

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Anoxybacillus sp. SO-B1 BAKTERİSİ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
AMBERLİT XAD-16 REÇİNESİ KULLANILARAK Th(IV) VE Ce(III)
İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU,
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ICP-OES İLE TAYİNİ

İsmail YENER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR
Ağustos 2011

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Anoxybacillus sp. SO-B1 BAKTERİSİ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
AMBERLİT XAD-16 REÇİNESİ KULLANILARAK Th(IV) VE Ce(III)
İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU,
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ICP-OES İLE TAYİNİ

İsmail YENER

Danışman

Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Ağustos 2011

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DIYARBAKIR

İsmail YENER tarafından yapılan “*Anoxybacillus sp.* SO-B1 Bakterisi İle Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 Reçinesi Kullanılarak Th(IV) Ve Ce(III) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu, Zenginleştirilmesi ve ICP-OES İle Tayini” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI(Danışman)

Üye : Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sadin ÖZDEMİR

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 15/08/2011

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

15./08/2011

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim esnasında tez konusu önererek yardım ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Siirt Üniversitesi Rektörü Sayın Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI'na teşekkürlerimi saygılarımla sunarım.

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince manevi desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam kimya bölümü ve analitik kimya anabilim dalı başkanı Sayın Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI'na teşekkürlerimi sevgilerimle sunarım.

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Doç. Dr. Sait ERDOĞAN'na teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince değerli vakitlerinde yanımda olup yol gösteren Sayın Dr. İbrahim DOLAK'a ve Elif VARHAN ORAL'a teşekkür ediyorum.

Çalışmamızı destekleyen 11-FF-29 nolu DÜBAP'a teşekkür ediyorum.

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince maddi ve manevi sonsuz yardımlarından dolayı değerli aileme ve ağabeyim Abdurrahman YENER'e teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VII
ÇİZELGE LİSTESİ.....	IX
ŞEKİL LİSTESİ.....	X
KISALTMA VE SİMGELER.....	XI
1.GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Nadir Toprak Elementleri.....	3
2.1.1. Nadir Toprak Elementlerinin Hammadde Potansiyeli.....	3
2.1.2. Nadir Toprak Elementlerinin Üretimi.....	4
2.1.2.1. Bastnasit'ten Nadir Toprak Elementlerinin Üretimi.....	5
2.1.2.2. Monazit ve Ksenotimden Nadir Toprak Elementi Üretimi.....	6
2.1.3. Rezervler.....	7
2.1.4. Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları.....	7
2.1.5. Toryum (Th).....	8
2.1.5.1. Doğada Bulunuşu ve Oluşumu.....	9
2.1.5.2. Kimyasal Özellikleri.....	9
2.1.5.3. Dünyada ve Ülkemizde Bulunan Toryum Rezervleri.....	10
2.1.5.4. Toryumun Kullanım Alanları.....	10
2.1.5.5. Toryum ve Nükleer Enerji.....	11
2.1.6. Seryum (Ce).....	12
2.1.6.1. Doğada Bulunuşu ve Oluşumu.....	12
2.1.6.2. Kimyasal Özellikleri.....	12
2.1.6.3. Kullanım Alanları.....	13
2.2. Eser Elementlerin Tayini ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	13
2.2.1 Eser Element Analizleri.....	13
2.2.2. Ayırma Ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	14
2.2.2.1. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme.....	15
2.2.2.2. Çözücü Ekstraksiyonu.....	15
2.2.2.3. Buharlaştırma ile Zenginleştirme.....	16
2.2.2.4. İyon Değiştirme ile Zenginleştirme.....	17
2.2.2.5. Kolon Kromatografisi ile Eser Element Zenginleştirme Teknikleri.....	18
-Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	19
-İmpregne (doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	19
-İmmobilize (kimyasal bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	20
-İmprinted (baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	20

2.3Amberlit XAD Türü Reçineler	20
2.4.Katı Faz Ekstraksiyonu.....	21
2.4.1. Katı Faz Ekstraksiyon (KFE) Basamakları.....	22
2.4.2. Elementlerin Adsorplayıcı Üzerinde Alınması.....	23
2.4.2.1. Adsorpsiyon.....	23
2.4.2.2. Şelatlama.....	23
2.4.2.3. İyon değiştirme.....	24
2.4.3. Adsorplayıcı Üzerinden Eser Elementlerin Eluasyonu.....	24
2.4.4. Katı Faz Ekstraksiyonun Avantajları.....	25
2.4.5. Katı faz ekstraksiyon Metodunun Başlıca Kullanım Yerleri.....	26
2.4.6. Katı Faz Ekstraksiyonunda Metot Geliştirme.....	26
2.4.6.1. Katı Adsorplayıcıların Seçilmesi.....	27
2.4.6.2. İnorganik Adsorplayıcılar.....	27
2.4.6.3. Organik Adsorplayıcılar.....	28
2.5. Biyosorpsiyon.....	28
2.5.1. Ölü Biyokütle ile Biyosorpsiyonun Avantajları.....	29
2.5.2. Ölü Biyokütle ile Biyosorpsiyonun Dezavantajları.....	30
2.5.3. Metal Biyosorpsiyonunda Kullanılan BiyokütleÇesitleri.....	30
2.6. Termofilik Bakteriler.....	31
2.7. İmmobilizasyon.....	33
2.8. İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopis(ICP-OES).....	33
2.9.Önceki Çalışmalar.....	38
3. MATERYAL VE METOT.....	49
3.1. <i>Anoxybacillus</i> sp. SO-B1 Bakterisinin Hazırlanması.....	49
3.1.1. Kullanılan Besiyerleri.....	49
3.1.3. KurutulmuşÖlü Bakteri Hücrelerinin Biyosorpsiyonİçin Hazırlanması.....	49
3.2. Amberlit XAD-16 Kopolimerinin Hazırlanması.....	50
3.3.Amberlit XAD-16 Yüzeyinin <i>Anoxybacillus</i> sp. SO-B1 İle Modifiye Edilmesi.....	50
3.4. Modifikasyonun Gerçekleşip Gerçekleşmediğini Öğrenmek Amacıyla IR spektumlarının Alınması.....	50
3.5. Bakteri İle Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 Kopolimerinden Kolon Dolgu Maddesi Hazırlanması.....	51
3.6. Hazırlanan Kolondan Biyosorbsiyon ve Önderiştirme Amaçlı Th(IV) Ve Ce(III) Çözeltilerinin Geçirilmesi.....	51
3.7. Th(IV) Ve Ce(III) Analizleri.....	51
3.8. Hazırlanan Kolonun Gerçek Numuneye ve Standart Referans Maddeye Uygulanması.....	51
3.9. Belirtilen Aletler Dışında Kullanılan Aletle.....	51
3.10. Çalışmada Kullanılan Kapların Temizliği.....	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1 IR Spektrumları.....	53
4.2 Optimum pH Tespiti.....	55
4.3. Optimum Akış Hızı Tespiti.....	56
4.4. Maksimum Başlangıç Konsantrasyonu Tespiti ve Kolon Biyosorbsiyon Kapasitesi.....	56
4.5. Elüent Türü ve Konsantrasyonu Tespiti.....	58
4.6. <i>Anoxybacillus</i> sp. SO-B1 ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 Kolon Dolgu Maddesinin Biyosorbent Olarak Yeniden Kullanılabilirliği.....	59
4.7. Analitlerin Geri Kazanılmasına Örnek Çözelti Hacminin Etkisi.....	60
4.8. Önderiştirme Faktörü.....	61
4.9. Analitlerin Geri Kazanılmasında Yabancı İyonların Etkisi.....	61
4.10. pH'ya Bağlı Selektivite Çalışmaları.....	62
4.11. Yöntemin Gerçek Numuneye Uygulanması.....	63

4.12. Yöntemin Standart Referans Materyal (SRM) Numunesine Uygulanması.....	63
4.13. İstatistiksel İşlemler.....	64
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	65
6. KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	75

ÖZET

Anoxybacillus sp. SO-B1 BAKTERİSİ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ AMBERLİT XAD-16 REÇİNESİ KULLANILARAK Th(IV) VE Ce(III) İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ICP-OES İLE TAYİNİ

Yüksek Lisans Tezi

İsmail YENER

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

2011

Bu çalışmada *Anoxybacillus* sp. SO-B1 bakterisi ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-16 reçinesi kullanılarak kolon dolgu maddesi hazırlanmış ve hazırlanan bu kolon dolgu maddesi ile matriks ortamında bulunan Th(IV) ve Ce (III) iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi gerçekleştirilmiş ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ile tayin edilmiştir. Optimum koşulları belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda ise, Th(IV) ve Ce(III)'un kolonda tutunma verimine, 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. Ayrıca belirlenen optimum koşullarda matriks ortamında bulunan eser düzeydeki Th(IV) ve Ce(III)'un önderiştirilme işlemi yapılmış ve % 100'e yakın verimler ile 100 kat önderiştirilip analiz edilecek düzeye getirilmiştir.

Yapılan deneylerde, Th(IV) ve Ce(III)'un kolonda tutunmalarında pH 2.0-7.0 aralığında çalışılmış ve en uygun pH'ın sırasıyla 4.0-7.0 ve 6.0-7.0 aralığında olduğu ve bu pH'larda belirtilen iyonların tamamının kolonda tutunduğu tespit edilmiştir.

Kolondan maksimum akış hızını tespit etmek amacıyla yapılan deneylerde, Th(IV) ve Ce(III) iyonlarını içeren çözeltiler 1-5 mL/dk akış hızı aralıklarında kolondan geçirilmiş, sonuç olarak Th(IV) ve Ce(III) için maksimum akış hızları sırasıyla 4 mL/dk ve 3 mL/dk olduğu tespit edilmiştir. Belirtilen iyonlar için bu hızların üzerinde deney yapıldığı zaman biyosorpsiyon verimlerinde azalma tespit edilmiştir.

Hazırlanan kolon dolgu maddesinin maksimum biyosorpsiyon kapasitesini tespit etmek amacıyla yapılan deneylerde, farklı konsantrasyonlarda Th(IV) ve Ce(III) çözeltileri kolondan geçirilmiş ve belirtilen metal iyonları için maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 28400 µg/g ve 20820 µg/g olarak tespit edilmiştir.

Kolonda tutunmuş olan Th(IV) ve Ce(III)'u kolondan elue edip önderiştirmek amacıyla 0.25-1.50 mol/L aralığında HNO₃ ve HCl çözeltileri kullanılmış, sonuç olarak en uygun eluentin HCl ve en uygun konsantrasyonun ise 1 mol/L olduğu tespit edilmiştir.

Biyosorpsiyon ve eluasyon verimine yabancı iyonların etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde, matriks ortamında yüksek konsantrasyonlarda Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻ ve SO₄²⁻

gibi iyonların etkileri incelenmiş, sonuç olarak belirtilen yabancı iyonlardan sadece Mg^{2+} iyonunun biyosorpsiyon verimini düşürdüğü gözlenmiştir.

Deneyel çalışmalar sonucu elde edilen optimum koşullar ile geliştirilen yöntem Eskişehir-Sivrihisar bastnasit cevherinde bulunan Th(IV) ve Ce(III)'un ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla kullanılmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Son olarak da geliştirilen metodun doğruluğunu ve kesinliğini tespit etmek amacıyla geliştirilen metod standart referans materyal (IAEA-Soil 7) numunesine uygulanmış ve elde edilen sonuçlar geliştirdiğimiz metodu desteklemiştir.

Anahtar Kelimeler: Nadir Toprak Elementleri (NTE), Katı Faz Ekstraksiyonu, Önderiştirme, Biyosorpsiyon

ABSTRACT

SOLID PHASE EXTRACTION, ENRICHMENT AND DETERMINATION BY ICP-OES OF Th(IV) AND Ce(III) IONS USING AMBERLITE XAD-16 RESIN MODIFIED BY *Anoxybacillus* sp. SO-B1 BACTERIUM

MSc THESIS

İsmail YENER

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF DICLE

2011

In the present study, a column filling substance was prepared by using Amberlite XAD-16 resin modified by *Anoxybacillus* sp. SO-B1 bacterium, Th(IV) and Ce(III) ions present in the matrix were separated and preconcentrated by this column filling substance and determined by Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy (ICP-OES). In the optimum studies, effect of several parameters, such as pH, flow rate type, concentration and volume of the eluent, biosorption capacity, volume of the sample solution on sorption yield of Th(IV) and Ce(III), influence of foreign ions on sorption in the column and on elution were investigated and the optimum conditions were determined. Furthermore, preconcentration of Th(IV) and Ce(III) existing in trace levels in the matrix in the optimum conditions was carried out. These ions were preconcentrated 100 times in nearly quantitative yield.

pH studies for Th(IV) and Ce(III) were conducted pH 2.0 to 7.0 and optimum pH for them was found as 4.0 to 7.0 and 6.0 to 7.0, respectively. It was determined that all of the ions sorbed in the column at these pHs.

In the flow rate studies, the solutions containing Th(IV) and Ce(III) were passed through the column 1 to 5 mL/min flow rates and it was found that maximum flow rate for Th(IV) and Ce(III) were 4 and 3 mL/min, respectively. When the experiments were performed above these rates, biosorption yields decreased.

In biosorption capacity studies, various concentrated Th(IV) and Ce(III) solutions were passed through the column and maximum biosorption capacities were found to be 28400 µg/g and 20820 µg/g respectively.

In order to eluate Th(IV) and Ce(III) from the column and to preconcentrate, 0.25 to 1.5 mol/L HNO₃ and HCl solutions were used and it was determined that optimum eluent was HCl and optimum concentration was 1 mol/L.

In the studies for investigation of effect of foreign ions on biosorption and elution yield, influences of several ions, such as Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻ and SO₄²⁻ existing in high concentrations in the matrix and it was seen that only Mg²⁺ ion reduced biosorption yield.

The method developed by the optimum conditions obtained from the experimental studies was employed for separation and preconcentration of Th(IV) and Ce(III) present in Eskişehir-Sivrihisar bastnaesite ore and similar results were obtained.

Finally, in order to determine accuracy and precision of the developed method was applied to standard reference material (IAEA-Soil 7) sample and the results supported our method.

Keywords: Rare Earth Elements(REE), Solid Phase Extraction, Preconcentration, Biosorption

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2. 1.	Nadir Toprak Elementlerinin Bulunduğu Mineraller ve Bu Mineraller İçindeki Tenörleri	3
Çizelge 2.2.	Ülkelere Göre Nadir Toprak Elementlerinin Rezervleri	7
Çizelge 2.3.	Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları	8
Çizelge 2.4.	Toryumun İzotopları ve Yarılanma Süreleri	9
Çizelge 2.5.	Dünya Toryum Rezervleri	10
Çizelge 2.6	Eser Elementlerin Buharlaştırma İle Zenginleştirilmesi	16
Çizelge 2.7.	Basit İyon Değiştirici Adsorplayıcıların Özellikleri	18
Çizelge 2.8.	Çeşitli Amberlite XAD Reçinelerinin Spesifik Özellikleri	21
Çizelge 4.1.	Th(IV)'un Maksimum Bağlanma Kapasitesi	57
Çizelge 4.2.	Ce(III)'un Maksimum Bağlanma Kapasitesi	57
Çizelge 4.3.	Th(IV) ve Ce(III) İyonlarının Eluasyon İşleminin HNO ₃ 'ün Konsantrasyonuna ve Hacmine Bağlılığı	58
Çizelge 4.4.	Th(IV) ve Ce(III) İyonlarının Eluasyon İşleminin HCl'i Konsantrasyonuna ve Hacmine Bağlılığı	59
Çizelge 4.5.	Th(IV) ve Ce(III) iyonlarının Önderiştirme Faktörleri	61
Çizelge 4.6.	Th(IV) ve Ce(III) İyonlarının Geri Kazanımına Yabancı İyonların Etkisi	62
Çizelge 4.7.	Yöntemin Eskişehir-Sivrihisar Bastnasit Cevherine Uygulanması	63
Çizelge 4.8.	Yöntemin Standart Referans Materyal'e (IAEA-Soil 7) Uygulanması	64
Çizelge 4.9.	İstatistiksel Veriler	64

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1.	Toryumun Üretkenlik Döngüsü	12
Şekil 2.2.	Katı Faz Ekstraksiyonunun Genel İşlem Basamakları	19
Şekil 2.3.	Katı Faz Ekstraksiyon Basamakları	22
Şekil 2.4.	Uyarılmış Bir Atom Veya İyonun Işın Yayması	33
Şekil 2.5.	İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) Cihazının Temel Bileşenleri	34
Şekil 2.6.	ICP'de Plazma Oluşum Aşamaları. (A) Argon Gazı Verilmesi B)Radyofrekans Uygulanması C) Kıvılcımla İlk Serbest Elektronların Oluşması,D)Radyofrekans Etkisi İle Elektronların Artması Ve Plazma Oluşması, E) Örneğin Plazmaya Gönderilmesi	35
Şekil 2.7.	Plazmanın Yapısı	35
Şekil 2.8.	ICP'de Plazmanın Görünümü	36
Şekil 2.9.	ICP'de Belirtme Sınırları	37
Şekil 4.1.	<i>Anoxybacillus</i> sp. SO-B1 FT-IR Spektrumu	53
Şekil 4.2.	Amberlit XAD-16FT-IR Spektrumu	53
Şekil 4.3.	<i>Anoxybacillus</i> sp. SO-B1 ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16FT-IR Spektrumu	54
Şekil 4.4.	Th(IV) Biyosorbe Edilmiş <i>Anoxybacillus</i> sp. SO-B1 ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 FT-IR Spektrumu	54
Şekil 4.5.	Th(IV) ve Ce(III) Biyosorbsiyon Verimine pH Etkisi	55
Şekil 4.6.	Th(IV) ve Ce(III) Biyosorbsiyonda Maksimum Akış Hızı Tespiti	55
Şekil 4.7.	Th(IV) ve Ce(III) Biyosorbsiyonda Maksimum Başlangıç Konsantrasyonu	56
Şekil 4.8.	Biyosorbsiyon Verimine Maksimum Metal Çözültisi Hacmi Etkisi	57

KISALTMA VE SİMGELER

ICP-OES	:İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi
RF	:Radyofrekans Enerjisi
GFAAS	:Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
KFE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
NTE	: Nadir Toprak Elementleri

1. GİRİŞ

Günümüzde, teknolojik ilerlemeye bağlı olarak her geçen gün yeni malzemeler üretilmekte ve ileri teknoloji malzemelerinin yaygın kullanımı hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu gelişim petrol üretiminden, ileri teknoloji seramikleri ve kalıcı mıknatıs alaşımları üretimine kadar birçok alanda kullanımı hızla artan nadir toprak elementleri rezervlerine önem kazandırmıştır. Nadir toprak elementleriyle birlikte bulunan toryuma ise geleceğin nükleer yakıtı gözüyle bakılmaktadır. Pek çok enerji kaynakları arasından nükleer enerjinin en önemli seçeneklerden biri olarak karşımızda durmaktadır. Toryum tek başına nükleer yakıt olarak kullanılamaz, ancak Fertil bir izotop olan Th-232 bir nötron yutarak U-233'e dönüştürülmelidir. Toryumlu yakıt denemeleri 1960 yıllarının ortalarında başlamasına rağmen güç reaktörlerinde kullanılmasına 1976 yılında başlanmıştır. Almanya, Hindistan, Japonya, Rusya, İngiltere ve ABD'de araştırma/geliştirme çalışmaları bulunmaktadır.

21. yüzyıldaki hızlı sanayileşmeyi sağlayan teknolojik gelişmelere bağlı olarak metal gereksinimi artmakta ve yüksek tenörlü kolay işletilebilir cevher rezervleri azalmaktadır. Bu nedenle, gereksinim duyulan ham maddeleri karşılamak için düşük tenörlü yatakların ekonomik olarak değerlendirilmesine yönelik teknolojiler geliştirilmelidir. Diğer taraftan, yüksek tenörlü, fakat minerolojik yapısı oldukça kompleks olan cevherlerin işlenmesi oldukça karmaşık prosesler gerektirdiğinden çoğu kez ekonomik olarak değerlendirilememektedir. Ancak elde edilen ürünlerin çok değerli olması durumunda bu tür cevherler için pahalı ve karmaşık prosesler kullanımı yoluna gidilmektedir. Günümüzde dünya ekonomisini yönlendiren en önemli etkenler arasında enerji ve maden kaynaklarının kullanımı en üst düzeylerde yer almaktadır. Türkiye, hızla büyüyen sanayisi ile enerji ve sanayi ham madde ihtiyacı giderek artan bir ülkedir. Ülkenin geleneksel enerji kaynakları ihtiyaçlara tam yanıt vermemekte, elektrik, doğal gaz, petrol gibi farklı enerji kaynakları ithal edilerek bu açıklar kapatılmaya çalışılmaktadır. Sanayi ham maddesi olarak madenlerde de önemli ölçüde dışa bağımlılık söz konusudur. Bu noktada farklı enerji kaynaklarına yönelmek ve madenlerin verimli kullanılması ülkenin ekonomisi açısından kaçınılmaz bir gerekliliktir.

Nadir toprak elementi olan Th, Ce elementlerinin düşük konsantrasyolarda matrix ortamından ayırmak için belli başlı zorluklar vardır. Bu nedenle matrix ortamında bulunan etkileri yok etmek için bir çok zenginleştirme işlemleri yapılmaktadır. Zenginleştirme yöntemlerinden günümüzde en yaygın olarak kullanılan metot, metallerin katı bir faz üzerinden adsorbsiyonu ve iyon değişim mekanizması ile sorpsiyonu temeline dayanan katı faz ekstraksiyonudur.

Bu çalışmada, *Anoxybacillus* sp. SO-B1 bakterisi ile modifiye edilmiş amberlit XAD-16 reçinesi kullanılarak Th(IV) ve Ce(III) iyonlarının katı faz ekstraksiyonları ve önderiştirilmeleri gerçekleştirilmiştir.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Nadir Toprak Elementleri

Nadir toprak elementleri kimyasal açıdan skandiyum, itriyum ve lantanidlerin içinde bulunduğu bir grubu kapsamaktadır. Lantanidler, atom numaraları 57'den 71'e kadar olan ve kimyasal olarak benzer elementlerin oluşturduğu bir gruptur. Atom numarası 39 olan itriyum ve atom numarası 21 olan skandiyum ve atom numarası 90 olan toryum da lantanidlere benzer kimyasal özellik göstermeleri nedeniyle bu grubun içine dahil edilmiştir. Bu üç element nadir toprak elementleri ile benzer özellikleri nedeniyle nadir toprak cevherleşmeleri ile bir arada bulunurlar. Lantanidler, iyon yarıçapları esas alınarak yumuşak (Seryum) ve sert (İtriyum) grubu olarak adlandırılmaktadırlar (TAEK 2003).

Yerkürede yüzden fazla mineral oluşturan nadir toprak elementlerinin günümüzde ekonomik öneme sahip yatak oluşturan mineralleri ve bu mineraller içerisindeki tenörleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Nadir Toprak Elementlerinin Bulunduğu Mineraller ve Bu Mineraller İçindeki Tenörleri

Mineral Türü	Mineral içindeki Tenörü
Bastnazit [(Ce,La)CO ₃ F]	% 72 Nadir Toprak Oksiti İçerir
Monazit [(Ce,La,Nd,Th)PO ₄]	% 60-70 Nadir Toprak Oksiti İçerir.
Ksenotim [YPO ₄]	% 53-65 Nadir Toprak Oksiti İçerir.
Serit [(Ca,Mg) ₂ Ce ₈ (SiO ₄) ₇ .3H ₂ O	% 60-70 Nadir Toprak Oksiti içerir.
Fergusonit [(Y,Ce,U,Th,Ca)(Nb,Ta,Ti)O ₄	% 31-44 Nadir Toprak Oksiti içerir.

2.1.1. Nadir Toprak Elementlerinin Hammadde Potansiyeli

Nadir toprak elementleri 160'ın üzerinde farklı mineralde bulunmakla birlikte, ekonomik değer taşıyan ve ticari amaçla üretim yapılan başlıca kaynakları iki kısma ayrılır.

- ✓ Diğer minerallerin üretimi esnasında yan ürün olarak küçük miktarlarda nadir toprak mineralleri üretilen kaynaklar,
- ✓ Tamamen nadir toprak mineralleri içeren mineraller veya diğer ekonomik minerallerle birlikte nadir toprak minerallerinin üretildiği kaynaklar.

Günümüzde ikinci grup kaynaklar ticari amaçla değerlendirilmekte olup bu tür kaynakların başlıcaları bastnasite, monazit ve ksenotim içeren kaynaklardır.

