, seyreltik HNO₃ ve yine çifte distile su ile yıkandı. Numune Dicle nehrinden (şehir arıtma tesisinin döküldüğü kısımdan sonra) alındı. Suyun asitliğini yaklaşık olarak pH 2 de sabit tutmak için yüksek saflıktaki HNO₃ (10 mL) eklendi. Böylece metal iyonlarının şişe duvarlarına adsorbe olması önlendi. Örnek numunenin 500 mL'si optimum pH olan 5.5 'a ayarlandı.0.25 g adsorban içeren kolondan 1 mL/dk akış hızı ile geçirildi.Kolondan tutunan Cd(II) ve Ni(II) iyonlarını geri almak için 1M 5 mL HCl kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.Cd(II) ve Ni(II) iyonları için önerilen zenginleştirme yöntemlerinin doğruluğunu kontrol etmek için

analit ekleme yöntemi uygulanmıştır.Bu amaçla örneklere bilinen miktarlarda analit ilavesi yapılarak,geliştirilen yöntem optimum şartlarda örnek analizine uygulanmıştır.

4.5.2 Tütün örneğinde Kadmiyum ve Nikel Tayini

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi kullanılarak piyasada açıkta satılan tütün örneği içinde kadmiyum ve nikel tayini yapıldı.Tütün örneği saf su ile yıkandı, etüvde 110 °C’de kurumaya bırakıldı.Kurutulan tütün örneği öğütüldü.Örnekten tartılan 0.25 g kısım üzerine 4 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ ilave edildikten sonra mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı.Hazırlanan çözeltilerin pH’ları tampon çözelti ile optimum değere ayarlanıp hacimleri 50 mL’ye tamamlandı.Örnekler 0.25 g adsorban içeren kolondan 1mL/dk akış hızı ile geçirildi.Kolonda tutunan Cd(II) ve Ni(II) iyonlarını geri almak için 1M 5 mL HCl kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.

4.5.3. Çay örneğinde Kadmiyum ve Nikel Tayini

Salinivibrio sharmensis bakterisi tutturulmuş Amberlite XAD-4 reçinesi içeren kolonda geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile piyasada açıkta satılan çay örneğinde kadmiyum ve nikel tayini için uygulandı. Çay örneği saf su ile yıkandı, etüvde 110 °C’de kurumaya bırakıldı.Kurutulan tütün örneği öğütüldü.Örnekten tartılan 0.25 g kısım üzerine 4 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ ilave edildikten sonra mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı.Hazırlanan çözeltilerin pH’ları tampon çözelti ile optimum değere ayarlanıp hacimleri 50 mL’ye tamamlandı.Örnekler 0.25 g adsorban içeren kolondan 1mL/dk akış hızı ile geçirildi.Kolonda tutunan Cd(II) ve Ni(II) iyonlarını geri almak için 1M 5 mL HCl kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.

4.5.4. Trafığın yoğun olduğu bölgeden alınan Otomobil Egzos Partikül örneğinde Kadmiyum ve Nikel Tayini

Trafığın yoğun olduğu yerden alınan otomobil egzoz partikülleri örneğinin 0.25 gramı üzerine HF-HNO₃-H₂O₂ ilave edilip mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı.Çözünürleştirme işleminden sonra Cd(II) iyonu için pH= 5.5, Ni(II) iyonu için pH= 6.5 optimum koşula ayarlanıp hacmi 50 mL’ye tamamlandı. Hazırlanan örnekler,her bir çözelti 0.25 g adsorban içeren kolondan 1 mL/dk akış hızı ile geçirildi.Kolonda tutunan Cd(II) ve Ni(II) iyonlarını geri almak için 1M 5 mL HCl kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.

