

**T.C**  
**DİCLE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ANOXYBACILLUS sp.SO\_B1 BAKTERİSİ İLE MODİFİYE**  
**EDİLMİŞ AMBERLİT XAD-16 REÇİNESİ KULLANILARAK ve**  
**Pb(II)'nin BİYOSORPSİYONU, ÖNDERİŞTİRİLMESİ ve AAS ile**  
**TAYİNİ**

**RUKEN ONAT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DIYARBAKIR**

**Haziran 2011**

T.C  
DİCLE UNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ  
DİYARBAKIR

Ruken Onat tarafından yapılan ‘*Anoxybacillus sp. SO B1 Bakterisi* ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 Reçinesi Kullanılarak ve Pb(II)’nin Biyosorpsiyonu, Önderiştirilmesi ve AAS ile Tayini’’ konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Berrin Ziyadanoğulları (Danışman)

Üye : Doç. Dr.Fırat Aydın

Üye : Doç. Dr. Hatice Budak Gümgüm

Yedek Üye : Doç.Dr.İşıl Aydın

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 29/06/2011

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../.../....

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam sırasında bilgi ve desteği ile her zaman yanımda olup, yardımlarını ve anlayışını esirgemeyen danışman hocam Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI' na teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlemiş oldukları, orijinal maddeyi bu tezde kullanmama izin veren Sayın Yrd. Doç. Dr.Sadin ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Doç. Dr. Sait ERDOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım süresince desteklerini esirgemeyen Dr.Elif Varhan Oral ve Dr. İbrahim Dolak'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca desteklerini her zaman hissettiğim, çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VI
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VII
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII
KISALTMA VE SİMGELER.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
2.1.1. Eser Elementler.....	5
2.1.2. Eser Elementlerin Toksik Özellikleri.....	6
2.1.3. ESER ELEMENTLERİN TAYİN VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	7
2.1.3.1. Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi.....	8
2.1.3.2. Elektrolitik Biriktirme Yöntemi.....	8
2.1.3.3. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme.....	9
2.1.3.4. İyon Değişirme Yöntemi.....	9
2.1.3.5. Uçuculaştırma Yöntemi.....	10
2.1.3.6. Katı Faz Özütleme Yöntemi.....	10
- Kolon Tekniği.....	11
-Yarı geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği.....	11
-Çalkalama tekniği.....	11
2.2. ADSORPSİYON.....	12
2.3. BİYOSORPSİYON.....	12
2.4. KROMOTOGRAFI.....	13
2.5. AMBERLİT XAD REÇİNELERİ.....	14
2.6. TERMOFİLİK BAKTERİLER.....	16
2.6.1. ANOXYBACILLUS.....	17
2.7. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETLERİ.....	18
2.8. ATOMİK SPEKTROSKOPİ YÖNTEMLERİ.....	23
2.8.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve Bileşenleri.....	24

2.8.1.1. Işık Kaynağı.....	25
2.8.1.2. Monokromatörler.....	28
2.8.1.3. Dedektörler.....	28
2.9. AAS YÖNTEMİ İLE KANTİTATİF TAYİN.....	28
2.9.1. Standart Ekleme Yöntemi.....	29
2.9.2. Kalibrasyon Yöntemi.....	29
2.10. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler.....	29
2.10.1. Duyarlık.....	29
2.10.2. Doğruluk.....	30
2.10.3. Kesinlik.....	30
2.10.4. Gözlenebilme Sınırı.....	31
2.10.5. Tayin Sınırı.....	32
2.11. AĞIR METALLERİN ÖZELLİKLERİ.....	32
2.11.1. Kurşun.....	32
2.11.2. Vücuda Alınma Yolları.....	33
2.11.3. Kullanım Alanları.....	33
<b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>35</b>
3.1. Cihaz ve Malzemeler.....	35
3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	35
3.1.2. pH Metre.....	35
3.1.3. Peristatik Pompa.....	35
3.1.4. Mikrodalga Fırın.....	35
3.2. Reaktif Çözeltiler Ve Hazırlanmaları.....	35
3.2.1. Kurşun Stok Çözeltisi.....	35
3.3. Standart Çözeltiler.....	35
3.3.1. Hidroklorik asit Çözeltisi.....	36
3.3.2. Hidroklorik Asit Çözeltileri.....	36
3.3.3. Nitrik Asit Çözeltisi.....	36
3.3.4. Nitrik Asit Çözeltileri.....	36
3.3.5. Sodyum Hidroksit Çözeltisi.....	36
3.3.6. Sodyum Hidroksit Çözeltileri.....	36
3.4. Kapların Temizliği.....	36

3.5.	Amberlit XAD-16' nın Hazırlanışı.....	37
3.6.	Anoxybacillus Flavitermus İle Modifiye Edilmiş Amberlit Xad-16 Kopolimerinden Kolon Dolgu Maddesi Hazırlanması.....	37
<b>4.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>39</b>
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>57</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>61</b>
<b>7.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>67</b>

## ÖZET

ANOXYBACILLUS sp.SO-B1 BAKTEERİSİ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ AMBERLİT  
XAD-16 REÇİNESİ KULLANILARAK Pb(II)'NİN BİYOSORPSİYONU ,  
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE AAS İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ruken ONAT

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

2011

Bu çalışmada çözelti ortamında bulunan Pb(II) iyonları modifiye Amberlite XAD-16 içeren mini kolon kullanılarak zenginleştirildi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edildi. pH, geri alma çözeltisinin türü, derişimi, hacmi ve akış hızı, örnek çözeltisinin hacmi ve akış hızı, sorpsiyon kapasitesi gibi bazı faktörlerin zenginleştirme verimine etkisi araştırıldı.

Deneyssel olarak belirlenen en uygun şartlarda Pb(II) iyonunun geri kazanma verimi sırasıyla %  $100,3 \pm 0,49$  olarak elde edildi (N=5). Yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliğini araştırmak için  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  gibi bazı iyonların geri kazanma verimine etkisi incelendi.

Önerilen yöntem, Dicle nehir suyu gibi gerçek örneklere Pb(II) iyonlarının tayini için uygulandı. Dicle nehri suyuna uygulanan yöntemde Pb(II) iyonu tayini için geri kazanma verimi %  $32,4 \pm 0,549$  olarak elde edildi. Ayrıca önerilen yöntemin doğruluğu, standart referans madde analiz edilerek kontrol edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Pb(II) iyonları, Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE), Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (FAAS), Zenginleştirme, Geri Kazanım

## ABSTRACT

BIOSORPTION, PRECONCENTRATION OF Pb(II) USING AMBERLITE XAD-16 RESIN  
MODIFIED BY ANOXYBACILLUS SP.SO-B1 BACTERIA AND ITS DETERMINATION  
BY AAS

MSc THESIS

Ruken ONAT

DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
UNIVERSITY OF DICLE

2011

In the present study, Pb(II) ions present in aqueous medium were enriched by a mini column containing modified Amberlite XAD-16 and determined by Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS). Influences of some factors, such as pH, type, concentration, and volume and flow rate of recovery solution, sorption capacity on enrichment yield were investigated.

In the optimum conditions, recovery yield of Pb(II) ions was found to be  $100,3 \pm 0,49\%$  ( $N = 5$ ). In order to investigate applicability of the method to the real samples, effects of several ions, such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$  on recovery yield were studied.

The proposed method was applied to real samples, such as Tigris River water, for determination of Pb(II) ions and the recovery yield was found as  $32,4 \pm 0,549\%$  ( $N = 5$ ). Furthermore, accuracy of the method was checked by analyzing with the standard reference material.

**Keywords:** Pb(II) ions, Solid Phase Extraction (SPE), Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS), Enrichment, Recovery



## ÇİZELGE LİSTESİ

		<b><u>Sayfa</u></b>
<b>Çizelge 2.1</b>	Amberlit XAD kopolimerinin bazı özellikleri.....	16
<b>Çizelge 4.1</b>	Pb(II) nin Biyosorpsiyon Kapasitesi.....	44
<b>Çizelge4.2</b>	Pb(II) nin Biyosorpsiyon Kapasitesi.....	45
<b>Çizelge 4.3.</b>	Pb(II) iyonunun elüsyon işleminin HCL'in konsantrasyonuna ve hacmine bağlılığı.....	46
<b>Çizelge 4.4.</b>	Pb(II) iyonunu elüsyon işleminin HNO <sub>3</sub> in konsantrasyonuna ve hacmine bağlılığı.....	47
<b>Çizelge 4.5.</b>	Pb (II) iyonunun Zenginleştirme Faktörü.....	49
<b>Çizelge 4.6.</b>	Pb(II) iyonunun Geri Kazanımına Yabancı İyonların Etkisi.....	50
<b>Çizelge 4.7.</b>	En uygun şartlarda Pb(II) iyonunu geri kazanma verimlerinin tekrarlanabilirliği.....	52
<b>Çizelge 4.8.</b>	Dicle nehir suyu örneğinde metal iyonlarının derişimi.....	52
<b>Çizelge 4.9.</b>	Elazığ Maden Çayı suyu örneğinde metal iyonlarının derişimi.....	53
<b>Çizelge 4.10.</b>	Göl suyu örneğinde metal iyonunun derişimi.....	54
<b>Çizelge 4.11.</b>	Musluk suyu örneğinde metal iyonunun derişimi.....	54
<b>Çizelge 4.12.</b>	Pb(II) için gözlenebilme sınırı değerleri.....	55
<b>Çizelge 4.13.</b>	Standart Referans Madde (NCS-DC 73350)' de Pb(II) iyonunun tayini.....	56

## ŞEKİL LİSTESİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil.2.1. Polistiren-divenil benzen temelli reçinelerin kimyasal yapıları.....	15
Şekil 2.2. Perkin Elmer Analiz 700 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	24
Şekil 2.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve Bileşeni.....	25
Şekil 2.4. Oyuk Katot Lambası.....	26
Şekil 2.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	27
Şekil 4.1. Anoxybacillus sp. SO B1 FT-IR Spektrumu.....	39
Şekil 4.2. Amberlit XAD-16 FT-IR Spektrumu.....	39
Şekil 4.3. Anoxybacillus sp. SO B1 ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 FT-IR Spektrumu.....	40
Şekil 4.4. Pb Biyosorbe Edilmiş Anoxybacillus sp. SO B1 ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 FT-IR Spektrum.....	41
Şekil4.5.. Pb(II) Biyosorpsiyonunda optimum pH etkisi.....	42
Şekil 4.6. Pb(II) Biyosorbsiyonda Maksimum Akış Hızı Tespiti.....	43
Şekil 4.7. Pb(II) nin Biyosorpsiyon kapasitesi.....	44
Şekil 4.8. Pb(II) iyonunun geri kazanılması çalışmasında adsorbanın yeniden kullanılabilirliği.....	48
Şekil4.9. Pb(II)geri kazanılmasında örnek çözelti hacminin etkisi.....	49

## KISALTMA VE SİMGELER

OKL	: Oyuk Katot Lambası
BBL	: Buhar Boşalım Lambası
EBL	:Elektrotsuz Boşalım Lambası
SRM	: Standart Referans Maddeler
BSS	: Bağlı Standart Sapma
BH	: Bağlı Hata
AAS	:Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	:Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
Rpm	: Dakikada devir sayısı
ICP-MS	:İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
IR	:Infrared Spektrumu
HCl	:Hidroklorik asit
Pb	: Kurşun
HNO <sub>3</sub>	:Nitrik asit

## 1.GİRİŞ

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.

Eser elementlerin gerçek örneklerde düşük derişimlerde bulunmaları, örneğin fiziksel halinin tayin yöntemine uygun olmayışı ve ortamda bulunan yabancı iyonların matriks etkilerinden dolayı eser düzeydeki elementlerin tayini hem alevli hem de elektrotermal atomlaştırıcı AAS' de çoğu zaman mümkün değildir. Karmaşık matriksler alevli AAS ile tayinlerde de problem oluşturmaktadır.

Bu belirtilen güçlüklerin giderilmesi ve bilinen tayin yöntemlerinin kullanım alanlarının genişletilmesi için tayin öncesi işlemler ve alet tekniklerinin geliştirilmesi konusunda pek çok çalışma yapılmaktadır. Eser element analizi, analitik kimyanın önemli ve güç bir çalışma alanıdır. Eser elementlerin tayini oldukça zor ve güçtür. düşük derişim düzeyleri ve bunların tayini için kullanılacak aletsel tekniklerin sınırlamaları nedeniyle önemli güçlükler vardır. Çünkü adı üzerinde eser miktarda yani çok az miktarlardaki elementlerin tayini gözlenebilme sınırı düşük olduğu için günümüzde her laboratuarda bulunan cihazlarla tespit edilemez edilse bile yeterli düzeyde duyarlı ve doğrusal bir sonuç elde edilmiş olmaz. Oldukça duyarlı ve doğrusal bir sonuç elde edilmek istenirse gözlenebilme sınırı daha düşük cihazları kullanmak gerekir (Karatepe 2006).

Günümüzde kullanılan her cihazın gözlenebilme sınırı birbirinden farklıdır. Mesela alevli AAS ile birçok metalin doğrudan tayini yapılabilirken birçoğunda yapılamamaktadır. Çünkü gözlenebilme sınırı düştükçe tayin etmekte güçleşir. Grafit fırınlı ve hidrür oluşturmali AAS cihazlarıyla alevli AAS ye göre daha düşük gözlenebilme sınırındaki derişimlere inilebilir ancak burada da bozucu etkiler görülmektedir. Ayrıca ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) ile de daha düşük derişimlerde ölçümler yapılmaktadır ancak direkt yapılan ölçümlerde bazı hatalar ve problemler görülebilmektedir, şte bu nedenlerden dolayı her aletin kendine özgü sınırlamaları olduğundan istenilen

## 1.GİRİŞ

---

duyarlıkta ve doğrusallıkta sonuçlar elde edilememektedir. Gösterilen sonuçları elde etmek için bazı yöntem ve metotlar geliştirilmektedir (Raju 2007 ve Aydın 2008).

Ön işlemler sırasında eser elementin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması işlemlerine “Zenginleştirme” denir. Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı özütlemesi, iyon değiştirme kromatografisi, birlikte çöktürme, uçuculaştırma, adsorpsiyon (katı faz özütleme) ve elektro biriktirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.(Saraçoğlu 2001) Çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme yönteminde, katı fazın tekrar kullanılabilirliği, hızlı, ucuz, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesi ve çevre kirliliği açısından daha az riskli olmasından dolayı, etkili çok element zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Katı faz özütleme yöntemi, bir kolon içerisine sabit faz olarak kullanılan katı fazın doldurulması ve kolon boyunca sıvı örneğin geçirilmesi şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Katı faz özütleme yöntemi, katı faz içerisinden sadece bir sıvı örneğin geçirilerek özütlenmesi ile sınırlı değildir. Katı tanecikler tarafından adsorplanan maddeler, uygun bir çözücü sıvı ile yıkanarak kolondan uzaklaştırılır. Katı faz özütleme yönteminde eser metallerin zenginleştirilmesi için birçok farklı adsorban kullanılmıştır. Aktif karbon, gözenekli organik polimerler, iyon değiştirici maddeler, şelatlayıcı reçineler ve yüklenmiş silika adsorplayıcılar gibi kompleks oluşturucu maddeler, selüloz, sitin gibi doğal polimerler yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır (S.Saraçoğlu,2001).

Bu çalışmanın amacı Anoxybacillus sp.SO B1 Bakterisi ile modifiye edilmiş Amberlit XAD\_16’yı katı faz özütleme yönteminde adsorban olarak kullanıp eser düzeydeki Pb(II) iyonunun zenginleştirme şartlarını araştırmaktır.

Öncelikli olarak modifiye edilmiş Amberit XAD-16 .katı faz özütleme yönteminde adsorban olarak kullanılmak üzere mini kolona dolduruldu.Belirli konsantrasyonlarda hazırlanan kurşun iyonları içeren sentetik örnek çözeltileri kolondan geçirilerek zenginleştirme şartları araştırıldı.En uygun ph ‘yı belirlemek için hidronyum iyonunun geri kazanma verimine etkisi incelendi.En yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı ph aralığı belirlendi.En uygun geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi araştırıldı.Daha önce belirlenen en uygun pH ta en yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı çözücü cinsi ve derişimi bulundu.

Geri kazanma verimine adsorban miktarı, çözeltili hacmi ve akış hızı etkileri incelendi. Element için yeterli tutunmanın olduğu en yüksek akış hızı bulundu. Kolon tekniğinde akış hızı tayin süresini belirleyen en önemli etkidir.

Geliştirilen yöntem Dicle nehir suyuna uygulandı. Geliştirilen yöntemin doğruluğu ve uygulanabilirliğini belirlemek amacıyla yöntem standart referans maddeye SRM (SLRS-4 RIVER WATER) uygulandı.

Bütün tayin işlemlerinde Perkin Elmer marka Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanıldı.



## 12. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 Eser Element Analizleri

#### 2.1.1. Eser Elementler

Eser element, bir sistemde diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere denir.

Eser element analizi terimi ise büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. İlk eser element tayini 1879'da Gutzeit tarafından nitel Marsh deneyi esas alınarak yapılan arsenik deneyidir. Analitik kimyanın en önemli araştırma alanı olan eser element tayini gün geçtikçe eser elementlerin yüksek saflıktaki malzemeler, jeokimya, hava, su ve toprak kirliliği, elektronik sanayi, ilaç ve çevre kimyası, insan vücudu ve metabolizmasına etkileri gibi değişik alanlardaki işlevlerinin anlaşılması ile daha da önem kazanmıştır. Eser konsantrasyon olarak kabul edilen konsantrasyon aralığı, atomik absorpsiyon spektrometrisi, plazma emisyon spektrometrisi, gaz kromatografisi, kütle spektrometrisi gibi eser analiz tekniklerinin gelişmesiyle değişim göstermiştir. İkinci Dünya Savaşından önce,  $10^{-1}$ - $10^{-2}$ , çok seyrek olarak da  $10^{-3}$  eser olarak kabul edilirken 1950'de  $10^{-3}$ - $10^{-5}$ , 1965'de ise  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  eser olarak belirtilmiştir.

Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise  $10^{-2}$ - $10^{-6}$  konsantrasyon aralığı eser,  $10^{-6}$  'nın altındaki konsantrasyonlar ise ultra-eser olarak bilinmektedir. Eser element konsantrasyon aralığı ile ilgili ilk sistematik yaklaşım 1973'de Kaiser tarafından yapılmış olup, eser konsantrasyon için milyonda, ppm ( $10^{-4}$ ) ve milyarda ppb ( $10^{-7}$ ) tanımları verilmiştir (Kaiser 1973) Günümüzde ng/g ve pg/g mertebesinde elementler uygun analitik yöntemlerle yüksek doğruluk ve güvenilirlikte tayin edilebilmektedir.

Eser element analiz yönteminde büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktardaki elementlerin tayini yapılmaktadır. Pek çok durumda matriks yani analiz elementi dışındaki diğer bileşenler eser elementin tayinine olumsuz etki yapar ki bu da aynı konsantrasyondaki bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturması sonucu girişim etkisi olarak tanımlanır.



Eser analizde kullanılan enstrümantal yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu da düşünülürse, kalibrasyonda kullanılan standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin olabildiğince birbirine benzetilmesi gerekmektedir.

Eser element analizi;

-Numune hazırlanması (numune alma, taşıma, depolama, homojenize etme, toz haline getirme, kurutma, filtrasyon, eleme)

-Çözme

-Zenginleştirme

-Analiz

-Data proses

aşamalarını içerir.

Analizi yapılacak eser element çok düşük miktarlarda numunede bulunduğu için buna uygun olarak hassas analiz teknikleri kullanmak gerekmektedir. Tekniğin hassasiyeti, doğruluğu ve kesinliği analiz edilecek eser elemente, matrikse, analiz cihazına, reaktiflere ve deneysel koşullara büyük ölçüde bağlıdır. Ayrıca analizde, analitik kesinlik ve doğruluk için tayin edilecek elementin ölçüm basamağına kadar ortamdan uzaklaşmaması ve dışarıdan gelebilecek olan kontaminasyonlar önemli rol oynar.

### **2.1.2. Eser Elementlerin Toksik Özellikleri**

Eser elementlerin toksik etkileri kimyasal yapılarına, konsantrasyonlarına, diğer elementlerle olan oranlarına, dışarı atılma hız ve zamanlarına bağlıdır. Eser elementler canlıların hayatlarını sürdürebilmeleri için ihtiyaç duyulan veya duyulmayan olarak sınıflandırılırlar. İhtiyaç duyulan eser elementler canlı organizmalarda belirli bir konsantrasyonda bulunarak biyokimyasal reaksiyonlara katılırlar. Bunların besinler yoluyla düzenli olarak alınmaları zorunludur. Mesela kırmızı kan hücrelerinin oksidasyon ve indirgenme proseslerindeki bakır ihtiyacı buna iyi bir örnektir. Ancak yaşamsal ihtiyacı olmayan eser elementler ise çok düşük konsantrasyonlarda bile organizmayı etkileyerek yıkıcı etkiler gösterirler. Mesela bu grupta bulunan cıvayı örnek verecek olursak, vücutta bulunan ve kükürt içeren enzimlere bağlanarak enzim aktivitesini inhibe etmektedir. İşte bu yüzden arsenik, kurşun, kadmiyum, ve cıva gibi

elementler toksik etkili olarak bilinmekte, çok düşük oranlarda bile vücuda alındıklarında bir takım rahatsızlıklara neden oldukları ve eksiklikleri halinde herhangi bir zararlarının olmadığı bilinmektedir. Vücut için gerekli olmayan bu elementlere toksik metal veya ağır metal denir (Boz 2000).

Eser elementlerden yararlı olanlarının eksikliklerinde olduğu gibi fazla miktarda alındıklarında da vücut direncini bozarak zararlı etkiler yaparlar. Vücut için yararlı olmayan eser elementlerde çeşitli yollardan alınarak vücutta zararlı olmaktadır ve kolay kolay vücuttan atılamazlar. Eser elementlerin insan vücudu üzerindeki etkilerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

1. Kimyasal reaksiyonlara etki edenler,
2. Taşıma ve fizyolojik sistemlere etki edenler,
3. Kanserojen olarak vücudun yapı taşlarına etki edenler,
4. Alerjik olarak etki edenler,
5. Spesifik bölgelere etki edenler.

Eser elementler besin ve su yoluyla vücuda alınmaktadır. Bunlar besinin normal bileşeni olduğu gibi kirlilikte olabilir. Hava, su ve toprak, doğal kaynaklar ve teknolojik nedenlerle metallere kirlenebilirler. Mineral kaynaklarından geçen sular buradaki metalleri çözerek zararlı hale gelmektedirler. Ayrıca endüstriyel atık olarak atılan metaller akarsuları kirleterek, bitki ve hayvanlara zarar vermektedirler ve bizde bu bitki ve hayvan ürünlerinden yararlandığımız sürece olumsuz yönde etkileneceğiz. Fosil kökenli, katı ve sıvı enerji kaynaklarının içerdiği birçok metallere birisi olan kurşun, kalorifer bacalarından çıkan gazlar ve araçlardan egzoz gazı olarak çıkarak nüfusun çok olduğu bölgelerdeki nehirlerin havasını olumsuz yönde etkilemektedir. Canlılarda bu havayı soludukları için ister istemez olumsuz yönde etkilenmektedirler.

### **2.1.3. Eser Elementlerin Tayin Ve Zenginleştirme Yöntemleri**

Eser elementlerin tayini nükleer, elektroanalitik, kromatografik ve yaygın olarak spektroskopik yöntemlerle yapılmaktadır. Spektroskopik yöntemler içerisinde, spektrofotometri ve AAS, bağıl olarak ucuzlukları ve pratiklikleri sebebiyle daha çok kullanılmaktadır.

Eser elementin içinde bulunduğu ortamın tayin tekniğine uygun olmaması, yani ortamın bozucu etki göstermesi ve bu ortamda eser element derişiminin aletin tayin sınırının altında olması halinde zenginleştirme işlemleri kaçınılmazdır. Zenginleştirme işlemleri ile analit hem tayin tekniğine uygun olan ortama alınır hem de daha küçük hacim içerisinde toplanarak deriştirilir.

Eser element zenginleştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı özütlemesi, iyon değiştirme, birlikte çöktürme, uçuculaştırma, katı faz ekstraksiyonu ve elektrobiriktirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

### **2.1.3.1. Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi**

Sıvı-sıvı özütleme yöntemi basit ve hızlı bir yöntem olması nedeniyle yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu yöntemde sulu fazda bulunan eser metaller şelatları ya da iyon çifti komplekslerine çevrilerek organik faza alınır. Organik faz olarak karbontetraklorür, metilözütülketon, 1-bütanol, 3-metil-bütanol ve eter gibi çözücüler kullanılır. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi iki ayrı uygulama ile yapılır. ilkinde ana bileşen organik faza alınırken eser elementler sulu fazda kalır. ikinci yöntemde ise eser elementler şelatları ya da değişik kompleksleri halinde organik faza alınır. Genellikle ikinci yol tercih edilir. Organik faza alınan eser elementlerin analiz edilmeden önce yeniden sulu faza alınmaları gerekir ve bu işleme geri özütleme denir. Aksi halde organik faz analiz için uygun bir ortam oluşturamayabilir. Bu yöntemde seçicilik pH, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerle sağlanır. Ligand olarak amonyum pirolidinditiyokarbamat, 8-hidroksikinolin ve ditizon gibi maddeler kullanılır. Ligand miktarının metal miktarının yaklaşık 10 katı kadar olması gerekir (Mizuike 1983, Soylak 1999).

### **2.1.3.2. Elektrolitik Biriktirme Yöntemi**

Elektroliz yöntemleri ile çeşitli çözeltilerden ağır metallerin ayrılması eser miktarlar için uygun bir yöntemdir. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve sekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır. Elementlerin zenginleştirilmesinde çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra, sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

### 2.1.3.3. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme

Bu yöntem elementlerin ayrılmasında çöktürme metotlarının sulu çözeltilerdeki bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Çöktürme metotları çoğunlukla eser elementlerin ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser

bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır. Eser elementlerin çözeltiden birlikte çöktürme metodu ile kantitatif olarak ayrılmasında kollektör denilen bir ana çökelti kullanılır. Birlikte çöktürmenin mekanizması deneysel şartlara ve eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Buna göre birlikte çöktürme, hapsolma, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon ve absorpsiyon şeklinde üç tür mekanizma ile gerçekleşir. Taşıyıcı ve eser maddeler benzer kimyasal özellik gösterirlerse, birlikte çöktürüldüklerinde istenilmeyen karışık-kristal yapısı gösterebilirler. Zıt özellikler (asit ve baz özelliğigibi) gösterirlerse, birlikte çöktürme işlemi kimyasal bileşik oluşumu ile sonuçlanır. Karışık kristal oluşumunda çöktürme işlemi ne kadar yavaş yapılırsa, birlikte çökme o kadar çok olur. Eğer kristal oluşumu hızlı yapılırsa, kristal hızla büyürken çökelti yüzeyinde bulunan yabancı iyonlar ve çözücü molekülleri mekanik olarak hapsolur. Yavaş çökmede hapsolma ihtimali çok azdır. Adsorpsiyonun çok olup olmaması oluşan çökeltinin yüzeyinin durumuna bağlıdır. Bir çökelti oluştuğunda yüzey anizotropik yük dağılımına sahiptir. Bu yüzden herhangi bir kristal, çözeltideki zıt yüklü iyonlarla etkileşir ve bu iyonlarla birlikte

çökme sağlanır. Numune çözeltisine, oluşan çökeltinin santrifüjlenip veya süzülerek kolayca ayrılabilceği miktarda çökelti oluşmasını sağlamak için yeterli miktarda taşıyıcı ilave edilmelidir. Aynı zamanda taşıyıcı miktarının girişim yapan iyonların adsorpsiyonunu önlemek için mümkün olduğu kadar az olması da gerekmektedir. Pratikte 50–200 mL'lik numune çözeltisi için 2–5 mg taşıyıcı kullanılır. Ana bileşeni eser bileşenden ayırmak için çöktürme işleminin kullanılması yaygın değildir. Çünkü ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu da madde kaybına yol açar.

### 2.1.3.4. İyon Değişirme Yöntemi

İyon değişirme, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların, temasta bulunduğu çözelti içerisinde pozitif iyonların pozitif iyonlarla negatif iyonların negatif iyonlarla yani aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre yer değiştirmesi temeline

dayanır.( Novic, M.; Gucek, M. 2000; *Bae, S. Y. ary, G. M.; Southard G. L.1999*)İyon değiştirme yöntemi ile büyük hacimli çözeltiler iyon değiştirici reçineden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutulmaları sağlanır. Tutulan elementler örnek çözeltilisine göre daha küçük hacimli bir eluent ile ikinci faza alınarak zenginleştirilir. Genellikle iyon değiştiricilerde seçimlilik azdır. Seçimliliği, iyon yükü, cinsi ve büyüklüğü etkiler. Bir reçinenin iyon değiştirme kapasitesi birim kütlesindeki fonksiyonel grup sayısı ile ilgilidir. Yüksek kapasiteli reçineler daima tercih edilir. İyon değiştirme dengesinin hızlı kurulması istenir. Aksi takdirde örneğin akış hızıyla değiştirme hızı çok farklı olursa örnek, kolondan uzaklaşmaya kadar değiştirme gerçekleşmeyebilir. İyon değiştirme reaksiyonunun tam tersinir olması istenir. Bu reçinenin tekrar kullanımı için önemlidir. Isı etkisiyle reçine bozulmamalıdır. Çünkü bazı iyon değiştirme işlemlerinin, örneğin niteliği gereğince sıcak ortamlarda yapılması gerekebilir. Reçine su ile şişme göstermemelidir. Aksi takdirde hem yüzey özellikleri bozunur hem de daha fazla yer işgal eder. Bütün bunlar göz önüne alındığında, iyon değiştirici reçine seçerken seçimlilik, iyon değiştirme kapasitesi, iyon değiştirme hızı, iyon değiştirme işleminin tersinirliği, fiziksel inertlik ve reçinenin şişme özellikleri dikkate alınmalıdır.(Kendüzler 2003 Alfassi, Wai,1992)

### 2.1.3.5. Uçuculaştırma Yöntemi

Bu yöntemin uygulanabilmesi için matriksle eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Yöntem ya matriksin uçuculaştırılması ya da eser elementin uçuculaştırılmasıyla gerçekleştirilir. Prensipte olarak hangisinin uçuculuğu fazla ise o uçuculaştırılır. Genellikle metalik özellik göstermeyen elementlere ve yüksek buhar basıncı gösteren element veya halojen, hidrojen ve oksijenle yapmış oldukları komplekslere uygulanır. Ana bileşenin uçuculaştırılması yönteminde eser elementlerin deristirilmesi için fazla reaktifte ihtiyaç duyulmaz. Bu durumda ana bileşen su gibi bir sıvı, organik bir çözücü, uçucu bir asit ya da amonyak çözeltilisidir (Mizuike 1983, Minczewski ve ark. 1982, Weilz 1985)

### 2.1.3.6. Katı Faz Özütleme Yöntemi

Günümüze kadar AAS, AES, nötron aktivasyon analizi (NAA) ve spektrofotometrik aletlerle, aktif karbon ile zenginleştirme yöntemi başarı ile uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemin iki eksikliği vardır. Birincisi elüsyon tekniğine

daha az uygun olması, ikincisi çok saf aktif karbon elde etme güçlüğüdür. Bu sebeple son yıllarda, aktif karbona alternatif olarak, çeşitli reçineler adsorban olarak kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbanların en önemlisi ve yaygın kullanılanı Amberlite türü reçinelerdir. Bunlar gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip polimerik reçinelerdir. Bu adsorbanlar ile kolon tekniği daha yaygın kullanılmaktadır (Armağan 2000, Divrikli 2003)

#### **2.1.3.6.1. Kolon Tekniği**

Katı faz ekstraksiyonu yönteminde yaygın olarak kolon tekniği uygulanır. Kolonda katı faz maddesi olarak genelde adsorpsiyon ile tutma kuvvetlerine sahip çeşitli polimerik maddeler, inorganik ve organik katı maddeler kullanılır. Adsorbanların çoğu polimerik maddelerdir. Adsorbanlar eser elementleri şelat veya inorganik kompleksleri şeklinde tutabilmektedir.

Eser analizlerde genellikle, 100 – 500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Bu teknikte kullanılan örnek hacmi, analitin derişimine ve örnek akış hızına bağlıdır. Kolonda tutunan analitin elüsyonu için gereken çözeltinin hacminin küçük olmasından dolayı 1000 kata varan zenginleştirme faktörleri kolaylıkla elde edilebilir.(Akatsuka ve ark. 1998).

#### **2.1.3.6.2. Yarı geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği**

Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniğinde analit çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür. Diskte tutunan elementler uygun eluent ile geri alınır ve tayin edilir. Bu teknik büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlerde uygulanır. Katı faz özütleme yöntemi için kullanılan membranlar 25- 47 mm iç çapında, çok küçük tanecik boyutlu (8 µm) adsorbanların % 90'ını içeren 0,5 mm kalınlıktadır. 47 mm membran disk, yaklaşık 500 mg adsorban içerir ve aynı miktar adsorban içeren kolonlardaki gibi standart bileşikler için benzer toplama etkinliğine sahiptir.(Arena ve ark. 2002).

#### **2.1.3.6.3. Çalkalama Tekniği**

Bu teknikte analiti içeren örnek çözeltisine katı faz maddesi eklenerek çözelti mekanik ya da ultrasonik olarak karıştırılır. Dağılma dengesinin oluşumu için beklenir

ve katı faz süzülerek veya dekantasyon işlemiyle çözeltiden ayrılır. Süzme işleminden sonra katıda tutunan analitler X-Isınları difraksiyonu, nötron aktivasyonu ve AES gibi yöntemlerle doğrudan analiz edilebildiği gibi katı faz üzerinde adsorbe olan analitler uygun çözeltiler kullanılarak çözeltiliye alınır. Bu tekniğin kullanılabilmesi için analitin dağılma katsayısı çok büyük olmalıdır(Fritz 1999)

### 2.2. ADSORPSİYON

Bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimine adsorpsiyon denir. Konsantrasyonun artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan cisme adsorplanmış madde, adsorplayıcı maddeye de adsorban ya da adsorblayıcı madde adı verilir. Sıvıların yüzeydeki mikroskobik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir. (Cazes 2001).

### 2.3. 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 degistirici 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 biyosorbsiyon 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 derisimlerde bile son derece toksik olan civa, bakır, demir,

kursun, krom, kadmiyum, nikel ve çinko gibi ağır metallerin kirli sulardan uzaklaştırılmasıdır. Arıtım sistemlerinde, özellikle biyolojik arıtım süreçlerinde mikroorganizmaların kullanılması arıtımın daha etkili ve randımanlı yapılmasını da sağlayacaktır (Costa ve Leite 1991).

Karmasık ve çok az anlaşılmış olan metal alım mekanizması; organizmaların ölü veya canlı olusuna, mikroorganizma çeşidine ve elementlerin türüne bağlıdır (Madrid ve Camara, 1997). Sekil 4'de ölü ve canlı hücrelerin metal sorpsiyon mekanizması görülmektedir.

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 etkilesime 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).

#### **2.4. Kromatografi**

Kromatografi, bir karışımda bulunan maddelerin, biri sabit diğeri hareketli faz olmak üzere birbiriyle karışmayan iki fazlı bir sistemde ayrılması ve saflaştırılması yöntemidir. Çeşitli maddelerin hareketli faz yardımıyla, sabit faz üzerinde, değişik hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanır. ( [www.analitik.hacettepe.edu.tr](http://www.analitik.hacettepe.edu.tr) / 2009) Kromatografi, ayırmada etkin olan maddelerine göre; adsorbsiyon, dağılma, iyon değişimi ve jel kromatografisi olmak üzere dörde ayrılır. Ayrıca kromatografi, hareketli ve sabit fazın cinsine göre de kâğıt, ince tabaka, kolon ve gaz kromatografisi olarak dörde ayrılır.( Braithwaite ve Smith 1996, Poule 2003).