Apatit, brannerit, gadolinit, allanit ve nadir toprak elementleri içeren killer birinci grupta yer alan potansiyel kaynaklardır (TAEK,2003).

2.1.2. Nadir Toprak Elementlerinin Üretimi

Nadir toprak elementleri yer kabuğunda düşük konsantrasyonlarda geniş bir alana yayılmış durumdadırlar. 160'dan fazla mineralde bulunurlar ancak ekonomik anlamda işlenebilir mineral sayısı 13'tür. Bununla beraber dünya nadir toprak elementi üretiminin % 95'i Bastnasit, monazit ve ksenotim gibi minerallerden sağlanmaktadır.

- ✓ Bastnasit [(Ce,Th,La)CO₃F] ; % 72 oranında nadir toprak oksiti içeren bir florokarbonat mineralidir. Hafif nadir toprak elementleri dışında ağır nadir toprak elementleri de içermektedir. Daha çok damarlar halinde kompleks karbonat silikat kayalarla dissemine olmuş durumda bulunurlar. Bunun yanında kimyasal etkiler sonucu kolayca bozduklarından plaserlerde bulunmazlar. Dünyadaki en büyük bastnasit yatakları Çin'de, ikinci büyük bastnasit yatağı da Kaliforniya'da yer almaktadır.
- ✓ Monazit [(Ce,La,Nd,Th)PO₄] ; % 60-70 oranında nadir toprak metalleri içeren ağır bir fosfat minerali olup % 20'ye varan ThO₂ içerir. Monazit kimyasal etkilere karşı gösterdiği direnç ve yüksek yoğunluğundan dolayı manyetit, ilmenit, rutil ve zirkon gibi ağır minerallerle birlikte sahil kumlarında bulunur ve çoğu hallerde bu minerallerin elde edilmesinde yan ürün olarak üretilir. Dünyada en büyük monazit yatakları Hindistan, Avustralya, Güney Afrika, Rusya, ABD, Brezilya ve Çin'de bulunur.
- ✓ Ksenotim [YPO₄] ; % 53-65 oranında nadir toprak metalleri içeren bir itriyum fosfat mineralidir. Sahil kumlarında bulunur. Dünyada en büyük ksenotim yatakları Malezya, Endonezya, Tayland, Avustralya ve Çin'de bulunur.

Diğer nadir toprak elementi kaynakları, uranyum ve apatit madenciliğinin ve proseslerinin artıkları olmaktadır Ayrıca boksitten alümina üretimi sırasında elde edilen kırmızı çamur skandiyum kaynağıdır. Yan ürünlerden nadir toprak elementi üretimi diğer üretimler yanında çok az bir yer işgal etmektedir.

Nadir toprak elementleri üretiminde önce cevherdeki nadir toprak mineralleri fiziksel işlemlerle zenginleştirilerek konsantreler elde edilir. Zengin konsantreden asidik ya da bazik özütlenme ile sağlanan nadir toprak klorürlerinin susuz olarak ergitilmiş halde elektrolizi ile nadir toprak metallerinin karışımı olan 'Mischmetal' elde edilir.

Nadir toprak elementlerinin ayrı ayrı saf olarak elde edilişlerinde ise nadir toprak oksitleri iyon değiştiriciler ile veya kademeli ekstraksiyonla birbirinden ayrılır. Saf olarak elde edilen nadir toprak oksitleri metalik kalsiyumla nadir toprak metallerine indirgenirler.

Dünyada nadir toprak elementlerinin üretiminde cevher türüne göre uygulanan yöntemler şunlardır;

2.1.2.1. Bastnasit'ten Nadir Toprak Elementlerinin Üretimi

Bastnasitler genellikle kalsit, barit, fluorit, veya demir cevherleriyle kompleks halinde bulunurlar. Elde edilen cevherlerden bastnasitin ayrılması için flotasyon yöntemleri uygulanır. Bastnasitin flotasyon yöntemiyle kazanılması ABD, Çin ve Vietnam'da yaygınca uygulanmaktadır.

ABD'de uygulanan yöntemde, % 10 bastnasit (% 7 Nadir toprak elementleri) içeren cevher belli bir tanecik boyutunun altına öğütülür. 70-90 °C'de kondisyonlama yapıldıktan sonra flotasyonla yaklaşık % 30 nadir toprak içeren kaba konsantre elde edilir. Kaba konsantrenin 4 kademe temizlenmesi sonucunda % 65-70 verimle % 63-65 nadir toprak oksitleri içeren konsantre elde edilir. Kurutulduktan sonra % 10'luk HCl ile liç edilen konsantrenin tenörü % 70'lere kadar uzanır. Liç edilmiş konsantrenin kalsine edilmesiyle % 90 nadir toprak oksiti içeren nihai konsantre elde edilir.

Çinde ortalama % 20 nadir toprak elementi içeren cevherden % 80 verimle % 60 nadir toprak oksiti içeren konsantreler üretilirken, Vietnam'da ise % 11 nadir toprak elementi içeren cevherden % 60 nadir toprak oksiti içeren konsantreler üretilmektedir.

Çözeltideki nadir toprak elementlerini birbirinden ayırmak için kısmi kristalizasyon, kısmi çöktürme, seçimli oksidasyon veya redüksiyon, iyon değiştirme gibi yöntemler uygulanmakla beraber son dönemlerde solvent ekstraksiyonu ile ayırma işlemi büyük önem kazanmıştır. Nadir toprak elementlerinin çok sayıda olması ve özelliklerinin birbirlerine son derece benzer olması nedeniyle ayırma oldukça zor olup

ancak çok aşamalı bir solvent ekstraksiyonu ile mümkün olabilmektedir. Bu işlem için 700 ile 1000 aşamalı solvent ekstraksiyon devreleri kullanılmaktadır. Solvent ekstraksiyonunda nitratlı ortamlarda TBP, klorlu ortamlarda DEHPA organik reaktifleri, gaz yağı veya benzeri bir çözücü ile karıştırıldıktan sonra kullanılmaktadır. Ekstraksiyon işlemi, aside dayanıklı PVC ve epoksi fiber camla kaplı mikser setlerde yapılmaktadır. Ayırma işleminden sonra nadir toprak elementleri organik fazda hidroksit, karbonat ya da oksalat şeklinde çöktürülerek ayrılmaktadır. Çöktürülen bileşiklerden nadir toprak elementlerinin elementel halde elde edilebilmesi için indirgeme işlemi uygulanmaktadır. İndirgeme işlemi, klorür, florür, oksit ve oksiflorür karışımı tuzların ergimiş halde elektroliz işlemine tabi tutulmasıdır. Bu işlem metalik kalsiyum veya magnezyumla yapılır.

Bastnazit mineralinden nadir toprak elementlerinin üretimi için bir diğer metot ise sülfatlayıcı kavurma ve su liçidir. Bu yöntemde öğütülen cevher % 98'lik H_2SO_4 ile karıştırılarak $200\ ^\circ C$ 'de ısıtılır. Bu ısıtma sırasında nadir toprak elementleri sülfatlarına dönüşür. Dönüşümü tamamlamak için sıcaklık $900\ ^\circ C$ 'ye çıkartılır ve bu sırada CO_2 , HF ve SiF_4 açığa çıkar. Kavurma ve kalsinasyon işleminden sonra nadir toprak metal sülfatları soğuk suyla liç edilerek sıvı faza alınır. Ayırma işleminden sonra çözelti 50 g/L nadir toprak elementi içerir. Daha sonra liç çözeltisine Na_2SO_4 ilavesiyle Sodyum Lantanon Sülfat çöktürülür ve bu çift tuz NaOH ile reaksiyona sokularak hidroksite dönüştürülür. Prosesin son aşamasında ise HCl'de çözünen hidroksitten, fosfat nötralizasyon yöntemiyle uzaklaştırılarak arıtılmış nadir toprak metal klorürleri elde edilir. Ancak yöntemin kalsinasyon gerektirmesi ve işlem sırasında HF çıkışı gibi dezavantajları da vardır(TAEK 2003).

2.1.2.2. Monazit ve Ksenotimden Nadir Toprak Elementi Üretimi

Monazit ve ksenotim genellikle yüzey metodları ile alüvyal veya sahil kumları yataklarından çıkarılır. Çoğunlukla ilmenit, zirkon ve rutil'in kazanılması sırasında bir yan ürün olarak elde edilirler. Monazit, ksenotim ve ağır mineralleri yan taştan ayırmak için; eleme, spiraller ve Reichert konileri gibi boyut sınıflandırması ve gravite metodları uygulanarak % 1'den % 20'ye kadar monazit içeren kaba konsantreler elde edilir. Daha yüksek dereceli konsantreler elektromagnetik ve elektrostatik ayırma teknikleri veya bazı durumlarda flotasyon işlemi uygulanarak elde edilir. Monazit ve ksenotim

konsantresine daha sonra alkali veya asit ile özütlendirme işlemleri uygulanır. % 70'lik sıcak NaOH çözeltisinin kullanıldığı alkali proseslerde nadir toprak elementleri ve toryum, çözünmeyen hidroksitleri halinde çöktürülerek filtrasyonla ayrılır. Katı faz asit liçi uygulanarak çözünürleştirildikten sonra toryum ortamdan pH ayarlamasıyla çöktürülerek veya solvent ekstraksiyonu ile ayrılır. Geriye kalan nadir toprak çözeltilerine solvent ekstraksiyonu işlemi uygulanarak ayrıştırma sağlanır.

2.1.3. Rezervler

Dünya'da bilinen Nadir toprak elementlerini içeren cevher yatakları ve bu yataklardaki rezervleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (Kayabalı ve ark.1993).

Çizelge 2.2. Ülkelere Göre Nadir Toprak Elementlerinin Rezervleri

Ülke	Rezerv NTO (10 ³ ton)
Çin	43.000
Rusya	19.000
ABD	13.000
Avustralya	5.200
Hindistan	1.100
Türkiye	950
Kanada	940
Brezilya	280
Diğer Ülkeler	25.400
TOPLAM	104.500

2.1.4. Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları

- ✓ Metalurji sanayiinde
- ✓ Seramik ve cam endüstrisinde
- ✓ Petrol katalizörü
- ✓ Diğerleri (Her gruptaki ayrıntılı kullanım alanları Çizelge 2.3 'de verilmiştir.)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Çizelge 2.3. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları

Kullanım Alanı	Karışık	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y
METALURJİ															
Y.D. Çelik	x	x													
Paslanmaz Ç.	x	x													x
K.B.D.Demiri	x		x												
K.Erime Özelliği	x		x												
Diğ.Alaşımalar	x	x	x		x										x
PETROL															
KATALİZÖRÜ															
Petrol Parç.	x	x	x	x	x	x		X		x				x	
Egz.Gz.Kont.	x		x												
Diğ.Katalitik Uy.	x	x	x		x	x		X		x			x		
SERAMİK															
Kaplama	x	x	x	x	x										x
Sırlama			x	x	x										x
Refrakter		x	x					X							x
CAM															
Parlaklık	x		x	x											
Optik cam		x						X							x
Renk açma		x	x	x	x	x					x	x			
Boyama			x	x								x			
Radyas. Kontrol		x	x	x											
Kaplama		x	x		x										
Fluoresans		x	x		x										
FOSFR.MAD.															
Katod ışını tüpü	x	x	x	x	x		x	X							x
x-Ray camları		x					x	X	x						
Floresans lamba			x				x								x
Lazerler					x			X			x	x	x		x
NÜKLEER KUL.						x	x	X		x					
Tıp							x		x				x		
Güneş enerjisi												x			x
Mikro dalga cihaz.								X							x
Kim.Lazer		x													

2.1.5. Toryum (Th)

Toryum (Th) 1828 yılında İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından keşfedilmiştir. Berzelius İsveç mitolojisindeki fırtına tanrısından (Thor) esinlenerek bu elemente toryum adını vermiştir. Periyodik tabloda aktinit serisinin ikinci üyesi olarak yer alan toryumun atom numarası 90, atom ağırlığı 232.038 akb, yoğunluğu 11.72 g/cm³, erime noktası 1750 °C, kaynama noktası 4790 °C ve simgesi Th olan bir nadir toprak elementidir. Toryum nükleer güç kaynağıdır, havada kararlıdır, parlaklığını aylarca muhafaza edebilir. Toryum oksit (ThO₂) bileşiği oksitler arasında kaynama

noktası (3300 °C) en yüksek olan oksittir. Toryumun oksidasyon sayısı +4 olup iyonlaşma enerjileri sırasıyla 587, 1110, 1930 ve 2980 kJ/mol'dür. İzotopları ve yarılanma süreleri Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Toryumun İzotopları ve Yarılanma Süreleri

İzotopları	Yarılanma Süreleri
227Th	18,72 gün
228Th	1,913 yıl
229Th	7900 yıl
230Th	75400 yıl
231Th	1,063 gün
232Th	1,4 x 10 ¹⁰ yıl
233Th	22,3 min
234Th	24,10 min

2.1.5.1. Doğada Bulunuşu ve Oluşumu

Toryum da uranyum gibi doğada serbest halde bulunmaz. Yaklaşık 60 civarında mineralin yapısında yer alır. Bu minerallerden sadece monazit [(Ce, La, Nd, Th) PO₄] ve Torit [(Th, U) SiO₄] toryum üretiminde kullanılmaktadır. Yer kabuğunun % 0.0007'lik bir kısmını oluşturan toryum genellikle nadir toprak elementleriyle birlikte bulunur.

2.1.5.2. Kimyasal Özellikleri

Toryum metali oda sıcaklığında havada yavaşça donuklaşır. Fakat daha fazla etkileşim yapışık bir oksit film ile önlenir. Buna rağmen 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda artan bir etkileşim olur. Ürün temel olarak ThO₂'dir. Toz halindeki toryum pirofobiktir, yani hava ile temasta alev alabilir.

Toryum 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hidrojen ile ThH₂ ve Th₄H₁₅ oluşturmak üzere reaksiyon verir. 670 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise toryum azot ile reaksiyona girerek ThN oluşturur. Bu nedenlerden dolayı saf toryum metalini eritmek vakumda ya da helyum veya argon ortamında yapılmalıdır.

Toryum 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda koruyucu bir oksit tabakası oluşturduğu için su ile yavaşça ayrışırken 178 °C'nin üzerinde film aşındığı için oksidasyon hızlanır. Bu yüzden toryum metali su soğutmalı güç reaktörlerinde yakıt malzemesi olarak uygun değildir. Buna karşın 500 °C'ye kadarki sıcaklıklarda sodyum ile etkileşmediği için sodyum soğutmalı reaktörlerde kullanılması mümkün olabilmektedir.

2.1.5.3. Dünyada ve Ülkemizde Bulunan Toryum Rezervleri

Türkiye'de Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü'nce geçmiş yıllarda yapılan aramalar sonucunda, Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören yöresindeki nadir toprak elementleri ve toryum kompleks cevher yatağında, tenörü % 0.2 olan 380.000 ton görünür ThO₂ rezervi saptanmıştır (Kaplan 1977 , Roskill 1988) . Malatya-Hekimhan-Kuluncak, Kayseri-Felahiye, Sivas ve Diyarbakır yörelerinde toryum anomalilerine rastlanmakla birlikte yürütülen çalışmalar Beylikahır (Beylikova) yöresindeki kadar detaylı değildir (Roskill 1988). Dünya Toryum Rezervleri Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Dünya Toryum Rezervleri

Ülke	Rezerv (Ton)
Avustralya	340 000
ABD	300 000
Hindistan	300 000
Norveç	180 000
Kanada	100 000
Güney Afrika	39 000
Brezilya	18 000
Malezya	4 500
Türkiye	380 000
Diğer ülkeler	100 000
Toplam	1 780 000

2.1.5.4. Toryumun Kullanım Alanları

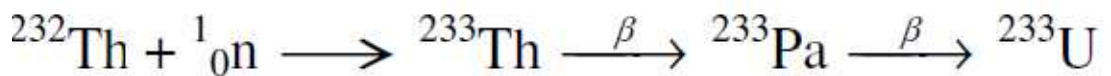
- ✓ Yüksek sıcaklıklarda magnezyumun direncini artırmak amacıyla alaşımlarda,
- ✓ Elektronik cihazlarda ve aydınlatmada tungsten filamanların kaplanması,
- ✓ Yüksek ısıya dayanıklı potaların yapımında,

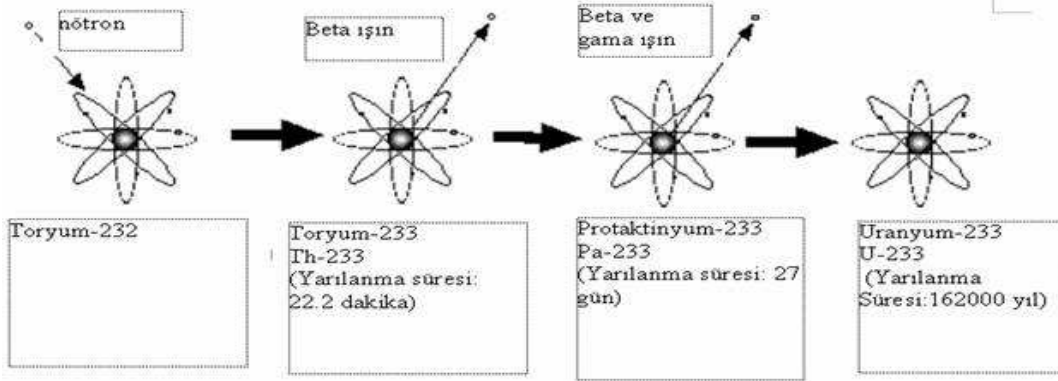
- ✓ Yüksek kaliteli kamera merceklerinde,
- ✓ Nükleer teknolojide kullanılmaktadır.

2.1.5.5. Toryum ve Nükleer Enerji

Uranyum ve plütonyum atomlarının çekirdeklerinin parçalanması sonucu elde edilen nükleer güç günümüzde çeşitli ülkelerde insanoğlu için kontrol edilebilir enerji eldesinde önemli katkılarda bulunmaktadır. Uranyum gibi, toryum da bir nükleer enerji hammaddesi olmakla beraber ve yine uranyum gibi doğada serbest halde bulunmaz. Toryum bugün için geleceğini bekleyen bir nükleer yakıt hammaddesi durumundadır. Bunun en büyük nedeni, nükleer yakıt çevrim sorunudur. Toryum-232, bazı süreçlerle uranyum-233'e dönüştürülebilmektedir. Uranyum-233'de Uranyum-235 gibi parçalanabilir bir elementtir. Bu parçalanma sonucunda da büyük bir enerji açığa çıkmaktadır. Yakıt çevrimi sorunu nedeniyle, bugün için toryumla çalışan ticari ölçekli santraller bulunmamakla birlikte, bu santrallerin prototipleri İngiltere, Almanya ve ABD'de uzun zamandır denenmektedir. Ticari ölçekte üretimin yapılamaması nedeniyle, halen toryumun enerji hammaddesi olarak tüketimi yok denilecek düzeydedir. Bununla beraber toryum tek başına nükleer yakıt olarak kullanılamaz. Fertil bir izotop olan Th-232'nin bir nötron yutarak fisyon yapabilen bir izotop olan U-233'e dönüştürülmesi gerekir. Th-232'nin düşük enerjili nötronlarla tepkimesi (nötron yutumu) sonucunda önce daha az kararlı olan Th-233 oluşmaktadır. Th-233 ise, 23 dakika içinde, bir beta parçacığı yayarak Pa-233'e (protaktinyum) dönüşmektedir. Pa-233, 27 gün içinde, yarılanma süresi 163.000 yıl olan fisil U-233'e dönüşmektedir. Böylece aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi Th-232, U-235 veya Pu-239 gibi başka bir fisil maddeyle üretkenlik döngüsüne başlamaktadır. Bu döngü Şekil 2.1'de verilmiştir (TAEK 2003).

Toryum doğal olarak var olan fertil bir nüklit olduğundan nükleer teknolojide önemlidir. Termal nötronlarla ışınlandığında nükleer değişimler sonucu uzun ömürlü fisil bir izotop olan ^{233}U 'e dönüşür (Benedict et al. 1981).





2.1.6. Seryum (Ce)

Bu elementin keşfi 1803 yılında M. H. Klaproth tarafından eş zamanlı ve ondan bağımsız olarak da J. J. Berzelius tarafından yapılmıştır. Adını erken dönemlerde keşfedilen astroid Ceres'den almıştır. Atom numarası 58, atom ağırlığı 140.115 akb, erime noktası 798 °C ve kaynama noktası 3257 °C olan seryumun yoğunluğu 6,77 g/cm³'dür. Seryum doğada dört farklı izotop halinde bulunur. Ce¹³⁶ % 0.193, Ce¹³⁸ % 0.250, Ce¹⁴⁰ % 88.48 ve Ce¹⁴² % 11.07 oranında doğada yer alırken bunlardan Ce¹⁴² α ışınması yapar ve yarı ömrü 5 x 10¹⁵ yıldır.

2.1.6.1. Doğada bulunuşu ve oluşumu

Seryum doğada diğer nadir toprak elementleriyle beraber karışık olarak bulunur. Pek çok mineral içinde yer alabilen seryum özellikle monazit ve bastnasit içerisinde bulunur. Uranyum, toryum ve plutonyum'un fisyon ürünleri içinde de seryum bulunmaktadır.

2.1.6.2. Kimyasal Özellikleri

Seryum lantanid serisinin ikinci ve en aktif olan üyesidir. Oldukça elektropozitif bir elementtir. Ce⁺³'da dahil olmak üzere +3 değerli lantanitlerin birbirine çok benzer kimyasal davranışları bulunur. Seryumun tetravalent hali olan Ce(IV) lantanidler arasında trivalent olmadığı halde sulu çözeltisi kararlı olan tek elementtir. Ce(IV) tuzlarının çözeltileri oldukça asidiktir. Ce(IV) tuzları yük transfer etkileşimi sırasında turuncu veya kırmızı renkte olmaya yatkındırlar. Seryumun tetravalent hali güçlü bir yükseltgendir ve okzalik asitle, halojen asitlerle, hidrojen peroksitle ya da demir(II) tuzlarıyla indirgenebilir. Yüksek indirgenme potansiyeline sahip olmasına rağmen sulu

çözeltiler içindeki Ce(IV) türleri büyük olasılıkla kinetik nedenlerden dolayı karardır. Trivalent seryum "Seroz", kimyasal davranış bakımından lantanid seri içindeki diğer elementlerin trivalentlerine benzer davranışlar gösterir. Basit Seroz tuzları oksitlerinin çözülmesiyle hazırlanabilir (TAEK 2003).

Ce(III)'un suda çözünemeyen hidroksit, karbonat, okzalat ve fosfat; az çözünen sülfat ve asetat; çözünen nitrat ve klorürleri vardır. Az çözünen sülfat ve asetatlarının çözünürlüğü sıcaklıkla artış göstermektedir. Ce(III)'un iyonik tuzları genellikle renksizdirler ve bundan dolayı görünür bölgede bir absorpsiyona sahip değildiler.

2.1.6.3. Kullanım Alanları

- ✓ Metalürji endüstrisinde,
- ✓ Cam ve seramik endüstrisinde,
- ✓ Katalizör ve kimyasalların yapımında
- ✓ Fosforesans ve lüminesans özellikli cihazların yapımında kullanılmaktadır.
(TAEK 2003)

2.2. Eser Elementlerin Tayinleri ve Zenginleştirme Yöntemleri

2.2.1 Eser Element Analizleri

Bugün analitik kimyanın en önemli çalışma alanı haline gelmiş olan eser analiz çalışmaları, 25-30 yıl öncesine kadar yaygın değildi. Çünkü 30 yıl öncesine kadar analitik ve klinik laboratuvarların donanımı eser elementlerin tayini için yetersizdi. Son 30 yılda bir yandan yüksek saflıktaki reaktif ve kimyasal maddelerin üretimindeki gelişmeler ve temiz laboratuvarların yapımı, diğer yandan grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi, toplam yansıtmalı x-ışını floresans analizi, indüktif eşleşmeli plazma emisyon spektroskopisi ve bunun kütle spektroskopisi bağlantısı ile yüksek tayin kapasiteli analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Özellikle eser maddelerin ayrılması ve zenginleştirilmesi tekniklerindeki ilerlemeler bu gelişmelere eklenince ppb hatta daha düşük derişimlerdeki elementlerin tayini mümkün olabildiği. Bu gelişmeler yaşam yönünden önemli elementlerin araştırılmasına olanak sağlamıştır.