Numune alımından sonra NRCC-SLRS-4 nehir suyu içeren numuneler 0.45 µm

gözenek boyutundaki 1 Milipore selüloz mebrandan süzüldü. Ve 4⁰C de saklandı. Sertifikalı referans madde GBW07604 poplar leaves ve DOLT-3 analiz edildi. Bu amaçla 0.25 g madde 5.0 mL HNO₃ (%65) ,2 mL H₂O₂ (%30) çözeltisi ile etkileştirildi. Ve teflon kap içinde 1 gece saklandı. Daha sonra teflon kap kapatıldı ve basınçlı çözünleştirme sistemi içine konuldu. Etüvde 120 ⁰C de 8 saat tutularak termal ısıtmanın gerçekleştirilmesi sağlandı. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Bu çözelti istenilen ph 'a 0.1 M NaH₂O₂ ve uygun bir tampon çözelti ile ayarlandı. Çözelti 50 mL lik erlene alındı ve üzerine saf su eklendi. Daha sonra bu çözelti önderiştirme işleminde kullanıldı. Sertifikalı referans numunelerinin analizi 3 kez tekrarlandı.

4.6.1. Gerçek Örneklerle Uygulanması:

Tablo 4.6 Gerçek numunelerde analit iyonlarının konsantrasyonu

Numune	Kadmiyum	Nikel
Dicle Nehri Suyu($\mu\text{g L}^{-1}$)	36,5	146
Siyah Çay($\mu\text{g g}$)	T.E	T.E
Tütün($\mu\text{g g}$)	T.E	T.E
Otomobil eksoz partiküleri($\mu\text{g g}$)	1,64	T.E

T.E: Tayin edilemedi

4.6.2. Standart Referans Madde Analizi:

Tablo 4.7 Standart Referans Maddeler

Numune	Cd ⁺²			Ni ⁺²		
	Belgeli Değer	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Hata (%)	Belgeli Değer	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Hata (%)
NRCC-SLRS 4 Riverine Water ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.012	T.E	-	0.67	0.65±0.04	-3
GBW07604 Poplar leaves($\mu\text{g/g}$)	0.32	0.31±0.03	-3.1	1.9	1.93±0.2	+1.56
DOLT-3(mg kg^{-1})	19.4	19.2±0.3	-1.0	2.72	2.68±0.3	-1.5

5.BÖLÜM

SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmamızda eser düzeydeki Cd(II) ve Ni(II) elementlerinin, *Salinivibrio sharmensis* tutturulmuş Amberlit XAD-4 ile dolgulu kolonda zenginleştirme yöntemi uygulayarak Alevli atomik spektroskopi ile tayini yapmaktır. Bu iyonların numunelerde miktarlarının az olması alevli AAS'nin tayin sınırının altında olması ve çeşitli girişimler sebebiyle, istenilen duyarlılıkla doğrudan tayinleri olamamaktadır.

Girişimi önlemenin ve analiz elementini tayin edilecek konsantrasyona getirmenin bir yolu, girişim yapan bileşenler ile tayin elementini iyon değiştirme, ekstraksiyon, adsorpsiyon v.b gibi ayırma ve zenginleştirme metodları ile birbirinden ayırmak ve bileşimi bilinen ortama almaktır. Zenginleştirme ve ayırma yöntemleri ile bu sorunlar giderilebilir. Zenginleştirme işlemi ile tayin edilecek eser element, büyük hacimli bir örnekten, bağıl olarak oldukça küçük hacimli bir tayin çözeltisi içine alınır. Bu sırada girişim oluşturabilecek bileşenler ortamdaki uzaklaştırılarak ayırma işlemi de gerçekleştirilir.

Eser elementlerin kolonda kantitatif tutunmaları için optimum şartları belirlemek için çalışmalar yapıldı. Çalışmalarda kullanılan kolonlar iç çapı 1 cm boyu 10 cm olanlar kullanıldı. Kolon çapının 1 cm olması daha önceki çalışmalarda belirlediğimiz bir değerdir. Kolon çapının artması, geri kazanma veriminin azalmasına sebep olmaktadır. Nedeni ise, aynı miktar adsorban daha geniş çaplı bir kolonda daha az yatak yüksekliğine sahip olacağından, çözeltinin kolondan geçiş hızı artmaktadır. Kolon çapının azalması ise numunenin süzülmesinde zorluk yaratmaktadır. Çalışmanın amacı iyonların kolonlara maksimum düzeyde tutunmaları ve sonra da maksimum düzeyde geri alınmalarının sağlandığı optimum şartların belirlenmesidir. İlk olarak optimum örnek pH'sını belirlemek amacıyla gerekli tampon çözeltiler kullanılarak, model çözelti ortamı pH 2-10 aralığında ayarlanarak, eser elementlerin geri kazanma verimleri incelendi (Şekil 4.1). Cd(II) için pH 5.5-6.0, Ni(II) için pH 6.0-6.5 arasında kantitatif olarak ($R > \%95$) geri kazanım oldu. İyonların asidik pH da tutunmaları bir avantajdır. Çünkü pH ayarlaması sırasında numunede bulunabilecek bazı elementlerin hidroksit veya oksitleri halinde çökmeleri ile çıkabilecek sorunlar ortadan kalkmaktadır.