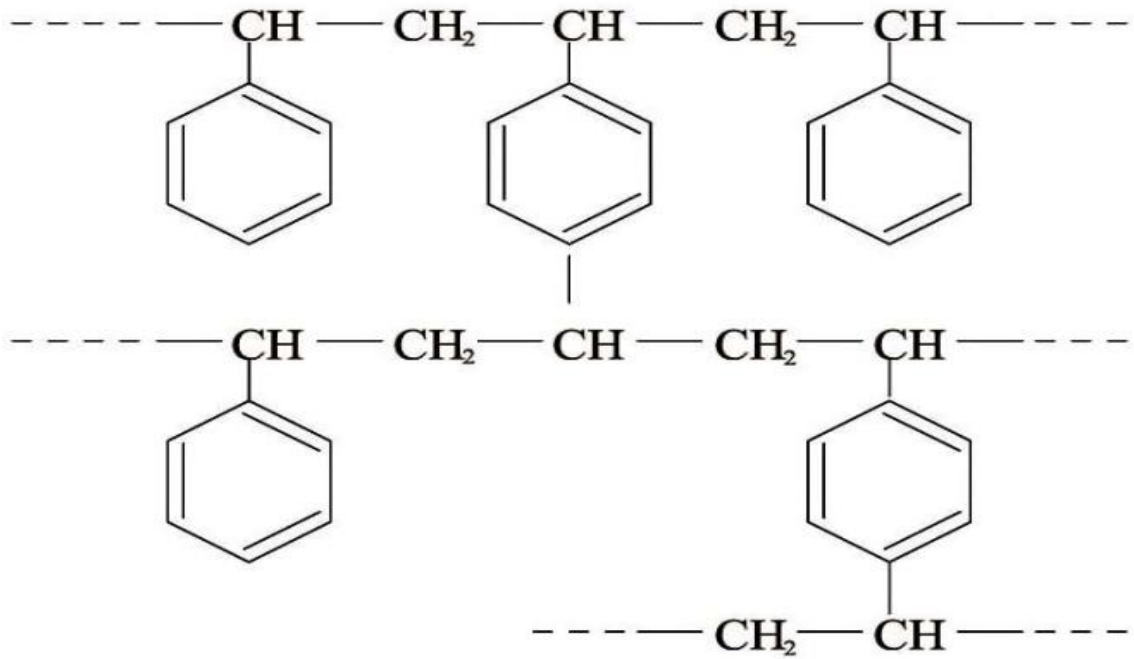
### 2.5. AMBERLİT XAD REÇİNELERİ

Farklı monomerler kullanılarak elde edilen Amberlit XAD reçineleri geniş yüzey alanlarına sert ve değişmeyen gözenekli yapılara sahip, çapraz bağlı kopolimerlerdir. Bununla birlikte organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları ayrıca eluent olarak organik maddelerin yanı sıra asidik ve bazik çözeltilerin kullanılabilmesi gibi üstün özellikleri ve gösterdikleri farklı polarite özellikleri ile son yıllarda ayırma ve zenginleştirme amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. İlk olarak Warshwasky daha sonra Pietrzyk organik çözücülerini sıvı kromatografisi ile ayırmada Amberlit XAD reçinelerinin yüksek yüzey alanları ile büyük üstünlük sağladığından söz etmiştir. Daha sonra bu konuda pek çok çalışma yapılmış ve eser düzeydeki metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi önem kazanmıştır. ( Elci ve ark. 1994, Elci 1993).

Amberlit reçineleri, çeşitli elementlerin değişik ortamlardan metal şelatları veya halojenür kompleksleri halinde deriştirilmesi ve türlemesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. (Elci ve ark.1992, Elci ve ark1994).

Bu özellikleri gösteren Amberlit XAD kopolimerlerinden XAD-1, 2, 4, 5, 16 ve 1180 polistiren divinilbenzen reçinesi olup aromatik karakterde, oldukça hidrofobik özelliğe sahip apolar reçinelerdir. Amberlit XAD- 6, 7, 8, 9 ve 11 ise poliakrilik asit esterleri olup aromatik karakterleri azdır ve zayıf iyon değiştirme kapasitesine sahip polar reçinelerdir.

Şekil.2.1.Polistiren-divenil benzen temelli reçinelerin kimyasal yapıları



Polistiren-divinil benzen temelli reçinelerin kimyasal yapıları

<b>Kopolimer</b>	<b>Ortalama yüzey alanı ( m<sup>2</sup> / g )</b>	<b>Ortalama gözenek çapı ( nm )</b>
XAD- 1	100	20,55
XAD- 2	300	9,0
XAD- 4	780	5,0
XAD- 5	415	6,8
XAD- 6	63	49,8
XAD- 7	450	9,0
XAD- 8	140	24,0
XAD- 9	70	37,0
XAD- 16	800	10,0

**Çizelge.2,1.** Amberlit XAD kopolimerinin bazı özellikler

### 2.6. Termofilik Bakteriler

Bakteriler, yaşadıkları sıcaklıklara göre çeşitli gruplara ayrılırlar. Düşük sıcaklık bakterileri, psikrofillerin 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 agzı ve derin deniz hidrotermal ağızları dahil olmak üzere jeotermal olarak ısınmış birçok deniz ve kara habitatlarından izole edilmiştir (Matpan 2007 , Szewzyk 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 oluşturdıkları söylenmektedir. Bu yüzden, termofillerin gezegenimiz üzerindeki tüm

canlı formlarının atasal organizması olduğudüşünülür. 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).

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 arkadaşları 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, Lioliou ve 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 fermentasyonislemelerine 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).

### **2.6.1 Anoxybacillus**

Gram pozitif ve hareketlidirler. Fakültatif aerob veya zorunlu aerob'turlar. Gelişim sıcaklık aralığı 30-72 °C'dir ve optimum 60-72 °C arasında gelişirler. pH gelişim aralığı5,7-11,0'dir ve optimum pH 7,5-8,5 aralıklarında gelişim gösterirler (**Derekova** 2007;Kevbrin 2005; D'Souza ve arkadaşları 2004; Pikuta ve arkadaşları 2000). Bu

cins ilk kez 2000 yılında Pikuta ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır. Bu cinsin ilk tanımlanan türü

*Anoxybacillus pushchinoensis* DSM12423T'tir. *Anoxybacillus* cinsinin üyeleri daha önce *Bacillus* cinsi içerisinde yer almaktaydı. Cins, *A. gonensis*, *A. flavitermus*, *A. contaminans*, *A. voinovskiensis*, *A. ayderensis*, *A. kestanboluensis*, *A. Pushchinoensis* adında yedi tür içermektedir (Poli ve ark. 2006).

Çalışmamızda, termofilik bakteri özelliği gösteren Yrd.Doç.Dr.Sadin ÖZDEMİR ve arkadaşları tarafından Afyon, Ömer kaplıcasından izole edilen ve tanımlanan termofilik karakterdeki, *Anoxybacillus* sp. SO-B1 bakterisi ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-16 reçinesi kullanılarak çözültiden Pb(II) iyonunun ayrılması ve önderiştirilmesi amaçlanmış ve yapılan deneylerde oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Geliştirilen metot, Dicle Nehir suyuna ve standart referans maddeye (SRM) uygulanmış ve kantitatif sonuçlar elde edilmiştir.

### 2.7. Zenginleştirme Yöntemleri İle İlgili Literatür Özetleri

Soylak ve ark. (1996), yaptıkları diğer bir çalışmada Amberlit XAD-8 dolgulu kolonyardımyla molibden tayini için yöntem geliştirmiştir. Mo (V)-tiyosiyanat kompleksine üzerinde kuvvetli adsorbe olmuş, elusyon asetonla yapılmıştır. Spektrofotometrik olarak 462 nm'de ölçülmüştür. Yöntem cesitli celik örneklerinde bulunan molibdenin tayini için uygulanmıştır .

Uzun ve ark. (2001), yaptığı çalışmada ise Amberlit XAD-4 recinesi katı faz olarak kullanılmış, Cu, Fe, Pb, Ni ve Cd'un sodyum dietilditiyokarbamat selatları şeklinde zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Yöntem cesitli atık su örneklerinin anlizisi için uygulanmıştır .

Erciyes Üniversitesinde Ozdemir ve ark. (1999), Sb turlemesi için yaptıkları çalışmada, katı faz olarak Amberlit XAD-8 recinesi kullanmıştır. Sb(III)'un APDC kompleksleri şeklinde zenginleştirilmesi gerçekleştirilirken toplam Sb NaI ortamında zenginleştirilmiştir. Yöntemin uygulaması yapay deniz suyu ve atık su örneklerine gerçekleştirilmiştir

Narin ve ark. (2004), Amberlit XAD-1180 recinesi üzerine immobilize edilmiş pirokatekol violet (PV) kullanarak alüminyum tayini yapmıştır. XAD-PV reçinesinin

karakterizasyonu IR spektrometrisi ve termal gravimetrik analizle yapılmıştır. Çalışmada optimum pH 8-9 olarak bulunmuş, analizler alevli AAS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemin uygulaması çeşitli doğal sular, hemodiyaliz çözeltileri ve sarap örnekleri üzerinde yapılmıştır .

Turker ve Tunceli (1997), Amberlit XAD-16'yı adsorban olarak kullandıkları bir çalışmada icme sularında bulunan Cu, Zn ve Ni'i tayin etmeyi amaçlamıştır. Selatlastırıcı olarak 1-(2-piridilizo)-2-naftol kullanılan yöntem için optimum pH Cu ve Ni için 10, Zn için olarak belirlenmiştir [32]. Tunceli ve Turker diğer bir çalışmada XAD-16 reçinesini kolon dolgu maddesi olarak kullanarak anot camurunda bulunan altını kloro kompleksi şeklinde zenginleştirdikten sonra alevli AAS ile tayin etmiştir. Çalışmada elüsyon çözeltisi olarak KI ve metanaol kullanılmıştır.

Aynı çalışma grubunca yapılan (2000) ,bir çalışmada alarım örneklerinde bulunan Pd'u iyodur kullanarak Amberlit XAD-16 üzerinde zenginleştirdikten sonra alevli AAS ile tayin etmiştir. Elüsyon çözeltisi olarak 1 M KCN ve %10'luk(v/v) HCl kullanılmıştır. Ortamda bulunan Fe ve Ni'den kaynaklanan girişimleri önlemek için Cu çözeltisi kullanılmıştır.

Masi ve Olsina (1997), adsorban olarak Amberlit XAD-4 ve Amberlit XAD-7 kullandıkları çalışmada reçine üzerine 5-Br-[2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol] yüklemiş ve Er, Yb ve Lu'u zenginleştirerek doğrudan X-ışınları floresansı ile tayin etmiştir.

Diğer bir çalışma ise Ferreira ve arkadaşları (1999) tarafından yapılmış olup geliştirdikleri yöntemde yemek tuzlarında bulunan Ni tayini için Amberlit XAD-2 reçinesi üzerine 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) yüklenmiştir. Elüsyon için 5 mL 1 M HCl kullanılmış, tayinler ICP-AES ile gerçekleştirilmiştir.

Kim ve ark. (2005) , katı faz olarak Amberlit-XAD-4 reçinesi kullanarak geliştirdikleri yöntemde çeşitli ırmak sularında bulunan Cu(II), Pb(II) ve Bi(III)'ün tayini için batch yöntemi kullanmış olup örnekler 30 dakika süreyle 50 mg reçineyle çalkalanmıştır. pH 5,5 ortamında uygulanan yöntemde elüent olarak 1,0 M HNO<sub>3</sub> kullanılmış, tayinler alevli AAS ile gerçekleştirilmiştir.

Pirekatekol ligantı ile immobilize edilmiş Amberlit XAD-1180 reçinesi üzerinde alüminyum<sup>III</sup> un tayini (Narin ve ark. 2004) tarafından gerçekleştirilmiştir. Optimum pH olarak pH 8-9 belirlenmiştir. Yöntemi çeşitli doğal sular, hemodiyaliz çözeltileri ve şarap örneklerine uygulayarak, analizleri alevli AAS kullanarak gerçekleştirmişlerdir.

Narin ve Soylak (2003) ,1-(2-pridilazo)-2-naftol (PAN) emdirilmiş Ambersorb 563 reçinesini, Cd(II), Cu(II), Ni(II), Cr(II), Pb(II) ve Co(II) metal iyonlarının katı faz özütleme tekniği ile zenginleştirilmesinde katı faz olarak kullanmışlardır. FAAS kullanarak metallerin tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilen bu yöntemi, çeşme ve maden suyu gibi doğal su örneklerine uygulamışlardır.

Saraçoğlu ve ark. 2003, Tarafından yapılan çalışmada, Ambersorb 563 dolgulu mini kromatografi kolonunda, Fe(III), Co(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(III) metal iyonlarının herhangi bir şelatlaştırıcı eklemeyen, amonyak/amonyum klorür tamponu kullanılarak pH 9<sup>da</sup> zenginleştirilmesi, Saraçoğlu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Örnek ve elüentin akışı hızı peristaltik pompa ile ayarlanmıştır. Elüent olarak 0.25 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem, marketlerde satılan çeşitli içme sularına ve deniz suyuna uygulanmıştır.

Tomes ve Leon (1993), tarafından yapılan çalışmada Amberlit IRA-400 üzerinde Chromotrop-2R<sup>yi</sup> immobilize ederek çeşitli su örneklerindeki Cu<sup>II</sup> in zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. İçme suyu örneklerinde 2-200 mg/L, deniz suyu örneklerinde 2-10 mg/L aralığında Cu bulunmuştur.

Sharman ve Pant (2008), tarafından XAD-16 reçinesi gallik asit ile doyurularak Cr, Mn, FeCo, Ni ve Cu elementlerini zenginleştirerek TGA, IR ve BET’de analizlerini yapmışlardır. Bu çalışmada özellikle reçinenin gallik asit ile doyurduktan sonra adsorpsiyon izotermi üzerinde durulmuş ve yukardaki elementler için adsorpsiyon kapasiteleri olarak sırayla 216 mol g<sup>-1</sup>, 180 mol g<sup>-1</sup>, 403 mol g<sup>-1</sup>, 281 mol g<sup>-1</sup>, 250 mol g<sup>-1</sup> ve 344 mol g<sup>-1</sup> bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü ise Cr, Mn, Fe ,Co, Ni ve Cu elementleri için 300, 200, 400, 285.7, 300 ve 400 olarak hesaplanmıştır. Özellikle nehirsuları üzerine çalışmışlardır.

Chang ve ark. (2007),tarafından yapılan çalışmada 413–4410 kPa ve 333-393 K arasında 10-25 ml/dk.,çözücünün akış hızında, soyazaponin ve izoflovan’

mekstraksiyonunu incelemişlerdir. Denel olarak bu bilesikleri %76 ve %95 geri kazanmayı basarmışlardır. Geri kazanılan izoflovanın saflastırılması için XAD-16 kullanmışlardır. Toplanan izoflovanı ağırlığının % 1-58' i oranında arttırmışlardır. (Chang 2007).

Casey ve ark. (2007), tarafından, et suyundaki fermantasyondan geldanamisinin geri kazanılması için adsorban reçinenin karakteristik özelliklerini araştırmışlardır. Bunun için XA Silva ve ark. (2007), tarafından denel metotlar kullanarak makroporus reçinesüzerinde polifenollerin adsorpsiyonunun optimum şartları araştırılmıştır. XAD-7, XAD-16, EXA-90 ve EXA-118 reçineleri pH 2-3.5-5 değerlerinde denenmiş ve bunların içinden en kötüsü XAD-16 çıkmıştır.

D-4, XAD-7, XAD-16, XAD- 1180, XAD- 1600, Sepabeads SP-850 ve Diaion HP-20 reçinelerini kullanmışlardır. 15 g/L derisiminde ki tüm reçinelerde % 90'nın üzerinde geri kazanma sağlanmıştır. Ama XAD-16, XAD-1180, XAD-1600, Sepabeads SP-850 ve Diaion HP-20 reçinelerinin diğerlerine göre en yüksek kapasiteli oldukları anlaşılmıştır. Tüm reçineler geldanamisin için pozitif bir seçicilik göstermişlerdir. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlı olduğu anlaşılmış ve en iyi şartların düşük sıcaklıkta olduğu görülmüş. Diaion HP-20 reçinesinin geldanamisini %90 adsorpladığı anlaşılmıştır.

Venkatesh ve Singh (2007) , yaptıkları çalışmada XAD-16'ya 4 [(2Hidroksifenil)imino]metil]-1,2-benzenediol (HIMB)' ı bağliyerek metal ekstraksiyonları için hazırlama ve uygulamasını yapmışlardır. Bu çalışmada Zn(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Fe(III) ve Co(II) pH 5.0–8.0 aralığında zenginleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 56 - 415 µmol/ g-1 arasında bulunmuşlardır. Gözlenebilme sınırını ise sırayla 1.72, 1.30, 2.56, 2.10, 0.44, 2.93, 2.45 ve 3.23 µg/L olarak tespit edilmiştir.

Türker ve ark. (1997), tarafından, demir ve kurşun iyonları sepiolite üzerinde tutturulmuş ve tutunan iyonlar 1 M HCl ile geri aldıktan sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edilmiştir. Geri kazanma verimleri, % 95 güven seviyesinde demir için % 82, kurşun için % 91 olarak bulunmuştur. pH 2' de demirin EDTA kompleksi oluşturularak zenginleştirildiğinde geri kazanma verimi %



97' ye kadar yükseltilebilinmiştir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, standart referans bakır alaşımına uygulanmıştır.