Eser analizde ilk sistematik çalışmalar, bitki külünde eser elementlerin araştırılması çalışmaları olmasına rağmen, bu yeni analiz kolu modern teknolojinin yüksek saflıktaki maddelere ihtiyaç duymasıyla önem kazanmıştır. Analitik kimyanın bütününe gelişimi teknolojinin ihtiyaçları ile paralellik göstermiştir. Bunun tersi olarak da, malzemelerin ve çözeltilerin bileşimleri hakkında daha doğru bilgi sağlanması nedeniyle, analitik kimya bilim ve teknolojiye gelişmelere sebep olmuştur(Tunçeli 1998).

"Eser Derişimi" olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. 1940'lardan önce % 10^{-1} - 10^{-2} , seyrek olarak da % 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950'lerde % 10^{-3} - 10^{-5} , 1965'lerde ise % 10^{-6} - 10^{-8} eser derişimi olarak belirtilmiştir. Bu planda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm (mg/L) ve ppb ($\mu\text{g/L}$) tanımlarını vermiştir (Tunçeli 1998). Bugünkü yaygın kullanımda ise % 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, % 10^{-6} 'nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir. Eser element analizi, organik ve inorganik örneklerde ppm (mg/L) ve ppb ($\mu\text{g/L}$) derişim düzeyinde bulunan elementlerin tayini olarak tanımlanabilir.

Eser analiz, daha geniş anlamda kullanılmakta olup, eser düzeydeki inorganik ve organik bileşiklerin tayinlerini kapsamaktadır (Tunçeli 1998).

2.2.2. Ayırma Ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element analizinde, analit elementi girişim yapan matriksten ayrılmak zorundadır. Analitik tekniğin iyi olmayan hassasiyetinden dolayı, numunedeki analit konsantrasyonunu arttırmak için uygun zenginleştirme metotları kullanılır. Zenginleştirme işlemi, analiz edilecek olan eser elementin örnekte bulunan miktarının daha yüksek konsantrasyonlara getirilmesidir. Bununla birlikte, her numune zenginleştirme basamağı potansiyel bir hata (kontaminasyon gibi) kaynağıdır. Ayrıca ayırma ve zenginleştirme basamakları zaman harcayan özelliktedirler. Bundan dolayı, eğer mümkünse bu basamaklardan kaçınılmalıdır.

Atomik spektroskopi metotları için bazı elementlerin spesifik olmayan ayırımları genellikle yeterlidir. Ayırma ve zenginleştirme metotlarını genel olarak sınıflandıırırsak; birlikte çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, buharlaştırma, iyon değiştirme ile zenginleştirilmedir (Lauri 1992)

2.2.2.1. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Ayrırma kimyasında, çöktürme işleminde diğer elementlerle bulaşma olması istenmeyen bir durumdur. Sonradan bu fenomenin önüne eser elementlerin etkili zenginleştirilmesi ile geçilmiştir. İlk olarak, 1951 yılında Banner ve Kahn birlikte çöktürme ile ilgili olarak araştırmalarını yayınladılar. Sonraki yıllarda, bu teknik değişik numune çeşitlerinde (doğal sular, yüksek saflıktaki materyaller) eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için geniş kullanım alanı bulmuştur.

Birlikte çöktürme yöntemi büyük yüzeyli çökelek oluşturarak eser elementlerin bu çökelek yüzeyinde adsorplanmasına dayanmaktadır. Genel olarak eser elementlerin çöktürülmesi yüksek konsantrasyonlar elde edebilen inorganik ve organik toplayıcılarla yapılır (Bakırcıoğlu 2000).

İnorganik çöktürücülerle, eser elementlerin çöktürülmesi, geniş yüzeye sahip çöktürücülerle olur. $Al(OH)_3$, $La(OH)_3$, $Zr(OH)_4$, $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ gibi örnekler verilebilir.

Organik çöktürücüler eser elementlerin çözeltilerde $1/10^{15}$ oranında dahi bulduklarında bile yüksek seçicilik ve verimliliğe sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca organik bir çözücü ile kolay bir şekilde geri alınabilirler (APDC, DDTc, ditizon gibi).

Birlikte çöktürme tekniğinin yavaş ve zahmetli olması, her basamağın kontaminasyonu artırma ihtimali, çökeleğin parçalanmaması durumunda kimyasal girişim ve zemin absorpsiyonu sorununun bulunması dezavantajlarındandır

2.2.2.2. Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu ile eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi basitliğinden, hızlılığından ve geniş kullanım alanından dolayı çok kullanılır. Bir çok doğal numune (deniz suyu, sedimentler ve biyolojik numuneler), belirli bir oranda alkali ve toprak alkali metalleri içerirler. Ve bunların kesin bir şekilde eser elementlerde ayrılması istenilir. Bu durumlar altında, çözücü ekstraksiyonu yardımıyla matris elementleri ile reaksiyon vermeyen uygun bir reaktif ile eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi uygundur. Çözücü ekstraksiyonu iki tane birbiriyle karışmayan sıvı fazın dağılımı ile ilgilidir. Bu fazlar da sulu ve organik çözücülerden oluşur. Sulu fazdaki elementler organik faza çoğunlukla şelatları veya değişik iyon kompleksleri

şeklinde geçirilir (Bakırcıoğlu 2000). Ekstraksiyon yöntemi eser analizde iki şekilde uygulanır. Birincisinde ana bileşenler ortamdaki uzaklaştırılırken, eser elementler sulu fazda bırakılır. İkincisinde ise eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Ekstraksiyonun eser analizdeki en yaygın uygulama şekli budur. İstenmeyen matriksin genel olarak ekstrakte edilmemesi ve dolayısıyla tayin elementinden ayrılarak girişimin engellenmesi önemli avantajdır. Bu yöntemin başlıca dezavantajı, kullanılan kimyasal maddenin fazla olmasından dolayı (şelatlayıcı, organik sıvı, pH ayarlamak için kullanılan maddeler), kap değiştirmeler sırasında önlenemeyen kontaminasyon veya kayıplar gelmesidir (Zeev 1994).

2.2.2.3. Buharlaştırma 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 çözültide kalır. Buharlaştırılan bileşikler de analiz için uygun bir çözültide absorplanır. Çizelge 2.6' da buharlaştırma ile zenginleştirmeye bazı örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.6. Eser elementlerin buharlaştırma ile zenginleştirilmesi

Örnek	Zenginleştirilen Elementler	Buharlaştırılan Element	Çözelti	Analiz Yöntemi	Literatür
Doğal Sular	Hg	Hg	Çözelti+ SnCl ₂	AAS , OES	9-10
Demirli Ve Demirsiz Metaller	N	NH ₃	Bazik Çözelti	Fotometrik , titrasyon	11,12,13
Deniz Suyu-Kirli Sular	As , Sb	AsH ₃	HCl - Zn	OES	14,15
Deniz Dip Sedimentleri	Se	SeBr ₄	Kuvvetli Fosforik Asit + NH ₄ Br+KIO ₄	Fotometrik	16
Kayalar	Cl	HCl	Kuvvetli Fosforik Asit	titrasyon	17

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.

2.2.2.4. İyon Değiştirme ile Zenginleştirme

1950' lerden bu yana iyon değiştirmenin teori ve uygulamaları hızlı bir şekilde gelişmiştir. Fakat çözücü ekstraksiyonu gibi diğer ayırma ve zenginleştirme işlemleri daha hızlı bir gelişme sağlamışlardır. Fakat 1970' lere gelindiğinde katyon ve anyonların daha seçici ve hızlı analizi için iyon değiştirme kromatografisi adıyla yeni bir kavram sistem tanıtıldı (Zeev 1994). İyon değiştirme yöntemi ile büyük hacimli çözeltiler küçük bir kolondan geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak alıkonması sağlanır. Alıkonan elementler, küçük hacimli bir eluent ile alınarak zenginleştirilir.

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.

İyon değiştiriciler genelde katı-iyon değiştiricileri ifade etmektedir. Proteinler, yapay reçineler, selüloz, karbon, silikat mineralleri, pamuk ve bazı toprak türleri gibi pek çok doğal ve yapay madde iyon değiştirici özelliğe sahiptir. İyi bir iyon değiştiricinin yüksek bir değiştirme kapasitesi, kolay ve ucuz elde edilebilir, çözeltilere karşı dayanıklı olması lazımdır. İyon değiştirme yöntemi statik (batch) ve dinamik (kolon) olarak uygulanabilir. Eser elementlerin statik ve dinamik metotla zenginleştirilmesi için iyon değiştirici reçineler kullanılır. Batch metodunda belirli bir miktar çözeltiliye, belli bir miktar iyon değiştirici reçine ilave edilerek karışım, tayin elementinin reçineye bağlanmasına kadar çalkalanır. Kolon metodunda ise örnek çözeltili reçine doldurulmuş kolondan geçirilir. Kolondaki reçine tarafından tutulan iyonlar, küçük hacimde uygun bir eluent ile geri alınır (Bakırcıoğlu 2000). Çizelge 2.7' de çeşitli iyon değiştirici reçinelerin özellikleri verilmiştir (Zeev 1994).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

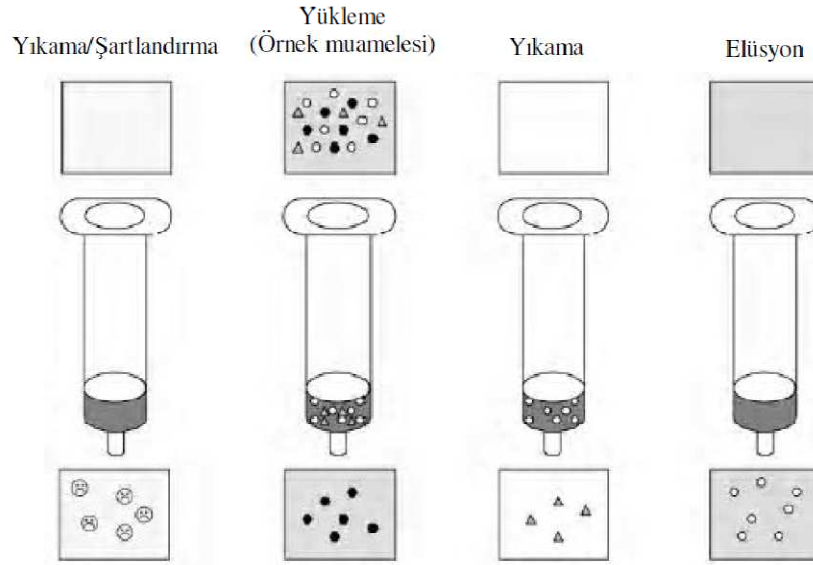
Çizelge 2.7. Basit iyon değiştirici adsorplayıcıların özellikleri

Katyonic Değiştiriciler	Fonksiyonel Grup	pH Aralığı	Değişme Kapasitesi (meğ/g)	Ticari İsmi
Güçlü- Asidik	-SO ₃ H	0-14	4,3-5,2	Amberlite IR-112,120; Dowex 50, 50W; Zeokarb 215,225; Diaion SK 1
Zayıf-Asidik	-COOH	6-14	10-10,3	Amberlite IRC-50; Dowex CCR-1; Zeokarb 226; Diaion WK 10,11

Anyonik Değiştiriciler	Fonksiyonel Grup	pH Aralığı	Değişme Kapasitesi (meğ/g)	Ticari İsmi
Güçlü- Bazik	CH ₂ N(CH ₃) ₃ Cl	0-14	3-4,2	Amberlite IRA 400,401,402; Dowex 1;AG 1; Zeokarb FF; Diaion A 42
Zayıf-bazik	CH ₂ NCH ₃ OH	0-7	5-6	Amberlite IR 45; Dowex 3; Zeokarb H; AG 3

2.2.2.5. Kolon Kromatografisi ile Eser Element Zenginleştirme Teknikleri

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 geğirilen 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 çözeltilisi (genellikle seyreltik asitlerin sulu veya organik çözücülü çözeltileri) kullanılarak bir kaba elüe edilir. Elüat (elüe edilmiş analit çözeltilisi) hacmi örnek hacminden az ise bu durumda zenginleştirme de yapılmış olur. Bu işlemler kısaca Sekil 2.2'de gösterildiği gibi yapılır.



Şekil 2.2. Katı Faz Ekstraksiyonunun Genel İşlem Basamakları

Uygulama teknikleri açısından katı faz ekstraksiyonu dört ana grupta toplanabilir.

2.2.2.5.1. 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 (Sahan 2006).

2.2.2.5.2. İmpregne (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 şelatlayıcı hale getirilmesiyle uygulama alanı bulur. Adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında adsorpsiyona dayalı fiziksel bir kuvvet mevcuttur. Yöntem pratik olmakla birlikte kullanım ömrü sınırlıdır.

2.2.2.5.3. İmmobilize (K. 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.

2.2.2.5.4. 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 (Sahan 2006).

2.3. Amberlit XAD Türü Reçineler

Organik esaslı sentetik Amberlite reçineleri elde edilişleri ve kullanılışları bakımından, iyon değıştirici ve adsorban olarak iki ana grupta toplanırlar. İyon değıştirici özelliğe sahip olanlar arasında Amberlite C6-400, IRA-900, IRC-718 gibi reçineler sayılabilir.

Adsorban özelliğe sahip reçineler arasında ise Amberlite XAD kopolimer reçineler sayılabilir. Amberlite XAD reçineleri geniş yüzey alanlı, büyük ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, çapraz bağlı kopolimerlerdir. Organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları nedeniyle adsorban olarak kullanılan silikajel ile karşılaştırılabilir. Ayrıca eluent olarak, organik maddelerin yanı sıra asidik veya bazik çözeltilerin kullanılabilmesi gibi üstünlükleri vardır. Bazı Amberlite XAD reçinelerinin özellikleri Çizelge 2.8'de verilmiştir (Hazer 2003, Yılmaz 2006).

Çizelge 2.8. 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

2.4.Katı Faz Ekstraksiyonu

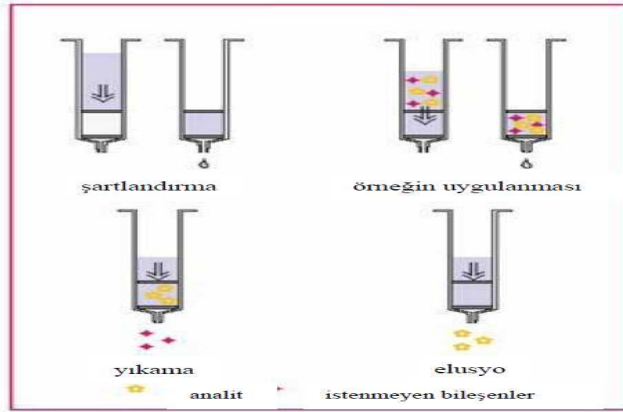
Atomik absorpsiyon spektroskopisi gibi hassas ve seçici tekniklere rağmen, numunelerde (özellikle su numuneleri) eser elementlerin düşük konsantrasyonlarda bulunmalarından dolayı tayin edilmeden önce zenginleştirilmesi gereklidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu metal iyonlarını zenginleştirmek veya matriksleri ayırmak için kullanılan klasik bir metottur (Camel 2003). Katı faz ekstraksiyonu ile ilgili ilk deneysel çalışmalar 50 yıl önce başlamıştır (Liska 2000, Poole 2000). Fakat sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif uygulamalar 1970'lerin ortalarında başlamıştır.

Katı faz ekstraksiyonu sıvı-sıvı ekstraksiyonuna çok benzemektedir. Her ikisinde de istenilen madde iki faz arasında ayrılmaktadır. Fakat sıvı-sıvı ekstraksiyonunda birbirine karışmayan iki sıvı faz vardır. Katı faz ekstraksiyonunda ise çözünen madde sıvı ve katı faz arasından ayrılmaktadır.

Katı faz ekstraksiyonu çözücü kullanımını, atık maliyetini ve numune hazırlamak için ekstraksiyon zamanını azaltır. Özellikle su numunelerinde bulunan metal iyonlarının ayrılması ve hassas bir şekilde tayin edilmesi için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Camel 2003)

2.4.1. Katı Faz Ekstraksiyon (KFE) Basamakları

Katı faz ekstraksiyonu 3-4 basamak içerir (şekil 2.3). İlk basamakta katı adsorplayıcı uygun bir çözücü ile kullanılabilir hale getirilir. Bu basamak önemlidir. Çünkü bu basamakta materyalin ıslanması ve fonksiyonel grupların çözücü ile sarılması sağlanır. Buna ilaveten başlangıçta adsorplayıcıda bulunabilecek safsızlıklar uzaklaştırılır. Aynı zamanda bu basamak kolon içinde bulunan havayı uzaklaştırır ve boş hacmi çözücü ile doldurur.



Şekil 2.3. Katı Faz Ekstraksiyon Basamakları

İkinci basamak numune katı sorbent üzerinden geçirilir. Kullanılan sisteme bağlı olarak numune hacmi 1 mL ile 1 L arasında değişir. Numune kolondan yer çekimi, pompalama, vakum edilerek veya otomatik sistemlerle geçirilir. Adsorplayıcıdan geçen numune akış-hızı analitlerin alıkonmasını sağlayacak kadar düşük ve fazla zamandan kaçınmak için yeterince büyük olmalıdır. Bu basamak sırasında analitler adsorplayıcı üzerinde alıkonur. Matriks bileşiklerde katı adsorplayıcı üzerinde alıkonmasına rağmen, bazıları geçip gitmekte ve böylece numunenin saflaştırılması sağlanmaktadır.

Üçüncü basamak da katı adsorplayıcının düşük elusyon gücüne sahip uygun bir çözücü ile yıkanmasıdır. Bu işlem ile en son okuma basamağında bulunabilecek suyun uzaklaştırılmasını sağlar.

Dördüncü basamak, istenilen analitlerin, adsorplayıcı üzerinde alıkonulan matriks bileşenler uzaklaştırılmadan uygun bir çözücü ile geri alınmasıdır. Çözücü hacmi analitlerin geri alınması kantitatif olacak şekilde ayarlanmalıdır. Buna ilaveten akış-hızı yeterli elüsyonu sağlayacak biçimde ayarlanmalıdır (Camel 2003).

2.4.2. Elementlerin Adsorplayıcı Üzerinde Alıkonması

Eser elementlerin katı adsorplayıcı üzerinde adsorpsiyonu, özenleştirme gerektirir. Alıkonma mekanizması adsorplayıcının doğasına bağlıdır ve alıkonma basit adsorsiyon, şelatlama veya iyon değişimi içerebilir.

2.4.2.1. Adsorpsiyon

Eser elementler katı faz üzerinde genellikle van der Waals kuvvetleri veya hidrofobik etkileşimle adsorbe olurlar. Hidrofobik etkileşim katı adsorplayıcı çok fazla non-polar olduğu zaman olur. Bu tip etkileşimler çok güçlü olmadığından ve çabucak bozulduğundan dolayı, on-line sistemler tarafından tercih edilmektedir. Fakat çoğu eser element türleri iyonik olduğundan dolayı, bunlar bu tür adsorplayıcılar üzerinde alıkonamazlar (Camel 2003).

2.4.2.2. Şelatlama

Bazı fonksiyonel gruplar eser elementlerin şelatlamasını sağlayabilir. Çok fazla kullanılan fonksiyonel grup atomları azot, oksijen ve sülfürdür. Şelatlayıcı reaktifler eser elementleri şelatlamak için doğrudan numuneye ilave edilebilir. Alternatif olarak fonksiyonel şelatlayıcı grup adsorplayıcıya bağlanır. Bu amaç için üç yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler;

1. Bu grupları içeren yeni bir adsorplayıcı sentezlemek,
2. Adsorplayıcıya bu grupların kimyasal bağla bağlanması,
3. Katı matriksin şelatlayıcı ligand içeren bir çözelti ile doyurularak fiziksel bağlanmasıdır.

Çeşitli katı matrikslere farklı ligandlar bağlanarak eser elementlerin zenginleştirme ve ayırma işlemleri gerçekleştirilebilir. Hidrofobik grup içeren şelatlayıcı reaktifler hidrofobik adsorplayıcılar üzerinde alıkonulur (C18-silika gibi). Benzer şekilde iyon değiştirici reçineler iyon değiştirici içeren şelatlayıcı reaktiflerle muamele edilir (tiosalisik asit, 5-sulfo-8-kinolin gibi) (Chikuma ve Nakayama 1980 , Kilian ve ark.2001).

Metal iyonlarının fonksiyonel gruplara bağlanarak şelat oluşturması çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörler;

1. Metal iyonunun doğası, yükü ve büyüklüğüne,
2. Ligantta bulunan donör atomların doğasına,
3. Bazı metal ekstraksiyon sistemlerine ve aktif donör veya grupların bağlanmasını kolaylaştıran tamponlama şartları,
4. Katı adsorplayıcının doğasına bağlıdır.

2.4.2.3. İyon değiştirme

İyon değiştirici adsorplayıcılar katyonik veya anyonik fonksiyonel gruplar içerirler. Bu gruplar silika veya polimerlere (PS-DVB) kimyasal bağla bağlanmıştır. İyon değiştiricilerde alıkonma; reçine üzerindeki iyonların dağılım oranına, çözeltideki komplekslerin kararlılık sabitlerine, değişim kinetiklerine ve diğer iyonların varlığına bağlıdır. İyon değiştiricilerle hidratlaşan iyonlar, yüklü kompleksler ve ligantlarla kompleksleşen iyonlar geri kazanılmasına rağmen pratikte seçimliliği düşük ve bazı diğer iyonların alıkonması gibi nedenlerden ötürü eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanım alanı sınırlıdır (Grieken 1982).

2.4.3. Adsorplayıcı Üzerinden Eser Elementlerin Elüsyonu

Elüsyon basamağında elüsyon çözeltisi doğru seçilmelidir. Eğer şelatlama ile alıkonma olduysa, elüsyon çözeltisi şelatlayıcı reaktif içermelidir. Çünkü şelatlayıcı reaktif tayin edilen eser elementle hızlı bir şekilde kompleks oluşturur. Elüsyon çözeltisi adsorplayıcı üzerindeki şelatları parçalayabilen ve tayin edilen eser elementle yer değiştiren bir asitde olabilir. Eğer alıkonma pH'ya bağlı olarak iyon değiştirme yöntemi ile yapılırsa, eluent olarak farklı pH' da eluent çözeltileri kullanılabilir.

Sadece istenilen metallere göre seçimli elüsyon olmalıdır. Eğer istenilen metaller adsorplayıcı üzerinde girişim yapan bileşiklere göre daha kuvvetle alıkonmuşsa, elüsyondan önce önyıkama önerilebilir (Camel 2003).

2.4.4. Katı Faz Ekstraksiyonun Avantajları

Eser elementlerin özenleştirilmesi ve ayrılmasında kullanılan klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu, uzun zaman ve zahmetli işgücü gerektirir. Bunlara ilaveten sıcaklık, pH ve iyonik kuvvet gibi ekstraksiyon şartlarının çok sıkı kontrol edilmesi gerekir. Bu nedenlerden dolayı bu yöntemin yerini son zamanlarda katı faz ekstraksiyonu almıştır. Bu teknikte organik madde kullanımı, atık maliyeti ve ekstraksiyon zamanı azaltılmıştır (Majors 1989). Aynı zamanda yüksek geri almalar (recovery) tespit edilmiştir (Sturgeon ve ark.1980). Son olarak katı faz ekstraksiyonu katı adsorplayıcıların geniş seçim şansından dolayı sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre daha geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Katı faz ekstraksiyon metodunun diğer örnek hazırlama yöntemlerine, özellikle sıvı-sıvı ekstraksiyona kıyasla daha fazla tercih edilmesinin nedenleri ve önemli avantajlı yönleri şu şekilde özetlenebilir:

1. Katı faz ekstraksiyon metodu klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre 2/3 daha hızlı sonuç verir ve örnek hazırlama süresinin oldukça kısalmasını sağlar.
2. Katı faz ekstraksiyon, çok pratik ve bütün laboratuvarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir metottur.
3. Bu yöntemde daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir.
4. Geri kazanım oranı yüksektir ve istenilen yoğunlukta örnekler elde edilebilir. En az düzeyde örnek transferi yapıldığından yüksek geri kazanımlar ile yüksek yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilebilmektedir.
5. Örnek, tutucu madde ve çözücüler arasında çapraz bulaşma riski düşük olduğundan yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilir.
5. Düşük miktarda örnek işlendiğinden sıvı-sıvı ekstraksiyondaki gibi emülsiyon oluşma problemi yoktur.
6. Katı faz ekstraksiyon metodunda en az düzeyde evaporasyona ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir.

7. Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır ve ayrıca daha az cam malzeme kullanılması nedeniyle analizi yapanlar için oldukça güvenli bir metottur. Ayrıca çevreyi kirletme riski daha düşüktür.

8. Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir (Yavuz ve Aksoy 2006) .

2.4.5. Katı faz ekstraksiyon Metodunun Başlıca Kullanım Yerleri

Katı faz ekstraksiyon metodu sahip olduğu avantajlar sayesinde özellikle çevre ve gıda, analitik biyokimya, farmasotik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik, organik sentez vb. alanlarda günümüzde en fazla kullanılan örnek hazırlama metotlarından birisi haline gelmiştir.

Katı faz ekstraksiyon çevresel örneklerden en çok sudaki organik kirleticilerin analizinde kullanılmaktadır. Su içerisinde $\mu\text{g/L(ppb)}$ ve daha alt düzeylerde birçok organik kirletici bulunmaktadır ve bu maddelerin saptanabilmesi için çok düşük tespit limitlerine ulaşılması gerekmektedir. Katı faz ekstraksiyon metodu, sudaki kirleticilerin analizinde diğer örnek hazırlama yöntemlerine göre daha yoğun ve daha saf süzüntü oluşturabilmesi ve yüksek geri kazanım oranlarına sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir.

Katı faz ekstraksiyon metodunun ilerleyen zamanla çok daha gelişeceği açıktır. Çünkü birçok laboratuvar da bir taraftan Katı faz ekstraksiyon metodu şekil ve tutucu maddelerinde yenilikler yapılırken, bir taraftan da birçok maddenin basit şekilde ekstrakte edilebileceği yöntemler araştırılmaktadır. Bu amaçla Katı faz ekstraksiyon sistemlerinde otomasyonun önümüzdeki yıllarda özellikle biyolojik ve çevresel örneklerin analizi için çok daha önemli hale gelmesi beklenmektedir (Yavuz ve Aksoy 2006) .

2.4.6. Katı Faz Ekstraksiyonunda Metot Geliştirme

Katı faz ekstraksiyonunda metodun geliştirilmesi iki basamaktan oluşmaktadır. Bu basamaklar;

1. Uygulama için uygun adsorplayıcının seçilmesi,
2. Optimizasyon için tüm parametrelerin dikkate alınması.

Optimizasyon ilk önce konsantrasyonu bilinen numunelerle yapılır. Ondan sonra sertifikalı referans materyallerle ve/veya gerçek numunelerle analiz yapılır. Çünkü gerçek numunelerde matriks bileşenler eser elementlerin adsorplayıcı üzerinde alıkonmasını değiştirebilir. Sonuçta istenen eser elementlerin analizinde düşük verimler elde edilebilir (Camel 2003).

2.4.6.1. Katı Adsorplayıcıların Seçilmesi

Katı adsorplayıcılar hidrofobik veya polar olabilir. Hidrofobik maddeler kullanıldığında iyonik metal türlerinin alıkonması için uygun bir kompleks seçilerek hidrofobik komplekslerin oluşması gerekir.

Katı faz ekstraksiyonu için adsorplayıcı seçimi çok önemlidir. Kullanılan katı sorbentler bazı özelliklerde olmalıdır. Bu özellikler;

1. Çok geniş bir pH aralığında fazla sayıda eser elementleri ekstrakte edebilecek özellikte olmalı
2. Hızlı ve kantitatif sorpsiyon ve elusyon,
3. Yüksek kapasite,
4. Geri dönüşümlülük,
5. Kolay ulaşılabilir olmalıdır (Camel 2003).

2.4.6.2. İnorganik Adsorplayıcılar

İnorganik bazlı adsorplayıcılar, inorganik oksitlerde kullanılmasına rağmen esas olarak silika jeldir. Silika jel bazlı adsorplayıcıların mekanik, termal ve kimyasal kararlılıkları gibi avantajları vardır. Fakat bütün silika bazlı adsorplayıcıların kimyasal sınırlamaları vardır. Silika jeller iyi mekaniksel dayanıklılığa sahiptirler. Silika jelin yüzeyinde bulunan silanol grupları düşük etkileşim, düşük bağlama ve iyonik türlerin düşük ekstraksiyonuna sebep olur. Genelde silika jel Cu, Ni, Zn ve Fe gibi metal iyonları için yüksek alıkonma kapasitesi gösterir. Alıkonma numunenin pH'sına bağlıdır. Asidik şartlarda silanol grupları protonlanır ve silika jelin iyon-değiştirme kapasitesi düşer, çok düşük pH' larda kapasite sıfıra kadar düşebilir (Camel 2003).

2.4.6.3. Organik Adsorplayıcılar

Organik bazlı adsorplayıcılar polimerik olanlar ve polimerik olmayanlar şeklinde ayrılabilir. Polimerik adsorplayıcılar eser elementlerin zenginleştirilmesi için inorganik adsorplayıcılardan silikaya göre daha çok kullanılır. Çünkü bunların pH kullanım aralığı silikaya göre geniştir. Bunların dezavantajı ise polimerin kullanılmadan önce çok iyi temizlenmesi gerektiğinden çok uzun zaman gerektirmesidir (conditioning).

Polimerik adsorplayıcıların verimi; fonksiyonel gruplara, partikül büyüklüğüne, yüzey alanına, gözenek çapı ve gözenek hacmine, çaprazlanma derecesi gibi çeşitli fiziksel parametrelere bağlıdır (Camel 2003)

2.5. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, ölü ya da inaktif biyolojik materyaller tarafından toksik maddelerin alınımı olarak tanımlanabilir. Bu tanımla birlikte genellikle biyosorpsiyon olgusu daha çok ölü biyokütle ile özdeşleştirilmektedir (Vijayaraghavan ve Yun 2008). Biyokütle bu durumu biyolojik kökenli bir iyon değiştirici olarak ya da kimyasal madde gibi rol alarak göstermektedir. Biyosorpsiyon, pekçok metabolizmadan bağımsız çalışan işlemlerdir. Bu işlemler temelde hücre duvarında gerçekleşmektedirler (Ahluwalia ve Goyal 2007).

Şimdiye kadar bu alanda yapılan çalışmalarda, metalce kontamine olmuş atıklardan kontaminantların uzaklaştırılması için alternatif bir fikir ileri sürülmüştür. Metallerle biyosorpsiyon sürecinin temelde iki hedefi vardır. Birincisi altın, gümüş ve platin gibi ticari değere sahip paslanmaz metallerin geri kazanımını; ikincisi ise canlı sistemleri ve çevresi için çok küçük derişimlerde bile son derece toksik olan civa, bakır, demir, kursun, krom, kadmiyum, nikel ve çinko gibi ağır metallerin kirlı sulardan uzaklaştırılmasıdır. Arıtım sistemlerinde, özellikle biyolojik arıtım süreçlerinde mikroorganizmaların kullanılması arıtımın daha etkili ve randımanlı yapılmasını da sağlayacaktır (Costa ve Leite 1991).

Karmaşık ve çok az anlaşılmuş olan metal alım mekanizması; organizmaların ölü veya canlı oluşuna, mikroorganizma çeşidine ve elementlerin türüne bağlıdır (Madrid ve Camara 1997). Ölü veya inaktif hücrelerdeki metal biyosorpsiyonu, önemli bölgeler

olan hücre duvarında metabolizmadan bağımsız olarak gerçekleşir. Metabolizmadan bağımsız biyosorpsiyon işlemleri genellikle hızlıdır. Metal iyonları hücre duvarı biyopolimerlerinde bulunan kimyasal gruplarla etkileşime girerek sulu çözeltilerde hücre yüzeyine absorbe olurlar. Hücre duvarı çeşitli polisakkaritleri, lipidleri ve proteinleri içerir ve bundan dolayı metal iyonlarını bağlama kapasitesine sahip çeşitli aktif bölgeler sunar (Madrid ve Camara 1997).

Alg, bakteri, siyanobakteri ve fungus gibi farklı mikroorganizma grupları arasındaki hücre duvarı kompozisyonunca farklar, kendilerine bağlanan metal iyonlarının miktarı ve tipleri açısından da farklılıklar arz eder (Gupta ve ark. 2000).

Hücre duvarındaki muhtemel bağlanma bölgeleri; amin, amit, imidazol, hidroksil, karboksilat, fosfat, tiol, tioeter, sülfat, sülfidril ve diğer fonksiyonel grupları içerir (Crist ve ark. 1981; Gupta ve ark. 2000; Al-Qunaibit ve ark.2005; Vijayaraghavan ve Yun 2008). Bu metal bağlamada görev alan grupların fonksiyonu modifikasyon ya da engellemeler kullanılarak ortaya çıkarılabilir (Tobin ve ark. 1990; Gupta ve ark. 2000).

Metal bağlamanın en az iki basamaklı süreçte gerçekleştiği görülür. Bunlardan birinci basamakta, hücre duvarındaki reaktif kimyasal gruplar ve metal arasındaki stokiometrik etkileşimi içerir. İkinci basamak ise metal ya da metallerin depolanmasıdır (Sağlam ve Cihangir 1995, Gupta ve ark. 2000).

2.5.1. Ölü Biyokütle ile Biyosorpsiyonun Avantajları

1- Biyosorpsiyon büyümeden bağımsızdır ve ölü biyokütle hücreleri toksik sınırlanmaya maruz kalmaz. Besiyeri ortamında hücrelerin çoğaltılması için pahalı besinlere gerek yoktur. Böylece, besin eklenmesi ya da oluşan metabolik ürün problemi mevcut değildir.

2- Fermantasyon endüstrilerinden fermantasyondan sonra ortaya çıkan atıklar biyokütle olarak kullanılabilir.

3- Yöntem canlı mikrobiyal hücrelerin fizyolojik kısıtlanmaları tarafından yönetilmez.

4- Ölü biyokütlenin bir iyon değiştirici gibi davranmasından dolayı, işlem oldukça hızlıdır ve birkaç saat ile birkaç dakika arasında gerçekleşir. Biyokütle üzerine metalin yüklenmesi sıklıkla çok yüksektir ve bu durum çok etkin metal alınımıyla sonuçlanır.

5- Hücreler ölü olduğu için, pH, sıcaklık ve metal konsantrasyonunun geniş aralığında çalışmak mümkündür. Bu işlemler için aseptik koşullara gereksinim duyulmaz.

6- Eğer metalin miktarı ve değeri kazanım için önemli ise ve eğer biyokütle çok ise metal yüklü biyokütle yakılabilir ve daha ileriki aşamalara gerek kalmaz, böylelikle metalin geri bırakmasını ve geri kazanımı mümkün olabilir.

7- Biyosorpsiyon yönteminin diğer avantajları ise bu yöntemin yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel dizaynlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemesi ve birçok sistemle ekonomik bir şekilde birleştirilebilmesidir (Stanley ve Ogden 2003, Bayramoglu ve ark. 2005, Tewari ve ark. 2005, Ahluwalia ve Goyal 2007).

2.5.2. Ölü Biyokütle ile Biyosorpsiyonun Dezavantajları

1- Metalin bağlandığı bölgeler işgal edildiğinde erken doyumluk problemi gerçekleşebilir ve bu durumda daha ileriki uygulamalar öncesi desorpsiyon gerçekleştirilmesi gerekir.

2- Hücrelerde metabolizma olmadığı için, biyolojik yöntemin geliştirilme potansiyeli sınırlıdır. Ön büyüme esnasında meydana gelen adsorbe edici ajan üretimi için biyosorbentin karakteristiği üzerinde herhangi bir biyolojik kontrol mevcut değildir. Bu durum, eğer fermantasyon ünitesinden elde edilen atık biyokütle kullanılacak ise ortaya çıkacaktır.

3- Metal denge durumunu, ölü biyokütle kullanıldığı için biyolojik olarak değiştirmek mümkün değildir. Örneğin az çözünen veya organometalik bileşiklerin yıkımı için herhangi bir metal denge durumunda biyolojik değiştirici potansiyeli yoktur (Ahluwalia ve Goyal 2007).

2.5.3. Metal Biyosorpsiyonunda Kullanılan Biyokütle Çesitleri

Bazı mikroorganizmaların metalleri akümüle etme yeteneğine sahip olduğu 1980'lerin ilk yıllarında ortaya konmuştur. Toksikolojik bakış açısıyla pek çok araştırma yapılmıştır, fakat bu araştırmalar canlı hücrelerin aktif metabolizmasından kaynaklanan akümülyasyonun, mikrobiyal hücrelerin metabolik aktiviteleri üzerine metallerin etkileri ve gıda zincirindeki akümülyasyonun sonuçları ile ilgiliydi (Vijayaraghavan ve Yun 2008). Ancak daha sonra yapılan pek çok araştırma, inaktif/ölü mikrobiyal biyokütlenin pasif bir şekilde çeşitli fizikokimyasal mekanizmalarla metallere bağlanabildiğini ortaya çıkardı. Bu yeni bulgularla birlikte biyosorpsiyonla ilgili çalışmalar, metallerin uzaklaştırılması için önerilen farklı orjinli birçok biyosorbentin bulunmasıyla ivme kazanmaya başladı. Araştırmalar biyosorpsiyonun sadece biyokütlenin kimyasal kompozisyonuna veya tipine bağlı olmadığını aynı zamanda dış fizikokimyasal faktörler ve solüsyonun kimyasına da bağlı olduğunu göstermiştir (Ahluwalia ve Goyal 2007).

2.6. Termofilik Bakteriler

Bakteriler, yaşadıkları sıcaklıklara göre çeşitli gruplara ayrılırlar. Düşük sıcaklık bakterileri, psikorofillerin optimum sıcaklık aralıkları 15-20 °C olup daha düşük sıcaklıklarda üreyebilirler. Mezofiller, genellikle 25-45 °C olan ortam sıcaklıklarında yaşarlar (Arda 2000). Termofiller ise 45-80 °C'nin arasındaki sıcaklık değerlerinde iyi gelişirler. Hipertermofiller ise 80 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda iyi gelişirler (Burg 2003). Termofil bakteriler doğal olarak; sıg, sıcak yer kaynakları, hidrotermal ağız sistemleri, volkanik adalardaki tortullar, volkan ağız ve derin deniz hidrotermal ağızları dahil olmak üzere jeotermal olarak ısınmış birçok deniz ve kara habitatlarından izole edilmiştir (Matpan 2007; Szewzyk ve ark. 1994). Termofilik bakterilerin yüksek sıcaklık tercihleri evrimsel gelişmeleri hakkında bir takım spekülasyonların gelişmesine neden olmuştur. Bir teoriye göre, termofiller yeryüzü üzerindeki yasayan ilk canlılar arasında yer almaktaydı ve bu dönemde yer kabuğu sıcaklığı oldukça yüksekti. Bu yüzden termofilik bakteriler evrimsel ata olarak adlandırılırlar. Yaklaşık 3,6 milyar yaşında oldukları tahmin edilmektedir. O zamanda oldukça yaygındılar ve gezegen üzerindeki yasayan tüm canlıların yarısını oluşturdukları söylenmektedir. Bu yüzden, termofillerin

gezegenimiz üzerindeki tüm canlı formlarının atasal organizması olduğu düşünülür (http://weblife.org/humanure/chapter3_8.html).

Geniş bir sıcaklık aralığında üreyebilen termofilik mikroorganizmalar, yüksek sıcaklıkta optimum fonksiyon göstermek için biyolojik membranlarında çeşitli adaptasyonlara ihtiyaç duyarlar. Genelde bakterilerin fosfolipit kompozisyonu gelişim sıcaklığı ile değişir (De Vrij ve ark. 1988). Termofillerin ve hipertermofillerin stoplazmik membranlarının bileşenlerinin sıcaklığa karşı stabil olması gereklidir. Psikrofillerin membranları doymamış yağ asitlerince zengin lipidler içerir ki bu durum düşük sıcaklıkta membranlarının akışkan olmasını ve fonksiyon görmesini mümkün kılar (Madigan ve ark. 2003). Bunun aksine, termofiller doymuş yağ asitlerince zengin lipidlere sahiptirler. Böylelikle bu durum; membranlarının yüksek sıcaklıklarda fonksiyon görmesini, membran akışkanlığının korunmasını ve stabil kalmasını sağlar (Madigan ve ark. 2003; Fujita ve Kanehisa 2005). Membran stabilitesini artırması açısından doymuş yağ asitleri doymamış yağ asitlerinden daha güçlü bir hidrofobik çevre oluşturur (Madigan ve ark. 2003). Yüksek sıcaklıktaki gelişim, sadece dayanıklılık ve aktiviteden sorumlu olan membran bağımlı enzimlerin adaptasyonunu gerektirmez, aynı zamanda membran fosfolipid bileşenlerince adaptasyonu gerektirir. Bu membran fosfolipid kompozisyon adaptasyonu her bir membrandaki sıcaklık ve mikroviskozite arasındaki ilişkiyi yansıtır.

Hüresel fosfolipidlerin % 90'ını fosfatidilgliserol ve kardiolipin (difosfatidilgliserol) oluşturur. Yüksek gelişim sıcaklıklarında kardiolipin azalışı ile birlikte fosfatidilgliserol içeriğinde artış görülür. Hatta, gelişim sıcaklığındaki artış ile tüm membran lipidlerinin açıl zincir kompozisyonunda bir değişim gerçekleşir ve doymamış yağ asitlerinin aşamalı bir azalışı meydana gelir. İzo-anteizo yağ asit oranında artış oluşur ve doymuş lineer yağ asitlerinin daha uzun homologlarının varlığında bir artış gözlenir (De Vrij ve ark. 1988). Termofil bakteriler, hem endüstriyel uygulama alanları için hem de temel bilimlerin gelişmesi için pek çok avantaj sağladığından dolayı son zamanlarda, bu bakteriler üzerine araştırmalar yoğun bir şekilde yürütülmektedir (Akhmaloka ve ark. 2006). Bu grup mikroorganizmaların yararlı biyoteknolojik özellikleri yüksek üreme oranı göstererek daha kısa kültürasyon zamanı sağlar (Panikov 2003). Biyokatalitik endüstriler için yüksek potansiyel uygulama alanına sahip olan termostabil enzimlerin kaynağı olarak termofilik

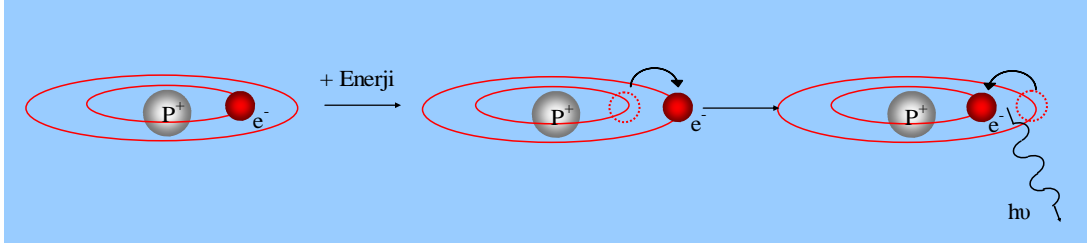
mikroorganizmalar kullanılabilir (Studholme ve ark. 1999). Termostabil enzimlerin biyoteknolojik işlemlere uygulanması, işlem maliyetini düşürebilir ve reaksiyon hızını artırabilir. Böylelikle verimlilik artar. Termofilik mikroorganizmalardan elde edilen enzimler oldukça stabildir (Panikov 2003; Lioliouve ark. 2004). sıcaklık ve pH'nın geniş bir aralığında aktiftir. Termofil bakterilerden elde edilen bu enzimler, çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu enzimler; deterjan, gıda ve besin hidrolizi, maya, fırıncılık, tekstil, kağıt, (Demirjian ve ark. 2001; Burg 2003) ilaç ve nişasta, selüloz, kitin ve pektin uygulamalarında kullanılmaktadır (Burg, 2003). Termofilik mikroorganizmaların fermantasyon işlemlerine uygulanması aynı zamanda diğer mezofilik bakterilerin kontaminasyonunu engeller (Akhmaloka ve ark. 2006). Çeşitli biyosentetik aktivitelerinden dolayı termofiller pratik amaçlı değerli metabolitlerin üretilmesi için muhtemel adaydır (Panikov 2003).

2.7. İmmobilizasyon

Devamlı endüstriyel işlemler esnasında metalleri sorbe etmek amacıyla mikrobial biyokütleleri tekrar kazanabilmek için uygun tutuklama teknikleri kullanmak önemlidir. Laboratuvar deneylerinde serbest hücreler değerli bilgiler sağlayabilir fakat endüstriyel uygulamalarda kolon dolgu maddesi olarak uygun değildir. Serbest hücreler genellikle düşük mekaniksel direnç, küçük partikül boyutu ve aşırı hidrostatik basınca sahiptirler ve uygun akış oranının ayarlanması gerekir. Yüksek basınç, serbest biyokütle ile integrasyonu bozabilir. Bu problemler için tutuklanmış hücre sistemleri kullanılır. Tutuklanmış mikroorganizmalar serbest hücreler ile kıyaslandığında üstün mekanik dirençlilik, yüksek metal bağlama yetenekleri, daha iyi kullanım süresi, kimyasal direnç, daha iyi tekrar kullanılabilirlik, yüksek biyokütle yüklemesi ve minimal tıkanma gibi avantajlara sahiptir (Madrid ve Camara 1997, Bag ve ark. 1999, Lale ve ark. 2005).

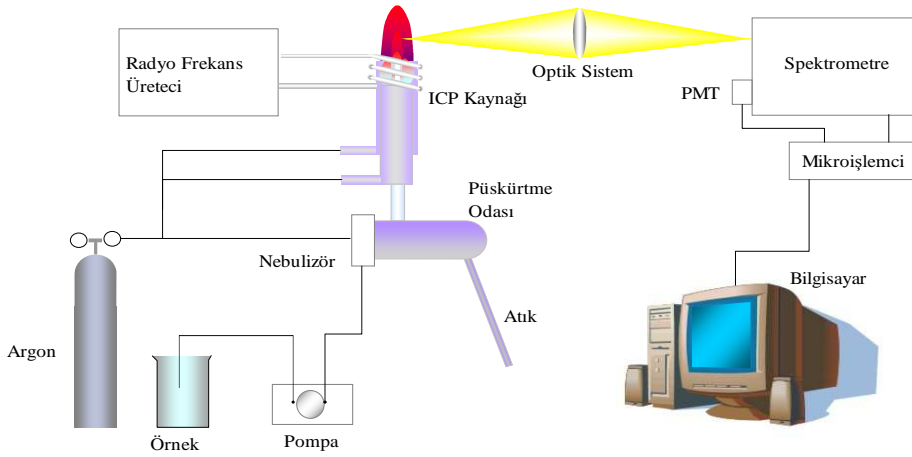
2.8. İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

İndüktif eşleşmiş plazma spektroskopisinin temel prensibi (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy - ICP) yüksek derişimde katyon ve buna eşdeğer derişimde elektron içeren, elektriksel olarak iletken bir gaz ortamı olan plazmada, atomlar ve iyonların uyarılması ile yaydıkları emisyonun (Şekil 2.4) ölçülmesidir (Arda ,2000).



Şekil 2.4. Uyarılmış Bir Atom Veya İyonun Işın Yayıması

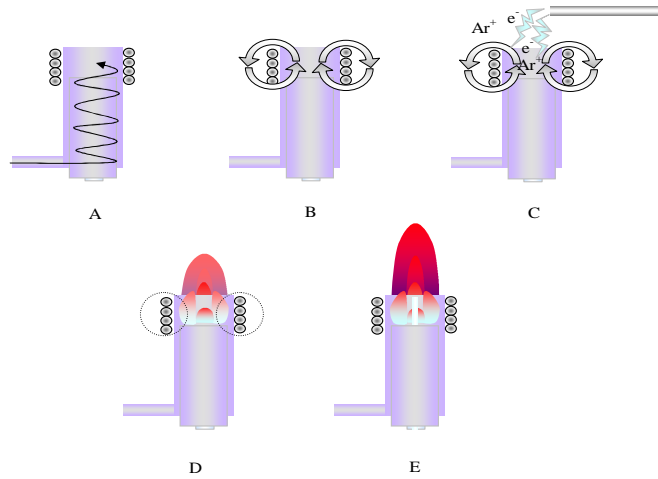
Plazma görüntüsü alev gibi olmakla beraber bir yanma olayı yoktur. ICP kaynağı iyonlaşmış bir argon gazı akışı ile genellikle 27 veya 40 MHz'lik güçlü bir radyofrekans alanının eşleştirilmesi ile elde edilir. Örnek genellikle sıvı fazda, aerosol şeklinde yüksek sıcaklıktaki plazmaya gönderilir. Şekil 2.5'de şematik olarak gösterilen ICP-OES cihazında, aerosol tanecikleri plazmada sırasıyla kurur, parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır ve oluşan atom ve iyonlar uyarılır. Analit elementin atomik ve iyonik çizgileri bir spektrometre ve uygun bir bilgisayarla değerlendirilerek analiz edilirler (Arda 2000)



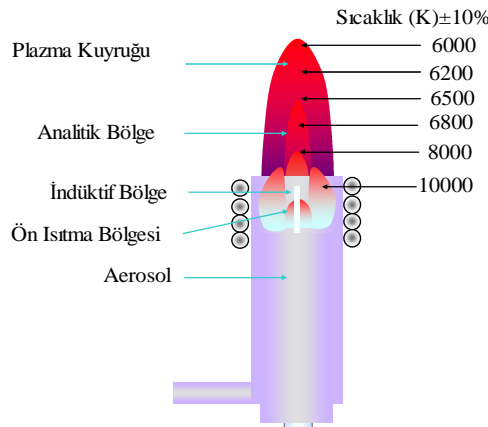
Şekil 2.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) Cihazının Temel Bileşenleri.