Geri kazanma veriminin, kolondan geçen numune çözeltisinin akış hızına ve tutunan iyonların elüe edilme hızına bağlı olması nedeniyle numune çözeltisinin akış hızının geri kazanma verimine etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla belirlenen en uygun şartlarda Cd(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren 100 mL'lik model çözeltiler kolondan 1-6 mL/min'lik hızlarla geçirildi. Kolonda tutunan metaller daha önce belirlenen geri alma çözeltisi ile geri kazanıldı. Geri alma çözeltisindeki kadmiyum ve nikel alevli AAS ile tayin edildi. Şekil 4.3'de çözelti akış hızının her iki iyon için 1 mL/dakika olarak bulunmuştur. Biliniyor ki, yüksek akış hızlarında hem tutunma hem de elüsyon azalacaktır. Ancak akış hızının yüksek olması deney süresini kısaltması açısından önemlidir. Dakikada 2 mL'lik bir akış hızı, dakikada 1 mL'lik hıza göre süzme süresini 2 kat azaltır. Bu da özellikle numune hacmi büyük olduğunda çok önem kazanır. Elüsyon çözeltisi hızı da önemli olmakla birlikte, çözelti hacminin az olması (10 mL) nedeniyle toplam deney süresine etkisi çok büyük değildir.

Reçinede tutunan eser elementlerin kantitatif geri kazanmasına elüent cinsi, derişimi ve hacim etkisini incelemek için, optimum pH'a ayarlanmış model çözeltiler kolondan geçirilerek, çeşitli elüent çözeltileri ile çalışma yapıldı (Tablo 4.2). Çalışılan elüent çözeltilerde en iyi kantitatif sonuç 1 M HCl'in 5 mL çözeltisi olduğu tespit edildi.

Kadmiyum ve nikel elementlerin geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi 50-500 mg aralığında adsorban kullanılarak çalışma yapıldı. Bunun için kadmiyum ve nikel içeren 100 mL'lik model çözeltiler daha önce belirlenen pH'lara ayarlandı ve kolondan 1 mL/dakika akış hızında geçirildi. Kolonda tutunan kadmiyum ve nikel iyonları daha önce belirlenen uygun geri alma çözeltisi ile geri alınarak alevli AAS ile tayin edildi. Kadmiyum ve nikel için geri kazanma veriminin kullanılan adsorban miktarı ile derişimi Şekil 4.2 'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, geri kazanma verimi, her iki element için de 250 mg'a kadar artmış, 250 mg'dan sonra ise önemli bir artış olmamıştır. Bu nedenle, çalışılan elementler için kantitatif geri kazanmanın olduğu ve uygun akış hızının sağlanabildiği 250 mg'lık adsorban miktarı en uygun değer olarak belirlendi.

Numune içerisindeki element konsantrasyonu çok düşük olduğundan, tayinin yapılabilmesi için oldukça büyük hacimdeki numune çözeltisinin kolondan geçirilmesi gerekmektedir. Geri alma çözeltisi 5 mL olduğundan, teorik olarak 100 kat

zenginleştirmek için 500 mL çözelti kolondan geçirilmelidir. Böyle çok seyreltik çözeltilerin büyük hacimlerinin geçirilmesiyle zenginleştirmenin yapılabileceğini araştırmak için de numune hacminin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, numune çözeltisindeki element miktarı sabit tutularak çözelti hacmi artırılmış ve gittikçe azalan konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Belirlenen optimum şartlarda yapılan zenginleştirme işlemi sonunda, 500 mL'ye kadar her iki element için de geri kazanma oranı % 96'in üzerinde bulunmuştur.