Jain ve ark. (1997), tarafından, öncelikle Amberlit XAD-2'ye *o*-vanilintiyosemikarbazon —N=N— grupları üzerinden kovalent bağla bağlanmıştır. Modifiye edilmiş reçine ile Cu(II), Zn(II), ve Pb(II) iyonları için zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır. Modifiye edilmiş reçinenin sorpsiyon kapasitesi Cu(II), Zn(II), ve Pb(II) için sırasıyla 850, 1500 ve 2000 µg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Kolonda tutunan metalleri geri almak için optimum pH ve eluent çözeltileri sırasıyla Cu(II) için pH 2.5 – 4.0 ve 4M HCl veya 2M HNO<sub>3</sub>, Zn(II) için pH 5.5 – 6.5 ve 1.0 – 2.0 M HCl ve Pb(II) için pH 6.0 – 7.5 ve 3 M HCl veya 1 M HNO<sub>3</sub> olarak belirlenmiştir. Zenginleştirme faktörleri Cu(II), Zn(II), ve Pb(II) için sırasıyla 90, 140 ve 100 olarak bulunmuş ve önerilen zenginleştirme metodu gerçek numunelere uygulanmıştır.

Enriquez-Dominquez ve ark. (1998), tarafından, şelatlaştırıcı bir reçinede akışa enjeksiyonlu zenginleştirme yöntemi ile midedeki eser ve ultra eser düzeydeki kadmiyumun tayini için yöntem geliştirilmiştir. Kadmiyum iyonu, poli(amino fosforik asit) ile doldurulmuş mini kolonda tutturulmuş ve daha sonra HCl çözeltisi ile geri kazanılmıştır. Tayin basamağında alevli AAS kullanılmıştır. 3,4 mL örnek çözeltisi için zenginleştirme katsayısı 16, gözlenebilirlik sınırı 0.56 µg L<sup>-1</sup> ve yöntemin bağıl standart sapması 1-20 µg L<sup>-1</sup> derişiminde % 1.4-6.6 olarak bulunmuştur. Geliştirdikleri yöntemin doğruluğu, standart referans madde (TORT-1) ile kontrol edilmiş ve belgelenmiş değerlerle uyumlu sonuçlar bulunmuştur. Geliştirdikleri zenginleştirme yöntemi mide örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Bağ ve ark. (2000), tarafından, sepiolit üzerine tutturulmuş *Escherichia coli* içeren kolon kullanılarak Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd iyonlarının zenginleştirme şartları araştırılmıştır. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Çalışılan elementlerin geri kazanma verimine girişim oluşturabilecek bazı iyonların etkisi incelenmiştir. Geliştirilen en uygun şartlarda % 95 güven aralığında Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd iyonlarının geri kazanma verimleri sırasıyla % 99.1± 0.6, 98.1± 0.5, 97.2± 0.8 ve 98.2± 0.4 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem standart referans maddeye (NBSSRM 85b) uygulanmıştır.

Ferreira ve ark. (2000) , tarafından, doğal su örneklerinde eser düzeyde bulunan bakır iyonunun ayırma ve zenginleştirme koşulları incelenmiştir. Çalışmanın temeli Amberlit XAD-2'ye yüklenmiş kalmajit bileşiklerinin eser düzeydeki bakır iyonunu absorplamasına dayanmaktadır. Bu amaçla 0.5 g modifiye reçine kullanılarak örnek hacmi 25'ten 250 mL' ye kadar ve pH 3.7 ile 10.0 arasında ayarlanarak bakır miktarı 0.0125 ile 25.0 µg arasındaki çözeltilerin zenginleştirilmesi çalışılmıştır. Kolonda tutunan bakır iyonlarını geri almak için 2 M 5 mL HCL kullanılmıştır. Önerilen yöntem için 250 mL örnek hacmi içinde gözlenebilme ve tayin sınırını 0.15 ve 0.50 µg L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Yabancı iyon etkisi incelendiğinde Ca(II) (500 mg/L), Mg(II) (500 mg/L), Sr (II) (50 mg/L), Fe (III) (10 mg/L), Ni (II) (10 mg/L), Co (II) (10 mg/L), Cd(II) (10 mg/L) ve Pb(II) (10 mg/L) iyonlarının bu yönteme göre bakır iyonu tayinine bozucu etkileri olmadığı sonucuna varılmıştır. Metodun doğruluğunu kontrol etmek için metod, biyolojik standart referans örneklerle uygulanmıştır. Ayrıca geliştirilen zenginleştirme metodu, farklı yerlerden toplanan doğal su örneklerine uygulanmıştır. Analizler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir.

## 2.8. Atomik Spektroskopi Yöntemleri

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi temel haldeki serbest atomların kendilerine has dalga boylarında ışın enerjisini absorplamalarını inceler. Alev içinde bulunan bir atom türünün ışın kaynağından alev içerisine gönderilen kendine has dalga boyundaki ışın demetini kısmen absorplaması ve geride kalan ışın demetinin azalma derecesini ölçmesi üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalıdır. Başka bir ifadeyle ıġığın, atomlaştırıcılar tarafından gaz halindeki atomlara dönüştürüldükten sonra ölçülmesine dayanır. Absorpsiyonun büyüklüğü temel haldeki atom sayısına dolayısıyla derişimine bağlıdır. Absorbe edilen ışın miktarı ölçülmesi sonucu analit derişimi kantitatif olarak hesaplanabilir. Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri, analitik kimya laboratuvarlarında çok yaygın olarak kullanılan bir cihazdır.

AAS yönteminin temeli iki ana prosese dayanır. örnekten serbest haldeki atomların oluşturulması ve ışık kaynağından gelen ışının oluşturulan bu atomlar tarafından absorplanmasıdır (Wilhard ve ark. 1998).

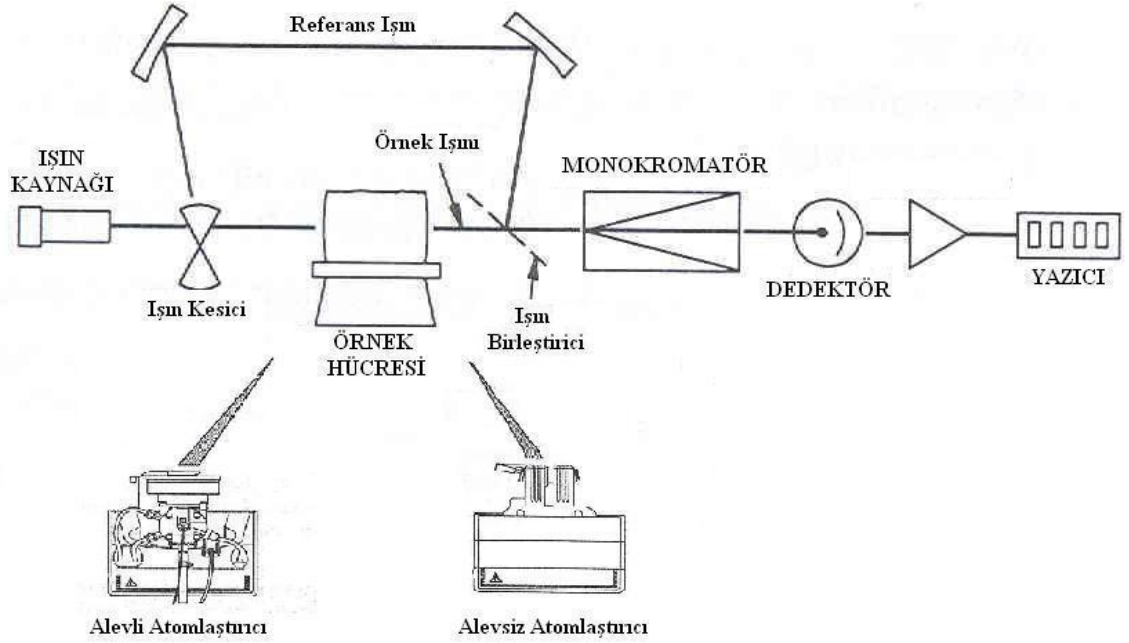


**Şekil 2.2.** Perkin Elmer Analiz 700 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

### **2.8.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve Bileşenleri**

Atomik absorpsiyon spektrometlerinin en önemli kısımları; analite özgü dalga boyunda ışık yayan bir ışık kaynağına, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir. Şekil 2,5’de Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve bileşenleri görülmektedir.

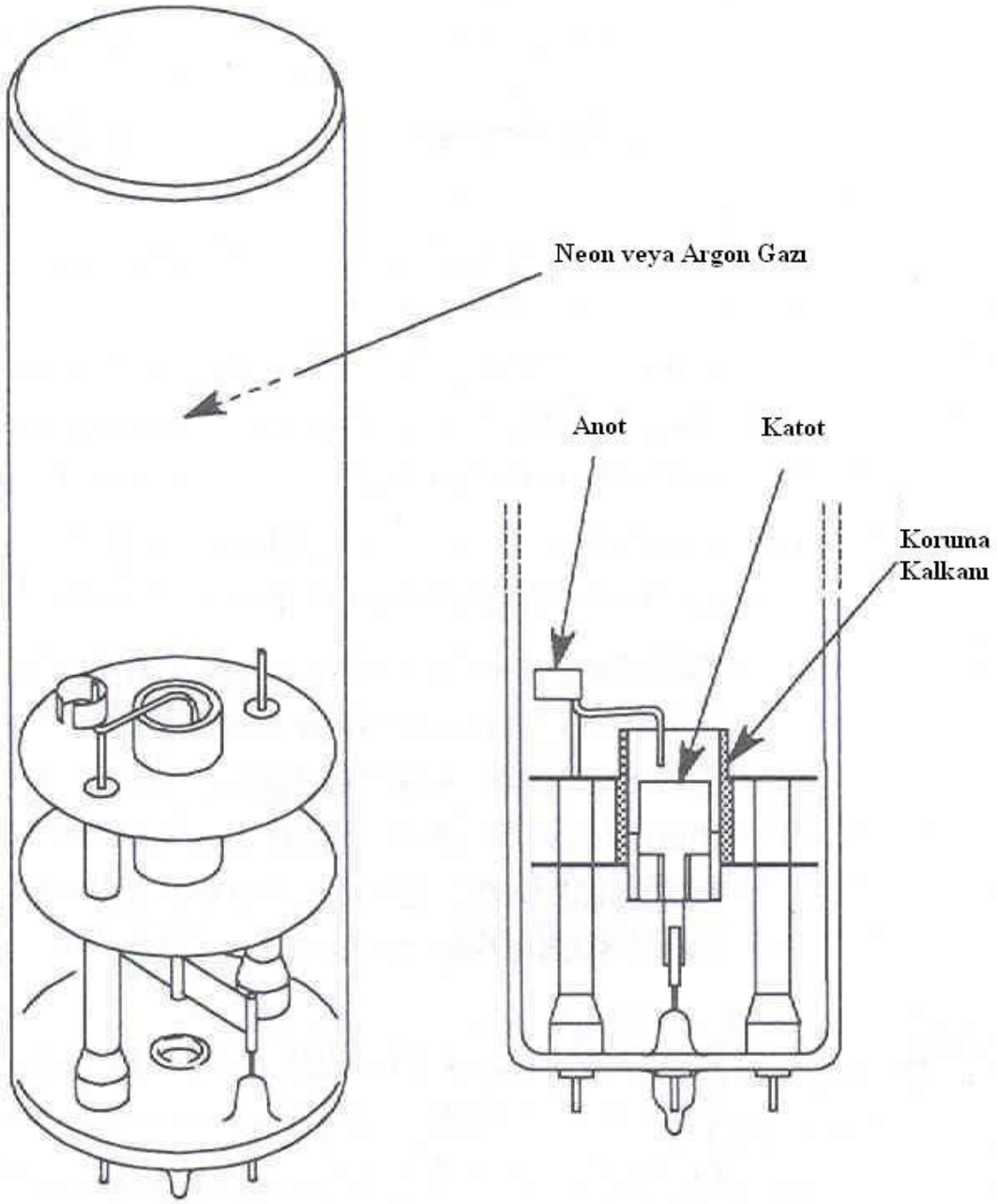
AAS yönteminde ilk olarak, atomlaştırıcı ile örneğe ait serbest atomlar oluşturulduktan sonra bu serbest atomlar üzerine ışık kaynağından ışık gönderilerek, ışık kaynağından gelen ışığın bu atomlar tarafından absorplanması gerçekleştirilir. Alevde, örneğin atomlaştırıcılar tarafından atomlaştırılabilmesi için ilk olarak örnek çözeltisinin alevde püskürtülmesi gerekir. Sıvı örnek, sisletirici vasıtasıyla yüksek basınçlı bir gazla karıştırılıp ince damlacıklar şeklinde sise dönüştürüldükten sonra, aerosoller şeklinde alevde püskürtülür. Örnek, yakıt ile birlikte aerosoller halinde alevde girdikten sonra, yüksek sıcaklıkta çözücüsü buharlaştırılır. Çözücüsü uçurulduktan sonra geriye kalan katı madde buharlaştırılır ve atomlarına dönüştürülür. Bu atomlar ışık kaynağından gelen ışınları absorplar.



**Şekil 2.3.** Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve Bileşeni

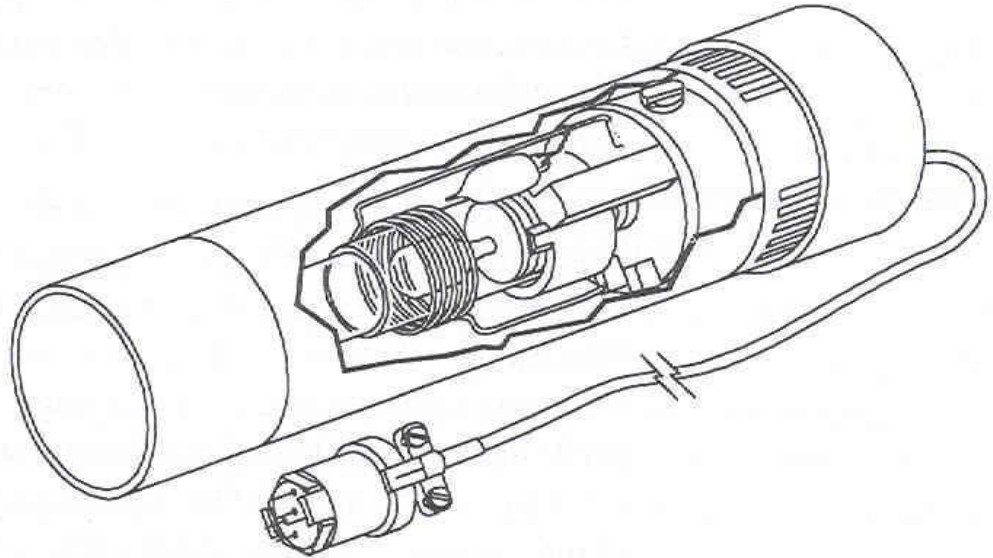
### 2.8.1.1. Işık Kaynağı

Atomik absorpsiyon spektrometlerinde dar hatlı ışık kaynakları kullanılmaktadır. Işık kaynakları oyuk katot lambası (OKL), elektrotsuz boşalım lambaları (EBL) ve buhar boşalım (BBL) lambalarıdır. AAS' de ışık kaynağı olarak çoğunlukla gövde kısmı pyreks, pencere kısmı kuartzdan yapılmış, silindir şeklinde oyuk bir katodun dışına yerleştirilmiş anot telden oluşan oyuk katot lambaları (OKL) kullanılır. Bu katot analiz edilecek elementten üretilmiştir. Anot ise tungsten veya nikelden üretilmiş bir teldir. Oyuk katot lambaları, düşük basınçta neon ya da argon gibi bir asal gazla doldurulmuştur. Lamba 30 mA akım (dc) ve 400 V gerilimde çalışır ve elektriksel boşalım iki elektrot arasında olur ve asal dolgu gaz atomlarının bir kısmı anotta iyonlaşır. Oluşan iyonlar katota çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyunca ışımaya yayarlar. AAS' de Ca-Mg, N-K gibi çoklu element oyuk katot lambaları da bulunmaktadır. Çoklu element lambaları, tekli element lambaları ile karşılaştırıldığında daha hassastır. (Weldon 1999).



Şekil 2.4. Oyuk Katot Lambası

OKL kadar yaygın olmasa da elektrotsuz boşalım lambalarıda (EBL) AAS'de bazı elementlerin tayinlerinde kullanılmaktadır. Bu lamba, düşük basınçta argon gibi inert bir gaz ile, incelenen metal ya da metalin tuzunu bulunduran kapalı kuartz bir borudan oluşmuştur. Bu boru seramik bir silindir içine yerleştirilmiştir. Radyo frekans uygulanarak, inert gazın iyonlaşması ve katoda çarptırılarak serbest atomların oluşturulması sağlanır. Bu atomlar lamba içinde hızlı hareket eden dolgu gazı iyonları ile çarpışarak enerji absorbe eder ve uyarılırlar. Uyarılan atomlar temel hale dönerken katot metaline özgü ışın yayarlar (Wilhard ve ark. 1998). As ve Se gibi uçucu elementler için EBL tercih edilir. EBL lambalarının ışın şiddetleri OKL lambalarına göre 50-100 kat daha fazla olsa da OKL lambaları kadar kararlı ve güvenilir değildir.



**Şekil 2.5.** Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları (BBL), lamba içinde buhar halinde bulunan analiz elementinden akım geçirilmesi ile emisyon yaparlar. Hg, Tl, Zn ve Cd gibi çok uçucu metaller buhar boşalım lambaları kullanılarak tayin edilebilirler. Uyarıma, lambaya uygulanan elektrik akımı ile sağlanır. Uygulanan akım OKL lambasına uygulandan fazladır. Bu tür lambalarda self absorpsiyon yüksektir. Bunu önlemek için uygulanan

akım düşürülürse de, bu defa da lambanın kararlılığı bozular. OKL lambalarının geliştirilmesi ile bu tür lambaların kullanımı önemini kaybetmiştir (Tunceli 1998).

### 2.8.1.2. Monokromatörler

AAS'de ısıık kaynağı olarak hat kaynağı kullanıldığı için düşük ayırıcılıklı monokromatörler yeterlidir. Sadece OKL hattının geçişini sağlayacak kadar çözünürlük yeterlidir. Monokromatör olarak genellikle filtreler, prizmalar ve şebekeler kullanılır. AAS'de monokromatör, analitin rezonans hattını, alevden veya dağınık ışıktan ayırmak amacıyla kullanılır. Genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercek ve aynalar, dalga boylarını ayıran prizma ya da şebekeler (optik ağ), odaklayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış yarığına (odaklama düzlemi) sahiptirler. AAS'de genellikle kullanılan monokromatörler şebekeler ve optik ağ (grating) monokromatörleridir (Weldon 1999).