ICP Kaynağı: İç içe yerleştirilmiş üç kuartz tüpten en içteki, bir sisleştirme odacığı ve nebulizöre bağlıdır. Diğer iki tüpe ise argon gazı gönderilir. İçinden su geçen bakır boru şeklindeki indüksiyon bobini ile kuartz tüpün üst tarafı sarılmıştır. En dış boruya, boru çeperine teğet şekilde 15 L/dak hızla gönderilen argon gazı plazmanın korunmasını sağlar, soğutucu görevi görür ve böylece plazmanın kuartz tüpü eritmesini önler. En içteki borudan 1 L/dak hızla akan argon ise örneğin plazmaya taşınmasını sağlar. Organik çözücülerle çalışıldığında ortadaki tüpe argon gazı 1 L/dak hızla da gönderilebilir.

Plazmayı başlatmak için tesla bobini ile argonda ilk iyonlaşma yapılır ve oluşan ilk çekirdek elektronlar güçlü radyofrekans alanda yüksek enerjiye ulaşarak çarptıkları diğer argon atomlarını da iyonlaştırırlar. Elektron derişimi ve enerjisindeki artış sonucu çarpışma ile uyarma gerçekleşir ve bunun sonucu alev benzeri boşalım gözlenir (Şekil 2.6). Aerosol gaz akışı plazmanın merkezine girer ve torroidal bir yapı oluşturur. Örnek çözeltisi sis biçiminde uzun ve dar merkez kanalı boyunca ilerleyip, 5000-10000 °C sıcaklığa erişmiş plazma ortamına ulaşır (Şekil 2.7) (<http://www.perkinelmer.com>)



Şekil 2.6. ICP'de Plazma Oluşum Aşamaları. (A) Argon gazı verilmesi B) Radyofrekans uygulanması C) Kıvılcımla ilk serbest elektronların oluşması, D) Radyofrekans etkisi ile elektronların artması ve plazma oluşması, E) Örneğin plazmaya gönderilmesi.

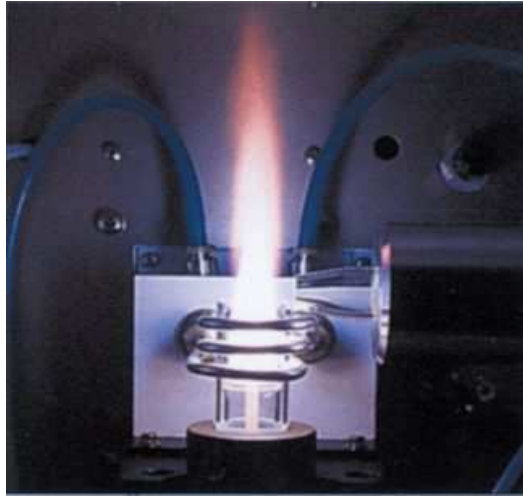


Şekil 2.7. Plazmanın Yapısı.

Spektrometre: İki tür spektrometre kullanılır: Sequential ve simultane spektrometreler. Her ikisinde de ICP kaynağından yayımlanan ışınlar bir giriş yarığından geçirilerek optik ağı monokromatöre düşürülür ve burada ışınlar kırılarak

dalga boylarına ayrılır. Sequential aletler her element için optimize edilebildiğinden daha duyar ölçümler yapılabilir, ancak elementler sırayla ölçüldüğü için daha yavaştır ve bu nedenle argon gazı tüketimi fazladır. Simultane aletlerde ise optik ağ ve çok sayıda çıkış yarığı belirlenmiş dalga boylarını okumak üzere sabittir. Bu tür polikromatik simultane aletlerin kuruluş maliyeti daha fazla olmakla beraber çok sayıda elementi aynı anda okuduğu için argon tüketimi ve dolayısıyla işletme maliyeti daha düşüktür. Ancak çok sayıda elementin ölçümü için optimizasyon yapıldığından duyarlık daha düşüktür.

Plazma: ICP emisyon spektrometresinde bir elementin belirtilme başarısını başlıca üç etmen belirler. Bunlar radyofrekans (RF) gücü, taşıyıcı gaz hızı, plazma gözlem bölgesidir. Bir element için optimum plazma koşulları araştırılırken, o elementin sinyalinin zemin sinyaline oranının en yüksek olduğu koşullar saptanmaya çalışılır. Sinyalin zemine oranı büyük olduğu zaman sinyalin gürültüye oranının da büyük olacağı kabul edilmektedir. Plazmanın çıplak gözle görünümü Şekil 2.8'deki gibidir.



Şekil 2.8. ICP'de Plazmanın Görünümü

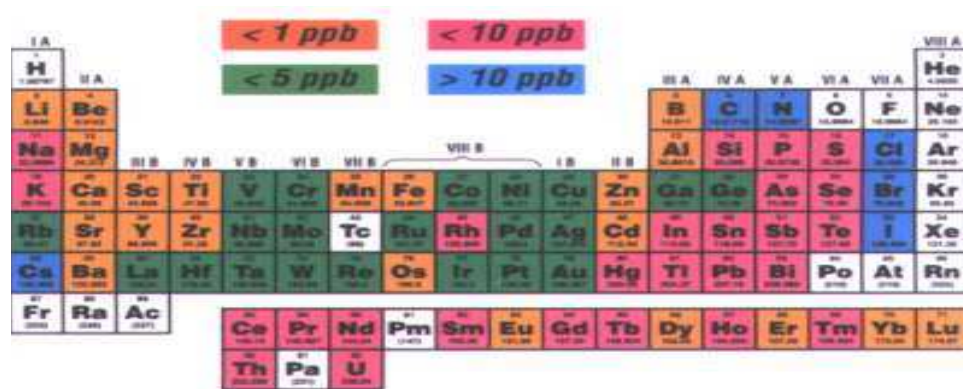
Gözlem Bölgesi: En iyi ölçümler indüksiyon bobininin 14-20 mm üstündeki bölgede alınır. Örneğin 0-7 mm'lik plazma yüksekliğinde plazma sıcaklığı daha yüksek, argonun sürekli zemin yayımı şiddetli olduğundan ve analitin bu bölgede gazlaşıp, uyarılacak kadar uzun süre kalmaması nedenleriyle analitin yayımını izlemeye pek uygun değildir.

Radyofrekans Enerjisi: RF enerjisi arttığında plazma sıcaklığı ve buna bağlı zemin yayımı, ayrıca plazma hacmi ve parlaklığı da artar. Çoğu elementin yayım şiddeti sıcaklıkla artar, ancak optimum RF enerjisi daha çok zemin yayım şiddetini minimum yapacak şekilde seçilir. Sulu çözeltilerde genellikle 1,5 KW'lık RF gücü kullanılır.

Nebülizör Argon Hızı: Ortadaki argon taşıyıcı gazı, örnek çözeltisini püskürtme odacığına püskürtüp, küçük aerosol taneciklerini plazmaya taşımaya yarar. Uygun argon hızında örnek sisi plazmaya girer ve orta eksenindeki ince kanal boyunca ilerler. Bu gazın hızı çok arttırıldığında plazmanın soğuması ve analitin plazmada daha kısa süre kalması nedeni ile ölçüm duyarlılığı azalır. Gazın hızı çok düşürüldüğünde ise aerosol damlacıklarının hızı plazmaya girecek kadar yüksek olmadığı için tanecikler plazmanın dış bölgesinden geçerler. Taşıyıcı gaz hızı 1 L/dak düzeyindedir. Çözelti çekiş hızı genellikle 0,5-2 mL/dak ve emilen çözeltinin plazmaya ulaşma verimi % 1-3 arasındadır.

Performans Değerleri: Bir ICP cihazının performansı belirtme sınırı, saptama sınırı, kısa ve uzun dönem tekrarlanabilirliği, analitik çalışma derişim aralığı, kullanılabilirdiği dalga boyu aralığı, ayırma gücü ve analiz hızı gibi parametrelerce belirlenir. Alet ölçüm parametreleri ve laboratuvar ortamı kontrol edildiğinde (sıcaklık ve nem) uzun dönem tekrarlanabilirlik değeri % 5 düzeyindedir. 70'den fazla element için belirtme sınırı ng/mL düzeyindedir (Şekil 2.9) (<http://www.icp-oes.com>)

Çok element içeren standart çözeltileri hazırlarken bazı noktaları göz önüne almak gerekir. Standartlardaki element derişimini seçerken spektral girişimin olmaması, çözelti koşullarının uygunluğu, analizde gerekli parametreler ve cihazın bilgisayara uygunluğu önemlidir.



Şekil 2.9. ICP'de Belirtme Sınırları.

2.9. Önceki Çalışmalar

Ziyadanoğulları ve Dolak (2010) tarafından yapılan çalışmada Eskişehir ili Sivrihisar ilçesi sınırları içinde bulunan ve ülkemiz ekonomisi açısından oldukça büyük bir öneme sahip olan nadir toprak element içerikli barit ve fluorit cevherinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın birinci aşamasında temin edilen cevher örnekleri önce belirli tanecik boyutuna getirilmiştir (-100 mesh). Bu şekilde öğütülmüş numunelerin homojen hale gelmesi için elek işlemi yapılmış ve tüm numune homojen hale getirilmiştir. Bu işlemden sonra cevherin bileşen analizi gerçekleştirilmiş; bunun sonucunda cevherde bulunan nadir toprak elementleri (Th, Ce ve La), barit ve fluorit içerikleri tespit edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında cevher içerisinde bulunan nadir toprak elementlerini flotasyon işlemi ile cevher yapısından ayırmak ve zenginleştirmek amaçlanmıştır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, çalışma yapılan cevherde bulunan nadir Toprak elementleri içeren bileşiğin öğütme ile serbestleşme derecesi istenilen düzeye getirilememiştir. Bu da cevherin minerolojik yapısından ileri gelmektedir. Bu çalışmanın en önemli tarafı flotasyondan önce cevherin kristal yapısını değiştirerek belli bir boyutta serbestleşme derecesini sağlamak ve daha sonra elde edilen örneğin flotasyonla nadir toprak element içeriğini ana mineralden yüksek verimle ayırmak olmuştur. Cevherin kristal yapısını değiştirerek belli bir boyutta serbestleşme derecesini sağlamak amacıyla yaptığımız işlem sülfürleme işlemidir. Bu amaçla yapılan deneylerde sülfürleme işlemine sıcaklık, süre ve H₂S miktarının etkisi, flotasyon verimine ise pH, toplayıcı miktarı, pülp yoğunluğu ve bazı canlandırıcı ve bastırıcı reaktiflerin etkisi incelenmiş olup optimum koşullar tespit edilmiştir. Tespit edilen optimum koşullarda cevher içerisinde bulunan Th(IV), Ce(IV) ve La(III)'ın flotasyon verimleri sırasıyla %95, %96 ve %95 olarak tespit edilmiştir. Bu şekilde elde edilen konsantrelerde Th(IV), Ce(IV) ve La(III) tenörleri sırasıyla %0.37, %10.3 ve %11.0 olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında flotasyon işlemiyle cevher yapısından ayrılmış ve zenginleştirilmiş Th(IV), Ce(IV) ve La(III)'ın sülfatlaştırıcı kavurma ve H₂O liçi metodları ile çözelti ortamına alınması için deneyler yapılmıştır. Bu amaçla konsantre numuneler yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuş olup kavurma sıcaklığı

ve kavurma süresi gibi parametreler incelenmiştir. Elde edilen optimum koşullarda Th(IV)'un % 99'u, Ce(IV)'un % 100'ü La(III)'ın ise % 98'inin çözelti ortamına geçtiği belirlenmiştir.

Çalışmanın dördüncü aşamasında flotasyon işlemi ile cevherden ayrılmış ve zenginleştirilmiş, sülfatlayıcı kavurma-H₂O liçi işlemi ile çözeltilmiş Th(IV), Ce(IV) ve La(III)'ın Aza-18-Crown-6 ligandı ile ekstraksiyon koşulları incelenmiş ve pH 'a bağlı olarak Ce(IV) ve La(III)'a karşı seçici bir ayırma işlemi yapıp Th(IV)'un bunlardan ayrılması sağlanmıştır. Ayrıca her bir elementin belirtilen ligandla kompleksleri oluşturulup spektrofotometrik tayin metodu geliştirilmiştir.

Çalışmanın beşinci aşamasında, flotasyon işlemi sonucu artık (batan) numunede kalan fluoriti yapıdan ayırmak ve yüksek tenörlü konsantresini elde etmek amacıyla ikinci flotasyon işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde fluorit yüzdürülmeye çalışılırken, barit ve diğer bileşenler artıkta bırakılmaya çalışılmıştır. Fluoritin flotasyon işlemi ile ayrılmasına pH etkisi, toplayıcı miktarı etkisi ve bastırıcı miktarı etkisi gibi parametreler incelenmiş olup elde edilen optimum koşullarda fluoritin %94'ü yüzdürülmüştür. Bu koşullarda yapılan flotasyon işlemi sonucu fluorit yönünden %99'luk bir konsantre elde edilmiştir.

Çalışmanın altıncı ve son aşamasında ise yapılan ön işlemler sonucu tenörü %40 seviyelerine yükselen bariti diğer bileşenlerden ayırmak ve yüksek tenörlü konsantresini elde etmek amacıyla üçüncü bir flotasyon işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde barit yüzdürülerek diğer bileşenlerden ayrılmıştır. Baritin flotasyon işlemine pH etkisi, toplayıcı miktarı etkisi, canlandırıcı miktarı etkisi ve bastırıcı miktarı etkisi gibi parametreler incelenmiş olup elde edilen optimum koşullarda baritin tamamı yüzdürülmüştür. Bu koşullarda yapılan flotasyon işlemi sonucu barit yönünden %91'lik bir konsantre elde edilmiştir.

Ziyadanoğulları ve ark. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, rubeanik asit ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonlarını ayırma ve zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmada pH, temas süresi, metal iyonu bağlama kapasitesi gibi parametreler incelenmiş ve optimum koşullar tespit edilmiştir. Elde edilen optimum koşullarda Amberlit XAD-4-ditiyoetilendiamin kopolimeri kullanılarak zenginleştirilen Cu(II),

Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonlarının geri kazanma verimleri sırasıyla 103.3 ± 2.6 , 96.8 ± 1.7 , 102.2 ± 3.0 , 90.3 ± 1.7 ve 97.2 ± 2.4 % olarak, iyon bağlanma kapasiteleri ise sırasıyla 0.1243 ± 0.0036 , 0.2057 ± 0.0034 , 0.2323 ± 0.0043 , 0.1757 ± 0.0025 ve 0.1888 ± 0.0034 mmol g⁻¹ reçine olarak hesaplanmıştır. Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonları için zenginleştirme faktörleri 500 olarak bulunmuştur.

Ansari ve ark. (2009) Yapılan bir çalışmada ise, N,N¹-dimetil-N,N¹-dibütil Malonamit (DMDBMA) ile modifiye edilmiş reçine kullanılarak Am(III), Pu(III), Pu(IV), Th(VI) ve U(VI) gibi nadir toprak elementlerinin çözültiden ayrılmaları ve önderiştirilme işlemleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, hazırlanan modifiye reçinenin Am(III) ve Pu(III) gibi üç değerlikli aktinitlere göre Pu(IV), Th(VI) ve U(VI) gibi altı ve dört değerlikli aktinitlere daha güçlü bağlanma gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca yapılan sıyırma işleminde 0.01-6.00 mol/L aralığında HNO₃ çözülteleri kullanılarak belirtilen aktinitlerin birbirinden ayrıldığı belirtilmiştir. Yapılan deneylerin devamında hazırlanan modifiye reçinenin kullanımı U(VI) tutma ölçümleriyle 30 gün bile etkinliğini yitirmediği ayrıca belirtilmiştir.

Seyhan ve ark. (2008) tarafından bir çalışmada, o-fenil dioksidiasetik asit ile modifiye edilmiş Amberlit XAD reçinesi kullanılarak çözültiden U(VI) ve Th(IV)'un ayrılması ve önderiştirilmesi incelenmiştir. Yapılan deneylerde sulu çözültideki U(VI) ve Th(IV) için etkin bir ayırma ve önderiştirme sağlandığı belirlenmiş olup modifiye reçinenin iyon bağlama kapasitesi U(VI) ve Th(IV) için sırasıyla 0.121 ve 0.113 mmol g⁻¹ olarak belirtilmiştir.

Kul ve ark. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, bastnasit cevheri içerisinde bulunan nadir toprak elementlerini konsantre etmek ve geri kazanmak amacıyla bastnasit cevherine önce H₂SO₄-H₂O liçi uygulanmış daha sonra ise Na₂SO₄ ile çift sülfat tuzları şeklinde çöktürme yoluna gidilmiş ve bu işlemler sonucunda cevher içerisinde bulunan nadir toprak elementlerinin %90'ına yakınının geri kazanıldığı belirtilmiştir.

Rajesh ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, difenilkarbazid ile doyrulmuş amberlite XAD-4 kolonundan su örneklerindeki Cr(VI) iyonunu tayin etmek için örnek çözülteleri kolondan geçirilmiş tutunan Cr(VI), aseton ve sülfürik asit

karışımı ile elüe edilmiştir. Metodun gözlenebilme sınırı 6 µg/L olarak ve yöntemin hacime (400 mL için) bağlı zenginleştirme faktörü 27 olarak belirlenmiştir. Metodun uygulanabilirliğini atık su ve deniz suyu örnekleri ile test edilmiştir.

Cui ve ark.(2007) tarafından yapılan bir çalışmada, amin bağlı silikajel fazının p-dimetilaminobenzaldehyt (p-DMAB) ile kimyasal immobilizasyon tekniğine dayanarak modifiye edilmesi sonucu SG-p-DMAB ürününü sentezi sağlanmıştır. Ürün Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II)'nin ICP-OES ile tayininden önce katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır. Bu metal iyonlarının ekstraksiyonunda ürünün davranışını anlamak için batch ve kolon işlemleri uygulanmıştır. Batch tekniği için Cr(III) ve Ni(II)'nin ekstraksiyonunda optimum pH aralığı ≥ 3 , Cu(II), Pb(II) ve Zn(II)'nin ekstraksiyonunda ≥ 4 ve tüm metal iyonlarının zenginleştirme tayininde pH değeri 4 olarak bulunmuştur. Tüm metal iyonları 2 mL 0.5 M HCl ile elüe edilebilmiştir. Bu metaller için adsorpsiyon kapasitesi 0.4-1.15 mmol/g aralığında bulunmuştur. Bu metodun Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) için gözlenebilme sınırı sırası ile 1.1, 0.69, 0.99, 1.1 ve 6.5 µg/L olarak belirlenmiştir.

Zhu (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, ilk olarak silikajeli aminopropiltrimetoksisilan ile modifiye ederek aminopropilsilikajel (APSG) elde sağlanmıştır. APSG daha sonra curcumin ile curcumin bağlı silikajel (curcumin-APSG) ürününü vermek üzere reaksiyona sokulmuştur. Bu yeni bağlı silikajel, biyolojik ve doğal su örneklerindeki Cu(II), Fe(III) ve Zn(II)'nin ayırma, zenginleştirme ve ICP-OES ile tayini için kullanılmıştır.

Ali ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, kerosen içerisindeki aliquid-336 kullanılarak Mısır monazit cevherinden Th(IV)'un %80 verimle seçici olarak ekstrakte edildiği ve % 82.0 verimle eluasyon işlemi yapıldığı belirtilmiştir.

Chang ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada , yeni bir Fe(III) baskılı amino-modifiye silikajel katısını, Fe(III)'ün ICP-OES ile tayininden önce katı faz ekstraksiyonu için yüzey baskılama tekniği ile hazırlamıştır. Baskısız polimer tanecikleri ile iyon baskılı polimerler karşılaştırıldığında, iyon baskılı polimerler Fe(III) için daha yüksek seçicilik ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

Subramanian ve ark. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, N,N-dihekzil süksinamik asit ile modifiye edilmiş reçine ile asidik ortamda U(VI) ve Th(IV)'un diğer

lantanidler yanında seçimli sorbsiyonları denenmiş ve yapılan deneyler hazırlanan modifiye reçinenin U(VI) ve Th(IV)'a yüksek oranda seçicilik gösterdiğini göstermiştir. Modifiye reçineye tutulmuş U(VI) ve Th(IV)'un desorbsiyon işlemi için 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ kullanıldığı ve oldukça etkin sonuçlar alındığı belirtilmiştir.

Büyüktiryaki ve ark. (2005) yaptığı bir çalışmada, Th(IV)'u seçici olarak önderiştirmek için Th(IV) yerleştirilmiş polietilen glikol dimetakrilat-N-metakrilolil-(L)-glutamik asit sentezlendiği, eluasyon işlemi içinde 8.0 mol/L HNO_3 kullanıldığı ve bu sayede Th(IV) bağlama kapasitesi 40.44 mg olan bir yöntem elde edildiği belirtilmiştir.

Maheswary ve Subramanian (2005) tarafında yapılan bir çalışmada, N,N-dihekzil karbamoil metil fosfonik asit ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-16 kullanılarak nükleer yakıt atıklarında, jeolojik ve doğal su kaynaklarında U(VI), Th(IV) ve La(III)'in ekstraksiyon davranışları incelenmiş olup elde edilen optimum koşullarda (pH, akış hızı vs) belirtilen metal iyonlarına karşı oldukça yüksek bir ilgi olduğu ve %99.8'den yüksek verimle metal iyonu geri kazanımı sağlandığı belirtilmiştir.

Li ve ark. (2004) yaptığı bir çalışmada, N,N – dihekzil süksinamik asit ile modifiye edilmiş reçine ile asidik ortamda U(VI) ve Th(IV)'un diğer lantanidler yanında seçimli sorpsiyonları denenmiş ve yapılan deneyler hazırlanan modifiye reçinenin U(VI) ve Th(IV)'a yüksek oranda seçicilik gösterdiğini göstermiştir. Modifiye reçineye tutulmuş U(VI) ve Th(IV)'un desorpsiyon işlemi için 0.5M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ kullanıldığı ve oldukça etkin sonuçlar alındığı belirtilmiştir.

Rao ve Starvin (2004) tarafından yapılan çalışmada TAN ile modifiye edilmiş aktif karbon üzerinde katı faz ekstraksiyonu ile pH 6'da kloralkali endüstrisinin atık suyu ve çamur örneklerindeki civayı geri kazanıp spektrofotometrik olarak tayinini yapmışlardır.

Zhao ve ark. (2004) tarafında yapılan bir çalışmada, heksan içerisinde çözülmüş di(2-etilhekzil) fosfonat ligandı kullanılarak Ce(IV), Th(IV) ve La(III), Ce(III) ve Nd(III) nadir toprak elementlerinin ekstraksiyon davranışları incelenmiş ve yapılan deneyler sonucu ekstraksiyon sırası Ce(IV) > Th(IV) > NTE(III) şeklinde bulunduğu ve Ce(IV)'un Th(IV)'dan ve diğer nadir topraklardan ayrılacağı belirtilmiştir. Ce(IV)'un sıyırma işleminin ise sey- H_2SO_4 ve H_2O_2 ile yapılabileceği ayrıca belirtilmiştir.