Buraya kadar anlatılan çalışmaların hepsi model çözeltilerle yapılan çalışmalardır. Analiz edilecek element saf su içerisinde idi Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanma değerine matris iyonlarının etkisini araştırmak için farklı konsantrasyonlarda Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cl^- ve NO_3^- iyonlarını içeren 50 mL'lik örnek çözeltileri optimum pH'a ayarlanarak uygun akış hızında kolondan geçirildi. Elde edilen veriler Tablo 4.3'de görülmektedir.

Adsorbentin adsorbsiyon kapasitesini belirlemek için optimum şartlarda element çözeltileri kolondan geçirildi. Daha sonra kolonda tutunmuş iyonlar elue edilip ölçüm yapıldı buradan 1 g reçinenin ne kadar metal iyonunu tuttuğu hesaplandı. Cd(II) iyonu için 1360 mg, Ni(II) için 2175 mg olarak bulundu buda diğer adsorbentlerle kıyaslandığında yüksek bir değerdir.

Bu çalışmada geliştirilen ayırma-zenginleştirme metodu, nehir suyu, tütün, siyah çay ve toz partikülleri örneklerinde bulunan Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının tayini için uygulandı. Sonuçlar Tablo 4.6 'te verilmiştir..

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu incelemek amacıyla NRCC-SCLRS4 Riverine water, GBW07604 poplar leaves, Dolt-3 standart referans maddelerinde kadmiyum ve nikel elementlerin tayini yapıldı. Elde edilen sonuçlar sertifikalı değerler ile bulunan değerler arasında oldukça iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Sonuçlar Tablo 4.7 'te verilmiştir..

Sonuçların Özetlenmesi:

Bu çalışma ile varılan sonuçlar şöyle özetlenebilir;

- Amberlite XAD-4 tuturulmuş *Salinivibrio sharmensis* adsorbantı ile Cd ve Ni

asidik ortamda zenginleştirilebilmekte ve alevli AAS ile tayin edilecek seviyeye getirilebilmektedir.

- Katı faz ekstraksiyonu SPE birçok avantaj sağlar. Bunlar; esneklik, yüksek zenginleştirme faktörü, emisyonun olmaması, az reaktif tüketimi nedeniyle maliyetin düşük olması, daha da önemlisi çevreye dost olması
- Kullanılan sistemin hazırlanması kolay ve hızlıdır.
- Tayin sınırının düşük olması ve matriks iyonlarına karşı toleransının yüksek olması, önerilen metodun büyük ölçekli Cd ve Ni tayini için uygun olmasını sağlar.
- Kolonun birkaç kez tekrar kullanılması büyük avantaj sağlar.
- Amberlite XAD-4 tuturulmuş *Salinivibrio sharmensis* adsorbentinin adsorpsiyon kapasitesi Cd (II) iyonu için 1360, Ni (II) iyonu için 2175 mg.g⁻¹ olarak yüksek bir değer bulunmuştur.
- Geliştirilen yöntem ile Cd ve Ni iyonları 100 kat zenginleştirilebilmektedir.
- Kullanılan adsorbent geri alma çözücüsü ile temizlendikten sonra tekrar kullanılabilir. 0,25 gr adsorbent ile en az 40 defadan daha fazla kullanılmasına rağmen, tüm çalışmada hemen hemen aynı verim ile kullanılabilir. Çalışılan elementler için yöntemin doğruluğu standart referans maddeler kullanılarak kontrol edildi. Her iki element içinde bulunan bağıl hata < %5 dir.
- Uygulanan yöntemin matriks iyonlarından gelen yabancı iyonlara karşı toleransının yüksek olması Cd ve Ni tayini için başarıyla uygulanmasını sağladı.
- 500 ml numune hacmi ve 5 ml son hacim için önderiştirme faktörü 100 olarak bulundu.
- Geliştirilen yöntem ile nehir suyu, tütün, çay ve trafiğin yoğun olduğu bölgeden alınan partikül örneklerinde çalışılan elementler iyi bir doğrulukla tayin edilebilmektedir.