### 2.8.1.3. Dedektörler

AAS'de ışık sinyalinin elektriksel sinyallere dönüştürülmesi için dedektörler kullanılır. AAS'de dedektör olarak foto çoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizilmiş bir seri dinot ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelir. Fotoçoğaltıcılar UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için ise Se katot olarak kullanılır. Monokromatörden gelen bir foton katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak buradan elektron koparır. Bu işlem diğer dinotlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder ve 12 dinot için  $\sim 1,7 \times 10^7$  elektron açığa çıkar. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur (Tunceli 1998, Aydın 2008).

## 2.9. AAS Yöntemi İle Kantitatif Tayin

AAS yönteminde bir elementin nicel tayini, derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbansıyla örnek çözeltilisinin absorbansı karşılaştırarak yapılır. Katı veya sıvı örnekleri atomlaştırmadan önce, uygun çözeltileri hazırlanır. Örnek çözeltileri hazırlanırken tayin elementinin atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyen, girişimlerin olmadığı ve yeterli absorpsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları ayarlanmalıdır. Örnek ve standartların absorbansları, cihazın bütün parametreleri

ayarlandıktan sonra aynı şartlarda ara verilmeden ölçülmelidir. AAS' de örnek çözeltisinin derişimini belirlemek amacıyla iki farklı yöntem izlenir.(Kendüzler 2003)

### **2.9.1. Standart Ekleme Yöntemi**

Genellikle tayini yapılacak örnek çözeltilerinin zengin bir matrikse sahip olması, kalibrasyon çözeltilerinin ise benzer matrikse sahip olmaması veya benzetilememesi tayinler için önemli bir sorundur. Böyle çözeltilerin analizinde zengin matriksden dolayı oluşabilecek girişimler nedeniyle doğru sonuçlara ulaşmak oldukça güçtür. Standart ekleme yöntemi kullanılarak daha doğru sonuçlara ulaşmak mümkündür. Bu yöntem, analiz edilecek örneklerin sayısının fazla olması halinde, çözeltilerin hazırlanması için çok fazla zaman gerektirmesi ve analiz süresinin uzaması sebebiyle kolay değildir.(Kendüzler 2003).

### **2.9.2. Kalibrasyon Yöntemi**

Bu yöntem için, tayin edilecek elementin stok standart çözeltilerinden belirli derişimlerde en az üç kalibrasyon çözeltisi hazırlanır. Kalibrasyon ve örnek çözeltilerinin absorbansları ölçülür. Kalibrasyon çözeltilerinin derişimlerine karşılık absorbansları grafiğe geçirilir ve elde edilen noktalar birleştirilerek bir doğru çizilir. Bu grafiğe 'kalibrasyon eğrisi' denir. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak, absorbans değerlerine karşı gelen derişim bulunur. Çok sayıda örnek çözeltisine uygulanabilmesi bu yöntemin üstünlüğüdür.(Kendüzler 2003)

## **2.10. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler**

### **2.10.1. Duyarlık**

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



### 2.10.2. Doğruluk

Ölçülen bir degerin gerçek bir degere ne kadar yakın oldugunu belirtir ve uygulamada çok sayıda analizin tekrarlanmasıyla bulunan ortalama degerin gerçek degere yakınlığı olarak tanımlanır.( Oymak 2003)

### 2.10.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Yapılan analizlerde sonuçlar birbirine ne kadar yakınsa ölçümleri kesinliği o kadar yüksektir. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır .

Kesinlik çeşitli şekillerde verilebilir. Bunlar başlıca;

1. Standart sapma (s)
2. Bağıl standart sapma (s /  $x_{ort}$  )
3. Varyans ( $s^2$ )
4. Varyasyon kat sayısı (s /  $x_{ort}$ )  $\times$  100
5. Yayılma (w)

$$s = \sqrt{\frac{\sum(X_i - x_{ort})^2}{n-1}}$$

Burada;

**s** : Standart sapma

**$x_i$**  : Her bir ölçümün sonucu

**$x_{ort}$**  : Tüm ölçümlerin ortalaması

**n** : Ölçüm sayısı

olarak tanımlanır. (Gündüz 2002)

#### 2.10.4. Gözlenebilme Sınırı

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Alete ve metoda da bağlıdır. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derisimi olarak tanımlanır ve  $x = k\bar{ö}r x + 3\cdot\text{skör}$  ile bulunan derisimdir.  $k\bar{ö}r x$ ,  $k\bar{ö}r$  çözeltinin ortalama sinyali ve skör de standart sapmasıdır, bulunan  $x$  absorbans biriminde olup, kalibrasyon doğrusundan karşılık gelen derisim bulunur. Bu gözlenebilme sınırıdır. Bir yöntemin ya da cihazın duyarlılığı gözlenebilme sınırını etkileyen bir faktördür.

Gözlenebilme sınırı aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$C_L = \frac{\delta C}{\delta A} \times k \times \sigma$$

Burada ;

$\delta C / \delta A$  : Yöntemin duyarlılığının tersi

$\sigma$  : Şahit deney ölçümlerinden elde edilen absorbans değerlerinin mutlak standart sapması

$k$  : Bir katsayı

olarak tanımlanır.

$k$ , genellikle istatistiksel kesinliğe bağlı olan % 95 veya % 99.7 güven seviyesinde sırası ile 2 veya 3 olarak alınır.

Zenginleştirme işlemlerinin en önemli amaçlarından biride çalışılan analitin gözlenebilme sınırını düşürmektir. Bu nedenle, zenginleştirme çalışmalarında tayin

elementi için bulunan gözlenebilme sınırının, analit için bulunan zenginleştirme katsayısına bölünmesi gereklidir.(Kendüzler, E.,2003; Gündüz, T.,2003)

### 2.10.5. Tayin Sınırı

Normal olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derisim değerinin bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır. Bu degere tayin sınırı denir (Sungur 2006, Oymak 2003, Kuñç 1994).

### 2.11. Ağır Metallerin Özetleri

Ağır metaller, yoğunlukları suyun yoğunluğunun en az 5 katı daha fazla olan metallerdir. Ağır metallere örnek vermemiz gerekirse, cıva, nikel, kurşun, arsenik, kadmiyum, alüminyum, platin, çinko ve bakır'ı sıralayabiliriz. Ağır metale maruz kalma konusu tamamen yeni bir konu değildir. Ağır metallerin çok az oranlarda dahi solunması çok ciddi sağlık problemlerine neden olmaktadır. Tüm insan ve hayvanların bağışıklık sistemleri ağır metal solunması ile baskılanır. Ağır metaller ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olur.( Pouls 1999)

#### 2.11.1. Kurşun

Kurşun yıllardır birçok kullanılma alanı olan yumuşak bir metaldir. Kurşun yaygın olarak M.Ö. 5000'den itibaren metal ürünleri, kablolar ve boru hatları alanlarında ve hatta boya ve pestisitlerde kullanılmaktadır. Kurşun insan sağlığına en çok zarar veren 4 metalin dışındadır. insan vücuduna gıdalardan (% 65), sudan (% 20), ve havadan (% 15) girebilir. Meyve, sebzeler, etler, tahıllar, deniz mahsulleri, alkolsüz içecekler ve şarap gibi gıdalar önemli miktarlarda kurşun içerirler. Sigara dumanı da az miktarda kurşun içerir. Kurşun içme suyuna boruların korozyonu yolu ile girebilir. Hatta su biraz asidik ise bu olay daha kolay gerçekleşir. Bu yüzden, genel su işleme sistemlerinde şu an içme amaçlı sularda pH ayarlamalarına ihtiyaç vardır. insan vücudunda kurşun hiçbir gerekli fonksiyonu yerine getirmez. Yalnızca hasara neden olur. Bunlar; hemoglobin biyosentezinde aksama ve anemi, kan basıncında artış, böbrek hasarı, düşük yapma ve zor düşük, sinir sisteminde aksama, beyin hasarı, sperm hasarları ile erkeklik verimliliğinde azalma, çocukların öğrenme kabiliyetlerinde azalma, saldırganlık, dürtülerle hareket ve hiperaktivite gibi çocuklarda davranış

bozukluğudur. Bununla beraber, gıdalardan kaynaklanan kurşun toksitesi son derece nadirdir ve neredeyse sadece çevresel kirlenmelerden olmuştur ([www.abvizyon.com](http://www.abvizyon.com)).

### **2.11.2. Vücuda Alınma Yolları**

Kurşun, başlıca hava (benzin, sigara vb), su, yiyecek ve içecekler (anne sütü), toz, toprak, anneden bebeğine geçiş, ilaçlar ve kozmetik ürünler ve deri ile temas gibi yollarla bulaşır.( Yapıcı ve arkadaşları 2009) Kurşunun farklı enzim sistemleri ile etkileşim göstermesi nedeniyle birçok organ veya sistem, kurşun birikimi için odak noktalarını oluştururlar.

### **2.11.3. Kullanım Alanları**

Kurşunun en önemli tüketim alanı akü imalatıdır. Yer altı haberleşme kablolarının kurşunla izolasyonu diğer önemli tüketim alanı olarak göze çarpar. Korozyonu önleyen kurşun oksit boyaları çeşitli konstrüksiyonlarda kullanılır. Kurşun tetraetil ve tetrametil benzin içinde oktan ayarlayıcı olarak kullanılan kurşun bileşikleridir. Kurşun radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle bu ışıklardan korunmada renkli televizyon tüplerinin yapımında, Kristal cam üretiminde, Aşındırıcı sıvıların saklanacağı kapların yapımında, Renksiz lenslerin yapımında (yüksek kırılma indisine sahiptir), Su taşınması için kullanılan boruların yapımında kullanılmaktadır.



### **3. MATERYAL VE METOD**

#### **3.1. Cihaz ve Malzemele**

##### **3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi**

Çalışmada kurşun metalinin zenginleştirilmesi için optimum şartların bulunmasında Perkin Elmer marka 400 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı.

##### **3.1.2. pH Metre**

pH ayarlamalarını yapmak için Metler Toledo marka pH metre kullanılmıştır.

##### **3.1.3. Peristatik Pompa**

Watson Marlow SCI-323, marka peristatik pompa kullanılmıştır.

##### **3.1.4. Mikrodalga Fırın**

CEM marka mikrodalga fırın kullanılmıştır.

#### **3.2. Reaktif Çözeltiler Ve Hazırlanmaları**

Deneyleerde kullanılan çözeltiler, analitik saflıkta metal tuzları ve çözücüler (hidroklorik asit, nitrik asit gibi) deiyonize su kullanılarak hazırlandı.

##### **3.2.1 Kurşun Stok Çözeltisi, 1000 mg/L**

1.598g  $Pb(NO_3)_2$  yeterli miktarda deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 1000 mL' ye tamamlandı.

#### **3.3 .Standart Çözeltiler**

Hazırlanan kurşun stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak bu metalin standart çözeltileri hazırlandı.

#### 3.3.1.Hidroklorik asit Çözeltisi,2M

Yoğunluğu 1.19 g/mL olan % 37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 41.5 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 250 mL'ye ta.

#### 3.3.2Hidroklorik Asit Çözeltileri (0.1,0.25,0.5,0.75,1,1.25,1.5M)

Daha önce hazırlanan hidroklorik asit çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak 0.1,0.25,0.5,0.75,1,1.25 ve 1.5M hidroklorik asit çözeltileri hazırlandı.

#### 3.3.3.Nitrik Asit Çözeltisi,

Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65'lik nitrik asit çözeltisinden 34,8 mL alınarak deiyonize su ile toplam hacim 250 mL'ye tamamlandı.

#### 3.3.4.Nitrik Asit Çözeltileri (0.1,0.25,0.5,0.75,1,1.25,1.5M)

Daha önce hazırlanan nitrik asit çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak 0.1,0.25,0.5,0.75,1,1.25 ve 1.5M nitrik asit çözeltileri hazırlandı.

#### 3.3.5.Soyum Hidroksit Çözeltisi, 1M

20 g sodyum hidroksit deiyonize suda çözülerek hacmi 500 mL'ye tamamlandı.

#### 3.3.6Sodyum Hidroksit Çözeltileri (0,01, 0,1, 0,25 M)

Daha önce hazırlanan 1M sodyum hidroksit çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak 0,01, 0,1, 0,25M sodyum hidroksit çözeltileri hazırlandı.

#### 3.4.Kapların Temizliği

Eser metallerin tayininde kimyasal kirlenme ve analit kayıpları analit derişimini değiştiren önemli faktörlerdendir. Laboratuvar çevresindeki tozlar, reaktiflerin saflığı ve örneklerin temasta olduğu laboratuvar malzemeleri potansiyel kirlenici kaynaklardır. 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 temizlendi ve kurutuldu. Çalışmalarda kullanılan cam malzemeler sırasıyla deterjan, çeşme suyu, 1:1 HNO<sub>3</sub>, çeşme suyu, 1:1 HCl, çeşme suyu ve son olarak deiyonize su ile iyice yıkandı(Saraçoğlu, S.2001)

### 3.5 Amberlit XAD-16' nın Hazırlanışı

Çalışmamızda, yüzey alanı 800 m<sup>2</sup>/g ortalama gözenek çapı 10,00 nm olan Amberlit XAD-16 kopolimeri kullanılmıştır. Sigma Aldrich marka Amberlit XAD-16 reçinesinden belirli bir miktar alınıp havanda öğütüldü. Organik ve inorganik safsızlıkları bertaraf etmek için reçinenin üzerine 4 M HCl ilave edilerek 24 saat karıştırıldı. Asitle muamele edilen reçine süzülde ve deiyonize su ile yıkandı. Daha sonra etil alkol su karışımı (1:1) ile yıkandı ve son olarak tekrar deiyonize su ile yıkanan reçine kututulduktan sonra kullanıma hazır hale getirildi. Hazır hale gelen reçinemiz polietilen kaplarda saklandı (Dogru, M.; Gul-Guven, R.; Erdogan, S. 2007; Erdogan, S.; Merdivan M.; Hamamci, C.; Akba, O.; Baysal, A. *Polymer* 2004) Tartım işlemlerinde *Gec-Avery* marka hassas terazi, yüzey modifikasyon işlemlerinde ise Merck marka HCl ve Sigma Aldrich marka Etanol'den gerekli seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır.

### 3.6. Anoxybacillus Flavitermus İle Modifiye Edilmiş Amberlit Xad-16 Kopolimerinden Kolon Dolgu Maddesi Hazırlanması

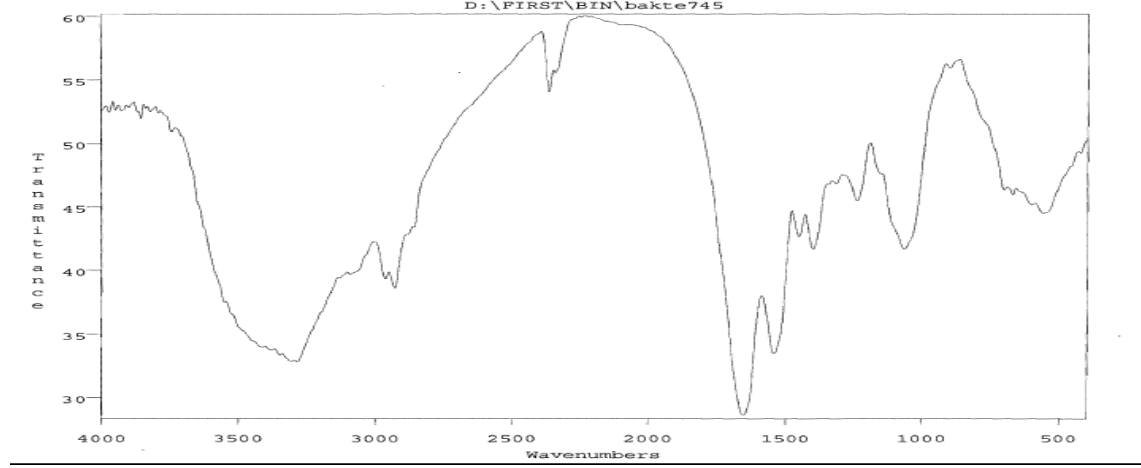
Anoxybacillus Flavitermus bakterisi ile modifiye edilmiş Amberlit Amberlit XAD-16 reçinesinden 1.0 g alınıp, 0.25 g Anoxybacillus Flavitermus bakterisi ile karıştırıldı. Daha sonra belli miktarda saf su ile bulamaç haline getirildi. Oluşan karışım *Heidolph MR Hei- Tec.* marka ısıtıcı-karıştırıcı'da 72 saat etkileştirilip tamamen homojen hale getirildi. Anoxybacillus Flavitermus 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 ..... marka FTIR spektrofotometresi ile yapıldı. Daha sonra Anoxybacillus Flavitermus bakterisi ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-16 homojen karışımından 0.25 g alınarak *VARIAN* marka özel yapım şırınga kolonlara dolgulandı ve kullanıma hazır hale getirildi.