Chi ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada bastnasit cevherinden nadir toprak elementlerini ekstrakte etmek amacıyla kullanılan klasik metotların (örneğin H_2SO_4 kavurması) düşük verimli ve de çok enerji harcamalarının yanı sıra HF ve SO_2 açığa çıkmasından dolayı ciddi boyutta çevre sorunlarına neden olduğu, klorür kavurması ve devamında sıcak su liçi uygulamalarında nadir toprak elementlerinin yaklaşık % 30'unun kaybolduğu (Bunun nedeni bastnasit bozunması esnasında oluşan nadir toprak florürlerinin suda çözünmemesi) olumsuzluklarından yola çıkarak yapılan bir çalışmada, klorür kavurmasından önce ortama MgO ilave edilmiş, bu sayede florürün MgF_2 şeklinde çöktürülüp ortamdan uzaklaştırıldığı, bu işlem sayesinde nadir toprak elementlerinin geri kazanımının % 90 oranında arttığı ve % 95 saflıkta nadir toprak oksitleri elde edildiği belirtilmiştir.

Li ve ark. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, Çin-Baotou bölgesinden temin edilen bastnasit cevheri der- H_2SO_4 ile 250-300 $^{\circ}C$ 'de kavurma işlemine tabi tutulup, kalsine ürünler suyla liç edildiği belirtilmiştir. Bu işlem sonucu Th(IV) ve NTE(III)'ları çözeltiye geçtiği, çözeltiye geçen metal iyonları 2-etilhekzil fosfinik asit-2-etilhekzil ester ile ekstraksiyon işlemine tabi tutularak deriştirme işlemine tabi tutulduğu ve bu sayede konsantrasyonu % 99'dan yüksek 200 g/L NTE elde edildiği belirtilmiştir.

Elçi ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada, birlikte çöktürme yöntemi ile Cu(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Pb(II) ve Co(II)'nin önderiştirilmesi ve FAAS ile tayininde hekzametilen-ditiyokarbamik asit hekzametilenamonyum tuzunu kullanmışlardır. Geliştirdikleri bu yöntemi atık su, sediment ve metalik çinko numunelerine uygulamışlardır.

Soylak ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada, gübre örneklerini sulu ortamda çözerek içinde bulunan Cu(II), Co(II), Cd(II), Fe(II) and Mn(II) iyonlarını 1-nitro-2-naftol çözeltisi ile etkileştirmişler ve oluşan metal komplekslerini Diaion HP-20 ile dolu kolondan geçirerek tutmuşlardır. Daha sonra metal şelatlarını 8-10 ml 1M HNO_3 çözeltisi ile geri alarak metal içeriklerini atomik absorpsiyon spektrometrisinde tayin etmişlerdir.

Karadjova ve ark. (2002) yaptığı çalışmada, şarap bileşenlerinin parçalanması ve farklı fraksiyonlardaki Fe, Cu ve Zn elementlerinin tayini için bir çalışma yapmıştır. Metal türlerinin yüklenmesi anyon ve katyon değişimiyle ayırmayı temel alan katı faz

ekstraksiyonunun kullanımı üzerine kurulmuştur. XAD-8 reçinesi şarap proteinleri ve polisakkaritleri ile komplekslerdeki şarap polifenollerinin ayrılması için kullanılmıştır. Dowex iyon değiştirici reçinesi Fe, Cu ve Zn elementlerinin anyonik ve katyonik türlerinin ayrılması için kullanılmıştır. FAAS ve ETAAS, elde edilen farklı fraksiyonlardaki metallerin kantitatif tayini için kullanılmıştır.

Queiroz ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada C-18 bağlı silikajel üzerine immobilizasyon tekniği ile TAN'ı bağlamışlar, elde ettikleri reçineyi otomatik örnekleyici kolonuna monte ederek ve pH 4-8.5 arasında deniz suyu örneğindeki bakırı zenginleştirerek GFAAS ile tayin etmişlerdir.

Jain ve ark. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, 11,23-diformil-26,28-n-dipropoksi-25,27-dihidroksi kaliks(4)aren semikarbazit hidroklorür ile kondense edilerek 11,23-disemi karbazano-26,28-n-propoksi-25,27-dihidroksi kaliks(4)aren sentezlendiği ve bu sentezlenen bu ligand polimerik şelatlı reçine elde etmek üzere reçineye kovalent olarak bağlandığı belirtilmiştir. Hazırlanan polimerik şelatlı reçine ile çözeltilerde bulunan La(III), Ce(III), Th(IV) ve U(VI)'u birbirinden ayırma ve önderiştirme amaçlı kullanıldığı belirtilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, reçinenin Th(IV) için pH 2.5-4.5 aralığında, U(VI) için pH 5.5-7.0 aralığında, La(III) ve Ce(III) için ise pH 6.5-8.5 aralığında maksimum seçicilik gösterdiği belirtilmiştir. Sıyırma ve önderiştirilme çalışmalarında ise, La(III) ve Ce(III) için 0.01 mol/L HCl, Th(IV) için 2.0 mol/L HCl, U(VI) için ise 0.25 mol/L HCl kullanılırken yapılan deneyler sonucunda La(III), Ce(III), Th(IV) ve U(VI) için önderiştirme faktörleri sırasıyla 125, 130, 102 ve 108 olarak bulunduğu belirtilmiştir. Hazırlanan metodun monazit ve bazı standart jeolojik maddelerdeki metal iyonlarının tayin edilmesinde de kullanıldığı ayrıca belirtilmiştir.

Jain ve ark. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, o-vanilin semikarbazon ile modifiye edilen Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak La(III), Ce(III), Th(IV) ve U(VI) iyonlarının birbirlerinden ayrılmasında ve önderiştirmelerinde kullanıldığı ve oldukça etkili sonuçlar alındığı belirtilmiştir.

Abrao ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada yüksek saflıktaki toryum nitrat hazırlanması amacıyla yapılan bir çalışmada, monazit cevherinden H₂SO₄ liçi ve alkalınasyon işlemi ile Th(SO₄)₂.9H₂O bileşiği elde edilmiş, bu şekilde elde edilen

Th(SO₄)₂.9H₂O tuzu suda çözülmüş ve elde edilen çözeliye H₂O₂ ilave edilerek asidik ortamda toryum peroksit çökeleği elde edildiği belirtilmiştir. Elde edilen toryum peroksit çökeleği süzünüp yıkanmış, HNO₃'te çözünürleştirilmiş ve bu sayede yüksek saflıkta Th(NO₃)₄ çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen bu çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılıp % 99.5 saflıkta ThO₂ elde edildiği ve yapılan analizlerde bu çökelekte diğer nadir toprak elementlerine rastlanmadığı tespit edilmiştir

Türker ve Tunçeli (2000) tarafından, Amberlite XAD-16, mini dolgulu kolona doldurularak, asidik ortamda bulunan gümüşün pH, çözelti hacmi, akış hızı, elüasyon çözelti türü ve hacmi gibi zenginleştirme şartları incelenmiştir. Potasyum tiyosiyanat ve standart gümüş çözeltileri karıştırarak gümüşün stok çözeltisi hazırlanmış ve çözeltinin pH'ı HNO₃ ile 2'ye ayarlanmış ve dakikada 2,5 mL akacak şekilde mini kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunan metal iyonlarını geri almak için 10 mL 1M potasyum siyanit çözeltisi kullanılmıştır. Ag için gözlenebilir sınır 0.047mg/L olarak bulunmuştur. Amberlite XAD-16 üzerine Ag' in adsorpsiyonu langmuir eşitliğinden yararlanarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi 4.46 mgg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Önerilen zenginleştirme yöntemi standart referans maddelere de uygulanmıştır.

Hiçsönmez ve ark. (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, Th(IV)'u Ce(IV) ve Fe(III) ihtiva eden çözeltilerden belirtilen iyonları ayırmak için yapılan bir çalışmada, tri-oktil fosfin oksit (TOPO) ile kombine edilmiş silikajel dolgu maddesi hazırlanmış, hazırlanan bu kolondan Th(IV), Ce(IV) ve Fe(III) iyonlarını içeren çözelti geçirildiğinde Th(IV) ve Ce(IV)'un kolon tarafından tutulduğu, Fe(III)'in ise kolondan geçtiği tespit edilmiştir. Kolonda tutulmuş olan Th(IV)'un eluasyon işlemi için H₂SO₄, Ce(IV)'un eluasyon işlemi için ise HCl kullanılmış ve bu yöntemle etkin bir ayırma sağlandığı belirtilmiştir.

Ren ve ark. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, bastnasit minerali ve nadir toprak elementlerinin flotasyonu için yeni bir toplayıcı olan Modifiye-Hidroksamik Asit (MOHA) kullanılmış ve yapılan deneyler sonucunda MOHA'in bastnasit flotasyonunda oldukça etkin olduğu tespit edilmiştir. Bastnasit flotasyonunda kullanılan diğer toplayıcılarla karşılaştırıldığında MOHA'in diğer toplayıcılara göre çok daha etkin bir toplayıcı olduğu sonucuna varılmış ve bu toplayıcı ile yapılan flotasyon işlemi ile % 75

nadir toprak oksit tenörlü % 93-95 bastnasit içeren bir konsantrenin elde edildiği belirtilmiştir.

Gündüz (1992) yapılan bir çalışmada, nadir toprak element içerikli barit ve fluorit numunesi flotasyon işlemine tabi tutulmuş ve bunun sonucunda elde edilen barit konsantresinin % 90-93 BaSO₄ tenörü ve % 75.85 verimle, fluorit konsantresinin ise % 90-93 CaF₂ tenörü ve % 60-70 verimle kazanıldığı belirtilmiştir.

Kopuz (1992) tarafından yapılan bir çalışmada, Eskişehir Beylikahır yöresinden alınan ve fluor içeriği % 5.28 olan cevher numunesi ile argon atmosferinde 30 dk süre ve 1000 °C'de klor gazı atmosferinde yapılan klorlama deneylerinde toryumun % 86'lık verimle cevherden uzaklaştırıldığı belirtilmiştir. Klor atmosferindeki sürenin 60 ve 120 dk'ya çıkarılmasıyla sırasıyla % 2 ve % 3.5'lik bir verim artışı tespit edilmiştir. Toryum veriminin % 86'nın üzerinde olduğu ayrıştırma deneylerinde cevher içerisinde bulunan diğer nadir toprak elementlerinin de bir miktar klorlandığı tespit edilmiştir.

Önal (1989) tarafından yapılan bir çalışmada, ayrı ayrı fluorit ve barit ön konsantrelerinin elde edilmesi amacıyla yapılan sallantılı masa deneyleri sonucunda % 64.92 CaF₂ tenörlü fluorit ön konsantresinin % 72.16 CaF₂ verimiyle, % 85.98 BaSO₄ tenörlü barit ön konsantresininde % 43.75 BaSO₄ verimiyle elde edildiği belirtilmiştir. Şlamlardaki nadir toprak oksitlerinin kazanılması amacıyla öğütme ve dekantasyon işlemi uygulanmış sonuçta şlam fraksiyonuna göre % 7.61 ağırlıklı bir ön konsantrenin % 32.20 Nadir toprak oksit tenörlü ve % 15.86 nadir toprak oksit verimiyle kazanıldığı belirtilmiştir.

Yüce (1988) tarafından yapılan çalışmada Eskişehir-Beylikahır nadir toprak element içerikli barit ve fluorit cevherinden fluorit ve baritin kazanılması amacıyla yapılan bir çalışmada, tane serbestleşmesi etüdüleri sonuçlarına göre 0.3 mm altındaki cevherde yapılan sarsıntılı masa deneyleri sonucunda % 85.5 BaSO₄ içerikli bir konsantrenin % 56 barit kazanma verimiyle elde edildiği ve elde edilen barit konsantresinin yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcıdan geçirilmesi sonucu %91.3 BaSO₄ içerikli (% 11.3 tenör ve % 0.5 kayıpla) nihai barit konsantresi elde edildiği belirtilmiştir. Giren cevherin % 45.2'sini oluşturan ve % 60.9 CaF₂ içeren sarsıntılı masa artık ve ara ürünlerinin flotasyonu sonucunda cevherin % 8.2'si oranında fluorit

konsantresinin % 94.2 CaF₂ içeriği ve % 21.9 fluorit kazanım verimiyle elde edildiği belirtilmiştir.

Koshima (1986) tarafından eser elementlerin adsorpsiyonu ile zenginleştirilmesi için adsorban olarak Amberlit (XAD-4, XAD-7, XAD-8) ve chelex-100'ü kullanmıştır. Çalışmada Fe(III), Au(III), Ga(III) , Tl(III) ve Sb(5) elementlerinin hidroklorik asit çözeltilisinden adsorpsiyon ile zenginleştirilmesi incelenmiştir. Ayrıca mümkün adsorpsiyon mekanizmaları tartışılmıştır.

Fritz ve King (1985) tarafından yapılan çalışmada sodyum bis(2- hidroksietil) ditiyokarbonat'ı metal iyonlarını kompleksleştirmek amacı ile kullanmışlar ve oluşan komplekslerin XAD-4 ile polimeri yüzeyinden zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır.

Çiftçi (1985) tarafından yapılan çalışmada Eskişehir-Beylikahır nadir toprak element içerikli barit ve fluorit cevherinden fluoritin kazanılması amacıyla yapılan bir diğer çalışmada, cevher numunesi üzerinde yapılan sallantılı masa deneyleri sonucunda girişe göre % 45.11 ağırlık ve % 54.39 fluorit verimi ile % 79.0 fluorit içeren bir konsantrenin elde edildiği belirtilmiştir. Yarı sistematik ön teknolojik nitelikteki flotasyon deneyleri sonucunda orijinal cevher girişine göre % 33.81 fluorit verimi ile % 94.0 fluorit içerikli 1. kalite konsantre, % 19.18 fluorit verimi ile % 78.0 fluorit içerikli 2. kalite konsantrenin elde edildiği belirtilmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda flotasyon işlemi ile metalurjik nitelikteki konsantrelerin ayrıca cam seramik ve kimya sanayiinde kullanılacak özelliklerde konsantrelerin üretilmesinin mümkün olduğu belirtilmiştir.

Çiftçi (1985) tarafından yapılan bir çalışmada, orijinal toryum cevher numunesine aktararak dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme deneyleri uygulanmış 0.105 mm altındaki tanecik boyutunda tüvenan cevher girişine göre % 41.6 oranında % 1.2 toryum tenörlü ve % 73.1 toryum geri kazanma verimi ile bir ön konsantre elde edildiği belirtilmiştir. Orijinal toryum numunesi ve elde edilen toryum konsantresi H₂SO₄, HNO₃ ve HCl ile çözünürleştirme işlemine tabi tutulmuş her üç asitte de toryumun % 99'luk verimle çözeltiliye alındığı ve toryum ön konsantresi için kullanılan asit miktarlarının orijinal cevhere göre % 30-35 oranında daha az olduğu belirtilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

İpekoğlu (1983) tarafından yapılan bir çalışmada, toryum n konsantresi üzerinde HCl ile yapılan znrleştirme deneylerinde 200 kg/ton HCl kullanılarak 3 saatlik znrleştirme süresi sonunda toryumun % 99'u zeltiye alındığı, orijinal cevherde (Eskişehir-Beylikahır) ise bu verim aynı süre sonunda 300 kg/ton HCl kullanılarak gerçekleştiği belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

Çalışma kapsamında yapılan deneysel çalışmaları aşağıdaki başlıklar altında toplamak mümkündür. Bu başlıklar;

3.1. *Anoxybacillus* sp. SO-B1 Bakterisinin Hazırlanması

Çalışmamızda Sadin ÖZDEMİR ve arkadaşları tarafından izole edilen ve tanımlanan termofilik karakterlerdeki, *Anoxybacillus* sp. SO-B1 bakterisi kullanılmıştır.

3.1.1. Kullanılan Besiyerleri

3.1.1.1. Besiyeri Maddeleri

Nutrient Broth (NB) ve Agar Merck'den, temin edilmiştir.

3.1.1.2. Sıvı Besiyeri

Anoxybacillus sp. SO-B1 için; Nutrient Broth tartılıp çesme suyu ile 1 litreye tamamlanıp, 0.1M H₂SO₄ ile pH: 7.0'ye ayarlanıp 250 mL'lik erlenmayerlere 100 mL besiyeri eklenip otoklavlandı (Opt. Sıcaklık 55 °C, Opt. pH:7.0).

3.1.1.3. Katı Besiyeri

Yukarıdaki şekilde hazırlanan sıvı besiyerlerine 18g/L agar eklenerek hazırlandı.

3.1.2. Bakteri Üretimi

Anoxybacillus sp. SO-B1 için; yukarıdaki şekilde hazırlanan sıvı besiyerlerine gecelik kültürden 5 ml eklenerek çalkalayıcıda 120 rpm'de 55 °C 'de 24 saat inkübe edildi.

3.1.3. Kurutulmuş Ölü Bakteri Hücrelerinin Biyosorpsiyon İçin

Hazırlanması

Anoxybacillus sp. SO-B1 uygun besiyerinde ve belli bir inkübasyon süresinde üretildi (24 saat). Daha sonra 7.000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst sıvı uzaklaştırıldıktan sonra pelet 121 °C'de 15 dakika sterilize edilmiş % 0.9'luk NaCl çözeltisi ile yıkandı ve tekrar santrifüj edildi. Bu işlem iki kez tekrar edildi. Daha sonra pelet 80°C'de bir gece bekletilip kurutulduktan sonra havanda toz haline getirildi. Toz

haline getirilmiş bakteri hücreleri 121 °C'de 20 dakika otoklavlandı. Bu işlemde sonra toz haline getirilmiş bakteri hücreleri (bakteri hücrelerinin çoğalıp çoğalmadığını tayin etmek amacıyla) sıvı besiyerlerine ekim yapıldı. Üremenin olmadığı (bakterilerin tamamen öldüğü) durum pozitif sonuç olarak kabul edildi.

3.2. Amberlit XAD-16 Kopolimerinin Hazırlanması

Amberlit XAD-16 (Sigma Aldrich) reçinesinden belli miktarlarda tartım alınıp havanda öğütüldü. Öğütülen reçine 4 M HCl ile 24 saat boyunca etkileştirildi. Daha sonra reçine süzülüp kurutuldu ve 1:1 etanol-su karışımı ile yıkandı. Bu sayede yüzey temizlenip modifikasyon işlemine hazır hale getirildi. Tartım işlemlerinde hassas terazi, (Gec-Avery) yüzey modifikasyon işlemlerinde ise HCl (Merck) ve Etanol'den (Sigma Aldrich) gerekli seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır.

3.3. Amberlit XAD-16 Yüzeyinin *Anoxybacillus sp. SO-B1* ile Modifiye

Edilmesi

Yüzeyi temizlenmiş Amberlit XAD-16 reçinesinden 1.0 g alınıp, 0.25 g *Anoxybacillus sp. SO-B1* bakterisi ile karıştırıldı. Daha sonra belli miktarda bidistile saf su ile bulamaç haline getirildi. Daha sonra oluşan karışım ısıtıcı-karıştırıcı'da (Heidolph MR Hei- Tec.) 72 saat etkileştirilip tamamen homojen hale getirildi.

3.4. Modifikasyonun Gerçekleşip Gerçekleşmediğini Öğrenmek Amacıyla

IR spektumlarının alınması

Anoxybacillus sp. SO-B1 bakterisinin reçine yüzeyine tutulup tutunmadığını öğrenmek amacıyla, Amberlit XAD-16, modifiye edilmiş Amberlit XAD-16 reçinesinin IR spektrumları alındı. Modifikasyonun gerçekleştiği IR spektroskopisi ile desteklendi. IR spektrum ölçümleri FT-IR spektrofotometresi (Matson 1000 Ati- Unicam model) ile yapıldı.

3.5. Bakteri İle Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 Kopolimerinden Kolon Dolgu Maddesi Hazırlanması

Anoxybacillus sp. SO-B1 bakterisi ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-16 homojen karışımından 0.25 g alınarak bidestile su ile bulamaç haline getirilerek özel yapım şırınga kolonlara (Varian) dolgulandı ve kullanıma hazır hale getirildi

3.6. Hazırlanan Kolondan Biyosorbsiyon Ve Önderiştirme Amaçlı Th(IV) Ve Ce(III) Çözeltilerinin Geçirilmesi

Th(NO₃)₄ (Merck) ve Ce(NO₃)₃ (Merck) tuzlarından gerekli miktarlarda tartımlar alınarak stok çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu stok çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak deneylerde kullanmak üzere Th(IV) ve Ce(III) çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler modifiye hazırlanan kolondan geçirildi.

3.7. Th(IV) Ve Ce(III) Analizleri

İşlem öncesi ve işlem sonrası Th(IV), Ce(III) ve diğer metal analizleri ICP-OES spektrometresi (Perkin Elmer marka optima 2100 DV model) kullanılmıştır.

3.8. Hazırlanan Kolonun Gerçek Numuneye Ve Standart Referans Maddeye Uygulanması

Yapılan deneyler sonucu elde edilen optimum koşullarda(yani iyileştirilmiş koşullarda) pH, akış hızı, eluent türü ve konsantrasyonu vs. hazırlanan kolondan standart referans materyal (IAEA-Soil 7) ve Eskişehir ili içerisinde bulunan ve flotasyon işlemiyle konsantre edilen bastnasit cevheri çözünürleştirilip geçirilmiştir.

3.9. Belirtilen Aletler Dışında Kullanılan Aletle

- ✓ İşlem öncesi ve sonrası pH ölçümlerinde dijital pH metre, (Metler Toledo)
- ✓ Hazırlanan çözeltilerin belli bir akışta kolondan geçirmek için peristatik pompa, (Watson Marlow SCI-323)
- ✓ Çalışma çözeltilerinin hazırlanmasında arı su temini için saf su cihazı (Millipore marka Direct-Q model) kullanılmıştır.

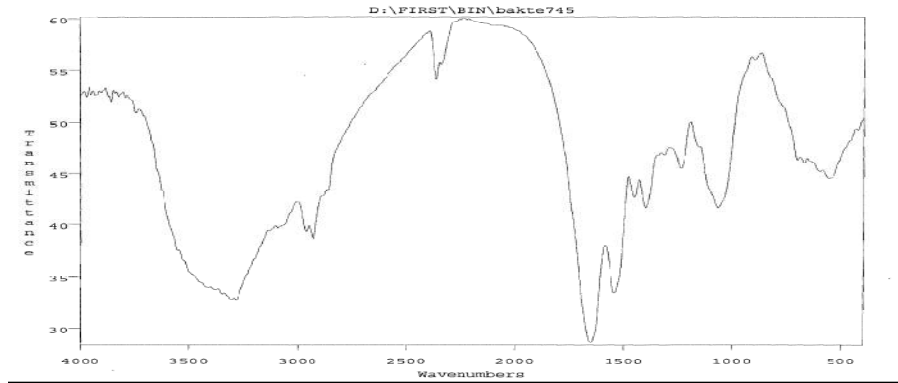
3.10. Çalışmada Kullanılan Kapların Temizliği

Eser metallerin kimyasal kirlenme ve analit kayıpları analit derişimini değiştiren önemli faktörlerdir. Laboratuvar çevresindeki tozlar, reaktiflerin saflığı ve örneklerin temasta olduğu laboratuvar malzemeleri potansiyel kirlenme kaynaklarıdır. Sıvı örnekler hazırlanırken, katıların çözülmesi için kullanılan reaktiflerden ve kap çeperlerinden kirlilik gelebilir ve dolayısıyla eser metal ölçümlerinde pozitif hatalar olabilir. Bu yüzden kullanılan laboratuvar malzemeleri kullanılmadan önce temizlenip ve 105 °C'ye ayarlanmış etüvde kurutuldu. Çalışmada kullanılan cam malzemeler sırasıyla deterjan, çeşme suyu 1:1 HNO₃, 1:1 HCl, çeşme suyu ve son olarak deiyonize su ile iyice yıkandı (Saraçoğlu, 2001).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. IR Spektrumları

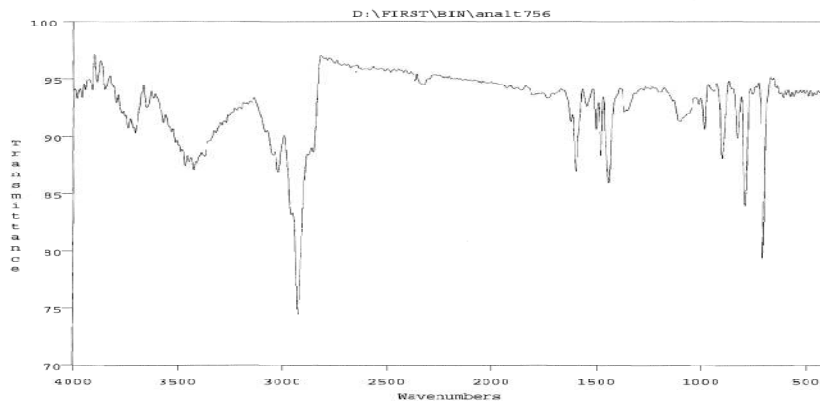
Anoxybacillus sp. SO-B1 bakterisinin yapısındaki fonksiyonel grupları öğrenmek amacıyla FT-IR spektrumu alınmıştır. Alınan spektrum Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Anoxybacillus sp. SO-B1 FT-IR Spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$: 3283, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$: 2926, $\nu(\text{C=C})_{\text{arom}}$: 1542, $\nu(\text{C-N})_{\text{amit}}$: 1062, $\nu(\text{C=O})_{\text{amid}}$: 1650, 3283 cm^{-1} yayvan bir band olması yapıda hidrojen bağının su olumuyla açıklanabilir.