KAYNAKLAR:

Akman,S., Bakırcioğlu,D., Bakırcioğlu,Y,2010, Biosorption of lead filamentous fungal biomass-loaded tio₂ nanoparticles, journal of Hazardous Materials 178, 1015-1020

Baliza, P.X.,Lemos,V.A, 2005 Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper, Talanta

Batı,B.,Aşçı,M.Y,Efendioğlu,A,2010 Preconcentration of Cu(II),Cd(II) and Pb(II) on Amberlite XAD-4 Resin Functionalized with N,N'-Bis(o-vanilinidene) ethylenediamine and Their Determination by FAAS in Water Samples, Analytical Sciences 26

Costa, A.CS.,Araujo,NML,Dantas,AF.,Brito,CF.,Ferreira,SLC, 1999, Nickel determination in saline matrices by ICP-AES after sorption on Amberlite XAD-2 loaded with PAN, Talanta 48.1173-1177

Crouch,A.R., Holler J.F.,West M.D.,Skoog,A.D, Fundamentals of Analytical Chemistry Douglas A.S)

Curtius,A.S.,Herrmann,A.B,Santos,E.J, 2005, Determination of Cd in biological samples by flame AAS following on-line preconcentration by complexation with o,o-diethyldithiophosphate and solid phase extraction with Amberlite XAD-4, Talanta 65,593-597

Elçi,L.,Soylak,M.,Uzun,A, 2001, Preconcentration and separation with Amberlite XAD-4 resin; determination of Cu,Fe,Pb,Ni,Cd and Bi at trace levels in waste water samples by flame atomic absorption spectrometry,Talanta 54,197-202

Erdoğan,S.,Dogru,M.,Kılınc,E.,Gul-Güven,R.,Özdemir,S.,2010 Preconcentration of cadmium and nickel using the bioadsorbent Geobacillus thermoleovorans subsp. Stromboliensis immobilized on Amberlite XAD-4,169,79-85

Erdoğan,S.,Gul-Guven,R.,Doğru,M,2007,The use Bacillus subtilis immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent in trace metal determination, journal of Hazardous Materials 149, 166-173

Godiewska-Zylkiewicz,B., 2005, Microorganisms in inorganic chemical analysis, Anal Bioanal Chem 384: 114-123.

Gök,N.,Türker,A.R.,Kendüzler,E.,Baytak,S,2008 Penicillium digitatum immobilized on pumice Stone as a new solid phase extractor for preconcentration and/or separation of trace metals in environmental samples, journal of Hazardous Materials 153 975-983

Lale,M.,Turker,A.R.,Bağ,H,2000, Determination of Cu,Zn,Fe,Ni and Cd by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by Escherichia coli immobilized on sepiolite,Talanta 51,1035-1043

Lama,L.,Giordano,A.,Pascual,J.,Dipasquale,L.,Nicolaus,B.,Gambacorta,A.,Orlando,P.,Romano,I,2011 *Salinivibrio sharmensis* sp.nov.,a novel haloalkaliphilic bacterium from a saline lake in Ras Mohammed Park,Extremophiles 15:213-220

Lemos, V.A.,Lima,A.S.,Gama,E.M,2006, Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/MeBTANC, journal of Hazardous Materials 136,757-762

Lemos,VA.,Novaes, CG.,Lima,AS.,Vieria,DR.,2008, flow injection preconcentration system using a new functionalized resin of determination of cadmium and nickel in tobacco samples, journal of Hazardous Materials 155, 128-134

Lima,A.S.,Gama,E.M.,Lemos,V.A,2006, On-Line Preconcentration and Determination of Cadmium Cobalt and Nickel in Food Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using a New Functionalized Resin,Microchim Acta 153,179-186

Macit, M.,Topuz,B,2011 Solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) in environmental samples on chemically modified Amberlite XAD-4 with a proper Schiff base, Environ Monit Assesss 173:709-722

Martinez,L.,Smichowski,P.,Cerutti,S.E.,Gil,R.A,Pacheco,P.H,2011,
Biosorption;A new rise for elemental solid phase extraction methods, Talanta 85,2290-2300

Meng,S.,Guo,Y.,Chang,X.,Liu,Y,2006, Biosorption and preconcentration of lead and cadmium on waste Chinese herb Pang Da Hai, journal of Hazardous Materials B135,389-394