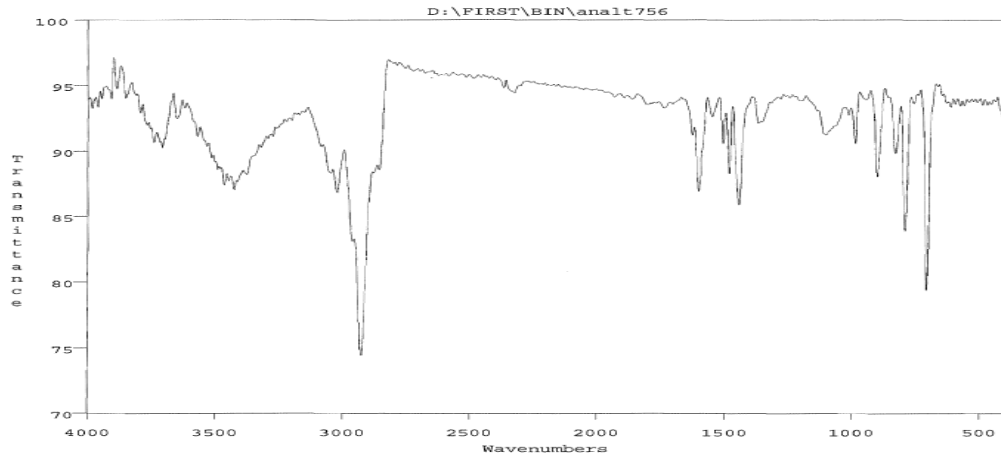
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 IR Spektrumları



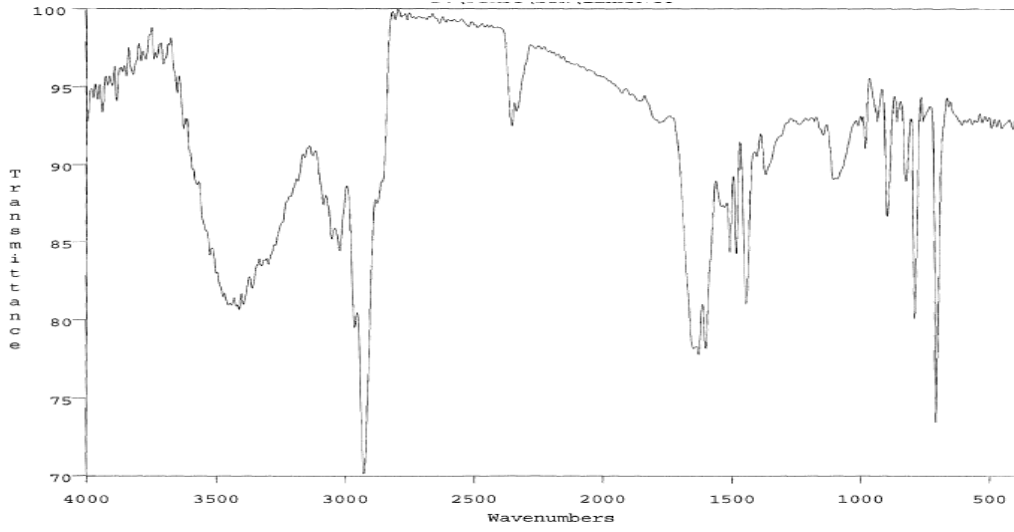
Şekil 4.1. Anoxybacillus sp.SO B1 FT-IR Spektrumu

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ : 3306,  $\nu(\text{C-H})_{\text{alifatik}}$ : 2925,  $\nu(\text{C=O})_{\text{karbonil}}$ : 1655,  $\nu(\text{C=C})_{\text{aromatik}}$ : 1535, 1453,  $\nu(\text{C-N})$ : 1049



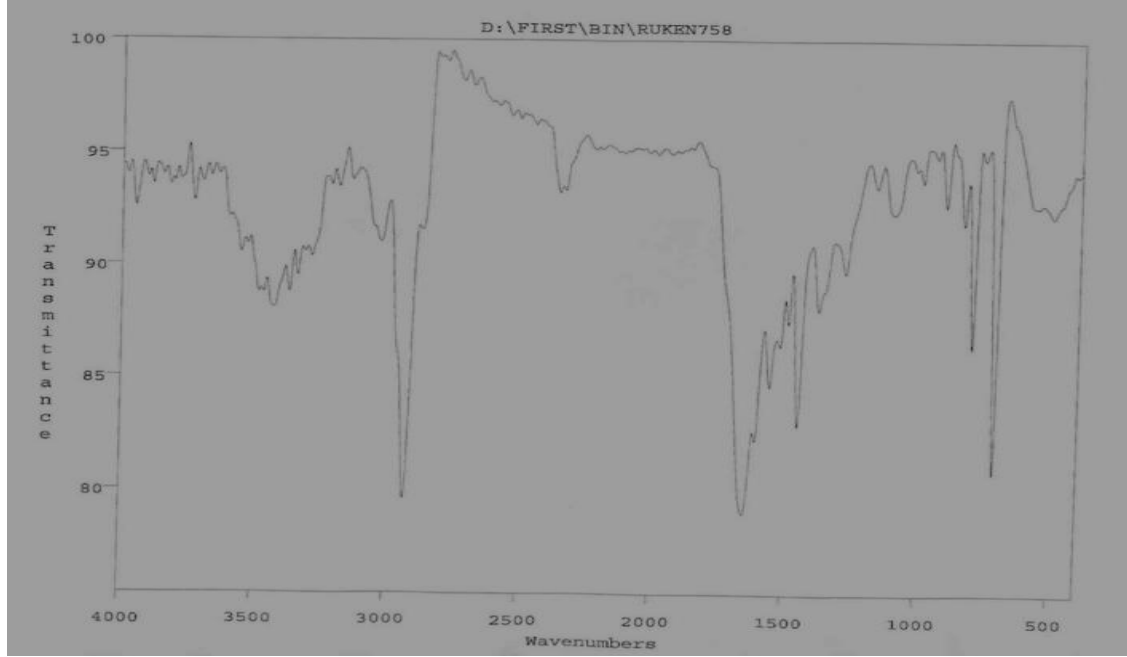
Şekil 4.2. Amberlit XAD-16 FT-IR Spektrumu

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ : 3435,  $\nu(\text{C-H})_{\text{aromatik}}$ : 3056, 3018,  $\nu(\text{C-H})_{\text{alifatik}}$ : 2928,  $\nu(\text{C=C})_{\text{aromatik}}$ : 1452,  $\nu(\text{C-H})_{\text{alifatik}}$  düzlem içi eğilmesi: 1375



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

**IR(KBr,cm<sup>-1</sup>):**  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ :3423,  $\nu(\text{C-H})$ aromatik gerilmesi:3054,3022 $\nu$  (C-H)alifatik gerilme :2926,  $\nu(\text{C=O})$ :1632,  $\nu(\text{C=C})$ aromatik :1448,  $\nu(\text{C-N})$ :1112,  $\nu(\text{C-H})$ aromatik düzlem içi eğilmesi :904,  $\nu(\text{C-H})$ aromatik düzlem dışı eğilmesi :796,710



**Şekil 4.4.** Pb Biyosorbe Edilmiş Anoxybacillus sp.SO B1 ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 FT-IR Spektrumu

**IR(KBR,  $\text{cm}^{-1}$ )** : $\nu(\text{H}_2\text{O})$ :3246,  $\nu(\text{C-H})$  aromatik 3050 ,3022,  $\nu(\text{C-H})$  alifatik :2926,  $\nu(\text{C=O})$ :1648,  $\nu(\text{C=C})$  aromatik :1556,1149,  $\nu(\text{C-N})$ :1169,1099,  $\nu(\text{C-H})$  aromatik :795,71

#### 4.2. Deneyin Yapılışı Ve Hesaplama Yöntemi

Hazırlanan örnek çözeltiler kolonlardan her biri için bulunan en uygun akış hızlarıyla geçecek şekilde süzülmüştür. Adsorban üzerinde tutunan iyonların her biri için belirlenen en uygun hacimde elüsyon çözeltileri ile geri alınmıştır. 10 mL'lik deney tüplerine alınan çözeltilerdeki elementler alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile tayin edilmiştir. Tayin sonucunda teorik olarak bulunması gereken kurşun, çinko, kadmiyum, bakır ve nikel elementlerinin derişimi ile FAAS'de analiz sonucu bulunan derişimden geri kazanma verimi yüzde olarak hesaplanmıştır.

AAS ile bulunan element derişimi  
(mg/L)

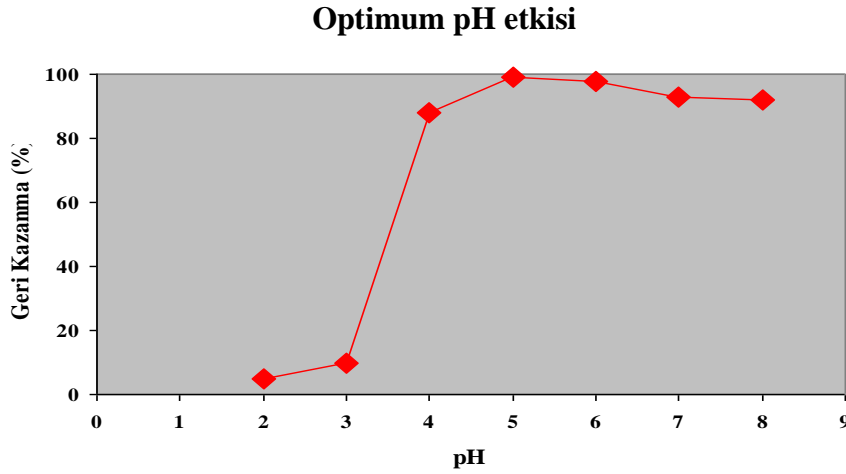
$$\% \text{ Geri Kazanma verimi } (\%R) = \frac{\text{AAS ile bulunan element derişimi (mg/L)}}{\text{Teorik olarak bulunması gereken derişim (mg/L)}} \times 100$$

Teorik olarak bulunması gereken derişim (mg/L)

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile yapılan tayinlerde kalibrasyon grafiği yöntemi kullanılmıştır. Kalibrasyon grafiği çiziminde kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin matriksleri, deriştirilmiş haldeki sentetik numune çözeltilerinin matrikslerine benzetilmiştir. Her element için, hazırlanan bu çözeltiler kullanılarak kalibrasyon garfikleri çizilmiştir.

### 4.3. Analitlerin Kolonda Alkonmalarına optimum pH etkisi

İçerisinde 250 µg Pb(II) , iyonunu içeren 50 mL'lik çözeltiler, HCl ve NaOH çözeltileri ile pH 2 ile arasında 8 ayarlandıktan sonra 0.25 g adsorban içeren kolondan yaklaşık 2 mL/dk. akış hızıyla geçirildi. Tutunan iyonlar 10 mL 0.25M HNO<sub>3</sub>ile geri alındıktan sonra AAS yöntem ile tayin edildi. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen sonuçlar şekil 4.5'de verilmiştir.

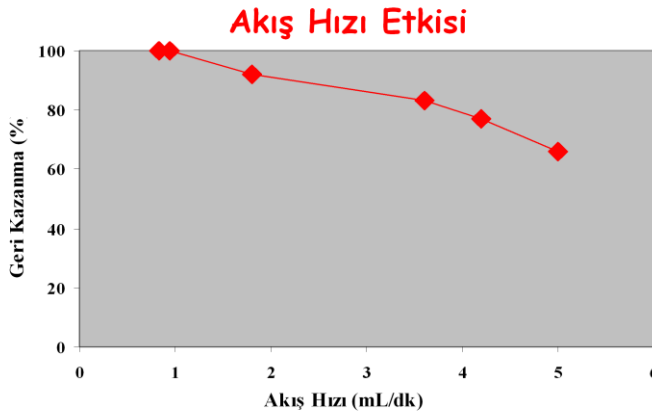


Şekil4.5..Pb(II) Biyosorpsiyonunda optimum pH etkisi

Şekil 4.5.'den görüldüğü üzere Pb(II) hazırlanan kolonda biyosorbsiyonunda en etkin pH'ın pH =5 ile 8 aralığında olduğu sonucuna varılmış ve bu pH'larda Pb(II) tamamı kolonda biyosorbe olmuştur. Çalışılan bu metal için tutunmanın maksimum olduğu pH değerlerinden sonra pH değeri artmasına rağmen metallerin adsorban yüzeyinde tutunmaları azalmaktadır.

#### 4.4. Analitlerin Geri Kazanılmasına Örnek Çözeltisinin Akış Hızının Etkisi

Adsorban üzerinde metal çözeltilerinin alıkonmaları, örnek çözeltilerin akış hızına bağlı olarak değişir. Bu nedenle örnek çözelti akış hızlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırılmıştır. Bunun için içerisinde 250 µg Pb(II) iyonları bulunan 50 ml'lik örnek çözeltiler akış hızı 1-5 ml/dk aralığında olacak şekilde belirlenen optimum pH'ta peristatik pompa yardımıyla kolondan geçirilmiştir. Kolonda alıkonan Pb(II) iyonları 0,25M 10 ml HNO<sub>3</sub> ilave edilip AAS ile tayin edilmiştir.



**Şekil 4.6.** Pb(II) Biyosorbsiyonda Maksimum Akış Hızı Tespiti

Pb(II) iyonları örnek çözeltinin akış hızı 1-5.5ml/dk aralığında olduğu zaman kolonda nicel olarak alıkonmaları sağlanmıştır. 3mL/dk 'dan daha yüksek akış hızlarında ise metaller adsorban üzerinde dengeli bir şekilde tutunamadıkları için geri alma yüzdelерinde düşme gözlenmektedir. Bu sonuçlardan yararlanılarak bundan sonraki çalışmalarda en uygun akış hızı 1,5 ml/dk olarak belirlendi.

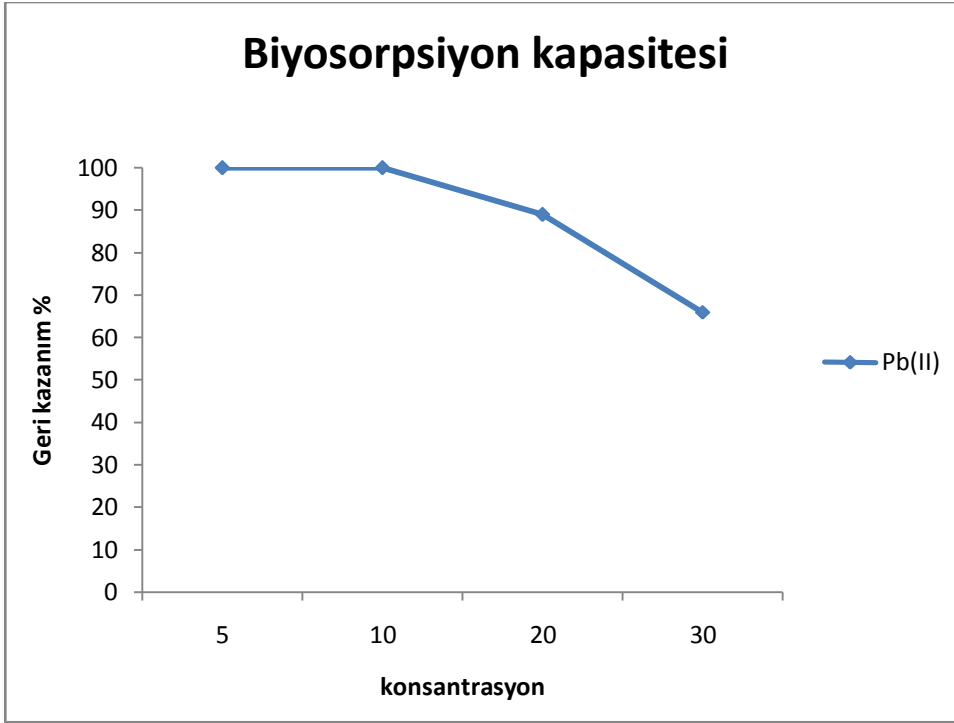
#### 4.5. Analitlerin Geri Kazanılmasına Elüsyon Çözeltisinin Akış Hızının Etkisi:

İçerisinde 250 µg Pb(II) iyonunu içeren 50 mL'lik örnek çözelti pH=5 de 0.25 g adsorban içeren kolondan 2 mL/ dk akış hızıyla geçirildi. Kolonda tutunan metal iyonunu geri almak için elüsyon çözeltileri peristatik pompa yardımıyla 1-3 mL/dk'lık hızlarla kolondan geçirilerek kurşun iyonunu geri kazanma verimine elüsyon çözeltisinin akış hızının etkisi araştırıldı. Kullandığımız elüsyon çözeltilerin hacmi düşük olduğundan dolayı Pb(II) (5-10 mL) için çok zaman almayacağı düşünülerek geri

almanın daha kararlı bir şekilde gerçekleşmesi için elüsyon çözeltilerinin akış hızı 1 mL/dk olarak belirlendi.

#### 4.6. Maksimum Başlangıç Konsantrasyonu Tespiti ve Kolon Biyosorbsiyon Kapasitesi

Pb (II) çözeltisinden 5,10,20, 30 ve 40 mg/Lik çözeltiler hazırlandı. Çözeltiler pH=5 te 1 mL/dk akış hızlarında kolondan geçirildi.Sonuçlar şekil 4.7 ve çizelge 4.1de verilmiştir.



Şekil 4.7. Pb(II) nin Biyosorpsiyon kapasitesi

Çizelge4.1 Pb(II)nin Biyosorbsiyon Kapasitesi

$C_{\text{başlangıç}}$ (mg/L)	Biyosorbsiyon Verimi (%)	Bağlanma Kapasitesi ( $\mu\text{gPb(II)}/\text{g}_{\text{bakteri}}$ )
5	100,0	6010
10	100,0	12581

20	89,0	21700
30	66,3	24246

Şekil 4,7'den 20 mg/L'ye kadar Pb(II) tamamının kolondan tutulduğu 30 mg/L'de kolonun maksimum Pb(II) bağlama kapasitesinin 28400  $\mu\text{g}_{\text{Th(IV)}}/\text{g}_{\text{Bakteri}}$  olduğu tespit edilmiştir.

#### Çizelge4.2 Pb(II)nin Biyosorbsiyon Kapasitesi

$C_{\text{başlangıç}}$ (mg/L)	Biyosorbsiyon Verimi (%)	Bağlanma Kapasitesi ( $\mu\text{g}_{\text{Pb(II)}}/\text{g}_{\text{reçine}}$ )
5	100,0	1000
10	100,0	2063,2
20	89,0	3558,8
30	66,3	3976,4

#### 4.7.Pb(II) nin Geri Kazanılmasına Elüent Türü ,Hacmi ve Derişiminin Etkisi

Kolonda biyosorbe olmuş Pb(II) iyonunu önderiştirme yapmak amacıyla yapılan deneylerde eluent olarak farklı konsantrasyonlarda  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{HCl}$  çözeltileri kullanılmıştır.Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 te verilmiştir.