Amberlite XAD-16 kopolimerinin FT-IR spektrumu aşağıdaki Şekil 4.2 de verilmiştir.

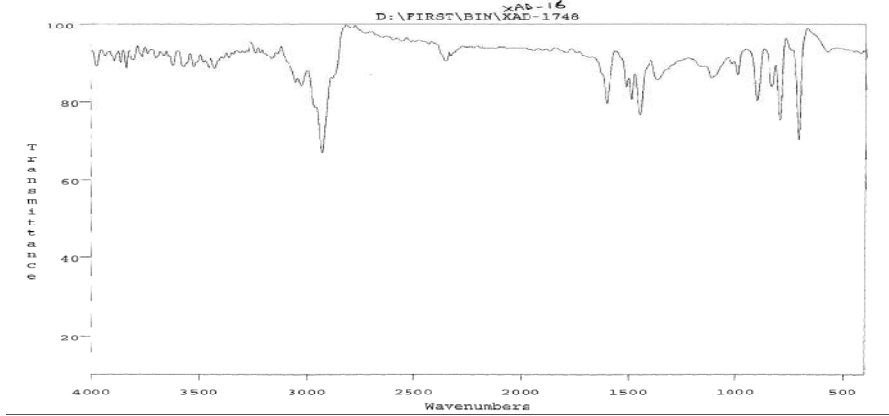


Şekil 4.2. Amberlit XAD-16 FT-IR Spektrumu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{H}_2\text{O}$ veya OH): 3435, $\nu(\text{C-H})_{\text{arom}}$: 3056, 3018, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$: 2926, $\nu(\text{C=C})_{\text{arom}}$:1452, $\nu(\text{C-H})_{\text{alifatik}}$ düzlem içi eğilme: 137

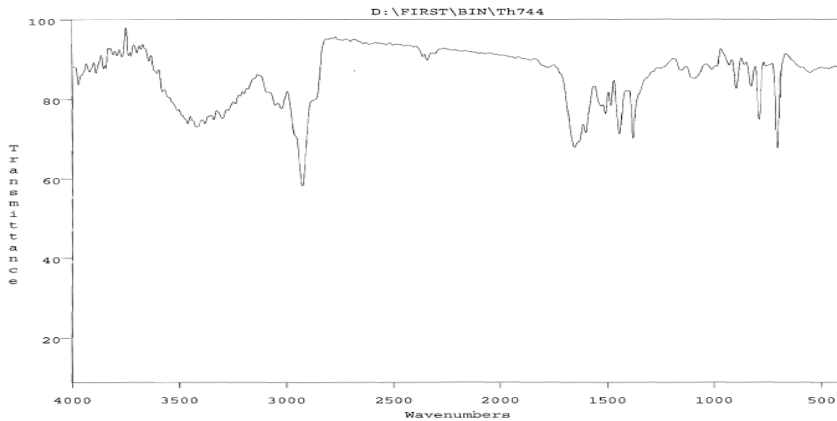
Anoxybacillus sp. SO-B1 bakterisi ile Amberlit XAD-16 kopolimeri modifikasyonundan sonra alınan FT-IR spektrumu Şekil 4.3. te verilmiştir.



Şekil 4.3. *Anoxybacillus* sp. SO-B1 ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 FT-IR Spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$: 2926 , $\nu(\text{C=C})_{\text{arom}}$:1452, $\nu(\text{C-H})_{\text{alifatik}}$ düzlem içi eğilme: 1375, , $\nu(\text{C-N})$: 1364, $\nu(\text{C-H})_{\text{aromatik}}$ süstitüe :700-710, $\nu(\text{C-H})_{\text{mono}}$ süstitüe alken: 991, $\nu(\text{C=O})_{\text{amid}}$:1450-1600

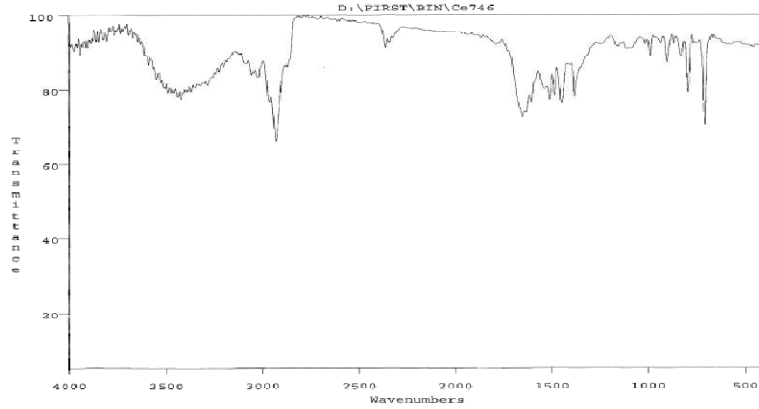
Modifikasyon ile hazırlanan kolon dolgu maddesinden Th(IV) iyonu geçirdikten sonra alınan FT-IR spektrumu Şekil 4.4 te verilmiştir.



Şekil 4.4. Th(IV) Biyosorbe Edilmiş *Anoxybacillus* sp. SO-B1 ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 FT-IR Spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$: 2926 , $\nu(\text{O-H})$ molekül içi H bağı: 3413, $\nu(\text{C=O})$ amid eğilme titreşimi: 1656, $\nu(\text{C-H})_{\text{aromatik}}$ süstitüe : 710, (O-H) sekonder alkol:1100

Modifikasyon ile hazırlanan kolon dolgu maddesinden Ce(III) iyonu geçirdikten sonra alınan FT-IR spektrumu Şekil 4.5 te verilmiştir.

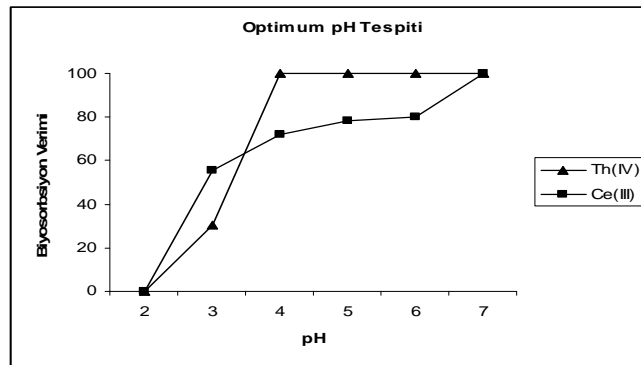


Şekil 4.5. Ce(III) Biyosorbe Edilmiş *Anoxybacillus sp.* SO-B1 ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 FT-IR Spektrumu

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{O-H})$ molekül içi H bağı: 3413, $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$: 2926, $(\text{O-H})_{\text{sekonder}}$ alkol: 1100 $\nu(\text{C=O})_{\text{amid}}$ eğilme titreşimi: 1653, $\nu(\text{C-H})_{\text{aromatik}}$ sükstitüe : 710

4.2 Optimum pH Tespiti

Anoxybacillus sp. SO-B1 ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-16 ile Th(IV) ve Ce(III)'un katı faz ekstraksiyonuna pH'nın etkisini incelemek amacıyla belirtilen metal iyonlarının pH 2.0-8.0 aralığında 5'er ppm'lik çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan bu çözeltilerden 50 mL alınıp 1 mL/dk akış hızında kolondan geçirilmiştir. Daha sonra kolonda biyosorbe olmuş Th(IV) ve Ce(III)'un eluasyon işleminde 1 mol/L 10 mL HCl geçirilerek ve ardışık olarak 5 adet tüpe 2 mL HCl çözeltisi toplanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'de verilmiştir.

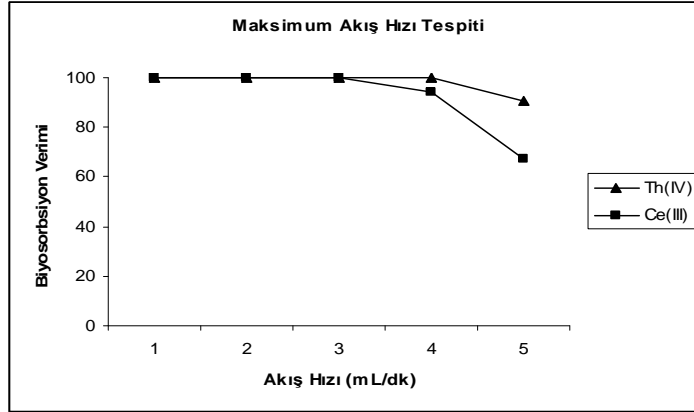


Şekil 4.6. Th(IV) ve Ce(III) Biyosorbsiyon Verimine pH Etkisi

Şekil 4.6'den görüldüğü üzere Th(IV) ve Ce(III)'un hazırlanan kolonda biyosorbsiyonunda en etkin pH'ın 7.0 olduğu sonucuna varılmış ve bu pH'da Th(IV) ve Ce(III)'un tamamı kolonda biyosorbe olmuştur.

4.3. Optimum Akış Hızı Tespiti

Anoxybacillus sp. SO-B1 ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-16 ile Th(IV) ve Ce(III)'un katı faz ekstraksiyonunda optimum pH'ı belirledikten sonra maksimum akış hızını tespit etmek amacıyla pH 7'de Th(IV) ve Ce(III) çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan bu çözeltiler 1-5 mL/dk akış hızlarında kolondan geçirilmiş ve sonuçlar şekil 4.7'da verilmiştir.

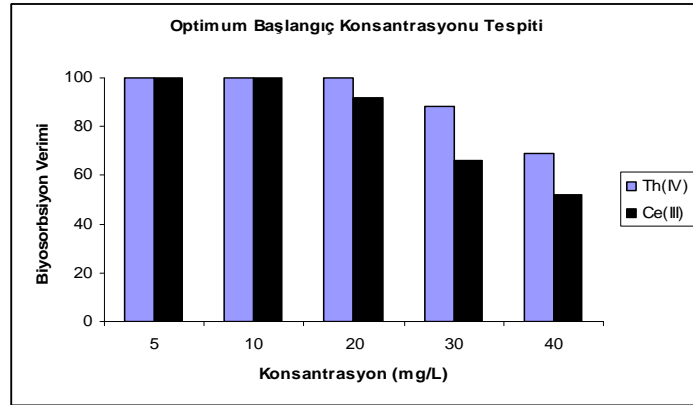


Şekil 4.7. Th(IV) ve Ce(III) Biyosorbsiyonda Maksimum Akış Hızı Tespiti

Şekil 4.7'da görüldüğü üzere, Th(IV) ve Ce(III) için sırasıyla 4 mL/dk ve 3 mL/dk'ya kadar biyosorbsiyon verimlerinde düşme olmadığı tespit edilmiştir.

4.4. Maksimum Başlangıç Konsantrasyonu Tespiti ve Kolon Biyosorbsiyon Kapasitesi

Th(IV) ve Ce(III) çözeltilerinden 5, 10, 20, 30, 40 ppm'lik çözeltiler hazırlandı ve hazırlanan bu çözeltilerin pH'ı 7.0'a ayarlanıp 1 mL/dk akış hızında (50 mL) kolondan geçirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8'de, Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Th(IV) ve Ce(III) Biyosorbsiyonda Maksimum Başlangıç Konsantrasyonu Tespiti

Çizelge 4.1. Th(IV)'un Maksimum Bağlanma Kapasitesi

$C_{\text{Başlangıç}}$ (mg/L)	C_{Denge} (mg/L)	Biyosorbsiyon Verimi (%)	Bağlanma Kapasitesi ($\mu\text{g}_{\text{Th(IV)}}/\text{g}_{\text{Bakteri}}$)
5.00	0.00	100	5000
10.00	0.00	100	10000
20.00	0.00	100	20000
30.00	3.45	88.5	26500
40.00	12.40	68.9	28400

Çizelge 4.2. Ce(III)'un Maksimum Bağlanma Kapasitesi

$C_{\text{Başlangıç}}$ (mg/L)	C_{Denge} (mg/L)	Biyosorbsiyon Verimi (%)	Bağlanma Kapasitesi ($\mu\text{g}_{\text{Ce(III)}}/\text{g}_{\text{Bakteri}}$)
5.00	0.00	100	5000
10.00	0.00	100	10000
20.00	1.69	91.5	18310
30.00	10.19	66.0	19810
40.00	19.18	52.0	20820

Şekil 4.8'den, Çizelge 4.1 ve 4.2'de görüldüğü üzere 20 mg/L'ye kadar Th(IV)'un tamamının kolondan tutulduğu 30 mg/L'de 3.45 mg/L, 40 mg/L'de ise 12.40 mg/L'lik bir kısmının geri biyosorbe olmadan kolondan geçtiği tespit edilmiş olup bu sonuçlardan kolonun maksimum Th(IV) bağlama kapasitesinin 28400 $\mu\text{g}_{\text{Th(IV)}}/\text{g}_{\text{Bakteri}}$ olduğu, 10 mg/L'ye kadar Ce(III)'un tamamının kolondan tutulduğu 20 mg/L'de 1.69 mg/L, 30 mg/L'de 10.19 mg/L, 40 mg/L'de ise 19.18 mg/L'lik bir kısmının geri biyosorbe olmadan kolondan geçtiği tespit edilmiş olup bu sonuçlardan kolonun maksimum Ce(III) bağlama kapasitesinin 20820 $\mu\text{g}_{\text{Ce(III)}}/\text{g}_{\text{Bakteri}}$ olduğu tespit edilmiştir.

4.5. Elüent Türü ve Konsantrasyonu Tespiti

Kolonda biyosorbe olmuş Th(IV) ve Ce(III)'ü desorbe edip çözelti ortamına alıp daha küçük hacimlerde toplamak yani önderiştirme yapmak amacıyla yapılan deneylerde, eluent olarak farklı konsantrasyonlarda HNO₃ ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Th(IV) ve Ce(III) İyonlarının Eluasyon İşleminin HNO₃'in Konsantrasyonuna ve Hacmine Bağlılığı

Eluasyon Çözeltilisinin Türü	Eluasyon Çözeltilisinin Derişimi (mol L ⁻¹)	Eluasyon Çözeltilisinin Hacmi (mL)	Th(IV) Geri Kazanım (%)	Ce(III) Geri Kazanım (%)
HNO₃	0.25	2	28.20	3.13
		5	43.33	50.08
		10	51.98	54.67
	0.50	2	37.79	40.54
		5	55.76	52.35
		10	66.35	65.00
	0.75	2	69.56	66.70
		5	75.12	76.29
		10	80.10	83.61
	1.00	2	85.12	80.73
		5	91.15	88.58
		10	97.75	95.44
	1.25	2	100.0	98.80
		5	100.0	100.0
		10	100.0	100.0
	1.50	2	100.0	100.0
		5	100.0	100.0
		10	100.0	100.0

Çizelge 4.4. Th(IV) ve Ce(III) İyonlarının Eluasyon İşleminin HCl'in Konsantrasyonuna ve Hacmine Bağlılığı

Eluasyon Çözeltisinin Türü	Eluasyon Çözeltisinin Derişimi (mol L ⁻¹)	Eluasyon Çözeltisinin Hacmi (mL)	Th(IV) Geri Kazanım (%)	Ce(III) Geri Kazanım (%)
HCl	0.25	2	38.76	41.43
		5	55.65	56.61
		10	61.08	58.93
	0.50	2	60.85	58.90
		5	70.55	70.32
		10	85.65	83.41
	0.75	2	87.70	88.50
		5	100.0	100.0
		10	100.0	100.0
	1.00	2	100.0	100.0
		5	100.0	100.0
		10	100.0	100.0
	1.25	2	100.0	100.0
		5	100.0	100.0
		10	100.0	100.0
	1.50	2	100.0	100.0
		5	100.0	100.0
		10	100.0	100.0

Çizelge 4.3. ve 4.4'den de görüldüğü üzere, kolona biyosorbe olmuş Th(IV) ve Ce(III) iyonlarını elue edip önderiştirmek amacıyla farklı konsantrasyon ve hacimlerde HNO₃ ve HCl kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda en iyi eluasyon işleminin HCl ile olduğu sonucuna varılmış olup 1 mol L⁻¹ HCl ile 25 katlık bir (50 mL için) önderiştirme ile Th(IV) ve Ce(III) iyonlarının tamamı elue edilmiştir.

4.6. *Anoxybacillus sp.* SO-B1 ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16

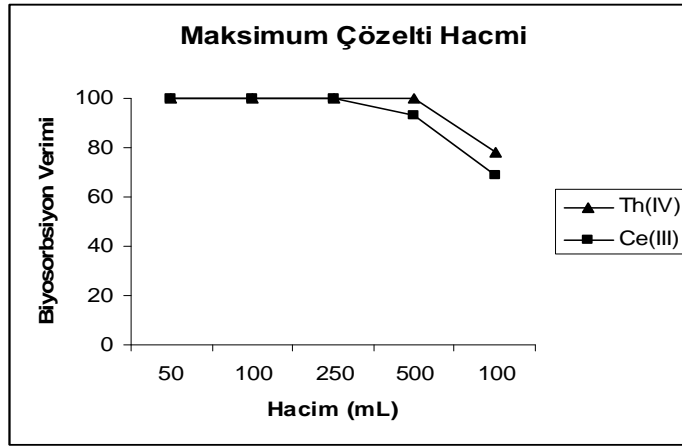
Kolon Dolgu Maddesinin Biyosorbent Olarak Yeniden Kullanılabilirliği

Önderiştirme çalışmalarında adsorbanın tekrar kullanılabilirliği oldukça önemli bir faktördür. Bu amaçla içerisinde 250 µg Th(IV) ve Ce(III) içeren 50 mL'lik model çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler daha önce belirlenen optimum koşullarda

250 mg kolon dolgu maddesi içeren kolondan 50'şer defa geçirildi. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde kolonun 55 defa kullanıldığında bile etkinliğinde bir azalma olmadığı tespit edilmiştir. Kontrollü yapılan deneylerde kolon kullanma sayısının 55 defa kullanıldığında bile azalma olmadığı, ancak bu noktadan sonra kolonun etkinliğinde azalma olduğu tespit edilmiştir.

4.7. Analitlerin Geri Kazanılmasına Örnek Çözelti Hacminin Etkisi

İçme suyu, nehir suyu ve cevher numuneleri gibi gerçek örnekler eser düzeyde metal iyonları içerirler. Bundan dolayı bu metal iyonlarının tayin edilebileceği örnek çözelti hacminin bilinmesi gerekir. Yüksek önderiştirme faktörüne ulaşabilmek için 50, 100, 250, 500 ve 1000 mL hacmindeki örnek çözeltilere sırasıyla; 0.25, 0.125, 0.05, 0.025 ve 0.0125 $\mu\text{g mL}^{-1}$ içerecek şekilde Th(IV) ve Ce(III) iyonları eklenerek daha önce belirlenen optimum koşullarda kolondan geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'de verilmiştir.



Şekil 4.9. Biyosorbsiyon Verimine Maksimum Metal Çözeltisi Hacmi Etkisi

Şekil 4.8'de görüldüğü üzere aynı miktarda Th(IV) ve Ce(III) içeren çözeltilerde örnek çözelti hacminin 50 mL'den 1000 mL'ye kadar artmasıyla, örnek çözelti hacmi 500 mL olana kadar metal iyonları nicel olarak biyosorbe olmuş ($\geq 97\%$), 1000 mL örnek hacminde ise biyosorbsiyon verimlerinde azalma gözlenmiştir.

4.8. Önderiştirme Faktörü

500 mL, 25 ve 50 µg/L konsantrasyonlarında hazırlanan Th(IV) ve Ce(III) iyonlarının çözeltileri belirlenen optimum (veya iyileştirilmiş) koşullarda kolondan geçirildikten sonra zenginleştirme faktörleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Th(IV) ve Ce(III) iyonlarının Önderiştirme Faktörleri

Metal İyonları	Örnek Çözelti Hacmi (mL)	Konsantrasyon Limiti (µg/L)	Son Geri Alma Hacmi (mL)	Zenginleştirme Faktörü	Geri Kazanım (%)
Th(IV)	500	25	5	100	100
Ce(III)	500	25	5	100	100
Th(IV)	500	50	5	100	100
Ce(III)	500	50	5	100	100

Çizelge 4.5’de görüldüğü üzere, düşük konsantrasyonlarda ve ICP-OES ile analizi mümkün olmayan düzeyde olan Th(IV) ve Ce(III)’un önderiştirilmesi ve ICP-OES ile analizi yapılabilecek düzeye getirilebilmesi için yapılan deneylerde 500 mL’lik hacimde bulunan Th(IV) ve Ce(III) kolondan geçirilmiş ve 1 mol.L⁻¹ HCl ile 5 mL’lik küçük hacimlere alınmıştır. Sonuç olarak 100 katlık bir önderiştirme faktörü ve % 100’lük geri kazanım verimleri ile analizleri yapılabilecek düzeye getirilmiştir.

4.9. Analitlerin Geri Kazanılmasında Yabancı İyonların Etkisi

Gerçek örneklerle çalışıldığında ortamda bizim incelediğimiz eser elementlerin dışında başka iyonlar da bulunabilir. Bu iyonlar incelenen eser element için önerilen önderiştirme işlemlerinde geri kazanım verimini değiştirebilir. Bu nedenle önerilen tayin yönteminin bu iyonların yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları halinde de uygulanıp uygulanmayacağı araştırılmıştır. Doğal numuların temel bileşenleri olan bazı alkali ve toprak alkali katyonlarının (Na⁺, K⁺, Mg²⁺) ve bazı anyonların (Cl⁻, SO₄²⁻) incelenen eser elementlerin kolonda tutulmalarına etkileri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6.’da verilmiştir.

250 µg Th(IV) ve Ce(III) iyonlarını içeren çözeltilere ayrı ayrı Na⁺ (NaCl), K⁺ (KCl), ve Mg²⁺ (MgSO₄) tuzlarının farklı konsantrasyonlarda eklenerek çözeltiler

50 mL'ye tamamlandı. Ve belirlenen optimum koşullarda çözeltiler kolondan geçirildi. Eluasyon çözeltilerinde incelenen Th(IV) ve Ce(III) ICP-OES ile tayin edildi.

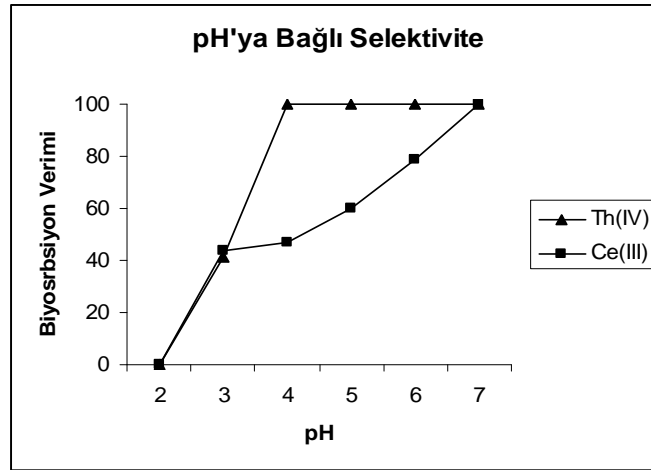
Çizelge 4.6. Th(IV) ve Ce(III) İyonlarının Geri Kazanımına Yabancı İyonların Etkisi

İyon	İlave Edilen (mg/L)	Th(IV) Geri Kazanım (%)	Ce(III) Geri Kazanım (%)
Na ⁺	500	101.30	103.65
	1000	100.81	100.17
	5000	98.27	100.85
K ⁺	500	100.41	102.54
	1000	100.05	102.33
	5000	97.66	99.45
Mg ²⁺	500	96.45	94.76
	1000	90.12	86.56
	5000	78.55	70.90
Cl ⁻	500	99.66	101.78
	1000	100.95	102.54
	5000	98.45	99.46
SO ₄ ²⁻	500	100.15	101.43
	1000	103.57	102.55
	5000	100.75	101.61

Çizelge 4.6'de görüldüğü üzere Th(IV) ve Ce(III) bulunan matrix ortamında oldukça yüksek konsantrasyonlarda Na⁺, K⁺, Cl⁻ ve SO₄²⁻ iyonlarının bulunmaları halinde geri kazanım verimlerinde düşme olmadığı, buna karşın Mg²⁺ olması halinde ise geri kazanım verimlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir.