Naidu,G.R.,Rao,T.P,Rao,K.S.,Gopikrishna,P, 2004, Solid Phase Extractive Preconcentration of Cobalt and Nickel in Hair Samples Using Ethyl Xanthate Modified Benzophenone ,Microchim.Acta 144,285-289

Santelli,R.E,Ferreria,S.L.C.,Melo,M.H.A, 2000, determination of cadmium by FAAS after on-line enrichment using a mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM, Microchemical Journal 65,59-65

Santos dos ,E.J., Herrmann, A.B., Ribeiro, A.S., Curtius, A.j, 2005, Determination of Cd in biological samples by flame AAS following on-line preconcentration by complexation with O,O-diethyldithiophosphate and solid phase extraction with Amberlite XAD-4, Talanta 55,593-597

Shi,J., Xiao,H.,Zhang,J., Li,Y.,Li,H., Han,R,2006 biosorption pf copper and lead ions by waste beer yeast ,journal of Hazardous Materials B137, 1569-1576

Singh,A.K.,Venkatesh,G,2006, 4-(((2- Hydroxyphenyl)imino)methyl)-1,2-benzenediol (HIMB) anchored Amberlite XAD-16: Preparation and applications as metal extractants, Talanta 6,8462

Soylak,M.,Narin,İ,2003, Enrichment and determinations of nickel(II), Cadmium(II), Copper(II),Cobalt(II) and Lead (II) ions in natural waters, table salts ,tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration-flame atomic absorption spectrometry combination, Analytica Chimica Acta 493, 205-212

Soylak,M.,Tuzen,M, 2008 Biosorption of aluminum of *Pseudomonas aeruginosa* loaded on Chromosorb 106 prior to its graphite furnace atomic absorption spectrometric determination, journal of Hazardous Materials 154 519-525

Soylak,M.,Tuzen,M.,2008,Column solid-phase extraction of nickel and silver in environmental samples prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations, journal of Hazardous Materials

Soylak,M.,Tuzen,M.,Melek,E,2006, Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium (II) and Lead (II) after their solid phase extraction as bibenzylidithiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493, Analytica Chimica Acta578,213-219

Sun,H.,Xiao,W.,Lei,C.,Fen,W.,Yang,G,2009, Study on solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of nickel ,silver,cobalt,copper,cadmium and lead with MCI GEL CHP 20Y as sorbent, journal of Hazardous Materials 162,44-49

Tufekci,M.,Soylak,M.,Elci,L.,Senturk,HB.,Duran,C, 2009, Simultaneous preconcentration of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from environmental samples on Amberlite XAD-2000 column and determination by FAAS, journal of Hazardous Materials 162 292-299

Turkecul,İ.,Mendil,D.,Tuzen,M.,Soylak,M.,2006, Biosorption of heavy metals on *Aspergillus fumigatus* immobilized Diaion HP-2MG resin for their atomic absorption spectrometric determinations, Talanta 70, 1129-1135

Tuzen,M.,Soylak, M.,Citak, D., Ferreira, H.,Korn,MGA.,Bezerra,MA 2009, journal of Hazardous Materials 162,1041-1045

Tuzen,M.,Soylak,M,2006, Diaion SP-850 resin as a new solid phase extractor for preconcentration-separation of trace metal ions in environmental samples, journal of Hazardous Materials B137 1496-1501

Türker, AR., Baytak, S., 2006, determination of lead nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Ambersorb-572 with EDTA, journal of Hazardous Materials B129, 130-136

Türker, AR., Bayrak, S., 2005 Talanta 65, 938-945

Xiao, D., Tan, G., 2009 Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems, journal of Hazardous Materials 164 1359-1363

Zhang, N., Huang, C., Hu, B., Suleiman, J.S, 2008, Determination of Cd, Co, Ni and Pb in biological samples by microcolumn packed with black Stone online coupled with ICP-OES, journal of Hazardous Materials 157, 410-417

Zhu, X., Wang, X., Su, H., Su, Y., Deng, L., 2007, Sorption and desorption of lead(II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*, journal of Hazardous Materials 143, 220-225