**Çizelge 4.3. Pb(II) iyonunu elüsyon işleminin HCLnin konsantrasyonuna ve hacmine bağlılığı**

<b>Elüsyon Çözelti Türü</b>	<b>Elüsyon Çözelti Derişimi (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Elüsyon Çözelti Hacmi (mL)</b>	<b>Pb (II) Geri kazanım (%)</b>
HCl	0.1	2	61,3
		5	76,3
		10	93,6
	0.25	2	69,2
		5	81,1
		10	94,6
	0.5	2	75,0
		5	86,8
		10	97,6
	1.0	2	82,0
		5	88,0
		10	98,2
	1.25	2	84,0
		5	88,7
		10	98,5
	1.5	2	89,0
		5	93,0

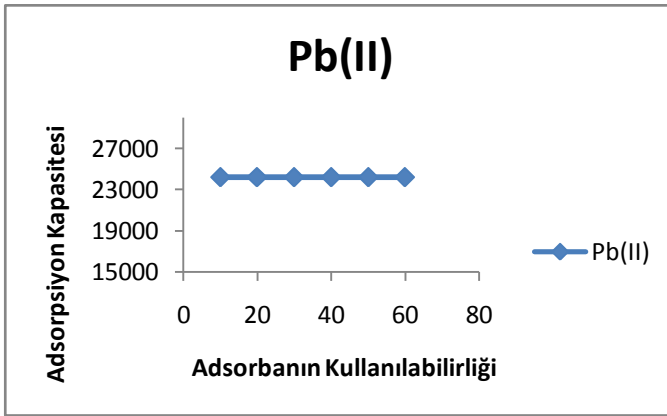
**Çizelge 4.4. Pb(II) iyonunu elüsyon işleminin HNO<sub>3</sub>'ün konsantrasyonuna ve hacmine bağlılığı**

Elüsyon Çözelti Türü	Elüsyon Çözelti Derişimi (mol L <sup>-1</sup> )	Elüsyon Çözelti Hacmi (mL)	Pb (II) Geri kazanım (%)
HNO <sub>3</sub>	0.1	2	43,0
		5	55,0
		10	94,0
	0.25	2	75,0
		5	85,3
		10	102,0
	0.5	2	79,3
		5	85,2
		10	103,4
	1.0	2	80,0
		5	86,0
		10	104,2
	1.25	2	83
		5	88,4
		10	104,4
	1.5	2	85,4
		5	90,5
		10	104,8

Yapılan çalışmalar sonucunda bundan sonraki zenginleştirme çalışmalarında, adsorban üzerinde tutunan; Pb(II) iyonunu geri almak için 0,25 M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılmasına karar verilmiştir.

#### 4.8. Anoxybacillus Flavitermus ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 Kolon Dolgu Maddesinin Biyosorbent Olarak Yeniden Kullanılabilirliği

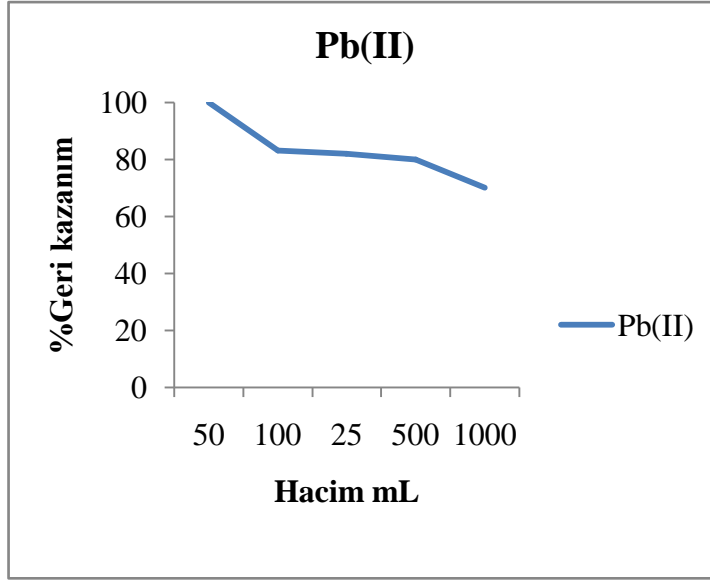
Önderiştirme çalışmalarında adsorbanın tekrar kullanılabilirliği oldukça önemli bir faktördür. Bu amaçla içerisinde 250 µg 50 mL'lik model çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti daha önce belirlenen optimum koşullarda 0,25 g kolon dolgu maddesi içeren kolondan yaklaşık 60 'ar defa geçirildi. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde kolonun yaklaşık 60 defa kullanıldığında bile etkinliğinde bir azalma olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.8. Pb(II) iyonunun geri kazanılması çalışmasında adsorbanın yeniden kullanılabilirliği

#### 4.9. Analitlerin Geri Kazanılmasına Örnek Çözelti Hacminin Etkisi

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 µg ml<sup>-1</sup> içerecek şekilde Pb(II) iyonu eklenerek daha önce belirlenen optimum koşullarda kolondan geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4,9'de verilmiştir.



**Şekil 4.9.** Pb(II) geri kazanılmasında örnek çözelti hacminin etkisi

Şekil 4.9’da görüldüğü üzere aynı miktarda Pb(II) içeren örnek çözelti hacminin 50 mL’den 100 ml’ye artmasıyla, metal iyonlarının nicel olarak biyosorpsiyonu azalmış 100 mL ile 500mL aralığında aynı biyosorpsiyon verimine sahip olurken 500 mL den sonra biyosorpsiyon veriminde azalma gözlenmiştir.

#### 4.10. Zenginleştirme Faktörü

500 ml, 25 ve 50 µg/L konsantrasyonlarında hazırlanan Pb(II)iyonunu çözeltisi belirlenen optimum koşullarda kolondan geçirildikten sonra zenginleştirme faktörleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4,4’de verilmiştir.

Örnek Çözelti Hacmi (mL)	C başlangıç (µg/L)	Zenginleştirme Faktörü	Geri Kazanma (%)
500	25	100	100
500	50	100	100

**Çizelge 4.5.** Pb (II) iyonunun Zenginleştirme Faktörü

Bu sonuçlar göstermektedirki konsantrasyonu 25µg/Lolan Pb(II) iyonları AAS de direk olarak tayin edilemezken geliştirdiğimiz zenginleştirme yöntemi ile tayin edilebilmektedir. Sonuç olarak 100 katlık bir önderiştirme faktörü ve % 100'lük geri kazanım verimleri ile analizleri yapılabilecek düzeye getirilmiştir.

#### 4.11. Analitlerin Geri Kazanılmasında Yabancı İyonların Etkisi

250 µg Pb(II) iyonlarını içeren çözeltilere ayrı ayrı Na<sup>+</sup> (NaCl), K<sup>+</sup> (KCl), ve Mg<sup>2+</sup> (MgNO<sub>3</sub>) tuzlarının farklı konsantrasyonları eklenerek çözeltiler 50 ml'ye tamamlandı. Ve belirlenen optimum koşullarda çözeltiler kolondan geçirildi. Elüsyon çözeltilerinde incelenen Pb(II) AAS ile tayin edildi.

**Çizelge 4.6.** Pb(II) iyonunun Geri Kazanımına Yabancı İyonların Etkisi

İyon	İlave edilen mg/L	Pb(II) Geri Kazanım (%)
Na <sup>+</sup>	500	86.4
	1000	78
	5000	59.12
	10.000	47
K <sup>+</sup>	500	93
	1000	100
	5000	99
	10.000	76.24
Mg <sup>2+</sup>	500	100
	1000	100
	5000	100
	10.000	100

Cl <sup>-</sup>	770	86.4
	1540	78
	7703	59.12
	15.407	47
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2550	100
	5100	74
	25.500	100
	51.100	100

Çizelge 4,6.'de görüldüğü üzere Pb(II) bulunan matrix ortamında oldukça yüksek konsantrasyonlarda Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarının bulunmaları halinde geri kazanım verimlerinde düşme olduğu buna karşın Mg<sup>2+</sup> olması halinde ise geri kazanım verimlerinde azalma olmadığı tespit edilmiştir.

#### 4.12. Kurşun İçin Yöntemin Kesinliği

Geliştirilen yöntemin kesinliği, 250µg Pb(II) iyonunu içeren 50 mL' lik örnek çözelti araştırıldı. Çözelti daha önce belirlenen en uygun pH'larına ayarlandıktan sonra 250 mg adsorban (Amberlit XAD) içeren kolonda belirlenen en uygun akış hızlarıyla geçirildi. Adsorban üzerinde tutunan metal kompleksi, belirlenen elüsyon çözeltileri ile iyonlarını geri almak için Pb(II) iyonunu geri almak için 0,25 M 10 mL HNO<sub>3</sub>) geri alındı. Geri alma çözeltilerindeki metaller alevli AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.6' de verilmiştir.

**Çizelge 4.7.** En uygun şartlarda Pb(II) iyonunu geri kazanma verimlerinin tekrarlanabilirliği<sup>a</sup>

Element	$\%R \pm \frac{t.s.}{\sqrt{N}}$	% Bağıl Standart Sapma
<b>Pb(II)</b>	100,3 ± 0,49	0,39

% 95 güven seviyesinde beş tayinin ortalaması, R: x ortalama

#### 4.13.Dicle Nehir Suyu Analizi

Dicle üniversitesi köprüsünden alınan nehir suyu örneği, temizlenen polietilen kaplara alındı. Laboratuara getirilen Dicle nehir suyu örneği HDA LAB & MED markalı mavi bandlı süzgeç kâğıdı kullanılarak süzüldü. Buzdolabında muhafaza edildi ve birkaç gün içinde analizi gerçekleştirildi. Bu amaçla Dicle nehri örneğinin 500 mL' si Pb(II) için 1 pH=5 te 0.25 g adsorban içeren kolondan geçirildi. Kolonda alıkonan Pb(II) iyonlarını geri almak için 0,25M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.

Dicle nehir suyu örneğinde metal iyonlarının derişimi (Çalışılan her bir metal tayini için 500 mL örnek hacimleri kullanılmıştır)

**Çizelge4.8.** Dicle nehir suyu örneğinde metal iyonunun derişimi (Çalışılan metal tayini için 500 mL örnek hacimleri kullanılmıştır.)

Bulunan değer <sup>a</sup>		
Element	µg/ L	% BSS <sup>b</sup>
<b>Pb(II)</b>	32.4 ± 0,549	2,40

<sup>a</sup>% 95 güven seviyesinde, N= 5, b BSS: Bağıl standart sapma

#### 4.14. Maden Çayı Analizi

Maden Çayından alınan örnek temizlenen polietilen kaplara alındı. Laboratuara getirilen Maden Çayı örneği mavi bandlı süzgeç kâğıdı kullanılarak süzüldü. Buzdolabında muhafaza edildi ve birkaç gün içinde analizi gerçekleştirildi. Bu amaçla maden çayı örneğinin 500 mL' sinin pH'ı Pb(II için pH'ı 5.00'e ayarlandı. Kolonda alıkonan Pb(II) iyonlarını geri almak için 0,25 M HNO<sub>3</sub> kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.

**Çizelge 4.9.** Elazığ Maden Çayı suyu örneğinde metal iyonunun derişimi (Çalışılan metal tayini için 500 mL örnek hacim kullanılmıştır)

<b>Bulunan değer <sup>a</sup></b>		
<b>Element</b>	<b>µg/ L</b>	<b>% BSS <sup>b</sup></b>
<b>Pb(II)</b>	89,2 ± 0,196	0,177

<sup>a</sup>% 95 güven seviyesinde, N= 5, <sup>b</sup> BSS: Bağlı standart sapma

#### 4.15.Göl Suyu Analizi

Göl suyundan alınan örnek alındı. Laboratuara getirilen göl suyu örneği HDA LAB & MED markalı mavi bandlı süzgeç kâğıdı kullanılarak süzüldü. Buzdolabında muhafaza edildi ve birkaç gün içinde analizi gerçekleştirildi. Bu amaçla göl suyu örneğinin 500 mL' sinin pH'ı Pb(II) için 5.00' e ayarlandı. Kolonda alıkonan Pb(II) iyonunu geri almak için 0,25M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.



**Çizelge 4.10.** Göl suyu örneğinde metal iyonunun derişimi (Çalışılan metal tayini için 500 mL örnek hacim kullanılmıştır)

---

<b>Bulunan değer <sup>a</sup></b>		
<b>Element</b>	<b>µg/ L</b>	<b>% BSS <sup>b</sup></b>
<b>Pb(II)</b>	55,2 ± 0,196	0,286

---

<sup>a</sup>% 95 güven seviyesinde, N= 5, <sup>b</sup> BSS: Bağlı standart sapma

#### **4.16.Musluk Suyu Analizi**

Musluk suyundan alınan örnek alındı. Laboratuara getirilen göl suyu örneği HDA LAB & MED markalı mavi bandlı süzgeç kâğıdı kullanılarak süzöldü. Buzdolabında muhafaza edildi ve birkaç gün içinde analizi gerçekleştirildi. Bu amaçla göl suyu örneğinin 500 mL' sinin pH'ı Pb(II)için 5.00' e ayarlandı. Kolonda alıkonan Pb(II) iyonunu geri almak için 0,25M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.

**Çizelge 4.11.**Musluk suyu örneğinde metal iyonunun derişimi (Çalışılan metal tayini için 500 mL örnek hacim kullanılmıştır)

---

<b>Bulunan değer <sup>a</sup></b>		
<b>Element</b>	<b>µg/ L</b>	<b>% BSS <sup>b</sup></b>
<b>Pb(II)</b>	6,49± 0,074	0,924

---

<sup>a</sup>% 95 güven seviyesinde, N= 5, <sup>b</sup> BSS: Bağlı standart sapma

#### 4.17. Analiz Elementleri İçin Gözlenebilme sınırı (LOD)

Kurşun içermeyen 50 mL' lik şahit çözeltiler, daha önce belirlenen en uygun pH'ya yarlandıktan sonra yine belirlenen en uygun hızlarla 0,25 g adsorban içeren kolondan geçirildi. Kolonda tutunan metal 50 mL'lik belirlenen elüsyon çözeltileri ile geri alındı. Geri alınan çözeltilerde bulunan metallerin tayinleri alevli AAS ile yapıldı.

. Çalışılan element için önerilen zenginleştirme yöntemi ile kurşun için 100, kat zenginleştirilmiştir.. Bu nedenle bu metal için bulunan gözlenebilme sınırları hesaplanırken bulunan değerler element için elde edilen zenginleştirme katsayılarına bölünmüştür. Çizelge 4.12 de verilen gözlenebilme sınırları bahsedilen şekilde hesaplandıktan sonra verilen değerlerdir.

**Çizelge 4.12.** Pb(II) için gözlenebilme sınırı <sup>a</sup> değerleri

Element	Gözlenebilme sınırı (LOD), µg/ L
Pb(II)	2,08

##### 4.18.Standart Referans Madde (NCS-DC 73350)' de Pb(II) iyonunun tayini

Geliştirdiğimiz zenginleştirme metodunun doğruluğunu anlamak için yöntemimizi standart referans maddeye uyguladık. Tartılan 0,25 g **NCS-DC 73350** SRM üzerine 6 mL HNO<sub>3</sub> ve 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilip mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı.<sup>79</sup> Çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra Pb(II) iyonu için pH=5.00 olacak şekilde ayarlanıp hacim 50 mL' ye tamamlandı. Hazırlanan örnekler, her bir metal için 0.25 g adsorban içeren kolondan geçirildi. Kolonda alıkonan Pb(II) iyonunu geri almak için 0,25 M 10 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak alevli AAS ile tayin edildi.

**Çizelge 4.13.**Standart Referans Madde (NCS-DC 73350)' de Pb(II) iyonunun tayini

---

İyon	Verilen değer <sup>a</sup>	Bulunan değer <sup>b</sup>	% Bağıl hata	% BSS <sup>c</sup>
	µg/g	µg/g		
<b>Pb(II)</b>		1,56 ± 0,019	3,	1,01

---

## 5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Metal iyonlarının kolonda tutunmaları, pH, örnek çözeltisinin hacmi ve akış hızı, elüsyon çözeltisinin türü, derişimi ve akış hızı, adsorban miktarı gibi parametrelere bağlıdır. Çalışmamızda, kurşun metali için bu parametrelerin her biri incelendi. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve yorumlar aşağıdaki verilmiştir.

Metal iyonlarının mini kolonda tutunmaları, metal iyonları ile adsorbanın fonksiyonel grupları arasındaki iyonik etkileşmeye bağlıdır. Bundan dolayı bu tür çalışmalarda adsorban üzerinde metal iyonlarının tutunmaları ortamda bulunan hidronyum (veya hidroksit) iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olduğu için pH etkisinin incelenmesi önemli bir parametredir.

Modifiye Amberlit XAD-161 ile Pb(II) iyonu için en uygun pH aralığı pH=5 olduğu ve çalışılan metalin bu pH aralığında nicel olarak zenginleşebilmekte ve alevli AAS ile tayin edilebilmektedir.

Sonuç olarak düşük pH değerlerinde adsorbanın yüzeyi pozitif yüklendiğinden dolayı çalışılan metal iyonları ile adsorbanın fonksiyonel grupları arasındaki etkileşim azalır. Bunun tam tersi olarak pH değeri arttıkça adsorbanın yüzeyi negatif yüklenir ve çalışılan metal iyonları ve adsorbanın fonksiyonel grupları arasındaki etkileşim metallerin adsorban yüzeyinde tutunmaları maksimum oluncaya kadar artar. Bu maksimum değerler Pb(II) için pH=5 olarak bulunmuştur. Çalışılan bu metal için tutunmanın maksimum olduğu pH değerlerinden sonra pH değeri artmasına rağmen metallerin adsorban yüzeyinde tutunmaları azalmaktadır. Bunun sebebi olarak ta metallerin hidroksilat kompleksleri ile adsorbanın aktif yüzeyi arasındaki yarışmaya dayandığı sonucuna varmaktayız.<sup>81</sup> Gerçek örnek çözeltilerinin genellikle asidik olması ve bazik bölgelerde çökme tepkimelerinin olabilmesinden dolayı, bundan sonraki zenginleştirme çalışmalarımızda çalışma pH'ı olarak nicel geri kazanmanın olduğu en düşük pH'ları seçtik. Buna göre; Pb(II)iyonu için pH= 5 olarak belirledik ve sonraki deneylerde bu pH değerlerini kullandık.