4.10. pH'ya Bağlı Selektivite Çalışmaları

Aynı çözeltide bir arada bulunan Th(IV) ve Ce(III) iyonlarının pH faktörüne bağlı olarak biyosorbsiyon verimlerini incelemek amacıyla yapılan deneylerde, pH 2.0-7.0 aralığında belirtilen iyonları içeren çözeltiler hazırlanmış ve kolondan geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. pH Fonksiyonuna Bağlı Selektivite Çalışması

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere, pH 4.0'da Th(IV)'un tamamı kolonda biyosorbe olurken, Ce(III)'un ancak % 47'si kolon üzerinde biyosorbe olmuştur. Elde edilen bu sonuç hazırlanan kolonun pH 4.0'da Th(IV)'u daha etkin bir şekilde biyosorbe ettiği tespit edilmiş ancak etkin bir ayırma yapılamayacağı sonucuna varılmıştır.

4.11. Yöntemin Gerçek Numuneye Uygulanması

Eskişehir Sivrihisar bastnasit cevheri içerisinde bulunan Th(IV) ve Ce(III)'un sentezlenen kolondan geçirilerek önderiştirilmesi amacıyla yapılan deneylerde, öncelikle cevher örneğinden 0.1 g alınarak HNO₃-HF karışımında çözünürleştirildi. Daha sonra pH'ı ayarlanarak 500 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözelti optimum koşullarda kolondan geçirildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Yöntemin Eskişehir-Sivrihisar Bastnasit Cevherine Uygulanması

Metal İyonu	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Önderiştirme Faktörü	Eluasyon Çözeltilisinde Okunan Değer	Geri Kazanım (%)
Th(IV)	0.021	100	2.124	100.98
Ce(III)	0.230	100	23.78	101.43

4.12. Yöntemin Standart Referans Materyal (SRM) Numunesine Uygulanması

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini belirlemek amacıyla içerisinde Th(IV), Ce(III), Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Y, Lu, Hf, Ta, U, Sc, Fe, Zn, Ce ve Mo gibi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

iyonlar ihtva eden IAEA (Soil 7) numunesinden 1 gr alınarak çözünürleştirme işlemi yapılmış ve optimum koşullar sağlanarak kolondan geçirilmiştir. Sonuç olarak belirtilen diğer yabancı iyonlar yanında Th(IV) ve Ce(III)'un tamamı biyosorbe olmuştur. Eluasyon işleminde de Th(IV) ve Ce(III)'un tamamı 25 katlık önderiştirme verimi ile elue edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Yöntemin Standart Referans Materyal'e (IAEA-Soil 7) Uygulanması

Metal İyonu	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/kg)	Önderiştirme Faktörü	Eluasyon Çözeltisinde Okunan Değer (mg/kg)	Geri Kazanım (%)
Th(IV)	8.2	25	208.3	99.3
Ce(III)	61.0	25	1513.0	98.7

4.13. İstatistiksel İşlemler

Metod ve cihazın istatistiksel değerlerini belirlemek için Th(IV) ve Ce(III) iyonları için optimum koşullar sağlanmış olup elde edilen sonuçlar çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. İstatistiksel veriler

Parametreler	Ce(III)	Th(IV)
Lineer Aralık ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ^a	0.284 – 1.710	0.385 – 2.761
Kalibrasyon Denklemi ^a	$Y = 0.0003X + 0011$	$Y = 0.00027X + 0016$
Korelasyon Katsayısı ^a	0.9988	0.9976
LOD ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ^a	0.107	0.133
LOQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ^a	0.354	0.402
Lineer Aralık ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0.100 – 1.000	0.100 – 1.000
Kalibrasyon Denklemi	$0.1281X + 0.0513$	$0.1173X + 0.0321$
Korelasyon Katsayısı	0.9984	0.9965
LOD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0.018	0.024
LOQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0.060	0.072
Önderiştirme Faktörü	10	10

^a ICP-OES için Verilen Değerler.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

ICP-OES ve FAAS, çeşitli örneklerdeki eser element tayinlerinde kullanılan pratik ve kesinlikleri oldukça iyi olan yöntemlerdir. Ancak bazen kompleks matrix'teki elementlerin direkt analizi oldukça zordur. Örneklerdeki eser element konsantrasyonlarının yöntemin tayin sınırının altında kalırsa bu elementin analizi imkansız hale gelir. Bu zorluk önderiştirme ve matrix ortamında bulunan girişim yapan diğer bileşenleri ayırmak ile ortadan kalkabilir. Önderiştirme işlemi ile tayini yapılacak eser element, büyük hacimli örnekten alınarak çok daha küçük hacimlere alınır. Bu sırada girişime sebep olabilecek diğer bileşenler matrix ortamından uzaklaştırılır. Bu yüzden bir çok durumda analiti matrixten ayırıp önderiştirmek gerekebilir.

Önderiştirme ve ayırma yöntemleri ile bu sorun ortadan kaldırılabilir. Eser elementlerin önderiştirilmesinde kullanılan metotlardan bazıları;

- ✓ Sıvı sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme
- ✓ İyon değiştirme ile zenginleştirme
- ✓ Birlikte çöktürme ile zenginleştirme
- ✓ Katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme

Katı faz ekstraksiyonunun bir çok avantajı vardır. Bu avantajlar;

- ✓ Eser element konsantrasyonunu ve metodun tayin kapasitesini arttırmak
- ✓ Düşük maliyetli olması,
- ✓ Ekstraktör düzeneğinin hazırlanmasının kolay ve hızlı olması,
- ✓ Büyük örnek hacimleri ile çalışılabilmesi

Bu çalışmada, kolon tekniğine dayalı katı-faz ekstraksiyon tekniği kullanılarak Th(IV) ve Ce(III) için en uygun önderiştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Çalışmada anoxybacillus flavitermus bakterisi ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-16 kopolimeri ile kolon dolgu maddesi hazırlanmış ve eser düzeydeki Th(IV) ve Ce(III)'un matriks ortamından ayrılmasında ve önderiştirilmesinde kullanılmıştır.

Th(IV) ve Ce(III) için geliştirdiğimiz önderiştirme metodu, Eskişehir-Sivrihisar bastnasit cevherinde bulunan Th(IV) ve Ce(III)'un diğer bileşenlerden ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Önerilen metodun doğruluğu standart referans

madde (IAEA-Soil 7) analiz edilerek kontrol edildi ve Th(IV) ve Ce(III) iyonlarının konsantrasyonları standart referans maddede bulunan sertifikalı değerlerle iyi bir uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar geliştirilen önderiştirme metodunun analit örneklerinde bulunan eser düzeydeki Th(IV) ve Ce(III)'un yabancı maddelerden bağımsız olarak belirlenmesinde uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Metal iyonlarının kolonda tutunmalarına pH, akış hızı, örnek çözelti hacmi, eluasyon çözeltisinin türü konsantrasyonu ve hacmi gibi parametreler çalışılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve yorumlar aşağıda verilmiştir.

Şekil 4.1 ve 4.2 incelendiğinde amberlit XAD-16 yapısında bulunmayan amid fonksiyonel gruba ait karboksilik asit (1650 cm^{-1}) piki olan ve modifikasyon işleminden sonra şekil 4.3 incelendiğinde modifiye işleminin gerçekleştiği ve pik şiddetinin 1600 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir.

Şekil 4.1 ve 4.2 incelendiğinde $\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$: 2926 cm^{-1} , $\nu(\text{C=C})_{\text{arom}}$: 1542 cm^{-1} , kompleks oluşumunda çok etkilenmediklerinden dolayı ve yapısında bu fonksiyonel grupları bulduran *Anoxybacillus sp.* SO-B1 bakterisi ve kompleksin pik şiddetleri temelinde büyük değişiklikler olmamakla beraber merkez atoma bağlı bandlarda kaymaların olduğu görülmektedir.

Şekil 4.4 ve 4.5 incelendiğinde 1650 cm^{-1} 'de olan karbonil ve 1064 cm^{-1} 'de olan amit piki matallerin bağlanması sonucu kaymaların olduğu görülmüştür. Ve modifiye edilmiş kolon dolgu maddesinde piklerde kaymaların olması, Th(IV) ve Ce(III) iyonlarının kolon dolgu maddesine tutunması ile açıklanabilir.

Şekil 4.6, Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2 incelendiğinde en iyi tutunma veriminin Th(IV) için pH 4.0-7.0 aralığında, Ce(III) için ise pH 6.0-7.0 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Düşük pH'larda biyosorpsiyon veriminin düşük olmasının nedeni, düşük pH'larda ortamda bulunan H^+ iyonu konsantrasyonunun yüksek olması ve kolon yüzeyine metal iyonu yerine H^+ iyonunun bağlanmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Yüksek pH'larda ise olası hidroliz olayı meydana geldiği için metal iyonları kolona tutunma yerine hidroksit bileşikleri şeklinde çökerler.

Şekil 4.7. incelendiğinde, maksimum akış hızının Th(IV) için 4 mL/dk olduğu, Ce(III) için ise 3 mL/dk olduğu tespit edilmiştir. Akış hızı arttıkça bir noktadan sonra

kolonda tutunma veriminin azalması metal iyonu-biyosorbent etkileşim süresinin azalmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.8. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2 incelendiğinde ise, belirli miktardaki kolon dolgu maddesinin maksimum ne kadar Th(IV) ve Ce(III) tutabileceği yani adsorblama kabiliyetinin ne kadar olduğu incelenmiş sonuç olarak Th(IV) için $28400 \mu\text{g}_{\text{Th(IV)}}/\text{g}_{\text{Bakteri}}$, Ce(III) için ise $20820 \mu\text{g}_{\text{Ce(III)}}/\text{g}_{\text{Bakteri}}$ olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.9. incelendiğinde, örnek çözelti hacminin artmasıyla 500 mL'ye kadar Th(IV) ve Ce(III)'un biyosorbsiyon verimlerinde değişme olmadığı, bu noktadan sonra ise biyosorbsiyon verimlerinde belirgin derecede azalma olduğu tespit edilmiştir. Azalma olmasının nedeni ise, büyük örnek hacimlerinde metal iyonu konsantrasyonu oldukça düşük seviyelerde olduğu için kolondan geçerken etkileşimin azalmasıyla açıklanabilir.

Kolonda biyosorbe olmuş Th(IV) ve Ce(III)'un desorbe edilmesi ve önderiştirilmesi amacıyla eluasyon işlemi için HNO_3 ve HCl kullanılmış, en iyi eluasyon işleminin HCl ile yapıldığı sonucuna varılmıştır. Eluasyon işleminde kullanılan asitlerin konsantrasyonları ve eluent hacimleri incelenmiş, sonuç olarak 2 mL, 1 mol/L HCl ile % 100 eluasyon verimiyle geri alındığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5 görüldüğü üzere, 25 ve 50 ppb Th(IV) ve Ce(III) çözeltilerinden 500 ml kolondan geçirilmiş ve daha sonra kolonda tutunmuş iyonları 5 mL 1.0 mol/L HCl ile elue edilmiş sonuç olarak 100 katlık bir önderiştirme faktörü ile belirtilen iyonlar konsantre edilmiştir.

Çizelge 4.6'de Görüldüğü üzere, Kolonda tutunmuş olan Th(IV) ve Ce(III)'un eluasyon işlemiyle geri kazanımına yabancı iyonların (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) etkisi incelenmiş, bu iyonların ortamdaki konsantrasyonları oldukça yüksek tutulmuş, sonuç olarak geri kazanım verimine sadece Mg^{2+} iyonunun etkisi olduğu tespit edilmiştir. Bu iyonun bulunduğu ortamda geri kazanım verimi konsantrasyona bağlı olarak düşme göstermiştir.

Hazırlanan kolon ve geliştirilen metot Eskişehir-Sivrihisar bastnasit cevherindeki Th(IV) ve Ce(III)'un cevher bünyesinde bulunan diğer bileşenlerden ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla elde edilen optimum koşullarda uygulanmış ve benzer sonuçlar elde edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Metodun doğruluğunu ve hassasiyetini tespit etmek amacıyla geliştirilen metot elde edilen optimum koşullarda standart referans madde (IAEA-Soil 7) numunesine uygulanmış, sonuç olarak SRM içinde bulunan Th(IV) ve Ce(III) diğer bileşenler yanında % 100'e yakın verimlerle kolonda tutunmuş ve eluasyon işlemi sonrası 25 kat konsantre edilmiştir.

6.KAYNAKLAR

Ansari S.A., Mohapatra P.K., Manchanda V.K., 2009, Journal of Hazardous Materials, 161, 1323-1329.

Akhmaloka, A., Suharto. S., Nurbaiti. I.N. Warganegara. F.M., 2006, Ribotyping Identification Of Thermophilic Bacterium From Papandayan Crater. Proc. Itb. Eng. Science. Vol 38, 1-10.

Ali A.M.I., El-Nadi Y.A., Daoud J.A., Aly H.F., 2007, International of Mineral Processing, 81, 217-223.

Abrao A., Alves de Freitas A., Sequeira de Carvalho M.S., 2001, Journal of Alloys and Compounds, 323-324, 53-56.

Arda M., 2000, Temel Mikrobiyoloji. Genisletilmis İkinci Baskı. Medisan Yayın Serisi No 46, Medisan Yayınevi, Ankara.

Büyüktiryaki S., Say R., Ersöz A., Birlik E., Denizli A., Talanta, 2005, 67, 640-645.

Burg B.V.D. 2003, Extremophiles As A Source For Novel Enzymes. Curr. Opi. İn Microbio. 6, 213-218.

Bakırcıoğlu Y. 2000, Doktora Tezi, 17-40.

Benedict, M., Pigford, H., T.,Levi, H.W., 1981, Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, Newyork, 1008p.

Bricker, J.L. 1980, Anal. Chem., 52, 492.

Chang, X., Jiang, N., Zheng, H., He, Q., Hu, Z., Zhai, Y., Cui, Y. 2007, Solid-Phase Extraction of Iron(III) with an Ion-Imprinted Functionalized Silica Gel Sorbent Prepared by a Surface Imprinting Technique, Talanta, 71, 38-43.

Cui, Y., Chang, X., Zhu, X., Luo, H., Hu, Z.,Zou, X., He, Q., 2007, Chemically Modified Silica Gel with p-Dimethylaminobenzaldehyde for Selective Solid-Phase Extraction and Preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) by ICP-OES, Microchemical Journal, Article in Press,

Chi R., Zhang X., Zhu G., Zhou Z.A., Wu Y., Wang C., Yu F., 2004, Minerals Engineering, 17, 1037-1043.

Chikuma,M., Nakayama,M. , Itoh,T. , Tanaka,H., Itoh, K. 1980, Talanta27, ,807.

Çiftçi M.S., Kumru C., 1985, MTA Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknoloji Daire Başkanlığı, Ankara.

Çiftçi M.S., MTA Dergisi, 103-104, 1985, 82,83.

Demirjian D.C., Varas F.M., Cassidy C.C., 2001, Enzymes From Extremophiles. Curr. Opi. In Chemi. Bio. 5, 144-151.

De Vrij. W., Bulthuis. R.A., And Konings. W.N., 1988, Comparative Study Of Energy-Transducing Properties Of Cytoplasmic Membranes From Mesophilic And Thermophilic Bacillus Species. J. Of Bacte. 170, 2359-2366.

Elçi, L., Soylak, M., And Özcan, B. , 2003, Coprecipitation of Cu(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), and Co(II)'in Wastewater, Sediment, and Metallic Zinc Samples With HMDTC-HMA for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, Analytical letters, 36, 987-999.

Fujita. M., Kanehisa. M., 2005, Comparative Analysis Of Dna-Binding Proteins Between Thermophilic And Mesophilic Bacteria. Genome Informatics. 16, 174-181.

Fritz, J.S. , and King , J.N. 1985 , "Concentration of Metal İons by Comlexation with Sodium Bis (2- Hydroxyethyl) Dithiocarbamate and Sorption On XAD-4 Resin" Anal. Chem. 57, 1016-1020.

Gündüz M, 1992, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Ankara.

Grallath, E., 1978, Mikrochim. Acta., 11, 547.

Hazer, O. , 2003, Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

Hiçsönmez Ü., Eral M., Journal of Alloys and Compounds, 271-273, 1998, 620-624.

İpekoğlu B., 1983, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İstanbul.

Jain V.K., Handa A., Pandya R., Shrivastav P., Agrawal Y.K., 2002, Reactive and Functional Polymers, 51, 101-110.

Jain V.K., Handa A., Sait S.S., Shrivastav P., Agrawal Y.K., 2001, *Analytica Chimica Acta*, 429, 237-246.

Kul M., Topkaya Y., Karakaya İ., 2008, *Hydrometallurgy*, 93, 129-135.

Karadjova, I., İzgi, B., Güçer, S. 2002, Fractionation and Speciation of Cu, Zn and Fe in Wine Samples by Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 581-590.

Kilian, K. , Pyrzynska, K. 2001, *Fresenius J.Anal. Chem.* 371, 1076.

Kayabalı, İ. ve Baybörü, R. 1993,, *Industrial Minerals*, 47.

Kopuz B., 1992, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İstanbul.

Koshima, H. ,1986 “Adsorption of Iron(III), Gold(III), Gallium(III), Tallium(III) and Antimony(V) Amberlite XAD and Chelex 100 Resins from Hydrochloric Acid Solution” *Anal. Sci.* 2, 255-260.

Kaplan H. , 1977, MTA Genel Müdürlüğü, Enerji Hammadde Etüt ve Arama Dairesi, Ankara.

Kirkbright, G.F., 1974, *Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy*, New York, 637.

Li, D, Zuo Y., Meng S., 2004, *Journal of Alloys and Compounds*, 374, 431-433.

Liolıou E.E., Pantazakı A.A., Kyriakıdıs A.D., 2004, *Thermus Thermophilus Genome Analysis: Benefits And İmplications. Microbial Cell Factories.* 5, 1-3.

Liska, I. ,J. 2000,. *Chromatogr. A* 885, 3.

Lauri H.J. Lajunen, 1992 *Spectrochemical Analysis by Atomik Absorption and Emission*, Royal Society of Chemistry.

Matpan F., Diyadin A. 2007, Sıcak Su Kaynaklarından Bakteri İzolasyonu ve Bazı Enzimleri Üzerinde Çalışmalar. Yüksek Lisans Tezi. Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.

Maheswary M.A., Subramanian M.S., 2004,*Talanta*, 64, 202-209.

Madıgan M.T., Martıno M.J., Parker J.,2003 Brock Biology of Microorganisms. 10.Th Edition. Pearson Education, Inc. Upper Saddle River, Nj 07458.

Majors, R.E. 1989, LG-GC 4, 972.

Miyazaki, A. 1977, Et.al., Anal. Chim. Acta., 90, 119.

Melnick, L.M. 1974, et al., Determination of Gaseous Elements in Metals, New York, Wiley.

Önal G, 1989, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İstanbul.

Panikov N.S., Popova N.A., 2003, Dorofeev A.G., Nikolaev Y.A., And Verkhovtseva N.V., Growth Of The Thermophilic Bacterium Geobacillus Uralicus As A Function Of Temperature And Ph: An Scm-Based Kinetic Analysis. Microbiology. 72, 277–284.

Poole, C.F. Encyclopedia of Separation Science,3, Academic Press, 2000,1405.

Queiroz, Z.F., Rocha, F.R.P., Knapp, G., Krug, F.J.,2002,Flow Sytem with In-line Separation/Preconcentration Coupled to Graphite Furnce Atomic Absorption Spectrometry with W-Rh Pemanent Modifier for Copper Determination in Seawater, Anal. Chim. Acta, 463, 275-282.

Rajesh , N., Kumar Jalan, R., Hotwany, P.; 2008, Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazine complex on an Amberlite XAD-4 resin column. Journal of Hazardous Materials 150, 723–727

Ren J., Song S., Lu S., Nıu J., 1997, İnternational Journal of Mineral Processing, 10,12, 1395-1404.

Roskill R., , 1988, The Economics of Rare Earths.

Seyhan S., Merdivan M., Demirel N., 2008, Journal of Hazardous Materials, 152, 79-84.

Subramanian M.S. 2006, Separation and Purification Technology.

Sahan, S. 2006, Amberlite XAD 1180 Reçinesinin Yeni Bir Selat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

Starvin, A.M., Rao, T. P. 2004, Removal and Recovery of Mercury(II) from Hazardous Wastes using 1-(2-Thiazolylazo)-2-Naphthol Functionalized Activated Carbon as Solid Phase Extractant, *Journal of Hazardous Materials*, B113, 75-79.

Soylak, M., Akaya, V., and Elçi, L. 2002, Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cu(II), Co(II), Cd(II), Fe(II) and Mn(II) in Ammonium Salts and Industrial Fertilizers after Preconcentration/Separation on Diaion Hp-20, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. 82, No.4 pp. 197-206.

Sarçoğlu, S. 2001, Chromosorb -12 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, *Doktora Tezi*, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 142s, Kayseri.

Studholme D.J., Jackson R.A., Leak D.J. 1999, Phylogenetic Analysis of Transformable Strains of Thermophilic Bacillus Species. *Fems Microbiol. Lett.* 172, 85-90.

Sturgeon, R.E. Berman, S.S. Desaulniers, A. , Russell, D.S. 1980, *Talanta* 27, 85

Sakamoto, T. 1975, et al., *Bunseki Kagaku*, 24, 457.

TAEK, 2003, *Toryum ve Türkiye'de Toryum Gerçeği*.

Türker, A. R.; Tunceli, A. 2000, Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Silver After Preconcentration on Amberlite XAD-16 Resin from Thiocyanate Solution, *Talanta*, 51,895-902.

Tunçeli, A. Altın, 1998, Gümüş ve paladyumun Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 152s.

Terada, K. 1977, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 396.

Terada, K. 1975, et al., *Talanta*, 22, 41.

Van Grieken, R. 1982, *Anal. Chim. Acta* 143, 3.

Yavuz, O., Aksoy, A., 2006. Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu. *F.Ü. Sağlık Bilimleri Dergisi*, 20, 259-269.

Yılmaz, V., 2006, Amberlite XAD 1180-TAN Selat Yapıcı Reçinesi ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Elementlerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

Yüce A.E., 1988, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İstanbul.

Ziyadanoğulları, R., Dolak, İ. 2010, Nadir Toprak Elementleri İçeren Barit ve Flüorit Cevherinin Değerlendirilmesi ve ICP-OES ile Tayini, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Ziyadanoğulları, R., Dolak, I.; Teğin, I.; Güzel, R. 2009, Synthesis and Preconcentration of Amberlite XAD-4 Resin Modified By Dithioethylenediamine, Asian J.of Chem., 21,165-175

Zhu, X., Chang, X., Cui, Y., Zou, X., Yang, D., Hu, Z., , 2007 Solid-Phase Extraction of Trace Cu(II), Fe(III) and Zn(II) with Silica Gel Modified with Curcumin from Biological and Natural Water Samples by ICP-OES, Microchemical Journal, 86, 189-194

Zhao J., Zuo y., Li D, Liu S. 2004, Journal of Alloys and Compounds, 374, 438-441.

Zeev B. , 1994 Alfassi, Determination of Trace Elements, VCH.

Werner, W., 1975, Fresenius Z. Anal. Chem., 276, 103.

http://weblife.org/humanure/chapter3_8.Html

<http://www.icp-oes.com/>

<http://www.perkinelmer.com>

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İsmail YENER

Doğum Yeri ve Tarihi : Bingöl – 16 / 08 / 1983

Mesleği : Kimyager

Yabancı dili : İngilizce

Adres : Ali Emri Cad. Ali Emri 2. Sok. Kalender Apt. 6A/13
21100 YENİŞEHİR/DİYARBAKIR

Telefon : 0 537 564 67 70

E-mail adresi: i-yener83@hotmail.com

EĞİTİM DURUMU

Lise : Ziya Gökalp lisesi, 1999-2002

Lisans : Dicle Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2004-2008

Yüksek Lisans: Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı,
2008 - 2011

Çalıştığı Yer: Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimyasal Analiz Laboratuvarı 2010-