Değişik konsantrasyon ve hacimlerde ( 0.1 ,0.25, 0.5 , 1.0 ,1.25,1.5 M) HCl ve HNO<sub>3</sub> ile çalışıldı. En iyi geri kazanımın Pb(II) iyonları için 0,25 M 10 mL HNO<sub>3</sub> çözeltisi olduğu görülmektedir.

Metal iyonlarının adsorban üzerinde tutunma yüzdelerinin örnek çözeltinin akış hızına bağlı olarak değişebileceği göz önüne alınarak örnek çözeltinin akış hızının metallerin adsorban üzerinde tutunma yüzdelerine (alikonmalarına) etkisi incelendi.

Çalışılan metal iyonunda, örnek çözeltisinin akış hızı 1-5.5 mL/dk aralığında olduğu zaman kolonda nicel olarak alikonma sağlanmıştır.

3 mL/dk' dan daha yüksek akış hızlarında ise metaller adsorban üzerinde dengelibr şekilde tutunamadıkları için geri alma yüzdelerinde düşme gözlenmektedir.

Elüsyon çözeltisinin akış hızı da adsorban üzerinde tutunan metallerin geri alma yüzdelerini etkileyen bir parametredir. Elüsyon çözeltileri 1-3 mL/dk' lık hızlarla kolondan geçirilerek kurşun iyonunun geri kazanma verimine elüsyon çözeltilerinin akış hızının etkisi incelendi. İncelenen makaleler doğrultusunda<sup>59,62,63</sup> elüsyon çözeltilerinin hacimleri düşük olduğu için Pb(II) için 10 mL) analiz süresini çok fazla etkilemeyeceğinden optimize koşulu elde etmek için elüsyon çözeltilerinin akış hızı 1 mL/dk olarak belirlendi.

Çok seyreltik çözeltilerin büyük hacimlerinin kolondan geçirilmesiyle zenginleştirmenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini araştırmak için örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Örnek çözelti içerisinde eser düzeyde bulunan elementin zenginleştirilip tayininin yapılabilmesi için oldukça büyük hacimdeki örnek çözeltinin kolondan geçirilmesi gerekir. Bu amaçla kurşun, metalinin çözeltideki element miktarı sabit tutularak çözelti hacmini arttırdık ve böylece farklı derişimler de çözeltiler hazırladık. Belirlenen en uygun şartlarda yapılan zenginleştirme işlemi sonunda aynı miktarda Pb(II) içeren örnek çözelti hacminin 50 mL'den 100 ml'ye artmasıyla, metal iyonlarının nicel olarak biyosorpsiyonu azalmış 100 mL ile 500mL aralığında aynı biyosorpsiyon verimine sahip olurken 500 mL den sonra biyosorbsiyon veriminde azalma gözlenmiştir.

Bu çalışmada hazırladığımız kurşun, çözeltisinde element miktarı sabit tutulup çözelti hacmi arttırıldığı için bu metalin derişimleri de aynı oranda azalmaktadır.Geliştirilen yöntem ile kurşun, 100, kat zenginleştirilebilmekte ve AAS ile direk olarak tayin edilebilmektedir.

- Zenginleştirme çalışmalarında adsorbanın tekrar tekrar kullanıldığında bile aynı kararlılıkta doğru sonuçlar vermesi sentezlediğimiz adsorban miktarı için önemli bir faktördür. Bu amaçla yapılan çalışmaların sonuçları şekil 3.13. ve 3.14. incelendiğinde adsorbanımızın 60 defa kullanıldıktan sonra adsorpsiyon kapasitesinde fazla bir değişimin olmadığı bulunmuş ve adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Adsorban geri alma çözücüsü ile temizlendikten sonra tekrar tekrar kullanılabilir. 0.25 g adsorban en az 60 analiz için hemen hemen aynı verimde zenginleştirme yapabilmektedir.
- Modifiye Amberlit XAD-16 nın adsorpsiyon kapasitesi Pb(II) iyonu için 24246 µg/g adsorban olarak bulunmuştur.

Geliştirdiğimiz zenginleştirme yönteminde, pH, örnek çözelti akış hızı, elüsyon çözeltisi türü ve derişimi, adsorban miktarı, örnek çözelti hacmi gibi daha önceden belirlenen en uygun şartlar kullanılarak geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği yani deneylerin kesinliği araştırılmıştır. Her element için 5 kere tekrarlanan deneylerde, geri kazanma verimi % 95 güven seviyesinde kurşun için % 100,3 ± 0,49, olarak bulunmuştur. Ayrıca çalışılan element için aynı koşullarda (% 95 güven seviyesinde, 5 tekrar deney) bağıl standart sapma değerleri hesaplanmış, bu değer Pb(II) için %0,39 olarak bulunmuştur. (Bu sonuçlar göz önüne alındığında çalışılan metaller için elde edilen tekrarlanabilirliğin oldukça iyi olduğu ve bağıl standart sapmaların % 1' ün altında olduğu görülmektedir.

Buraya kadar anlatılan çalışmaların hepsi model çözeltiler ile yapılan çalışmalardır. Yani belirli konsantrasyonlar da hazırlanan tayin elementi çözeltisi ile zenginleştirme çalışmaları yapılmış ve yöntem geliştirilmiştir. Ancak gerçek örneklerle çalışıldığında ortamda bizim incelediğimiz eser elementlerin dışında başka iyonlar da bulunabilir ve bu iyonlar AAS' de girişim yaparak eser element tayinlerinde yöntemin doğruluğuna etki ederek önerilen zenginleştirme işleminde geri kazanma verimini değiştirebilir. Bu sebeple önerilen tayin yönteminin bu iyonların yüksek derişimler de bulunmaları halinde de uygulanıp uygulanmayacağı araştırıldı. Doğal su örneklerinin temel bileşenleri olan bazı alkali ve toprak alkali katyonların ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$ ) ve bazı anyonların ( $\text{Cl}^-$  ve  $\text{NO}_3^-$ )ncelenen eser elementlerin alikonmalarına olan etkileri incelendi. çalıştığımız metaller ve ortam iyonlarını içeren bir model çözeltide geri

kazanılan kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonlarının kazanımları üzerine matriks iyonlarının etkisi görülüyor. Sonuçlar gösteriyor ki,  $\text{Na}^+$  ,  $\text{K}^+$  ,  $\text{Mg}^{2+}$  ,  $\text{Cl}^-$  iyonlarının değişik konsantrasyonları yanında kurşun, kadmiyum, çinko, bakır ve nikel iyonları nicel olarak geri kazanılabilmektedir. Ancak analit ve yabancı iyonların arasındaki yarıştan dolayı çözeltide bulunan  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{NO}_3^-$  iyonları çalışılan kurşun, iyonunun adsorban üzerinde tutunmasına interfer etkide bulunmuşlar ve metallerin nicel olarak geri kazanılmasını engellemişlerdir. Geliştirilen zenginleştirme yöntemimiz Diyarbakır ilinde bulunan Dicle nehir suyu örneğine uygulanmıştır. Dicle nehir suyu örneğinde elde edilen değerler  $\text{Pb(II)}$  için  $32,40 \pm 0,549 \mu\text{g/L}$  olarak bulunmuştur. hesaplanan bağıl standart sapma değeri 2,40 olarak bulunmuştur.

Yöntemin gerçek örneklere uygulanabilirliği oldukça hızlı, kolay ve ucuzdur.

## 6.KAYNAKLAR

Akatsuka, K.; Yoshida, Y.; Nobuyama, N.; Hoshi, S.; Nakamura, S.; Kato, T. Preconcentration of Trace Cadmium From Sea Water Using A Dynamically Coated Column of Quaternary Ammonium Salt on C18-Bonded Silica Gel And Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Sci.*, 1998, 14, 529-533.

Alfassi Z. B.; Wai, C. M. Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Pres, U.S.A, 1992

Arena, M. P.; Porter M. D.; Fritz, J. S; Rapid, Specific Determination of Iodine and Iodide by Combined Solid-Phase Extraction/Diffuse Reflectance spectrometry, *Anal. Chem.*, 2002, 74, 185-190.

Armagan F. Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi

Bag, H.; Turker A. R.; Lale, M. Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry After Preconcentration by Escherichia Coli Immobilized Sepiolite, *Talanta*, 2000, 51, 895-902.

Boz, S., 2000. Toksik Metallerin Çevreye ve Metabolizmaya Olan Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat

Braithwaite, A. ; Smith, F. J. Chromatographic Methods, 5<sup>th</sup> edition, Kluwer Academic Publisers, 1996, p.1-14.

Casey, J.T., et al., Characterisation of adsorbent resins for the recovery of geldanamycin from fermentation broth, *Separation and Purification Technology*, 53, 281–288, 2007.

Cazes, J. Encyclopedia of Chromatography, Marcel Dekker, USA, 2001, p.7-12.

Centro Laboratuvarları, 07.Temmuz.2009, Kurşun Zehirlenmesi, Erişim: [http://www.centro.com.tr/download/kurşun\\_zehirlenmesi.pdf](http://www.centro.com.tr/download/kurşun_zehirlenmesi.pdf)

Chang L.H., et al., Continuous hot pressurized fluids extraction of isoflavones and soyasaponins from defatted soybean flakes, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 38, 313–319, 2007.

Divrikli Ü. Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2003.



Elci, L. Determination of Gold and Palladium in Manganese and Nickel Compounds by Atomic Absorption Spectrometry After Separation by Use of Amberlite XAD-7 Resin, *Anal Lett.*, 1993, 26, 1025.

Elci, L.; Soyak M.; Doğan, M.; Preconcentration of Trace Metals in River Waters by the Application of Chelate Adsorption on Amberlite XAD-4, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 1992, 340, 175-178

Elci, L.; Isildar S.; Doğan, M. Pectrophotometric Determination of Gold And Palladium in Anode Slimes After Separation by Use of Amberlite XAD-7 Resin, *Anal. Chim. Acta*, 1994, 293, 319.

Enriquez-Dominquez, M. F.; Yebra-Biurrun, M. C.; Bermejo-Barrera, M. P. Determination of Cadmium In Mussels by Flame Atomic Absorption Spectrometry with Preconcentration on Achelating Resin in a Flow Injection System, *Analyst*, 1998, 123, 105-108.

Ferreira, S.L.C., et al., Nickel Determination in Saline Matrices by ICP-AES After Sorption on Amberlite XAD-2 Loaded with PAN, *Talanta*, 48, 1173-1177, 1999.

Ferreira, S. L. C.; Ferreira, J. R.; Dantas, A. F.; Lemos, V. A.; Araujo, N. M. L.; Spinola Costa, A. C. Copper Determination in Natural Water Samples by Using FAAS After Preconcentration on to Amberlite XAD-2 Loaded with Calmagite, *Talanta*, 2000, 50, 1253-1259.

Fritz, J.S., *Analytical Solid Phase Extraction*, p 2-14, Wiley-VCH, New York, 1999.

Jain, V. K.; Sait, S. S.; Shrivastav, P.; Agrawal, Y. K. Application of Chelate Resin Amberlite XAD-2-o-Vanilinthiosemicarbazone to the Separation and Preconcentration of Copper(II), Zinc(II) And Lead(II), *Talanta*, 1997, 45, 397-404.

Kaiser, H., 1973. Guiding concepts relating to trace analysis, *Pure Appl. Chem* 34,35-61.

Kendüzler, E. Bazı Eser Elementlerin Amborsorb 572 İle Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 141s, 2003.

Kim, S.Y., et al., Studies on Synthesis and Application of XAD-4 salen Chelate Resin for Separation and Determination of Trace Elements by Solid Phase Extraction, *Microchemical Journal*, 80 (2), 151-157, 2005 149

Kunç S, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler, Fırat Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 12, 1994

Masi, A.N. and Olsina, R.A., Preconcentration and Characterization of Chelating Resins Loaded with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol for Preconcentration of Rare Earth Elements, *Fresenius J. Analytical Chemistry*, 357, 65-68, 1997.

Melo, M. H. A.; Ferreira S. L. C.; Santelli, R. E. Determination of Cadmium by FAAS After On-Line Enrichment Using a Mini Column Packed with Amberlit XAD-2 Loaded with TAM, *Microchem. J.*, 2000, 65, 59-65.

Minczewski, J.; Chawastowka J.; Dybezynski, R.; Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood, New York, 1982.

Leyden D. E.; Wegschekder, W. Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Samples, *Anal. Chem.*, 1981, 53, 1059-1065

Mizuike, A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1983.

Moreda-Pineiro, J.; Lopez-Mahia, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Fernandez-Fernandez, E.; Prada-Rodriguez, D. Tin Determination in Marine Sediment, Soil, Coal Fly Ash and Coal Slurried Samples by Hydride Generation-Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 2002, 461, 261-271.

Narin, Đ., Tüzen, Soylak M., Aluminium Determination in Environmental Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry After Solid Phase Extraction on Amberlite XAD-1180/pyrocatechol Violet Chelating Resin, *Talanta*, 63 (2), 411-418, 2004.

Narin, Ğ. ve Soylak, M., 2003. The Uses of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) Impregnated Amberlite XAD-1180 Resin on The Solid Phase Extraction of Traces Heavy Metal Ions and Their Determinations by Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta*, 60, 215-221.

Narin, Ğ., Tuzen, M. ve Soylak, M., 2004. Aluminium Determination in Environmental Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry After Solid Phase Extraction on Amberlite XAD-1180/pyrocatechol Violet Chelating Resin. *Talanta*, 63 (2), 411-418.

Oliveira, C. C.; Sartini, R. P.; Zagatto, E. A. G. Microwave-assisted Sample Preparation in Sequential Injection: Spectrophotometric Determination of Magnesium, Calcium and Iron in Food, *Anal. Chim. Acta*, 2000, 413, 41-48.

Oymak T. Silikajel-Dimetilgloksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki

Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2003

Özdemir, N., Amberlit XAD-8 ile Dolgulu Bir Kolonda İnorganik Sb (III) ve Sb (V) İyonlarının Türlemesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1999.

Petit de Pena, Y.; Vielma, O.; Burguera, J. L.; Burguera, M.; Rondon, C.; Carrero, P. On-Line Determination of Antimony(III) and Antimony(V) in Liver Tissue and Whole Blood by Flow Injection- Hydrid Generation-Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 2001, 55, 743-754.

Poule, C. F. *The Essence of Chromatography*, 1<sup>th</sup> edition, Elsevier, 2003, p.2-72.

Pouls, M. Ph.D., Oral Chelation and Nutritional Replacement Therapy for Chemical & Heavy Metal Toxicity and Cardiovascular Disease, Extended Health's Director of Research, Townsend Letter, 1999.

Saraçoğlu, S. Chromosorb-102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 142s, 2001.

Sharman, R.K., Pant, P., Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin, *Journal of Hazardous Materials*, Article in Press, 2008.

Silva, E.M., et al., Optimisation of the adsorption of polyphenols from *Inga edulis* leaves on macroporous resins using an experimental design methodology, *Separation and Purification Technology*, 53 , 274–280, 2007

Soylak, M., Sahin, U., Elçi, L., Spectrophotometric Determination of Molybdenum in Steel Samples Utilizing Selective Sorbent Extraction on Amberlite XAD-8 Resin,

Sungur Çay R. Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2006

Tokalioglu, S.; Kartal, S.; Elci, L. Speciation and Determination of Heavy Metals in Lake Waters by Atomic Absorption Spectrometry After Sorption on Amberlite XAD-16 Resin, *Anal. Sci.*, 2000, 16, 1169-1174.

Tomes, O.H. ve Leon, J.J.A., 1993. Preconcentration of Copper in Top and Sea Water by Use of Chromotrope-2R Immobilized on an Anionic Resin. *Int. J. Environ. Analytical Chemistry*, 54, 15-26.

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

Tunçeli, A., Türker, A.R., Determination of Gold in Geological Samples and Anode Slimes by Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration with Amberlite XAD-16 Resin, *Analyst*, 122, 239-242, 1997.

Tunçeli, A., Türker, A.R., Determination of Palladium in Alloy by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration of its Iodide Complex on Amberlite XAD-16, *Analytical Sciences*, 16, 81-85, 2000.

Turker, A. R.; Bag, H.; Erdogan, B. Determination of Iron and Lead by Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration with Sepiolite, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, 357, 351-353.

Uzun, A., Soylak, M., Elçi, L., Preconcentration and Separation with Amberlite XAD-4 Resin, Determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at Trace Levels in Waste Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 54 (1), 197-202, 2001.

Venkatesh G., Singh Ajai K., 4-[(2-Hydroxyphenyl)imino]methyl]-1,2- benzenediol (HIMB) anchored Amberlite XAD-16: Preparation and applications as metal extractants, *Talanta*, 71, 282-287, 2007.

Yapıcı, G.; Can, G.; Şahin, Ü.; 07. Temmuz. 2009, Çocuklarda Kurşun Zehirlenmesi, Erişim:[http://www.ctf.istanbul.edu.tr/dergi/online/2002v33/s3/023\\_rl.pdf](http://www.ctf.istanbul.edu.tr/dergi/online/2002v33/s3/023_rl.pdf) Weilz, B., Atomic Absorption Spectrometry, p14-220, Verlag Chemie, Weinheim,

1985.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

**Adı Soyadı** : Ruken ONAT  
**Doğum Yeri** : Lice/ DİYARBAKIR  
**Doğum Tarihi** :22/07/1984  
**Medeni Hali** : Bekar  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-Mail** : ronat84@hotmail.com

### Eğitim Durumu

Diyarbakır Ziya Gökalp süper liseyi (Y.D.A LİSE) bitirdim. 1998-2002

Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünü bitirdim. 2004-2008

Dicle Üniversitesinde Analitik kimya ana bilim dalında yüksek lisans öğrenimime başladım\_2009-

### İş Bilgileri

Diyarbakır-Bismil ilçesinde Üçtepe köyü ilköğretim okulunda öğretmenlik yaptım.  
2008-2009